



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

Propiedades Termofísicas de Nuevos Fluidos de Trabajo
($H_2O+LiBr+LiNO_3+LiCl+LiI$, $NH_3+H_2O+NaOH$ y NH_3+H_2O+KOH)
para Sistemas de Refrigeración por Absorción

Tarragona, junio de 2005

Memoria presentada por

Daniel Salavera Muñoz

Para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Química y de Procesos
por la Universitat Rovira i Virgili

Tesis doctoral dirigida por

Dr. Alberto Coronas y Dr. Xavier Esteve

CREVER. Departament d'Enginyeria Mecànica. Universitat Rovira i Virgili

Los abajo firmantes, **Dr. Alberto Coronas**, Catedrático de Máquinas y Motores Térmicos del Departamento d'Enginyeria Mecànica de la Universitat Rovira i Virgili y Director del Centre d'Innovació Tecnològica en Revalorizació Energètica i Refrigeració (CREVER), y **Dr. Xavier Esteve**, Profesor Titular de Escuela Universitaria del Departamento d'Enginyeria Mecànica de la Universitat Rovira i Virgili

CERTIFICAN :

Que el presente trabajo, titulado

Propiedades termofísicas de nuevos fluidos de trabajo ($H_2O + LiBr + LiNO_3 + LiI + LiCl$. $NH_3 + H_2O + NaOH$ y $NH_3 + H_2O + KOH$) para sistemas de refrigeración por absorción

que presenta el Sr. Daniel Salavera Muñoz para optar al grado de Doctor de la Universitat Rovira i Virgili, ha sido realizado bajo su dirección inmediata en el Centre d'Innovació Tecnològica en Revalorizació Energètica i Refrigeració (CREVER) de la Universitat Rovira i Virgili, y que todos los resultados han sido obtenidos en las experiencias realizadas por dicho doctorando.

Que este trabajo ha sido realizado en el marco del proyecto de investigación titulado:

Nuevos sistemas de refrigeración por absorción basados en mezclas amoníaco-agua-hidróxidos y accionados con energía térmica o calor residual" (DPI003-04752), del Plan Nacional de I+D, del Ministerio de Ciencia y Tecnología.

Y para que así conste a los efectos oportunos, firmamos este documento.

Tarragona, 1 de junio de 2005.

Fdo. Dr. Alberto Coronas

Fdo. Dr. Xavier Esteve

Tribunal

Dr. José Santiago Urieta Navarro.

Catedrático de Química Física. Universidad de Zaragoza.

Dr. Joan Carles Bruno Argilaguet.

Profesor asociado. Investigador del CREVER. Universitat Rovira i Virgili

Dr. José Juan Segovia Puras.

Profesor titular. Universidad de Valladolid.

Dra. María Rosa Marcos Hernández.

Profesora titular. Universidad Rovira i Virgili.

Dr. Héctor Galleguillos Castro.

Profesor titular. Universidad de Antofagasta (Chile).

Dra. María del Carmen Martín González.

Profesora titular. Universidad de Valladolid.

Dr. Kashinath R. Patil.

Investigador. Nacional Chemical Laboratory. Pune (India).

Resumen

El incremento de la demanda energética, que acompaña al crecimiento experimentado por la economía mundial en las últimas décadas, obliga a la búsqueda de tecnologías más eficientes que permitan mitigar los efectos negativos que sobre el medio ambiente causa este crecimiento.

En España, una de las principales demandas energéticas se produce en los meses estivales, debido al aumento de aparatos de aire acondicionado. Para reducir esta demanda, la refrigeración por absorción activada por energía solar o calor residual se presenta como una de las opciones más interesantes de cara al futuro.

Los fluidos de trabajo convencionales (agua + bromuro de litio y amoníaco + agua) presentan una serie de inconvenientes: la limitada solubilidad y elevada corrosividad del bromuro de litio, y la necesidad de rectificación para la separación de la mezcla amoníaco + agua que determinan las propias limitaciones del uso de estos sistemas.

La adición de otros componentes puede paliar estos inconvenientes y mejorar así las prestaciones del ciclo. Así, el uso de sales de litio (cloruro, nitrato y ioduro) pueden reducir la corrosividad y aumentar la solubilidad del bromuro de litio, y el uso de hidróxidos alcalinos (de sodio y de potasio) aumentan la volatilidad relativa de la mezcla $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ y facilitar así la separación de ambos a la salida del generador.

La información existente respecto a las propiedades termofísicas de estas nuevas mezclas es insuficiente para una precisa simulación del ciclo de absorción, por lo que el objetivo de este trabajo ha sido completar el estudio de las propiedades termofísicas más características de cada mezcla, así como la adaptación y puesta en marcha de los dispositivos y técnicas experimentales para realizar dicho trabajo.

Para la mezcla $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiCl} + \text{LiI})$ se ha determinado experimentalmente la solubilidad, la capacidad calorífica y la densidad. La primera se ha llevado a cabo por medio de dos métodos politérmicos, uno visual y otro calorimétrico, este último por medio de un calorímetro Calvet. Este mismo calorímetro fue utilizado para la determinación experimental de las capacidades caloríficas a presión constante de las disoluciones acuosas por medio de un método incremental. Finalmente, las densidades de las disoluciones fueron determinadas por medio de un densímetro de precisión de tubo vibrante.

Para las mezclas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ se ha realizado un estudio teórico-experimental del equilibrio líquido-vapor, a partir de las medidas de presión de vapor por el método estático a distintas composiciones y temperaturas de diferentes mezclas, determinándose la composición de las fases en equilibrio a través del método de Barker adaptado para sistemas ternarios. Además, los resultados se han correlacionado mediante el método Electrolyte-NRTL. Asimismo, se han determinado experimentalmente y correlacionado en función de la temperatura y composición las capacidades caloríficas a presión constante y las densidades de las disoluciones por el método calorimétrico y de tubo vibrante, respectivamente.

Summary

The increase of the power demand, that accompanies to the experienced growth by the world economy in the last decades, forces the search of more efficient technologies which allow to mitigate the negative effects that on the environment this growth causes.

In Spain, one of the main power demands happen in the summer months, due to the increase of air conditioning apparatuses. In order to reduce this demand, absorption refrigeration systems driven by solar energy or waste heat comes up as one of the most interesting options with the view to the future.

The conventional working fluids (water + lithium bromide and ammonia + water) show some disadvantages: limited solubility and high corrosivity of the lithium bromide, and the necessity of rectification for the separation of the mixture ammonia + water that determine the own limitations of the use of these systems.

The addition of other components can to alleviate these disadvantages and improving like this the performance of the cycle. Thus, the use of lithium salts (chloride, nitrate and iodide) can to reduce the corrosivity and increasing the solubility of the lithium bromide, and the use of alkaline hydroxides (of sodium and potassium) increasing the volatileness relative of mixture $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ and to facilitate the separation of both in the exit of the generator.

The information with respect to the thermophysical properties of these new mixtures is insufficient for one precise simulation of the absorption cycle, reason why the objective of this work has been to complete the study of the more characteristic thermophysical properties of each mixture, as well as the adaptation and experimental beginning of the devices and techniques to make this work.

For the mixture $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiCl} + \text{LiI})$ solubility, heat capacity and density have been determined experimentally. The first has been carried out by means of two polythermal methods, one visual and another calorimetric, this last one by means of a Calvet calorimeter. This same calorimeter was used for the experimental determination of the heat capacities to constant pressure of the watery dissolutions by means of an incremental method. Finally, the densities of the dissolutions were determined by means of an accurate vibrating tube densimeter.

For the mixtures $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ and $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ a theoretical-experimental study of the liquid-vapor equilibrium has been made, from the measures of vapor pressure by the static method to different compositions and temperatures from different mixtures, determining the composition of the equilibrium phases through the method of Barker adapted for ternary systems.

In addition, results have been correlated by means of the Electrolyte-NRTL method. Also, heat capacities to constant pressure and densities have been determined experimentally and correlated based on the temperature and composition of the dissolutions, by the calorimetric method and of vibrating tube, respectively.

Resum

L'increment de la demanda energètica, que ha acompanyat el creixement experimentat per l'economia mundial en les últimes dècades, fa necessària la recerca de tecnologies més eficients que permetin reduir els efectes negatius que aquest creixement efectua sobre el medi ambient.

A l'estat espanyol, les puntes més elevades de demanda energètica es produeix durant l'estiu, degut a l'augment d'aparells d'aire condicionat. Per a reduir aquesta demanda, la refrigeració per absorció activada per energia solar o calor residual es presenta com una de les opcions més interessants de cara al futur.

Els fluids de treball convencionals (aigua + bromur de liti i amoníac + aigua) presenten una sèrie d'inconvenients: la limitada solubilitat i elevada corrosivitat del bromur de liti, y la necessitat de rectificació per a la separació de la mescla amoníac + aigua que determinen les pròpies limitacions de l'ús de aquests sistemes.

L'addició d'altres components pot minorar aquests inconvenients i millorar així les prestacions del cicle. Així, l'ús de sales de liti (clorur, nitrat i iodur) poden reduir la corrosivitat i augmentar la solubilitat del bromur de liti, i la utilització d'hidròxids alcalins (de sodi i de potassi) augmenten la volatilitat relativa de la sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ i faciliten la separació de ambdós a la sortida del generador.

La informació existent respecte a les propietats termofísiques d'aquests nous sistemes és insuficient per una precisa simulació del cicle d'absorció, per la qual cosa l'objectiu d'aquest treball ha estat completar l'estudi experimental de les propietats termofísiques més característiques de cada mescla, així com l'adaptació i posada en marxa dels dispositius i tècniques experimentals per a realitzar aquest treball.

Per al sistema $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiCl} + \text{LiI})$ s'han determinat experimentalment la solubilitat, la capacitat calorífica i la densitat. La primera d'aquestes propietats s'ha mesurat fent servir dos mètodes politèrmics, un de visual i l'altre calorimètric, aquest últim per medi de un calorímetre Calvet. Aquest calorímetre també va ser utilitzat per la determinació experimental de les capacitats calorífiques a pressió constant de les dissolucions aquoses fent servir un mètode incremental. Finalment, les densitats de les dissolucions es van determinar fent servir un densímetre de precisió de tub vibrant.

Pels sistemes $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ s'ha realitzat un estudi teòric-experimental de l'equilibri líquid-vapor. A partir de les mesures de pressió de vapor pel mètode estàtic a distintes composicions i temperatures dels diferents sistemes s'ha determinat la composició de les fases en equilibri a través del mètode de Barker adaptat per a sistemes ternaris. A més a més, els resultats s'han correlacionat fent servir el mètode Electrolyte-NRTL. Tanmateix s'han determinat experimentalment i correlacionat en funció de la temperatura i composició les capacitats calorífiques a pressió constant i las densitats de les dissolucions emprant el mètode calorimètric i de tub vibrant, respectivament.

Mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis Dr. Alberto Coronas y Dr. Xavier Esteve por su firme apoyo y colaboración para la elaboración de esta tesis.

A todos los miembros del Centre d'Innovació Tecnològica en Revalorització Energètica i Refrigeració (CREVER), así como profesores e investigadores visitantes, que de una u otra manera también ayudaron a la realización de este trabajo, y en especial al Dr. S.K. Chaudhari, del National Chemical Laboratory (Pune, India) y a la Dra. Ana M^a Mainar (Universidad de Zaragoza).

Gracias también al Dr. K.R. Patil (National Chemical Laboratory, Pune, India) por su importante colaboración en su breve estancia.

Al Dr. J.S. Urieta y a Pedro Frías, de Zaragoza.

Al Area de Máquinas y Motores Térmicos del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad Rovira i Virgili por la concesión de la beca de investigación, que me ha permitido realizar esta tesis doctoral, y al Ministerio de Educación y Ciencia de España por la financiación del proyecto titulado "*Nuevos sistemas de refrigeración por absorción basados en mezclas amoníaco-agua-hidróxidos y accionados con energía térmica o calor residual*" (DPI003-04752), perteneciente a los Proyectos de Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico (2003).

A mi familia
A Olga Lucía

ÍNDICE

Capítulo 1

Introducción

1.1	Situación energética y perspectivas	1.1
	1.1.1 política energética española y desarrollo sostenible	1.3
1.2	Refrigeración por absorción	1.6
	1.2.1 Propiedades de los fluidos de trabajo para sistemas de refrigeración por absorción	1.10
	1.2.2 Sistemas H ₂ O/LiBr y NH ₃ /H ₂ O con aditivos	1.15
1.3	Justificación y objetivos	1.23
	Bibliografía	1.27

Capítulo 2

Determinación del equilibrio líquido-vapor de los sistemas amoníaco/agua/hidróxido

2.1	Introducción.	2.1
2.2	Descripción del dispositivo experimental. Método estático.	2.3
	2.2.1 Principio de funcionamiento.	2.4
2.3	Metodología experimental.	2.9
	2.3.1 Preparación de las muestras.	2.10
	2.3.2 Medida de presión de vapor	2.13
	2.3.3 Vaciado y limpieza	2.14
	2.3.4 Cálculo del volumen interior de la celda de equilibrio.	2.15
	2.3.5 Determinación de la composición de las fases	2.15
	2.3.6 Validación del método.	2.22
2.4	Resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor.	2.27
2.5	Correlación de los datos experimentales y comparación con la bibliografía.	2.33
	2.5.1 correlación analítica.	2.33
	2.5.2 comparación bibliográfica.	2.40
2.6	Modelización de equilibrio líquido-vapor con el modelo Electrolyte-NRTL	2.41
	2.6.1 Modelo Electrolyte Non-Random Two Liquids.	2.41
	2.6.2 Modelización de propiedades con Aspen Plus.	2.44
	2.6.3 Sistema NH ₃ /H ₂ O.	2.49
	2.6.4 Sistemas NH ₃ /H ₂ O + NaOH y NH ₃ /H ₂ O + KOH.	2.53
2.7	Conclusiones.	2.63
	Nomenclatura.	2.65
	Bibliografía	2.67

Capítulo 3**Determinación experimental de las densidades de las disoluciones**

3.1	Introducción.	3.1
3.2	Descripción del dispositivo experimental.	3.2
	3.2.1 Fundamento teórico.	3.4
	3.2.2 Control de presión.	3.5
3.3	Método operativo.	3.7
3.4	Calibración del densímetro y validación del método.	3.11
3.5	Resultados experimentales.	3.17
3.6	Estimación de la densidad de las disoluciones.	3.31
3.7	Conclusiones.	3.41
	Nomenclatura.	3.45
	Bibliografía	3.47

Capítulo 4**Capacidades caloríficas a presión constante de las disoluciones**

4.1	Introducción.	4.1
4.2	Método operativo.	4.2
4.3	Calibración del calorímetro y validación del método.	4.5
4.4	Resultados.	4.7
	4.4.1 Resultados experimentales y correlaciones.	4.7
	4.4.2 Comparación bibliográfica.	4.16
4.5	Conclusiones.	4.17
	Nomenclatura	4.19
	Bibliografía	4.21

Capítulo 5**Solubilidades de las Disoluciones Acuosas de LiBr y (LiBr + LiNO₃ + LiCl + LiI)**

5.1	Introducción.	5.1
5.2	Método politérmico visual. Dispositivo experimental y principio de funcionamiento.	5.3
	5.2.1 Descripción.	5.3
	5.2.2 Principio de funcionamiento.	5.4
5.3	Método calorimétrico. Dispositivo experimental y principio de funcionamiento.	5.5
	5.3.1 Descripción.	5.5
	5.3.2 Principio de funcionamiento.	5.6
5.4	metodología experimental.	5.6
	5.4.1 Método operativo del método politérmico visual.	5.6
	5.4.2 Método operativo del método calorimétrico.	5.10
	5.4.3 Validación de los métodos politérmicos (visual y calorimétrico).	5.13
5.5	Resultados experimentales.	5.15
	5.5.1 Solución H ₂ O + LiBr.	5.15
	5.5.2 Solución H ₂ O + (LiBr + LiNO ₃ + LiCl + LiI).	5.19

5.6	Comparativa entre las solubilidades de las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$ y $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$.	5.22
5.7	Comparativa entre el método politérmico visual y el calorimétrico.	5.23
5.8	Conclusiones.	5.28
	Nomenclatura.	5.30
	Bibliografía	5.32

Conclusiones y Perspectivas.

Anexos

Anexo A. Cálculo de imprecisiones.

Anexo B. Calorímetro C80II. Fundamentos teóricos para la determinación de la capacidad calorífica a presión constante.

Publicaciones

Introducción

1.1	SITUACIÓN ENERGÉTICA Y PERSPECTIVAS.....	1
1.1.1	POLÍTICA ENERGÉTICA ESPAÑOLA Y DESARROLLO SOSTENIBLE	3
1.2	REFRIGERACIÓN POR ABSORCIÓN	6
1.2.1	PROPIEDADES DE LOS FLUIDOS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN POR ABSORCIÓN	10
1.2.2	SISTEMAS H ₂ O/LiBr Y NH ₃ /H ₂ O CON ADITIVOS	15
1.3	JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	23
	BIBLIOGRAFÍA	27

1.1 Situación energética y perspectivas

El crecimiento en la economía mundial experimentado desde mediados del siglo XX ha venido acompañado ineludiblemente por un incremento en la demanda energética. Según las previsiones de la Agencia Internacional de la Energía (IEA) la demanda de energía primaria aumentará en un 1,7 % anual, desde 2000 hasta 2030. Sin embargo, esta previsión puede ser excesivamente optimista, puesto que el aumento real en la demanda energética en el 2002 fue de un 2,6 %, debido principalmente al incremento en un 20 % solamente en China (Energía en España, 2003)

Según estas mismas previsiones, aunque se incrementará el uso de gas natural como fuente energética primaria, los combustibles fósiles seguirán dominando el panorama energético, constituyendo el 90 % de la demanda. Por otro lado, las fuentes de energía renovable también verán aumentado su uso, aunque de ningún modo conseguirán desplazar a los combustibles fósiles.

En España, el consumo de energía final durante 2003, incluyendo el consumo final de energías renovables, fue de 100,8 Mtep, un 5,4 % superior al del año anterior. Esta tasa, superior a las registradas en años anteriores, se ha debido a la actividad económica y a que las condiciones climáticas han sido más severas, tanto en verano como en los últimos meses del año. En la Figura 1.1 se muestra un gráfico con los porcentajes correspondientes al consumo final de las distintas fuentes energéticas en el año 2003.

En cuanto a energías primarias, el consumo en 2003 en España fue de 136297 Ktep (Figura 1.2) con aumento del 3 % sobre el 2002.

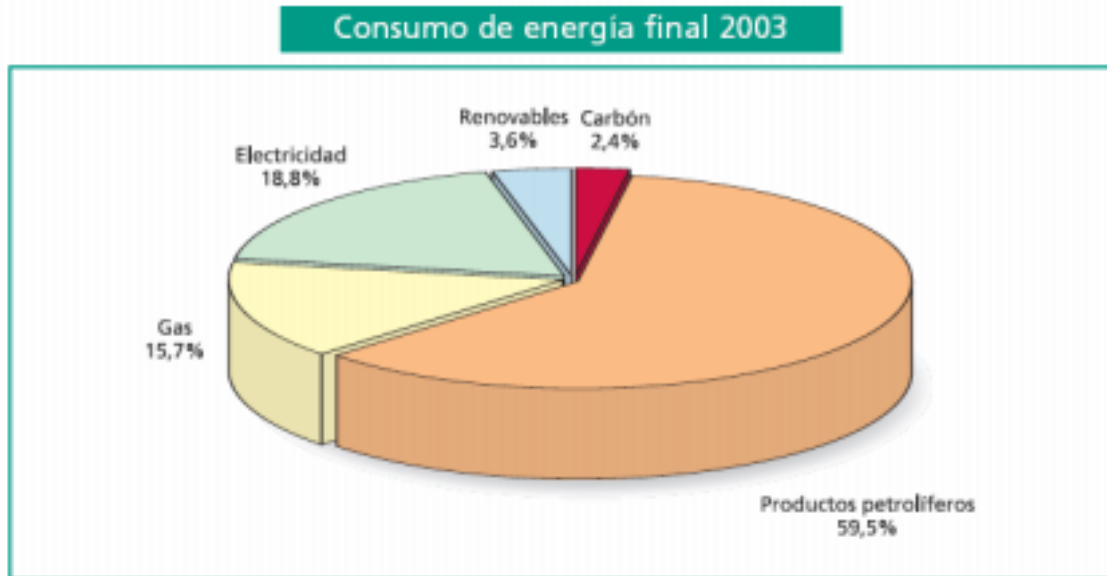


Figura 1.1: consumo de la energía final en España durante el 2003 (Fuente: IEA).

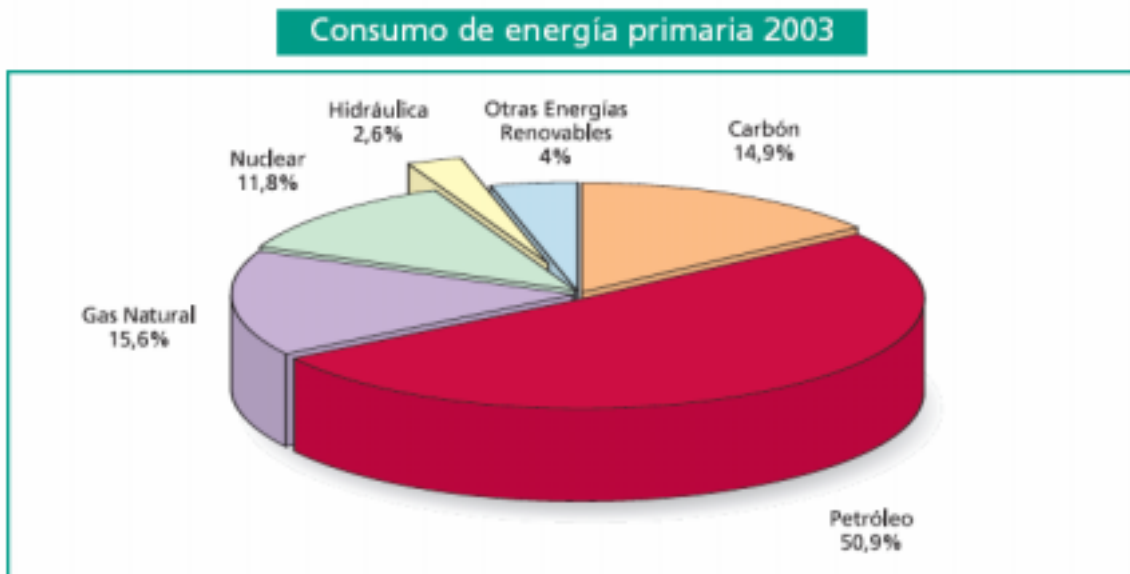


Figura 1.2: consumo de energía primaria en España durante el 2003 (Fuente: IEA).

De los distintos tipos de energía final, la demanda de energía eléctrica sufrió un incremento del 6,2 % en 2003 respecto al año anterior. Por sectores se registró un incremento del 5,9% en el consumo industrial, un 6,9% en el de transporte y un 6,6% en los sectores doméstico y terciario, este último incremento favorecido por las condiciones climáticas

mencionadas y por el aumento del equipamiento en los hogares, en particular para climatización.

1.1.1 Política energética española y desarrollo sostenible

Actualmente, la integración de las consideraciones medioambientales se ha convertido en uno de los objetivos principales de la política energética de la Comunidad Europea. Así, el Libro Blanco “Una Política Energética para la Unión Europea” sitúa al medio ambiente, junto con la seguridad de abastecimiento y la competitividad industrial, como uno de los tres pilares en los que asentar la política energética de la Unión Europea, que a su vez debe formar parte de los objetivos generales de la política económica comunitaria.

La política energética española, consciente de su papel en el establecimiento de un desarrollo sostenible, comparte plenamente estas coordenadas. Así por ejemplo, en la nueva ley del sector eléctrico se contempla el establecimiento de un Plan de Fomento de las Energías Renovables, con el fin de lograr que estos recursos aporten, como mínimo, el 12% del total de la demanda de energía primaria en España, en el año 2010.

En cuanto a la eficiencia energética y aprovechamiento racional de la energía, el Plan de Ahorro y Eficiencia Energética (PAEE) del Ministerio de Industria y Energía constituye una herramienta eficaz con la que asegurar un menor consumo de energía para los mismos niveles de actividad económica y bienestar social. El plan se estructura en cuatro programas de actuación: ahorro, sustitución, cogeneración y energías renovables, y va dirigido prioritariamente a sectores: industria, transporte y edificación.

Otro aspecto a destacar en la política energética española es su apuesta por la investigación y el desarrollo tecnológico. La tecnología juega un papel fundamental en el abastecimiento, conversión y utilización de la energía, favoreciendo la competitividad, la diversificación del abastecimiento y el desarrollo sostenible.

En cuanto al cumplimiento de los compromisos asumidos por España en el Protocolo de Kioto, la importante contribución de la energía a las emisiones de gases de efecto invernadero (alrededor del 80% del total), confiere a este sector un papel protagonista, a la hora de establecer las bases para un desarrollo sostenible.

Sistemas de energía sostenibles

En la política energética de la Comunidad Europea, el desarrollo sostenible constituye un objetivo básico. En este contexto, este tema prioritario de investigación viene motivado por el cambio global, la seguridad energética, el transporte sostenible, la gestión sostenible de los recursos naturales de Europa y la interacción de todos estos factores con las actividades humanas.

Son objetivos estratégicos la reducción de las emisiones de gases de invernadero y de contaminantes, la seguridad del abastecimiento de energía, el uso intensificado de las energías renovables y la mejora de la competitividad de la industria europea. Para alcanzar estos objetivos a corto plazo resulta necesario un gran esfuerzo investigador para fomentar la implantación de las tecnologías que ya se están desarrollando y contribuir a transformar las pautas de demanda y los hábitos de consumo de energía mejorando la eficiencia energética e integrando la energía renovable en el sistema energético.

Actividades de investigación con efectos a corto y medio plazo

1. Energía limpia, en particular fuentes de energías renovables y su integración en el sistema energético, incluidos el almacenamiento, la distribución y la utilización. El objetivo es llevar al mercado tecnologías de energía renovable mejoradas e integrar la energía renovable en redes y cadenas de abastecimiento. La investigación se centrará en: aumento de la eficacia en función de los costes, del rendimiento y de la fiabilidad de las principales fuentes de energías nuevas y renovables; integración de la energía renovable y combinación efectiva de fuentes descentralizadas, así como la generación convencional a gran escala más limpia; validación de nuevos conceptos de almacenamiento, distribución y uso de energía.

2. Ahorro de energía y eficiencia energética. El objetivo global es reducir la demanda de energía en un 18% en la Unión Europea para el año 2010 con el fin de contribuir al respeto de los compromisos contraídos por la UE en relación con el cambio climático y de mejorar la seguridad del abastecimiento de energía. Las actividades de investigación se

centrarán en particular en los “eco-edificios” para generar ahorros de energía y mejorar la calidad del medio ambiente, así como la calidad de vida de sus ocupantes. Las actividades de “poligeneración” contribuirán al logro del objetivo comunitario de duplicar la cuota de la cogeneración en la generación de electricidad, llevándola del 9 al 18% de aquí a 2010, y a la mejora de la eficiencia de la producción combinada de servicios de electricidad, calefacción y refrigeración, utilizando tecnologías nuevas tales como las pilas de combustible e integrando las fuentes de energía renovables.

3. Combustibles alternativos. La Comisión Europea ha fijado como objetivo la sustitución del 20 % de gasóleos y gasolinas por combustibles alternativos en el sector del transporte por carretera para el año 2020. La investigación se centrará en: integración de combustibles alternativos en el sistema de transporte, y en particular en el transporte urbano limpio, producción, almacenamiento y distribución de combustibles alternativos para motores, etc.

Actividades de investigación con efectos a medio y largo plazo

A medio y largo plazo, el objetivo es desarrollar fuentes de energías nuevas y renovables, así como nuevos vectores tales como el hidrógeno, que sean a la vez asequibles y limpios y puedan integrarse bien en un contexto de oferta y demanda de energía sostenible a largo plazo, tanto para aplicaciones estacionarias como para el transporte. Además el mantenimiento del uso de los combustibles fósiles en un futuro previsible exige contar con soluciones económicas para la eliminación del CO₂. El objetivo es seguir reduciendo las emisiones de gases de invernadero una vez rebasada la fecha del 2010 establecida en Kioto. El futuro desarrollo a gran escala de estas tecnologías dependerá del logro de mejoras significativas en lo que se refiere a su coste y a otros aspectos de la competitividad frente a las fuentes de energía convencionales. A continuación se presenta una relación no exhaustiva de estas tecnologías.

1. Pilas de combustibles, incluidas sus aplicaciones.
2. Nuevas tecnologías para vectores/transporte y almacenamiento de energía, en particular hidrógeno.
3. Conceptos nuevos y avanzados en tecnologías de las energías renovables (energía fotovoltaica, biomasa, etc.).

4. Captura y retención de CO₂, asociada con unas instalaciones de combustibles fósiles más limpias.

1.2 Refrigeración por absorción

La tecnología de los equipos de refrigeración por absorción suscita actualmente un nuevo y creciente interés. Las buenas perspectivas que ofrecen los sistemas de absorción en relación con el potencial ahorro de energía primaria y contribución a la protección medioambiental están propiciando un intenso desarrollo tecnológico de estos equipos y una mayor implantación en los sectores industrial y terciario. Las principales ventajas de los equipos de absorción respecto a los de compresión (Medrano, 2001) son:

- ✚ Requieren mucha menos potencia eléctrica.
- ✚ Pueden utilizar calor residual de centrales térmicas o de procesos industriales como fuente de energía.
- ✚ Tienen la posibilidad de utilizar quemadores de gas a llama directa.
- ✚ No contribuyen a la destrucción de la capa de ozono al no utilizar CFCs ni HFCs y presentan un menor impacto sobre el calentamiento de la Tierra que otras tecnologías.
- ✚ La ausencia de partes móviles alarga la vida del equipo y reduce su mantenimiento.
- ✚ Son silenciosos y no producen vibraciones.
- ✚ Presentan un funcionamiento más flexible y fiable que los equipos de compresión.

Por lo general, los equipos de absorción son preferibles cuando se dispone de calor de cogeneración, residual o una fuente de fuel barata. Además es preferente cuando el lugar que se quiere acondicionar necesita más enfriamiento o refrigeración, pero que tiene una limitación de carga eléctrica difícil de tolerar. También cuando la eficiencia de la caldera es baja debido a un factor de carga pobre (principalmente en verano), y cuando el lugar de instalación es particularmente sensible al ruido o la vibración.

Como regla, la absorción tendrá su aplicación cuando se disponga de una fuente de calor gratis o de bajo coste y/o si hay objeciones al uso de sistemas de compresión (disponi-

bilidad de energía eléctrica, ruido, etc.). Es por ello que no es factible que la refrigeración por absorción desplace a gran escala a los sistemas de refrigeración convencionales, pero sí que existen un gran número de aplicaciones en las que es la mejor alternativa desde el punto de vista medioambiental y económico.

Los equipos de absorción disponibles actualmente en el mercado operan únicamente con dos fluidos de trabajo: agua/bromuro de litio (LiBr) para aplicaciones de aire acondicionado y amoníaco/agua para refrigeración industrial. Muchas otras mezclas de trabajo han sido propuestas y estudiadas para máquinas de absorción pero ninguna de ellas se ha hecho un lugar en el mercado.

La mezcla de trabajo agua/LiBr es la mejor opción en muchas aplicaciones debido a que sus favorables propiedades termofísicas suponen unos coeficientes de funcionamiento (COP) elevados. Sin embargo, esas mismas propiedades provocan una serie de limitaciones: las soluciones acuosas de LiBr son corrosivas, tienen una solubilidad limitada que puede provocar problemas de cristalización, y además no pueden operar por debajo de 5 °C a causa de la temperatura de solidificación del agua.

Tecnología de absorción con agua/bromuro de litio

Básicamente un equipo de absorción con agua/LiBr está integrado por los siguientes componentes: generador, absorbedor, evaporador, condensador e intercambiador de calor solución/solución. Los procesos de ebullición, condensación, evaporación e intercambio de calor involucrados en el ciclo han sido ampliamente estudiados. En cambio, el proceso de absorción en el absorbedor, verdadero corazón de esta tecnología, todavía no se comprende bien y representa el “cuello de botella” en la máquina de absorción por los relativamente bajos coeficientes de transferencia de calor y materia.

Los sistemas de absorción con agua/LiBr para producción de agua fría se aplican principalmente para grandes cargas de enfriamiento (industria, grandes edificios, etc.) y requieren agua de torre para la disipación del calor producido. Sin embargo, los mercados residencial y comercial de baja y media potencia están dominados por equipos eléctricos de

compresión mucho más compactos y eficaces, con disipación del calor en unidades condensadoras enfriadas por aire.

La fabricación de equipos de absorción enfriados por aire utilizando agua/LiBr como fluido de trabajo es una antigua aspiración para la industria de absorción. De esta manera se eliminarían las costosas torres de refrigeración requeridas en una máquina de absorción enfriada por agua. Aunque en los últimos años se vienen realizando diversos estudios y se han patentado ya algunos diseños de equipos de doble efecto, una serie de limitaciones han impedido hasta ahora que existan en el mercado equipos de absorción enfriados por aire.

El problema principal estriba en los bajos coeficientes de transferencia de calor del aire y la relativamente alta temperatura de diseño del aire atmosférico. Todo ello implica grandes áreas de intercambio y, en consecuencia, equipos más grandes y más caros. Incluso en estas circunstancias favorables de intercambio se prevén unas temperaturas en el condensador y el absorbedor de unos 45-50 °C, unos 10 °C superior a las del sistema enfriado por agua. En estas condiciones, si se mantienen los niveles de temperatura típicos en el evaporador y en el generador, la concentración de LiBr en solución debe aumentar para que el ciclo pueda operar y ello hace que puedan aparecer problemas de cristalización a la entrada del absorbedor.

Se han realizado numerosos estudios para aumentar el límite de solubilidad de las soluciones acuosas de LiBr añadiendo otras sales o aditivos (Medrano, 2001). Cualquier tipo de mejora en la solubilidad podría ser suficiente para extender la aplicabilidad de las máquinas de absorción con agua-LiBr enfriadas por agua y para desarrollar nuevos equipos enfriados por aire.

Las máquinas de absorción que utilizan el agua como refrigerante y el bromuro de litio como absorbente se pueden clasificar por la fuente de calor en el generador primario (método de accionamiento), por el método de evacuación de calor a nivel intermedio de temperaturas y por si el ciclo de absorción es simple o multietapas. El coeficiente de operación (COP) de estas máquinas varía entre 0,7 y 1,5 dependiendo de la configuración del ciclo:

- ✚ Ciclo de simple efecto: COP = 0,7 (Temperatura de activación superior a 85 °C).
- ✚ Ciclo de doble efecto: COP = 1 - 1,2 (Temperatura de activación superior a 150 °C).
- ✚ Ciclo de triple efecto: COP = 1,5 (Temperatura de activación superior a 200 °C).

En la Figura 1.3 se muestra un diagrama esquemático de una enfriadora de agua de simple efecto de accionamiento indirecto, disponible comercialmente, mostrando una de las varias configuraciones que existen de los diferentes componentes. El agua de enfriamiento que circula por el interior de los tubos del absorbedor y el condensador retira el calor de absorción y de condensación, respectivamente. Por último, el efecto frigorífico tiene lugar en el evaporador donde la evaporación del refrigerante produce el enfriamiento del agua.

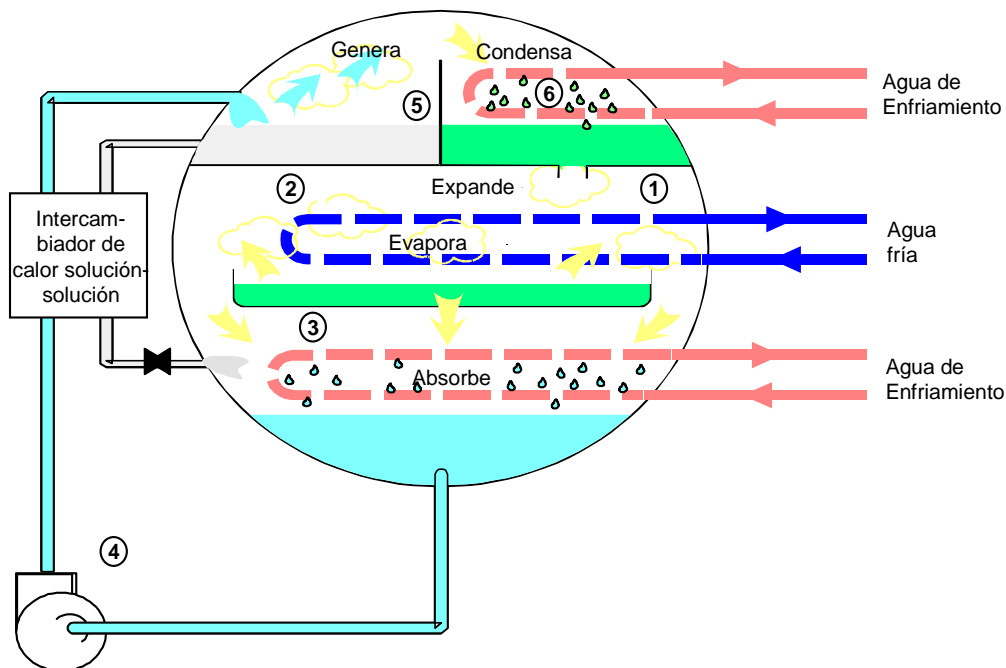


Figura 1.3. Esquema de una máquina enfriadora de agua de simple efecto de una carcasa con agua-bromuro de litio

Tecnología de absorción con amoníaco/agua.

Usado desde mediados del siglo XIX, inicialmente para la producción de hielo y anterior a la tecnología de compresión de vapor, utiliza amoníaco como refrigerante lo que permite, a diferencia del fluido $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$, la refrigeración a temperaturas por debajo de 0

°C (la temperatura de congelación del amoníaco es de -77,7 °C). Sin embargo, la toxicidad del amoníaco es un factor que limita su uso únicamente en áreas perfectamente ventiladas; de hecho, su uso suele estar regulado en zonas urbanas densamente pobladas.

El principal uso es en refrigeración industrial y enfriadoras de agua de llama directa para aplicaciones de aire acondicionado de pequeña potencia (18 kW).

Las prestaciones dependen del ciclo utilizado:

- 🚦 Ciclo simple: COP = 0,5 – 0,6 (temperatura de activación superior a 90 °C).
- 🚦 Ciclo GAX: COP = 1,0 (temperatura de activación superior a 160 °C).

1.2.1 Propiedades de los fluidos de trabajo para sistemas de refrigeración por absorción

En la literatura existen numerosos trabajos que describen las propiedades deseables para los fluidos de trabajo. En la Tabla 1.1 se presenta un resumen extraído del libro Absorption Chillers and Heat Pump (1996), que compara las propiedades termofísicas de los dos fluidos de trabajo amoníaco/agua y agua/bromuro de litio.

Propiedad	NH ₃ / H ₂ O	H ₂ O / LiBr
Refrigerante		
Calor latente <i>alto</i>	Bueno	Excelente
Presión de vapor <i>moderada</i>	Demasiado alto	Demasiado bajo
Temperatura de congelación <i>baja</i>	Excelente	Limitación
Viscosidad <i>baja</i>	Bueno	Bueno
Absorbente		
Presión de vapor <i>baja</i>	Pobre	Excelente
Viscosidad <i>baja</i>	Bueno	Bueno
Mezcla		
<i>Ausencia</i> de fase sólida	Excelente	Limitado
Toxicidad <i>baja</i>	Pobre	Bueno
Afinidad entre ambos <i>alta</i>	Bueno	Bueno

Tabla 1.1: propiedades óptimas de los fluidos de trabajo para equipos de refrigeración por absorción.

Propiedades del fluido H₂O/LiBr

En esta mezcla el agua tiene la función de **refrigerante**. Posee un elevado calor latente, lo cual favorece el diseño de equipos ya que se requiere menor caudal de refrigerante. Sin embargo presenta una presión de vapor excesivamente baja (0,87 kPa a 5 °C, típica temperatura en el evaporador) lo que implica trabajar en condiciones de vacío, obligando a una serie de consideraciones en el diseño, como son:

- ✚ Componentes más voluminosos, debido al volumen específico del vapor.
- ✚ Sellado hermético con el exterior.
- ✚ Sensibilidad a la presencia de trazas de gases generados internamente.
- ✚ Efectos hidrostáticos en el diseño del evaporador.

Además, la temperatura de trabajo se ve limitada (por encima de 5 °C) debido a la congelación del agua. La viscosidad del mismo es apropiada para la circulación y la transferencia de calor.

En cuanto al **absorbente**, bromuro de litio, al ser un sólido (temperatura de ebullición de 1282 °C) se considera no-volátil, lo cual facilita la separación del refrigerante en el generador. Aunque trazas de sal pueden acompañar a los vapores del refrigerante a la salida del generador, puede considerarse que estos están constituidos únicamente por agua pura. La viscosidad también es óptima.

Los principales inconvenientes aparecen con las propiedades de la **mezcla** (disolución refrigerante/absorbente en el circuito de solución, entre el absorbedor y el desorbedor), y estos son la posibilidad de cristalización de la sal y la corrosividad.

Cristalización. La naturaleza salina de la solución implica que la sal precipite cuando se excede el límite de solubilidad. En el caso del bromuro de litio la cristalización corresponde a una fase sólida hidratada, en forma de sólido humedecido. Este precipitado tiende a adherirse a las paredes de los conductos llegando incluso a atascarlos parando el flujo de

solución en el sistema. A esta parada acompaña el enfriamiento local en las zonas donde se ha producido la precipitación, debido a la pérdida de calor en la transición entre fases. Si se usan filtros la presencia de sólido flotante advierte de una inminente cristalización, lo que permite tomar las medidas oportunas a tiempo. La cristalización suele darse cuando la solución concentrada en bromuro de litio sale del intercambiador, ya que las temperaturas son relativamente bajas y la concentración de sal alta.

Los equipos enfriados por agua suelen operar años sin problemas de cristalización. Sin embargo, casos puntuales de precipitación requieren tiempo y esfuerzo para ser corregidos. El procedimiento más apropiado para el proceso de corrección es el calentamiento de la zona donde se ha producido la cristalización hasta que la viscosidad de la solución sea lo suficientemente baja para que la bomba pueda funcionar. Cuando es así se recupera la circulación del fluido y la solución puede diluirse fácilmente con agua procedente del evaporador.

De todos modos es preferible evitar completamente la precipitación del LiBr, por lo que los fabricantes suelen incluir controles que adviertan de la posibilidad de que se de este fenómeno, para poder tomar las acciones apropiadas para evitarla, como por ejemplo, reduciendo el calor de accionamiento en el generador o desviando agua líquida del evaporador hacia el absorbedor para diluir la solución. Otra posibilidad es la adición de algún compuesto que reduzca la temperatura de cristalización de la sal, ampliando así el límite de concentración del absorbente en la solución.

Corrosividad. La presencia de oxígeno disuelto convierte al bromuro de litio acuoso en un fluido altamente agresivo para muchos metales, incluyendo el acero y el cobre. Sin embargo, la cantidad de oxígeno en el interior de un equipo de absorción es muy pequeña, por lo que este efecto es muy leve, sin embargo, es significativo en la vida de la máquina, por lo que se requiere su control. Éste puede llevarse a cabo por dos vías: control del pH o uso de inhibidores.

Propiedades del fluido NH₃/H₂O

En este caso el **refrigerante** es el amoníaco. El calor latente que presenta este compuesto también es apropiado para sistemas de absorción, aunque es algo inferior al caso del agua. No presenta los problemas de congelación que presenta el agua, ya que la temperatura de fusión es de $-77,7$ °C, y la viscosidad también es adecuada.

Otra diferencia importante respecto al uso del agua como refrigerante, es la elevada presión de vapor del amoníaco. Por un lado permite el uso de conductos con menor diámetro e intercambiadores de calor relativamente más compactos. Sin embargo, la presión de vapor del **absorbente** (agua) no es despreciable frente a la presión de vapor del refrigerante, algo que sí sucedía con la disolución H₂O/LiBr debido al carácter sólido del absorbente. Esto implica que el vapor generado en el generador contenga una cierta cantidad de agua, lo cual se traduce en un descenso en el coeficiente de operación del ciclo, ya que el agua tiende a acumularse en el evaporador y se necesita aumentar la temperatura de éste para evaporarla.

Existen dos formas de evitar la acumulación de agua en el evaporador: drenar el absorbedor o usar rectificación. La primera implica la pérdida de eficiencia por dos vías: una por la pérdida de calor que se produce en la evaporación de agua en el generador, que posteriormente no se da en el evaporador, perdiéndose capacidad de enfriamiento, y otra, contiene una considerable cantidad de amoníaco que es retenido como líquido. A continuación se describe el proceso de rectificación.

La rectificación es un proceso de separación situado a la salida del desorbedor con el objetivo de mejorar la separación entre el amoníaco y el agua. El coeficiente de operación de este tipo de ciclos desciende considerablemente con el uso de la rectificación, aunque pueden tomarse algunas medidas técnicas para paliarlo.

Comparación de las prestaciones de sistemas de absorción con ambos fluidos de trabajo (agua/bromuro de litio y amoníaco/agua).

A lo largo de la introducción se han apuntado distintos inconvenientes generados por las propiedades termodinámicas de los componentes para los dos fluidos de trabajo convencionales.

Cuando se compara la eficiencia de un ciclo de absorción de simple efecto, para una misma aplicación, utilizando uno y otro fluido de trabajo, se concluye que el sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ es más eficiente. El fluido $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, por lo general, requiere rectificación, algo que no sucede en el caso del fluido $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$. Además, el calor específico del amoníaco es casi el doble que el del agua, por lo que cualquier ineficiencia en los distintos procesos de intercambio de calor que se dan a lo largo del ciclo supone una penalización cuando el refrigerante es amoníaco. Además, en el desorbedor, la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de la solución es mucho mayor en el caso del sistema $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Por último, el calor latente del amoníaco es aproximadamente la mitad que el del agua, por lo que en algunos casos se requiere caudales mayores para lograr los mismos efectos que con el sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$.

Por otro lado, la posibilidad de cristalización del LiBr y su carácter corrosivo en presencia de oxígeno disuelto, unido a la limitación por la temperatura de congelación del agua, y la necesidad de trabajar en condiciones de vacío, con todos los inconvenientes técnicos que esto supone, compensa los beneficios que ofrece el sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ comparado con el $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$.

Existen diversos métodos destinados a paliar los efectos negativos que suponen algunas de las propiedades de los distintos componentes de estas mezclas. Algunos de estos métodos se han comentado a lo largo de la introducción. La adición de aditivos es una posibilidad muy considerada, y existe una extensa bibliografía en este sentido. En el caso del fluido $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$, la adición de aditivos puede mejorar la solubilidad de la sal, aumentando así el límite de concentración del mismo en el circuito de solución disminuyendo el riesgo de cristalización. También puede disminuirse el efecto de la corrosividad en los conduc-

tos. En el caso del sistema $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, la gran mayoría de estudios existentes se dirigen a la mejora en la separación del amoníaco y el agua en el desorbedor, por acción de algún componente adicional. En la siguiente sección se analiza la revisión bibliográfica realizada en este trabajo, para los sistema $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ con aditivos.

1.2.2 Sistemas $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ y $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ con aditivos

Existen diversos documentos y libros que recogen los requisitos apropiados para refrigerantes y absorbente (Uemura y Iyoki, 1987; Takada, 1982). En la Tabla 1.2 se muestra un resumen que recoge el criterio general utilizado durante muchos años para seleccionar los distintos componentes de un fluido de trabajo para equipos de refrigeración por absorción. Además de estos criterios debe tenerse en cuenta otras consideraciones, como que los fluidos deben ser física y químicamente compatibles, tener un bajo coste y una alta disponibilidad, no deben ser perjudiciales para el ser humano ni para el medioambiente, y finalmente debe disponerse de propiedades termodinámicas para intervalos concretos dependiendo del tipo de ciclo que se estudie (refrigeración, bomba de calor, etc.).

Refrigerante	Absorbente	Solución
<i>Alto</i> calor de vaporización y calor latente	<i>Baja</i> viscosidad	<i>Bajo</i> calor específico y viscosidad
<i>Baja</i> viscosidad	<i>Alta</i> solubilidad con el refrigerante	<i>Alta</i> conductividad térmica
<i>Estabilidad</i> química y térmica		<i>Gran</i> diferencia en el punto de ebullición entre ambos
<i>Seguro</i> con el medioambiente		Desviación <i>negativa</i> de la Ley de Raoult
<i>No tóxico</i> ni inflamable		

Tabla 1.2: requerimientos de los componentes de un fluido de trabajo para equipos de refrigeración por absorción

A continuación se analiza la revisión bibliográfica realizada para cada uno de los sistemas convencionales tratados en el presente estudio, esto es, para los sistemas $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ y $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ con aditivos.

Sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ + aditivos

Desde los primeros equipos de absorción con $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ como fluido de trabajo son numerosos los trabajos realizados con el objetivo de encontrar fluidos alternativos. Según Macriss et al. (1986, 1987) fueron publicados más de 450 documentos referentes a fluidos de trabajo, para equipos de refrigeración por absorción, hasta esa fecha.

Moncada et al. (1994) presentaron una extensa revisión bibliográfica sobre fluidos de trabajo aparecidos entre 1984 y 1994, considerando mezclas compuestas por agua-sal, agua-sal-solvente orgánico, alcohol-sal y amoníaco-solvente.

Como ya se analizó previamente en el presente capítulo, los principales inconvenientes de la mezcla $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ son el riesgo de cristalización y la corrosividad del LiBr, y la limitación de la temperatura de trabajo en el evaporador (temperatura de congelación del agua, $0\text{ }^\circ\text{C}$). Existen muchas investigaciones en la literatura en las que se proponen la adición de uno o más compuestos, ya sean sales inorgánicas o compuestos orgánicos, con el objetivo de atenuar estos inconvenientes. También existen estudios que proponen alternativas al uso de bromuro de litio como absorbente ($\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl} + \text{CaCl}_2 + \text{Zn}(\text{NO})_3$, $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} + \text{KOH}$, etc.)

La revisión bibliográfica realizada para este trabajo se limitó a los sistemas constituidos por la mezcla convencional $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ más uno o varios aditivos inorgánicos, considerando siempre al bromuro de litio como el compuesto absorbente principal. El estudio se centra únicamente en la adición de sales inorgánicas, dejando a un lado los compuestos orgánicos ya que estos plantean una serie de problemas de estabilidad y la separación del refrigerante en el generador suele ser compleja.

A continuación se analizan uno por uno los distintos fluidos de trabajo, que reúnen estas características, encontrados en la bibliografía.

H₂O/LiBr + LiI: la adición de ioduro de litio es la más estudiada en la literatura. El objetivo es la mejora de la solubilidad del absorbente, reduciendo la temperatura de cristalización hasta 5 °C.

Hensel y Harlow (1972) concluyeron que esta mezcla es apropiada para trabajar con sistemas enfriados por aire, sin riesgo de cristalización.

Hesseler (1982) propuso este mismo aditivo, mezclado con etilenglicol.

Iyoki et al. (1990a,b, 1993) determinaron el ratio óptimo de la mezcla, midiendo la temperatura de cristalización de distintas muestras de igual concentración total de sales, variando la proporción LiBr:LiI. Estos autores obtuvieron que la relación molar idónea era de 4:1.

Homma et al. (1996) estudiaron los efectos de diversos halogenuros de litio y del nitrato de litio, y observaron que el uso del LiI es el que consigue un mayor rango de trabajo. Además, también realizaron un estudio para obtener la relación molar óptima entre el LiBr y el LiI, a través de la medida de la temperatura de cristalización, concluyendo que ésta era de 1,0:0,7. Además propusieron el uso de Li₂MoO₄ como agente anticorrosivo. Finalmente realizaron simulaciones del ciclo, obteniendo unas mejoras en el COP de hasta un 12 %, y reducciones del área de calentamiento del 24 %, lo que se traduce en equipos más compactos.

Ogata et al. (1996) estudiaron las características corrosivas y la estabilidad de este fluido con el fin de sugerir materiales adecuados para la construcción de los equipos.

Otros investigadores que han sugerido el uso del LiI como aditivo en sistemas de bomba de calor por absorción son Patil et al. (1989, 1991), Best y Holland (1990) e Ito et al. (1989).

H₂O/LiBr + LiCl: el cloruro de litio actúa como agente supresor de la presión de vapor del sistema agua-bromuro de litio, mejorando la absorción del refrigerante en el absorbedor lo que se traduce en un aumento en el COP del ciclo. Sin embargo, disminuye la solubilidad del absorbente, ya que la solubilidad de esta sal en agua es muy pequeña, aumentando el riesgo de cristalización, además de incrementar el carácter corrosivo del fluido.

Grover et al. (1989) estudiaron el ciclo de un pequeño enfriador de agua usando el fluido H₂O/LiBr + LiCl, obteniendo una menor carga calorífica necesaria para activar el sistema, respecto a la mezcla binaria.

Pataskat (1990) et al. También usaron esta mezcla para un transformador de calor.

Macriss y Zawaki (1986), Kanno (1990) y Nonaka et al. (1992) utilizaron este aditivo, observando que la solubilidad en la solución era muy baja y que la mezcla final incrementaba el carácter corrosivo del fluido.

Manago (1995) sugirió esta mezcla para refrigeración por absorción y estudió el punto de ebullición y de cristalización a distintas proporciones de las sales.

H₂O/LiBr + LiNO₃: el nitrato de litio disminuye el riesgo de cristalización y tiene efectos anticorrosivos en el fluido.

Iyoki et al. (1991,b) propusieron esta mezcla para reducir la corrosividad y mejorar las prestaciones del ciclo. Determinaron la relación molar óptima de sales (4:1) en relación a la temperatura de cristalización. Además, midieron distintas propiedades (densidad, viscosidad, tensión superficial, solubilidad, calor de mezcla y presión de vapor).

H₂O/LiBr + CaCl₂: la adición de cloruro cálcico aumenta la solubilidad del absorbente.

Koseki et al. (1988, 1993) y Takahashi y Koseki (1995) estudiaron esta mezcla, obteniendo una gran estabilidad y absorción de refrigerante en el absorbedor. Además, las pruebas de corrosividad fueron muy favorables.

Otros investigadores que utilizaron este aditivo son Siddig-Mohammad et al. (1983) Paranjape et al. (1986) y Shoji et al. (1998).

H₂O/LiBr + LiClO₃: Biermann (1978) sugirió esta mezcla para sistemas de aire acondicionado accionado por energía solar.

H₂O/LiBr + ZnCl₂: El ZnCl₂ mejora la solubilidad del LiBr, pero por otro lado es más corrosivo incluso que éste.

Kannoh (1990), Inoue (1993), Manago (1984, 1995) y Asano (1987) propusieron distintos ciclos de refrigeración por absorción utilizando esta mezcla como fluido de trabajo. Macriss y Zawaki (1986) y Uemura y Iyoki (1987) también lo hicieron usando fuentes de activación de baja temperatura. Ohuchi (1985)⁰ utilizaron combustión de gas como fuente de activación.

Aronson (1969) estudió la temperatura de cristalización de este sistema.

H₂O/LiBr + MgCl₂: Koseki et al. (1988) propusieron el uso de MgCl₂·2H₂O, con el fin de aumentar la solubilidad del absorbente.

H₂O/LiBr + LiSCN: la adición de tiocianato de litio se realiza con la intención de aumentar el límite de cristalización del absorbente.

Koshiyama et al. (1980) e Iyoki y Uemura (1981) estudiaron el efecto de este aditivo en un ciclo de simple efecto. Won et al. (1991, 1993) simularon un ciclo obteniendo valores de COP superiores a los del sistema H₂O/LiBr. Macriss midieron la presión de vapor para muestras con distintas proporciones molares de las sales. La conclusión principal en todos estos trabajos fue que la viscosidad de la mezcla era excesivamente alta.

H₂O/LiBr + CsCl: Shoji et al. (1998) propusieron el uso de este aditivo para mejorar la solubilidad del absorbente en la mezcla sin afectar a la capacidad de absorción.

H₂O/LiBr + ZnCl₂ + CaBr₂: Iyoki y Uemura (1989) propusieron esta mezcla ternaria de sales. Midieron diversas propiedades, como la capacidad calorífica o la presión de vapor entre otras, y realizaron la simulación del ciclo, concluyendo que se trataba de un sistema apropiado para refrigeración por absorción con enfriamiento por aire.

Malik y Siddiqui (1996) también realizaron la simulación de un ciclo de bomba de calor por absorción usando este fluido. La eficiencia obtenida era mejor a temperaturas relativamente altas en el evaporador.

H₂O/LiBr + LiCl + ZnCl₂: Iyoki (1993a) realizó un estudio de las propiedades y de la simulación de ciclos de máquinas de absorción de simple efecto, dos etapas y doble efecto y los comparó con la mezcla H₂O/LiBr + LiCl. Concluyó que la adición de ZnCl₂ mejoraba el coeficiente de operación, aunque empeoraba el límite de cristalización.

H₂O/LiBr + ZnBr₂ + CaBr₂: Aronson (1969) propuso este fluido y estudió el equilibrio líquido-vapor y la cristalización. La mezcla presentaba una mejor solubilidad respecto al sistema binario H₂O/LiBr, pero a su vez poseía un mayor carácter corrosivo.

H₂O/LiBr + LiI + LiCl + LiNO₃: en esta mezcla el ioduro mejora la solubilidad del absorbente, el cloruro actúa como agente supresor de la presión de vapor y el nitrato como agente anticristalizante y anticorrosión.

Izuka et al. (1989, 1992) propusieron este sistema, con proporciones molares salinas de 1:0,63:0,25:0,25 y estudiaron sus propiedades. Estas mostraban una menor temperatura de cristalización y una corrosividad menor.

Koo et al. (1998, 1999a, 1999b) propusieron este sistema como fluido de trabajo para un refrigerador por absorción enfriado por aire a pequeña escala. Estimaron una propor-

ción óptima de las sales en la mezcla (5:1:1:2, relación molar) en función de la temperatura de cristalización, y midieron diversas propiedades termofísicas (solubilidad, capacidad calorífica, presión de vapor, densidad, viscosidad y tensión superficial).

Okano et al. (1999) estudiaron este sistema cuaternario de sales con una nueva proporción molar (1:0,75:0,41:0,25), estudiando algunas propiedades termodinámicas.

Lee et al. (2000) realizaron la simulación del ciclo usando la mezcla con proporción molar (5:1:1:2), propuesta por Koo et al., resultando un COP adecuado, una temperatura de cristalización baja y suficiente capacidad de enfriamiento.

Kim y Lee (2002) midieron recientemente las entalpías de dilución de esta mezcla.

Sistema NH₃/H₂O + aditivos

Desde la primera máquina de refrigeración por absorción con NH₃/H₂O como fluido de trabajo (Ferdinan Carré, 1859) hasta la actualidad, son escasos los trabajos realizados en búsqueda de aditivos que puedan mitigar los efectos provocados por el principal inconveniente de este tipo de sistemas: la cercana volatilidad relativa del amoníaco y del agua.

En la década de los ochenta, McLiden y Radermacher propusieron el uso de sistemas NH₃ + H₂O + LiBr, aprovechando la afinidad que muestra la sal por el agua. Obtuvieron una mejor separación del amoníaco y el agua, aunque el COP era algo menor, y presentaba inconvenientes por el aumento de la viscosidad y el riesgo de cristalización.

A principio de los 90', Reiner y Zaltash (1991, 1992, 1993) impulsados por instituciones públicas de EE.UU., realizaron una serie de investigaciones con el fin de buscar los aditivos más convenientes para el fluido NH₃ + H₂O, para reducir así las necesidades de rectificación. En estas investigaciones se analizaron 21 sales, de las cuales, tras realizar distintos ensayos de corrosividad, toxicidad y reactividad, el número se redujo a cuatro: LiBr, LiNO₃, LiCl₃ y LiOH. Tras la medida de la temperatura de ebullición de diferentes mezclas de NH₃/H₂O, con cada uno de los anteriores compuestos, llegaron a la siguiente

conclusión: las sales de litio provocaban un aumento en la temperatura de ebullición de la mezcla, respecto del fluido binario, mientras que el hidróxido la rebaja.

El objetivo de la adición de un compuesto iónico a la mezcla binaria $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, es desplazar el equilibrio de disolución (reacción 1.1) del amoníaco en la dirección favorable a la separación.



En el caso de las sales de litio, el mecanismo de actuación es el denominado “salting in”, mientras que para los hidróxidos se produce un desplazamiento del equilibrio (1) por efecto del ion común (salting out).

Ibrahim et al. (1997) basándose en las investigaciones de Reiner y Zaltash, realizaron la simulación de un ciclo de refrigeración por absorción basado en fluidos de trabajo compuestos por la mezcla clásica de $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ más un tercer componente. Los candidatos propuestos fueron KOH, K_2HPO_4 y K_3PO_4 . Introdujeron además, la idea del uso de membranas para separar el aditivo de la corriente pobre en refrigerante, que regresa desde el generador hasta el absorbedor, ya que la presencia del aditivo en éste perjudicaría la posterior absorción del refrigerante por parte del absorbente.

Peters et al. (1993, 1995) centraron sus investigaciones en los equilibrios sólido-líquido y líquido-vapor del sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$, mientras que, para el sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{hidróxidos}$, existen varios artículos donde se propone el uso de NaOH o KOH como aditivo.

Cacciola et al. (1990) realizaron la simulación de un ciclo de refrigeración por absorción utilizando un fluido de trabajo compuesto por la mezcla $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, y años más tarde, estos mismos autores (Cacciola et al., 1995) llevaron a cabo un estudio del equilibrio líquido-vapor de este sistema.

Balamuru et al. (2000) simularon tres ciclos de refrigeración por absorción utilizando NaOH como aditivo. El primero era uno típico de simple efecto, el segundo era idéntico pero con la adición de un intercambiador de calor y un rectificador de vapor a la salida del generador, y el tercero incluía un proceso de separación de la sal entre el generador y el absorbedor.

Finalmente, ese mismo año, Brass et al. (2000) llevaron a cabo un estudio del equilibrio líquido-vapor de los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, a dos temperaturas (303 y 318 K).

1.3 Justificación y Objetivos

El propósito del presente estudio es la mejora de los fluidos de trabajo clásicos utilizados habitualmente en los sistemas de refrigeración por absorción, estos son $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$, por medio de la adición de compuestos que ayuden a mitigar los efectos negativos asociados tradicionalmente a estos sistemas.

Tras analizar los inconvenientes de uno y otro sistema se llega a la conclusión de que los principales problemas de la mezcla $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ es la necesidad de rectificación de los vapores a la salida del generador, debido a la baja volatilidad relativa de ambos componentes, mientras que para el sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$ los principales inconvenientes son la baja solubilidad de la sal en el solvente (con el riesgo de cristalización que esto supone) y la capacidad corrosiva de la misma.

Una vía de solución para paliar los efectos negativos que plantean dichos inconvenientes, es el uso de aditivos. Existen numerosas investigaciones en la bibliografía, que describen el uso de aditivos, tanto orgánicos como inorgánicos, utilizados para dicho fin.

El presente trabajo se limita exclusivamente al uso de compuestos inorgánicos, concretamente sales, para evitar los problemas de inestabilidad química y volatilidad que presentan los compuestos orgánicos.

Tras analizar los distintos estudios realizados para el sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$, se concluyó que la adición de tres sales (LiNO_3 , LiI y LiCl), propuesta por Izuka et al. (1989, 1992), reúne las características de solubilidad, corrosividad y presión de vapor más óptimas para este sistema. Además, se optó por utilizar la composición propuesta por Koo et al. (1998, 1999a, 1999b), con una relación molar de 5:1:1:2 para LiBr , LiNO_3 , LiI y LiCl , respectivamente.

En el caso del fluido de trabajo $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, a partir de las investigaciones llevadas a cabo por Reiner y Zaltash (1991, 1992, 1993) se optó por el uso de hidróxidos alcalinos, ya que estos presentaban una reducción en la temperatura de ebullición de la mezcla, lo cual es conveniente para sistemas de refrigeración por absorción activados por fuentes caloríficas de baja temperatura (calor residual o energía solar). En un principio se escogieron tres hidróxidos alcalinos: LiOH , NaOH y KOH , pero el primero de ellos se descartó debido a la baja solubilidad que presentaba (13 g en 100 g de agua, a 20 °C). Los hidróxidos de sodio y potasio, sin embargo, presentaban una adecuada solubilidad en agua (109 g y 110 g en 100 g de agua, respectivamente).

Con el fin de precisar el estado del arte de estas mezclas, se analizaron los trabajos existentes en la bibliografía, examinando tanto las propiedades termofísicas estudiadas como los rangos de concentración, temperatura y presión estudiados. Dicho análisis se describe en el apartado de introducción de sendos sistemas.

En este ámbito, el grupo de investigación del CREVER desarrolló un nuevo diseño de un absorbedor enfriado por aire para ser implementado en un climatizador por absorción de simple efecto y accionado con energía solar, utilizando la mezcla multi-componente agua- $\text{LiBr} + \text{LiI} + \text{LiNO}_3 + \text{LiCl}$ (Medrano, 2001). Como ya se ha comentado anteriormente, esta mezcla presenta una solubilidad considerablemente mayor que la del agua/ LiBr y además es menos corrosiva. Por ello es una de las alternativas al agua/ LiBr para nuevos desarrollos de equipos de absorción con condensación por aire (disipación seca).

Para realizar este diseño se llevaron a cabo tres estudios previos. En primer lugar, se compilaron y completaron las propiedades termofísicas de la nueva mezcla multi-

componente (Salavera et al., 2004). En segundo lugar; se realizó una simulación termodinámica del ciclo simple efecto con la nueva mezcla para establecer los intervalos de temperatura de operación en el generador y el absorbedor con la mezcla multicomponente, y se modelizó el proceso de absorción en una película descendente por el interior de un tubo vertical en condiciones típicas de trabajo del absorbedor con el fin de estimar los caudales de vapor absorbidos con la nueva mezcla (Bourouis, et al., 2005). Por último, se llevó a cabo una caracterización experimental de un absorbedor tubular vertical de película descendente con la mezcla multicomponente para determinar los flujos reales de absorción y comparar las predicciones del modelo de simulación desarrollado (Bourouis et al., 2005).

Asimismo, el CREVER está realizando un proyecto de investigación que consiste en analizar la mejora de prestaciones que, la adición de hidróxidos sódico y potásico, proporciona al ciclo básico de amoníaco/agua de refrigeración por absorción a diferentes concentraciones y en diferentes configuraciones. La adición de hidróxidos permite reducir de forma considerable la temperatura requerida para el accionamiento de estos equipos de absorción, a la vez se obtiene un COP más elevado que el ciclo convencional y con un sistema de purificación del amoníaco en la corriente de refrigerante más simple y con menor requerimiento energético.

Por otra parte, en lo referente a los fluidos de trabajo amoníaco/agua/hidróxido sódico y amoníaco/agua/hidróxido potásico, actualmente (junio de 2005) se está desarrollando en el CREVER un proyecto de investigación subvencionado por el Ministerio de Educación y Ciencia, titulado *Nuevos sistemas de refrigeración por absorción basados en mezclas amoníaco-agua-hidróxidos y accionados con energía térmica o calor residual*, parte del cual corresponde el estudio del equilibrio líquido-vapor de estas mezclas, que se describe en el presente trabajo. Además, en dicho proyecto, colabora la Universidad de Cantabria, donde se están realizando ensayos con sistema de separación (Cabeza, 2004). Finalmente, para este mismo proyecto, en el CREVER se está trabajando en el modelado y el cálculo de las prestaciones de un ciclo simple de refrigeración, utilizando amoníaco/agua/hidróxido sódico y amoníaco/agua/hidróxido potásico como fluidos de trabajo (Bruno et al., 2005).

El objetivo principal del este trabajo es ampliar el conocimiento de tres fluidos de trabajo, concretamente $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$, $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, para su aplicación en tecnologías de refrigeración por absorción activadas con fuentes energéticas de baja temperatura (calor residual o solar).

A continuación se detallan los objetivos definidos propuestos para alcanzar el objetivo principal.

Para el fluido $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$, con proporción molar 5:1:1:2, se va a llevar a cabo un estudio experimental que incluirá la determinación experimental de las densidades, por medio de un densímetro de precisión de tubo vibrante, de las capacidades caloríficas a presión constante, a través de un método calorimétrico, y finalmente de la solubilidad, determinando la temperatura de saturación de distintas disoluciones de la mezcla salina, por medio de dos métodos politérmicos, uno visual y otro calorimétrico, los cuales serán comparados en función de diversos aspectos experimentales.

Por otro lado, para los fluidos $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, se realizará un estudio experimental que abarcará la determinación del equilibrio líquido-vapor por un método estático, de la densidad por medio de un densímetro de precisión de tubo vibrante, y de la capacidad caloríficas a presión constante, con ayuda de un método calorimétrico. En todos los casos, los dispositivos experimentales deberán ser adaptados para las necesidades de las muestras bajo estudio, debido tanto a las elevadas presiones de vapor que presentan, como a la complejidad en la preparación de las muestras, por los diferentes estados de agregación de sus componentes (amoníaco como gas, agua como líquido e hidróxidos como sólidos). Este estudio es además, objetivo en el proyecto de investigación DPI003-04752, subvencionado por el Ministerio de Educación y Ciencia de España (2003).

Todos los datos obtenidos experimentalmente se correlacionarán por medio de ecuaciones empíricas, que serán útiles para un futuro uso en simulación de ciclos de absorción. Además, se utilizará el modelo termodinámico E-NRTL para la correlación de los datos obtenidos experimentalmente para el equilibrio líquido-vapor.

Bibliografía

- Aronson, D. Absorption Refrigeration system. US Pat. 478530 (**1969**).
- Asano, T.; Nishiumura, K.; Nonaka, H. Manako, A.; Ohayashi. A. Absorbent composition for air conditioning or hot water supply apparatus. Jpn. Pat. JP 62/129,127 (**1987**).
- Balamuru V.G., Ibrahim O.M. and Barnett S.M. *Simulation of ternary ammonia-water-salt absorption refrigeration cycles*. International Journal of Refrigeration, 23, 31-42, **2000**.
- Best, R; Holland, F.A. *A study of operations characteristics of an experimental absorption cooler using ternary system*. International Journal of Energy Research, 24(5), 553-561, (**1990**).
- Biermann, W.J. *Candidate chemical systems for air cooled, solar powered, absorption air conditioner design, Part 2- solid absorbents, high latent heat refrigerants*. Technical report of energy systems division of Carrier Corp. April (1978)
- Bourouis M., Vallès M., Medrano M., Coronas A. *Absorption of water vapour in the falling film of water-(LiBr+LiI+LiNO₃+LiCl) in a vertical tube at air cooling thermal conditions*. International Journal of Thermal Sciences, 44, 491-498 (**2005**).
- Bourouis M., Vallès M., Medrano M., Coronas A. *Performance of air-cooled absorption air conditioning systems working with water-(LiBr+LiI+LiNO₃+LiCl)*. Journal of Process Mechanical Engineering. In press (**2005**).
- Brass M., Pritzel T., Schulte E. and Keller J.U. *Measurements of Vapor-Liquid Equilibria in the Systems NH₃-H₂O-NaOH and NH₃-H₂O-KOH Pressures 0,1 MPa p <math><1,3\text{MPa}</math>*. International Journal of Thermophysics, vol. 21, No. 4, **2000**.
- Bruno J.C., Vidal A., Esteve X., Coronas A. *Modelling and thermal analysis of ammonia-water-sodium hydroxide absorption refrigeration cycles*. International Sorption Heat Pump Conference, Denver, Estados Unidos (**2005**).
- Cabeza, A., (2004), *Viabilidad de la Separación de Mezclas Amoniaco-agua-hidróxidos en Ciclos de Refrigeración*, Tesis de Licenciatura, Universidad de Cantabria, España.
- Cacciola G., Restuccia G. and Aristov Yu.. *Vapor Pressure of (Potassium Hydroxide + Ammonia + Water) Solutions*. Journal of Chemical and Engineering Data **1995**, 40, 267-270.

- Cacciola G., Restuccia G. and Rizzo G. *Theoretical performance of an absorption heat pump using ammonia-water-potassium hydroxide solution*. Heat Recovery System & CHP vol. 10, No. 3, 177-185, **1990**.
- Energía en España 2003. Ministerio de Industria y Turismo. www.min.es
- Grover, G.S.; Devotta, S.; Holland, F.A. *Performance of an experimental absorption cooler using aqueous lithium bromide and lithium chloride or lithium bromide solution*. Industrial and Engineering Chemical Research, 28(2), 250-3 (**1989**).
- Hensel, W.E.; Harlowe, I.W. *Composition for absorption system*. US Pat. 3,643,455 (**1972**).
- Herold, K.E; Radermacher, R.; Klein, S.A. *Absorption Chillers and Heat Pump*.CRC Press, **1996**. ISBN 0-8493-9427-9.
- Hesseler, L.G. *Heat transformers*. AERE-R10111, (**1982**)
- Homma, R; Fujikura, K.; Nishiyama, N.; Nakamura, M. *Development of high performance absorption chiller heater by use of a novel working fluid*. Absorption 96 Conf., Canada, 51-58 (**1996**).
- Ibrahim, O.M; Barnett, S.M.; Balamuru, V.G. *Improving the Performance of Ammonia-Water Absorption Cycles Using Salt Additives and Membranes*. ASHRAE Transactions, **1997**, vol 103.
- Iizuka, H.; Nagamatsuga, A.; Takahashi, K. *Working fluid for absorption refrigeration*. Jpn. Pat., JP 01/198,678 (**1989**).
- Iizuka, H.; Nagamatsuga, A.; Takahashi, K.; Kuroda, J. *Absorbent solution for use with absorption refrigeration apparatus*. US Pat. 5,108,628 (**1992**).
- Inoue, N. *Future working fluids for absorption refrigeration machines: water/LiBr-ethyleneglicol system and water/LiBr-ZnCl₂ systems*. Reito, 68(7), 719-27 (**1993**).
- International Energy Agency: www.iea.org
- Ito, H.; Hayashidani, M.; Watanabe, D.; Takahata, S. and Oishi, O. *Refrigerant composition for absorption type refrigeration and anti corrosive for the composition*. Jpn. Pat., JP 01/292,091 (**1989**).
- Iyoki, S. *Future working fluids for absorption refrigeration machine. H₂O/LiBr-LiCl-ZnCl₂ systems*. Reito, 68(7), 724-7 (**1993a**).

- Iyoki, S.; Uemura, T. *Physical and thermal properties of the water-lithium bromide-zinc chloride-calcium bromide system*. International Journal of Refrigeration, 12, 272-277 (1989).
- Iyoki, S.; Uemura, T. *Studies on the water-lithium bromide-lithium thiocyanate absorption machine*. Refrigeration (Jap), 56, 279 (1981).
- Iyoki, S.; Yamanaka, R.; Uemura, T. *Physical and thermal properties of the water-lithium bromide-lithium nitrate system*. International Journal of Refrigeration, 16(3), 191-200 (1993b).
- Iyoki, S.; Iwasaki, S.; Kuriyama, Y.; Uemura, T. *Densities, viscosities and surface tensions for the two ternary systems water-lithium bromide-lithium iodide and water-lithium chloride-lithium nitrate at various temperatures*. Journal of Chemical and Engineering Data, 38, 302-305 (1993c).
- Iyoki, S.; Iwasaki, S.; Kuriyama, Y.; Uemura, T. *Integral enthalpies of mixing for water-lithium bromide-lithium iodide and water-lithium chloride-lithium nitrate at various temperatures*. Journal of Chemical and Engineering Data, 38, 299-301 (1993d).
- Iyoki, S.; Iwasaki, S.; Kuriyama, Y.; Uemura, T. *Solubilities for the two ternary systems water-lithium bromide-lithium iodide and water-lithium chloride-lithium nitrate at various temperatures*. Journal of Chemical and Engineering Data, 38, 396-398 (1993e).
- Iyoki, S.; Iwasaki, S.; Uemura, T. *Vapor pressures of the water-lithium bromide-lithium iodide system*. Journal of Chemical and Engineering Data, 35, 429-433 (1990,a).
- Iyoki, S.; Ohmori, S.; Uemura, T. *Heat capacities of the water-lithium bromide-lithium iodide system*. Journal of Chemical and Engineering Data, 35, 318-320 (1990,b).
- Kannoh, S. *Advanced technologies in absorption machines*. Enerugi Shigen, 11(4), 309-15 (1990).
- Kim, K.S.; Lee, H. *Differential Enthalpies of Dilution of the lithium bromide + 1,3-propanediol + water and lithium bromide + lithium iodine + lithium chloride + lithium nitrate + water system*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2002, 47, 397-399.
- Koo, K.K.; Lee, H.R.; Oh, J.S.; Park, D.R.; Baek Y.S. *Densities, Viscosities and Surface Tensions of the (Water + Lithium Bromide + Lithium Nitrate + Lithium Iodine +*

- Lithium Chloride*) System. Journal of Chemical and Engineering Data **1999a**, 44, 1175-1177.
- Koo, K.K.; Lee, H.R.; Oh, J.S.; Park, D.R.; Baek Y.S. *Solubilities, Vapor Pressure and Heat Capacities of the Water + Lithium Bromide + Lithium Nitrate + Lithium Iodine + Lithium Chloride System*. International Journal of Thermophysics, Vol. 20, 589-600, **1999b**.
- Koo, K.K.; Lee, H.R.; Oh, J.S.; Park, D.R.; Baek Y.S. *Solubility and Vapor Pressure characteristics of $H_2O + (LiBr + LiNO_3 + LiI + LiCl)$ system for air-cooled absorption chillers*. Joint Meeting of the International of Refrigeration Section B and E on Natural Working Fluids 98, June 2-5, Oslo, Norway, 531-537, **1998**.
- Koseki, Y.; *Future working fluids for absorption refrigeration machine. Water-LiBr- $CaCl_2$ system*. Reito, 68(7), 728-30 (**1993**).
- Koseki, Y.; Takahashi, S. *Mechanism of vapor pressure depression in aqueous mixed solution of LiBr and $CaCl_2$* . Kakaku Kogaku Roubunshu, 17(6), 1096-1103 (**1991**).
- Koseki, Y.; Yamada, A.; Kurokawa, H.; Ebara, K.K.; Takahashi, S. *Absorbent for absorption refrigerators*. US Pat., 4, 783,277 (**1988**).
- Koshiyama, H.; Hanabusa, G.; Uemura, T. *Absorption refrigeration of water-LiBr-LiSCN*. Nippon Reito Kyokai Gakujutsu Koeukou Kou Rombunstu, 35-38 (**1980**).
- Lee, H.R.; Koo, K.K.; Jeong, S.; Kim, J.S.; Lee, H.; Oh, Y.S.; Park, D.R.; Baek, Y.S. *Thermodynamic design data and performance evaluation of the water + lithium bromide + lithium iodine + lithium nitrate + lithium chloride system for absorption chiller*. Applied Thermal Engineering, 20, (2000), 707-720.
- Macriss, R.A.; Gutraj, J.M.; Zawaki, T.S. *Absorption fluids data survey*. Final Report on foreign data, ORNL/sub/84-47989/s (**1987**)
- Macriss, R.A.; Zawaki, T.S. *Absorption fluids data survey*. Report on USA Data, US/DOE/ORNL/Sub/84-47989/1 (**1986**).
- Malik, I.H.; Siddiqui, M.A. *Optimization of generator temperatures in the heat operated absorption cycle using four types of aqueous salt solutions*. Energy Conservation Management, 37(4), 433-45 (**1996**).
- Manago, A. *Research and Development on working fluids. Working fluids and Transport phenomenon in Advanced absorption heat pumps*. Conf. Report, No. HPP-ANNEX 14, 1(2), 4-1 to 4-55 (**1995**).

- Manago, A.; Ohuchi, Y.; Nonaka, H. Itoh. S.; Yamashita, H.; Otoshi, S. Development of a gas-fired absorption heat pump. Proc. Int. Gas. Res. Conf. 940-949 (1984).
- McLiden, M.; Radermacher, R. *An experimental comparison of ammonia-water and ammonia-water-lithium bromide mixtures in an absorption heat pump*. ASHRAE Transactions 91(2B): 1837-1846. 1985.
- Medrano, M. *Desarrollo de un absorbedor tubular vertical enfriado por aire para un climatizador de absorción de agua-bromuro de litio*. Tesis doctoral, Universitat Rovira i Virgili (2001).
- Moncada, G.; Giudice, F.; Cotana, F. *Latest developments of researcher on fluids for absorption machines*. CFC, the Day after, Padova p. 757-778, (1994).
- Nonaka, H.; Sakaguohi, Y.; Sotozono, M.; Sasada, T.; Fujino, T. Jpn. Pat. JP 06/128,563 (1992).
- Ogata, H.; Homma, R.; Kojima, H. *Study on high performance absorption chiller-heater by use of a novel working fluid. Part 2. Corrosion and stability characteristics of the novel working fluid*. Tokyo Gasu Kabushiki Kaisa Enerugi GijustuKenkyusho, 6 78-88 (1996).
- Ohuchi, Y. Development of gas fired absorption heat pump. ASHRAE Trans., 2908(2), 91 (1985).
- Okano, T.; Asawa, Y.; Fujimoto, M. *Development of an Air-cooled Absorption Refrigerating Machine Using a New Working Fluid*. AES-Vol 31, International Absorption Heat Pump Conference. ASME 1993, 311-314.
- Paranjape, D.V.; Chaudhari, S.K.; Eisa, M.A.R.; Holland, F.A. *Characteristics of water-calcium chloride and water-lithium bromide absorption heat pumps*. AIChE J., 32(11), 1924-7 (1986).
- Pataskar, S.G.; Adyanthaya, S.D.; Devotta, S.; Holland, F.A. *Performance of an experimental absorption heat transformer using aqueous lithium bromide, lithium chloride and lithium bromide/lithium chloride solutions*. Industrial and Engineering Chemical Research, 29(8), 1658-62 (1990).
- Patil, K.R.; Chaudhari, S.K.; Katti, S.S. *Thermodynamic properties of aqueous solutions of lithium iodide: Simplified method for predicting enthalpies from the data vapor pressure data*. Applied Energy, 39, 189-199 (1991).

- Patil, K.R.; Kim, M.N. Eisa, M.A.R.; Holland, F.A. *Experimental evaluation of aqueous lithium halides as single and double salt system in absorption heat pumps*. Applied Energy, 34 (2), 99-111 (1989).
- Peters R., Busse R. and Keller J.U. *Solid-Liquid Equilibria in the Systems NH₃-H₂O-LiBr and H₂O-LiBr at p=1 atm in the Range from -35 to 80°C*. International Journal of Thermophysics, vol. 14, No. 4, 1993.
- Peters R., Korinth C. and Keller J.U. *Vapor-Liquid Equilibria in the System NH₃+H₂O+LiBr. 2. Data Correlation*. Journal of Chemical and Engineering Data, 1995, 40: 775.
- Reiner R.H. and Zaltash A. *Corrosion Screening of potential fluids for ammonia water absorption cycles*. Report ORNL/CF-92/41, 1992.
- Reiner R.H. and Zaltash A. *Densities and viscosities of ternary ammonia water fluids*. ASME winter Annual meeting 1993.
- Reiner R.H. and Zaltash A. *Evaluation of ternary ammonia-water fluids for GAX and regenerative absorption cycles*. Report ORNL/CF-91/263, 1991.
- Salavera D., Chaudhari S.K.; Esteve X., Coronas A. *Vapour Liquid Equilibria of (Ammonia+Water) + Potassium Hydroxide and (Ammonia+Water) + Sodium Hydroxide Solutions at temperatures form 293.15 to 353.15 K*. Journal of Chemical and Engineering Data, 50, 471-476 (2005).
- Salavera D., Esteve X., Patil K.R., Mainar A.M., A. Coronas. *Solubility, Heat Capacity and Density of Lithium Bromide + Lithium Iodide + Lithium Nitrate + Lithium Chloride Aqueous Solutions at Several Compositions and Temperatures*. Journal of Chemical and Engineering Data, 49, 613-619 (2004).
- Shoji, T.; Takatani, Y.; Murakami, A.; Nakajma, K. *Absorbent composition for an absorption refrigeration system*. US pat. 5,766,504 (1998).
- Siddig-Mohammad, B.E.; Watson, F.A.; Holland, F.A. *A study of the operating characteristics of a reversed absorption heat pump (heat transformer)*. Chem. Eng. Res. Des., 61(5), 283-289 (1983).
- Takada, *Absorption Chillers*. Japanese Association of Refrigeration, 14 (1982).
- Takahashi, S.; Koseki, Y. *Development of high solubility working pair for absorption machine. Working fluids and Transport Phenomenon in Advanced Absorption Heat Pumps*, Report, No. HPP-AN14-1(2), T Saito Ed. 6.1-6.5 (1995).

- Uemura, T.; Iyoki, S. *Refrigeration*, 62(711), 38 (**1987**).
- Won, S.H., Chung, H.S. and Lee, H. *Simulation and thermodynamic design data study of double effect absorption cooling cycle using water-LiBr-LiSCN mixture*. *Heat Recovery Systems & CHP*, 11, 161-168 (**1991**).
- Won, S.H.; Kang, Y.H. *Thermodynamic analysis and design data for a double effect absorption heat pump system using four working pairs*. *Heat Recovery Systems & CHP*, 13(1), 49-56 (**1993**).

Determinación del Equilibrio Líquido-Vapor de los Sistemas Amoniaco/Agua/Hidróxido

2.1	INTRODUCCIÓN	1
2.2	DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL. MÉTODO ESTÁTICO	3
2.2.1	PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO.....	4
2.2.1.1	<i>Celda de equilibrio</i>	7
2.2.1.2	<i>Equipo de medida de presión</i>	8
2.2.1.3	<i>Equipo de control y medida de temperatura</i>	9
2.3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	9
2.3.1	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	10
2.3.2	MEDIDA DE PRESIÓN DE VAPOR.....	13
2.3.3	VACIADO Y LIMPIEZA.....	14
2.3.4	CÁLCULO DEL VOLUMEN INTERIOR DE LA CELDA DE EQUILIBRIO.....	15
2.3.5	DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LAS FASES.....	15
2.3.6	VALIDACIÓN DEL MÉTODO.....	22
2.4	RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR	27
2.5	CORRELACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y COMPARACIÓN CON LA BIBLIOGRAFÍA	33
2.5.1	CORRELACIÓN ANALÍTICA.....	33
2.5.2	COMPARACIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	40
2.6	MODELIZACIÓN DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR CON EL MODELO ELECTROLYTE-NRTL	41
2.6.1	MODELO ELECTROLYTE NON-RANDOM TWO LIQUIDS.....	41
2.6.2	MODELIZACIÓN DE PROPIEDADES CON ASPEN PLUS.....	44
2.6.2.1	<i>Química de las soluciones estudiadas</i>	45
2.6.2.2	<i>Parámetros ajustables</i>	45
2.6.3	SISTEMA NH ₃ + H ₂ O.....	49
2.6.4	SISTEMAS NH ₃ + H ₂ O + NaOH Y NH ₃ + H ₂ O + KOH.....	53
2.7	CONCLUSIONES	63
	NOMENCLATURA	65
	BIBLIOGRAFÍA	67

2.1 Introducción.

La determinación del equilibrio líquido-vapor de las mezclas refrigerante-absorbente resulta determinante en el estudio de los procesos a que están sometidas dichas mezclas en los ciclos de absorción, y particularmente en los procesos de absorción y separación.

El presente trabajo es el punto de partida para una simulación termodinámica de los ciclos de absorción, ya que se hace necesario disponer de una herramienta de cálculo para la descripción del equilibrio líquido-vapor de los fluidos de trabajo, así como para el cálculo de otras propiedades termofísicas. Por ello, se han analizado los diferentes modelos termodinámicos disponibles y se ha seleccionado el más adecuado para los sistemas electrolíticos tratados en este estudio.

En los sistemas electrolíticos, debido a la disociación total o parcial que sufren los electrolitos en disolución, aparecen una gran variedad de interacciones y fenómenos que no existen en soluciones no electrolíticas, motivo por el cual son mezclas altamente no-ideales. Es por ello preferible el uso de métodos de estimación basados en el cálculo de los coeficientes de actividad antes que el uso de métodos basados en una ecuación de estado. En este sentido, existen diferentes métodos de coeficientes de actividad: moleculares, de contribución de grupos y de electrolitos. En estos últimos se pueden citar los de Pitzer, de Bromley-Pitzer y el E-NRTL (Electrolyte Non-Random Two Liquids). Este último modelo fue seleccionado para las mezclas ternarias de amoníaco+agua+hidroxidos por las siguientes razones:

- ✓ sirven para sistemas con mezclas de solvente (al contrario que lo que sucede con los otros dos modelos).
- ✓ abarca todo el rango de concentraciones (los otros dos modelos solo hasta 6M),
- ✓ es capaz de representar el equilibrio líquido-vapor a partir de interacciones binarias.

El modelo E-NRTL es una adaptación para sistemas electrolíticos del modelo NRTL, propuesto por Renon y Prausnitz (1968). Los parámetros de interacción en estos modelos

son binarios, y pueden obtenerse por medio de una regresión de datos experimentales del equilibrio líquido-vapor de las mezclas binarias.

Por otra parte, en la bibliografía existen muy pocos datos experimentales de los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, limitándose a los estudios del equilibrio líquido-vapor realizados por Sing et al. (1999) para la primera mezcla, Cacciola et al. (1995) para la segunda y Brass et al. (2000) para ambos sistemas. Sing y colaboradores obtuvieron resultados experimentales para la solubilidad del amoníaco, hasta concentraciones 20 molal en NH_3 , en soluciones acuosas de KOH (2-6 molal), para temperaturas comprendidas entre 313 y 393 K, y presiones de hasta 0,7 MPa. Cacciola et al. (1995) trabajaron a temperaturas comprendidas entre 267,15 y 303,15 K y concentraciones de 1 a 12 molal de NH_3 y de 1 a 10 molal de KOH ; asimismo determinaron la entalpía molar de solución de amoníaco en soluciones acuosas de KOH y el coeficiente de Henry para la solubilidad del amoníaco. Brass et al. (2000) estudiaron el equilibrio líquido-vapor de los dos sistemas a las temperaturas de 303 y 318 K y presiones entre 0,1 y 1,3 MPa. Las concentraciones de hidróxido utilizadas llegaron hasta el 60 % y las de amoníaco hasta el 70 %. En dicho trabajo está incluido además el equilibrio sólido-líquido-vapor para unas condiciones concretas de composición, presión y temperatura.

Con el fin de completar los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor de estos sistemas, y su modelización, se ha llevado a cabo en este trabajo un estudio teórico-experimental para determinar el equilibrio en el intervalo de temperaturas de 293,15 a 353,15 K, adecuado a las aplicaciones de los ciclos de absorción, objeto de estudio. Las concentraciones másicas seleccionadas para los hidróxidos están entre 4 y 20 % , y entre 10 y 40 % para el amoníaco, expresadas ambas en base no salina, es decir, en relación a la masa de la mezcla $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. El límite máximo de concentración de hidróxido se estableció a partir de los estudios de solubilidad realizados por Brass et al. (2000).

La determinación del equilibrio líquido-vapor de los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ se realizó, a partir de medidas de presión de vapor a distintas temperaturas, por el método estático. Este método se eligió por su fiabilidad y simplicidad. Para la determinación de las composiciones de las fases en equilibrio se utilizó un cálculo basado en el método de Barker (1953), a partir de la composición total en las fases, de la pre-

sión y de la temperatura en condiciones de equilibrio. La metodología utilizada se validó con el sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, seleccionado por estar suficientemente referenciado.

Los resultados obtenidos para el equilibrio líquido-vapor se correlacionaron por medio de una expresión analítica, y se compararon con los valores existentes en la bibliografía.

Finalmente, con los datos experimentales se estimaron los parámetros de interacción necesarios para modelizar el equilibrio por medio del modelo termodinámico E-NRTL, con ayuda de la herramienta informática Aspen Physical Properties[®].

2.2 Descripción del dispositivo experimental.

El equipo experimental utilizado para la medida de presión de vapor por medio del método estático está basado en el método de Pemberton y Mash (1978) y modificado por Chaudhari et al. (1995), Esteve (1995), Conesa (2000) y Herraiz (2001) que lo utilizaron en los laboratorios del CREVER para el estudio de mezclas de fluidos orgánicos con componentes de volatilidades muy diferentes.

En la Figura 2.1 se muestra un esquema del dispositivo experimental utilizado para la medida de presiones de vapor, que consta de los siguientes componentes:

- Celda de equilibrio para las muestras (*E*).
- Transductor diferencial de presión RUSKA, modelo 2439-702 (*B+C*).
- Indicador de cero RUSKA, modelo 2416-7111, precisión $\pm 0,07$ kPa (*A*).
- Controlador de presión RUSKA, modelo 3891-801 (*R*).
- Tres sensores de presión RUSKA, modelo 6200, con diferentes rangos de presión:
 - rango 3,5-130 kPa, precisión $\pm 0,01$ kPa (*N*).
 - rango 10-1034 kPa, precisión $\pm 0,05$ kPa (*N*).
 - rango 35-5000 kPa, precisión $\pm 0,06$ kPa (*O*).
- Calefactor Haake F6, de 2000 W, resolución 0,01 K (*J*)
- Agitador magnético SELECTA, modelo Agimatic-rev-w (*F*)

- Termómetro de precisión ANTON PAAR, modelo MKT100, resolución 1 mK (*K*).
- Termo-resistencia de platino PT100, precisión ± 5 mK (*I*).
- Bomba de vacío TELSTAR 80/70 (*T*)

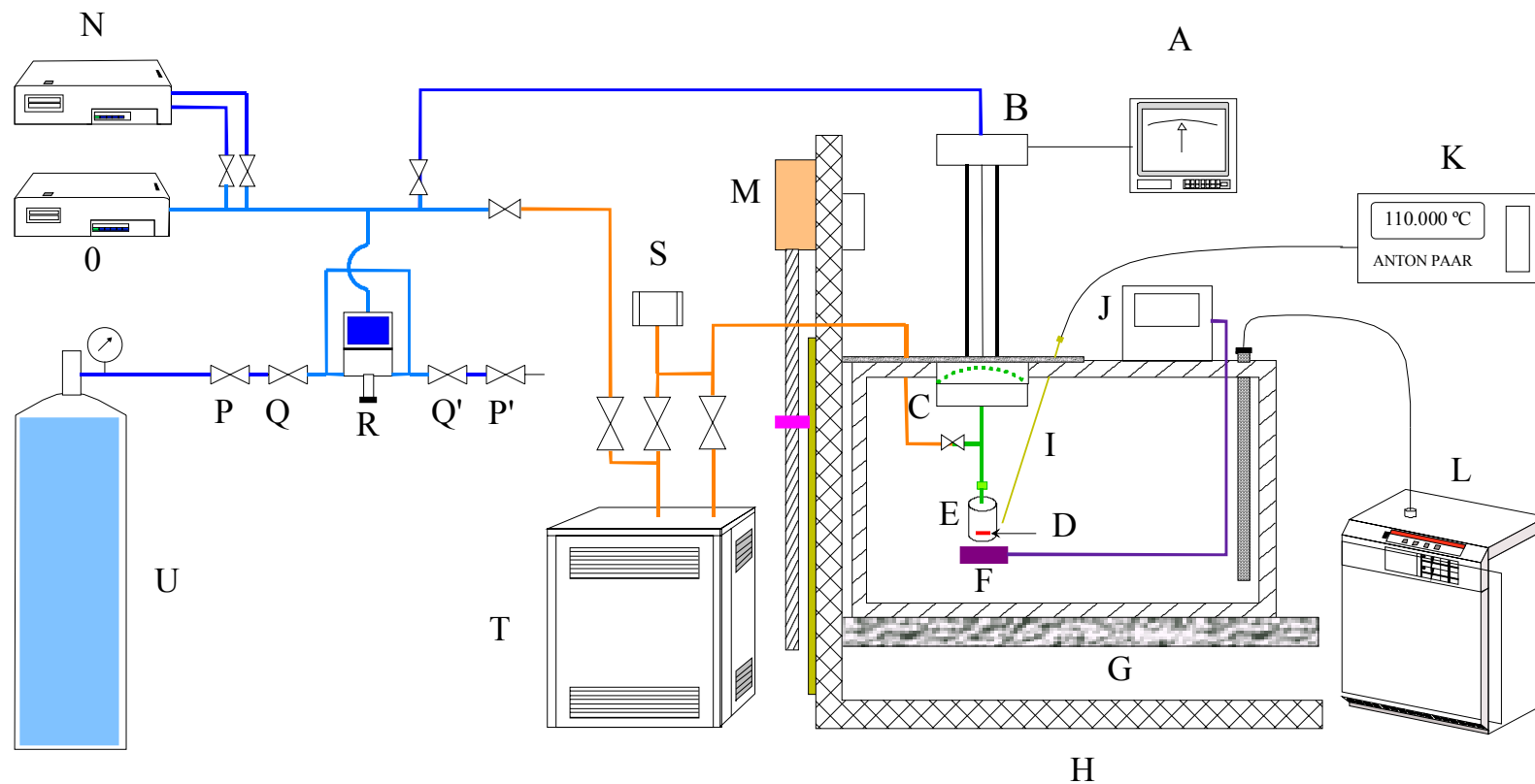
Otros equipos utilizados son:

- Balanza Mettler PR2003, precisión ± 1 mg.
- Cilindro de toma de muestras gaseosas SWAGelok, de 150 cm³.
- Horno MERMERT, modelo UE200.

2.2.1 Principio de funcionamiento.

En el método estático, la presión en la celda de equilibrio (Figura 2.1, *E*) en que está contenida la muestra a estudiar se mide mediante un transductor de presión diferencial (*B*), que permite equilibrar dicha presión con la de una atmósfera controlada. Una vez equilibradas, un manómetro de presión absoluta (*N*, *O*) mide la presión de ésta última. De esta forma, la muestra y el sensor de presión son independientes y están separados, evitándose de esta forma someter al sensor a las condiciones de temperatura de la muestra, así como entrar en contacto con sus vapores, ya que su condensación en el sensor afectaría negativamente a las medidas.

Así pues, el fluido problema se encuentra en el interior de la celda de equilibrio, que está conectada directamente a un lado del transductor de presión diferencial, de forma que sus vapores ocupan una pequeña porción de volumen. El otro lado del transductor se conecta a la línea de presión que contiene una atmósfera controlada de gas inerte. En este trabajo se utilizó Nitrógeno seco gas, con la posibilidad de regular con precisión la presión de la misma por medio de un mano-reductor y de un controlador de presión (*R*). Cuando los dos medios están a igual presión (presión diferencial nula), la presión de la atmósfera de nitrógeno, medida por el sensor de presión absoluta, corresponderá a la presión de la muestra problema.



A: Indicador de cero del sensor de presión diferencial	H: Estructura del sistema de elevación	Q, Q': Válvulas de regulación fina.
B: Sensor de presión diferencial	I: Sonda de temperatura Pt100	R: Regulador de presión.
C: Diafragma	J: Termostato	S: Vacuómetro.
D: Imán	K: Termómetro de precisión	T: Equipo de vacío.
E: Celda de medida	L: Refrigerador de inmersión.	U: Recipiente a presión de nitrógeno seco.
F: Sistema de agitación hidráulico	M: Motor eléctrico de doble sentido de giro.	
G: Plataforma móvil.	N, O: Sensores de presión.	
	P, P': Válvulas de regulación.	

Figura 2.1: Esquema del dispositivo experimental para la medida de la presión de vapor.

2.2.1.1 Celda de equilibrio

En la Figura 2.2 (a) se muestra la celda de equilibrio utilizada, diseñada especialmente para este trabajo y fabricada en acero inoxidable para soportar presiones superiores a 2 MPa. En su parte superior se encuentran dos orificios; uno de ellos permite conectar la celda directamente al transductor de presión, mientras que el otro se emplea para la introducción de las muestras, ya sean líquidas, sólidas o gaseosas, o para conectar una bomba de vacío cuando sea necesario. La celda además sirve como recipiente para la desgasificación y preparación de la mezcla antes de proceder a la medida de la presión de vapor de ésta.

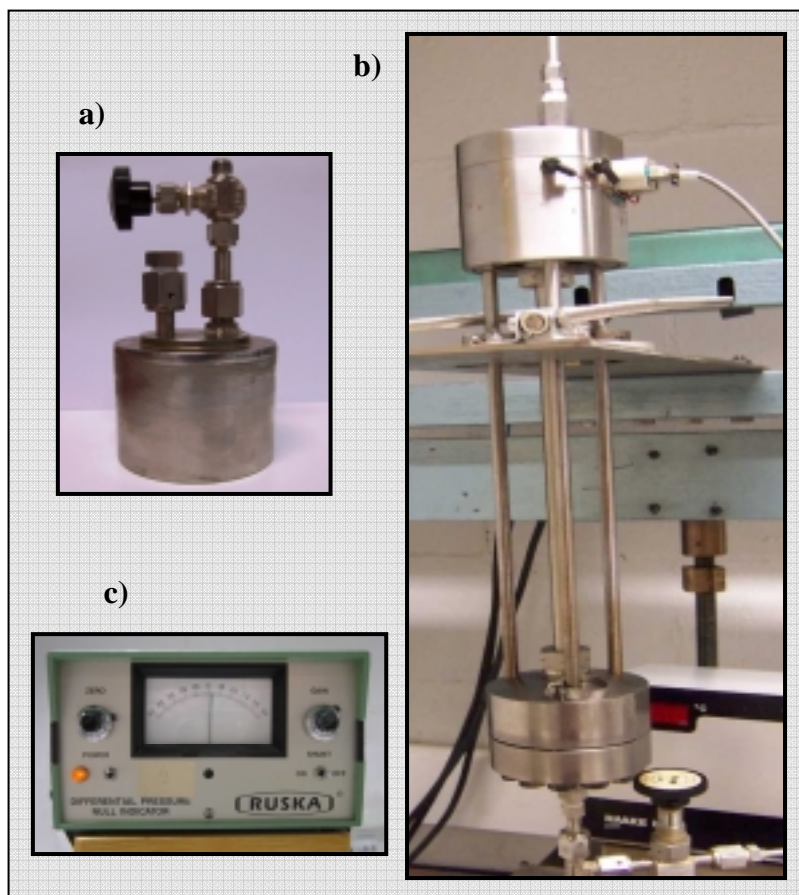


Figura 2.2. a) Celda de equilibrio utilizada; b) transductor diferencial de presión; c) indicador de cero.

2.2.1.2 Equipo de medida de presión

El sistema de medida de presión diferencial está compuesto por un transductor diferencial de presión (Figura 2.2, *b*) y un indicador de cero (*c*).

El transductor diferencial de presión es el componente principal del equipo de medida. El cuerpo del mismo lo forma un bloque de MONEL K-500 y consta de dos cámaras separadas por un delgado diafragma flexible de acero inoxidable SS-302. El transductor puede soportar temperaturas de entre 278 y 530 K. El sistema electrónico de detección se encuentra separado del diafragma, de forma que se mantiene a temperatura ambiente. Una diferencia de presión entre las dos cámaras provoca una deformación del diafragma, de forma que las fuerzas de tensión existentes en éste equilibran las de presión, alcanzándose de esta forma un nuevo equilibrio mecánico. Existe así una relación entre la diferencia de presión entre las dos cámaras y la deformación del diafragma.

El indicador de cero (Figura 2.1, *A* y Figura 2.2 *c*) es un sistema calibrado que permite establecer dicha relación, es decir, conocer a partir del desplazamiento del diafragma la diferencia de presiones entre ambos medios. Así, la aguja situada en una escala semicircular, se mueve hacia una u otra dirección cuando existe diferencia de presión entre las dos cámaras, y que por tanto, se mantiene en la posición de cero cuando la presión en ambas cámaras es la misma.

La cámara inferior del transductor se conecta directamente a la celda de equilibrio, en la cual se encuentra la muestra problema. La cámara superior del transductor está conectada a la línea de presión tal como puede observarse en la Figura 2.1. Gracias a las válvulas de regulación Whitey (P , P' , Q , Q') se puede regular la presión de la atmósfera de nitrógeno seco gas y compensar la presión existente en la celda de equilibrio, ejercida sobre el diafragma. También está conectada a una bomba de vacío (T) para la desgasificación de las muestras. Para ajustar la presión con mayor precisión se dispone de un controlador de presión (R), que consiste en un émbolo que permite variar mecánicamente la presión.

Para medir la presión de la línea se dispone de tres manómetros de presión absoluta que abarcan diferentes rangos (N , O), y que fueron previamente calibrados en el Laboratorio de Metrología y Calibración de Presión y Temperatura (TERMOCAL) de la Universidad de Valladolid.

2.2.1.3 Equipo de control y medida de temperatura.

La termostatación de la membrana del transductor y de la celda de equilibrio se logró mediante el uso de un baño térmico de agua destilada, dotado de un calefactor (J) y un refrigerador (L).

La medida de la temperatura del baño se realizó mediante una termo-resistencia Pt100 (I) conectada a un termómetro de precisión (K). La sonda de temperaturas fue previamente calibrada en el Laboratorio de Metrología y Calibración de Presión y Temperatura (TERMOCAL) de la Universidad de Valladolid.

Al operar en condiciones de equilibrio líquido-vapor existe el riesgo de condensación del vapor en las zonas que se encuentren subenfriadas. Por este motivo, es muy importante asegurar que todos los conductos y zonas que se encuentren en contacto con el líquido o el vapor estén perfectamente sumergidos en el fluido termostatizado.

2.3 Metodología experimental.

El procedimiento experimental seguido consistió en la preparación de cinco series de muestras con sendas proporciones de amoníaco/agua (10/90, 20/80, 30/70, 35/65 y 40/60, en porcentaje másico, base no salina). La primera muestra de cada una de estas series contenía la composición menor en hidróxido estudiada (4 % másico, en base no salina). Tras la medida de las presiones de vapor en todo el rango de temperaturas estudiado (293,15 – 353,15 K) para esta primera muestra, se procedió a la preparación de una nueva muestra por adición de una cantidad determinada de hidróxido. Este proceso se repitió hasta completar la serie entre 4 y 20 % en masa de hidróxido, en base no salina. Tras cada serie, se procedía al vaciado y limpieza de la celda.

A continuación se describe detalladamente los diferentes pasos seguidos en el procedimiento de preparación de muestras, empezando por el transporte de amoniaco, desde la botella en que se encuentra comprimido hasta la celda de equilibrio.

2.3.1 Preparación de las muestras.

Llenado del cilindro de toma de muestras con amoniaco.

El amoniaco utilizado es del tipo anhidro comprimido (Carburos Metálicos, con una pureza de 99,98 %). El transporte de amoniaco, desde la botella en que está almacenado hasta la celda de equilibrio, se realizó mediante un cilindro de toma de muestras (o cilindro auxiliar) de acero inoxidable. De esta manera, se podía controlar mejor la cantidad de amoniaco introducida en la celda de equilibrio, por medio de un balance de masa antes y después del llenado de ésta.

El cilindro auxiliar se conectaba a la botella de amoniaco por medio de una conexión en forma de "T". Una de las ramas de dicha conexión, se enlazaba a una bomba de vacío para evacuar el aire y la humedad de todo el sistema, incluido el interior del cilindro, antes de iniciar el proceso de introducción de amoniaco en el mismo. Esta deshumidificación es necesaria para evitar la formación de amoniaco diluido, por ser altamente corrosivo. Una vez hecho vacío en el cilindro, se cerraba la válvula de conexión con la bomba, y se desconectaba ésta. El cilindro auxiliar se introducía en un recipiente Dewar con nitrógeno líquido, para que el amoniaco condensase a medida que entraba en el cilindro de toma de muestras, facilitando así el transporte desde la botella hasta el cilindro. A continuación, se abría la válvula de la botella de amoniaco y el mano-reductor al máximo. El amoniaco comenzaba a pasar al cilindro auxiliar, dentro del cual iba condensando. Dependiendo del tiempo que durase esta operación se introducía mayor o menor cantidad de amoniaco. Una vez lleno el cilindro de toma de muestra, el siguiente paso era la preparación de la solución en la celda de equilibrio.

Preparación de la primera muestra de cada serie.

Antes de ser utilizada, la celda de equilibrio debía estar perfectamente limpia y seca, por lo que, tras la limpieza, se conservaba en el interior de un horno a unos 373 K durante un mínimo de 10 horas.

Cuando la celda se encontraba a temperatura ambiente (tras sacarla del horno) se colocaba en una balanza y se taraba a cero. A continuación, se introducía la cantidad de hidróxido correspondiente para preparar una mezcla inicial del 4 % en masa de este compuesto (en base no salina), a través del orificio especialmente diseñado para ello, y se pesaba la cantidad exacta. Los reactivos utilizados fueron NaOH (Aldrich, 99,998 %) y KOH (Aldrich, 99,99 %), sin ninguna purificación posterior.

El siguiente paso era introducir el agua requerida (agua desionizada, calidad MilliQ), por el mismo orificio de la celda con ayuda de una pipeta. Se conectaba la celda al sistema de medida, directamente por la parte inferior del traductor. Se cerraba con un dispositivo formado por un tubo de unos 10 cm y una válvula de aguja SWAGELOK. Bajo la celda se colocaba un agitador magnético y se mantenía la agitación durante un mínimo de 15 minutos para conseguir la disolución completa del hidróxido.

Antes de la introducción del amoniaco era necesario desgasificar la muestra. Este proceso se basa en la realización de una serie de ciclos de tratamiento consistentes en congelar la solución, eliminar los gases incondensables del interior de la celda de equilibrio mediante la bomba de vacío, y licuar la mezcla. Para ello se introducía la celda en el interior de una vasija Dewar llena de nitrógeno líquido. Al estar la celda conectada al transductor de presión, podía observarse como la aguja del indicador electrónico de cero se desviaba hacia uno de los lados, indicando que la presión en la celda era menor que en la línea de presión; esto es debido a que la congelación de la solución provoca un descenso en la presión de la misma. Puede compensarse este descenso haciendo vacío por la parte superior, evitando así que la membrana del transductor se deforme en exceso, lo cual podría provocar daños en la misma.

Una vez que la muestra se había congelado, aproximadamente a los 5 minutos, se conectaba la bomba de vacío directamente en el tubo que cerraba el orificio utilizado para la introducción de muestras. Durante 15 minutos se dejaba que la bomba hiciese vacío en el interior de la celda de equilibrio, con el fin de eliminar el aire y otros gases incondensables que pudiese haber en el interior de la misma. Tras esta desgasificación se procedía a licuar la mezcla, para lo cual se retiraba el baño de nitrógeno líquido y se le aplicaba a la celda de equilibrio una corriente de aire a temperatura ambiente. Después se sumergía en un baño de agua templada para que se fuese calentando gradualmente. Esta manera de proceder evita saltos bruscos en la temperatura que pudieran causar micro-fisuras en la celda, así como daños en las soldaduras de la misma.

Este proceso de desgasificación se repetía hasta que no se detectase una presión residual, lo cual era indicativo de que se habían extraído todos los gases incondensables que contenía el fluido. Para las mezclas utilizadas en este estudio apenas fueron necesarios 2 ó 3 ciclos de desgasificación por muestra.

Una vez desgasificada la muestra se conectaba el cilindro de toma de muestras, lleno de amoníaco, para proceder al transporte de éste al interior de la celda de equilibrio. Esta operación se facilitaba mediante el calentamiento del cilindro de toma de muestras con una corriente de aire caliente. Una vez que se tenía todo el amoníaco en el interior la celda de equilibrio se cerraba la válvula de entrada y se desconectaba el cilindro de toma de muestra. Mediante pesada del cilindro antes y después de la operación anterior, se determinaba la masa de amoníaco que se había introducido en la celda. A continuación se repetía el proceso de desgasificación anteriormente descrito, para eliminar los gases incondensables que se hubiesen podido introducir. Durante todo el proceso de preparación y medida era necesario mantener una agitación magnética constante en el interior de la celda, para asegurar la máxima homogeneización de la solución.

Preparación de muestras sucesivas

Una vez medidas las presiones de vapor de la primera muestra de una serie (este proceso se describe en la siguiente sección), en todo el intervalo de temperaturas estudiado, se procedía a preparar la siguiente muestra añadiendo la cantidad de hidróxido necesaria.

Así, sucesivamente hasta completar el intervalo escogido del 4 al 20 % másico en hidróxido (base no salina).

Para realizar esta operación se congelaba la muestra contenida en la celda inicialmente, en nitrógeno líquido y se introducía a continuación la cantidad requerida de hidróxido, previamente pesada en la balanza, por el orificio diseñado a este fin. Se cerraba dicho orificio y se procedía a licuar la solución, tal y como se detalló con anterioridad, con el objetivo de disolver el hidróxido en la solución y conseguir así la nueva composición. A continuación se realizaba un nuevo proceso de desgasificación de la muestra.

Tras la preparación de cada una de las muestras se procedía a la medida de la presión de vapor de las mismas.

2.3.2 Medida de presión de vapor

Se introducía en el baño termostático la celda con la muestra de $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{hidróxido}$ de composición conocida, conectada al transductor de presión diferencial de forma que quedase sumergida la membrana en el interior del baño. Para realizar esta operación se disponía de una plataforma elevadora conectada a un motor, que permitía subir o bajar el baño térmico. De este modo, el conjunto formado por la celda de equilibrio, transductor de presión diferencial y línea de presión se mantenían fijos.

A continuación, se programaba el termorregulador del baño termostático a la temperatura deseada, inicialmente a 293,15 K, y se esperaba hasta que la temperatura del baño se estabilizase durante unos 30 minutos. Para conseguir una temperatura más uniforme en el baño se utilizaba un agitador mecánico. Conforme la muestra contenida en la celda iba alcanzando la temperatura del baño, la presión de vapor de la misma cambiaba, lo cual quedaba reflejado en el indicador de cero. Dicha variación se compensaba controlando la presión de la atmósfera de nitrógeno, introduciendo o extrayendo gas según se requería. Cuando la variación de la presión era muy pequeña, se ajustaba esta mediante el controlador de presión que permite aumentarla o disminuirla de una forma muy precisa.

Cuando la temperatura y la presión estaban estabilizadas, se procedía al registro de dichos valores. Para realizar una nueva medida de presión de vapor a otra temperatura, se programaba el calefactor del baño a la siguiente temperatura de medida y se repetía el proceso. Cuando se había medido la presión a la última temperatura se procedía a enfriar la muestra hasta 293,15 K, para preparar una muestra con una nueva composición tal y como se describió en el punto anterior, y seguir midiendo.

Al finalizar las medidas de presión de vapor de cada serie de muestras se procedía al vaciado y limpieza de la celda de equilibrio.

2.3.3 Vaciado y limpieza

Para vaciar la celda de equilibrio, la primera operación consistía en extraer la máxima cantidad posible de amoníaco en forma gaseosa. Para ello se colocaba un tubo de goma en el orificio de introducción de muestras y se introducía el otro extremo en un recipiente con agua. Al abrir la llave de la celda, el amoníaco, empujado por la propia presión de la celda, salía al exterior quedando en parte disuelto por el agua. Además, el recipiente se encontraba en el interior de una campana extractora, para evitar la fuga de amoníaco dentro del laboratorio. Una vez que se había extraído la mayor cantidad posible de amoníaco en forma gaseosa, se procedía a vaciar el contenido líquido sobrante en otro recipiente con agua, que posteriormente se viertía, junto con el anterior, en un envase de residuos amoniacales para su posterior tratamiento.

A continuación, el interior de la celda de equilibrio se limpiaba con agua destilada caliente. Este proceso se repetía varias veces. Para comprobar que el interior estaba perfectamente limpio se controlaba el pH del aclarado con un papel indicador, ya que al ser las mezclas ternarias utilizadas altamente alcalinas, de quedar residuos de amoníaco o de hidróxido, se reflejarían en el indicador. Finalmente se introducía la celda de equilibrio en el horno a 373,15 K, un mínimo de 10 horas, para que el interior de la misma quedase completamente seco y sin humedad, y lista para seguir trabajando.

2.3.4 Cálculo del volumen interior de la celda de equilibrio.

Para el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio es necesario conocer el volumen del interior de la celda y de los conductos V_C de conexión con el diafragma. Con este fin, se llenó la celda, conectada al transductor, con nitrógeno gas y se expandió isotérmicamente a 293,15 K en un depósito de toma de muestras (SWAGelok 2041-SS de volumen $V_D = 150 \text{ cm}^3$). Conocida la presión antes y después de la expansión, p_i y p_f respectivamente, el volumen de la celda puede estimarse suponiendo comportamiento de gas ideal, mediante la Ley de Boyle:

$$V_C \cdot p_i = (V_C + V_D) \cdot p_f \quad (2.1)$$

El volumen final se determinó tras repetir tres veces el proceso. El valor del volumen de la celda resultó ser de $V_C = 193,00 \pm 0,05 \text{ cm}^3$.

2.3.5 Determinación de la composición de las fases

Las composiciones de las fases en equilibrio se calcularon a partir de las medidas isotermas de presión, para las distintas muestras analizadas con proporciones diferentes de los tres constituyentes de la mezcla. Para ello se utilizó un cálculo basado en el método de Barker (1953), adaptado a sistemas ternarios por Fonseca y Lobo (1999).

La determinación experimental de la presión, temperatura y composición de las fases del equilibrio líquido-vapor, es un trabajo muy laborioso y complejo. Sin embargo, éste puede ser simplificado considerablemente estimando las composiciones de las fases en equilibrio, a partir de un tratamiento teórico basado en la ecuación de Gibbs-Düham. Este tipo de tratamiento consiste en la medida de las presiones totales como función de la composición de una de las fases, generalmente la líquida, mientras que la composición de la otra fase se calcula a partir de los datos de presión total por medio de la ecuación de Gibbs-Düham. Existen muy diversos métodos para realizar este tipo de tratamientos teóricos, de los cuales, en este trabajo se ha optado por el método de Barker, por ser posiblemente el más útil y representativo, tal y como aseguran Prausnitz et al. (1986).

Dicho método se basa el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio, para un sistema binario, a partir de la composición total de la solución y de los valores obtenidos experimentalmente para la presión y la temperatura de la solución. La energía Gibbs molar de exceso (g^E) puede expresarse en función de la composición líquida mediante una expresión polinómica del tipo Redlich-Kister (1948):

$$\frac{g^E}{x_1 x_2 RT} = A_1 + A_2(x_1 - x_2) + A_3(x_1 - x_2)^2 + \dots + A_n(x_1 - x_2)^{n-1} \quad (2.2)$$

donde R es la constante de los gases ideales, T la temperatura, x_1 y x_2 las fracciones molares de los componentes 1 y 2 en la fase líquida y A_i coeficientes ajustables de la ecuación.

Fonseca y Lobo (1999) propusieron una extensión del método de Barker para adecuarse al estudio de sistemas ternarios. Dicha ecuación considera la expresión de la energía de Gibbs de exceso constituida por un término binario y otro ternario:

$$g^E/RT = \sum_{\text{binarios}} g_{ij}^E/RT + g_{123}^E/RT \quad (2.3)$$

donde g_{ij}^E y g_{123}^E son los términos binarios y ternarios, respectivamente, y se asume que ambos se expresan por medio de sendas funciones del tipo Redlich-Kister de las fracciones molares en el líquido:

$$g_{ij}^E/RT = x_i x_j [A_{ij} + B_{ij}(x_i - x_j) + C_{ij}(x_i - x_j)^2] \quad (2.4)$$

$$g_{123}^E/RT = x_1 x_2 x_3 (c_0 - c_1 x_1 - c_2 x_2) \quad (2.5)$$

donde los subíndices 1, 2 y 3 de las composiciones líquidas corresponden a cada uno de los componentes de la mezcla. Sustituyendo las ecuaciones (2.4) y (2.5) en la ecuación (2.3) queda finalmente:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{ij} x_i x_j [A_{ij} + B_{ij}(x_i - x_j) + C_{ij}(x_i - x_j)^2] + x_1 x_2 x_3 (c_0 - c_1 x_1 - c_2 x_2) \quad (2.6)$$

En la Figura 2.3 se muestra el algoritmo de cálculo, basado en el método de Barker, que se ha seguido, y que se detalla a continuación.

El cálculo parte de unos valores iniciales de los parámetros A_k (generalmente se asigna la unidad para todos ellos) y de los datos experimentales de presión y composiciones totales de las muestras, agrupados en series isotérmicas.

Inicialmente, se considera la composición de la fase líquida (x_i) igual a la composición total (z_i) y el número de moles de cada componente en la fase líquida (n_i^L) igual al número de moles añadidos (n_i^0) :

$$x_i = z_i \quad (2.7)$$

$$n_i^L = n_i^0 \quad (2.8)$$

$$\{ i = 1 (\text{NH}_3), 2 (\text{H}_2\text{O}), 3 (\text{hidróxido}) \}$$

A partir de los moles de cada componente en la fase líquida se calcula el volumen de ésta (V_L) , por medio de la ecuación:

$$V_L = \sum_i n_i^L \frac{M_i}{d_i} \quad (2.10)$$

en donde M_i y d_i son el peso molecular y la densidad del componente i en fase líquida, respectivamente. Conociendo el volumen interno de la celda de equilibrio (V_C), puede calcularse el volumen de la fase vapor:

$$V_V = V_C - V_L \quad (2.11)$$

Por otro lado, derivando la ecuación de Redlich-Kister (ecuación 2.6) se obtienen los coeficientes de actividad en la fase líquida para cada componente (γ_i):

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (n^L G^E)}{\partial n_i^L} \right]_{T,P,n_j^L} \quad (2.12)$$

donde n^L es el número total de moles en la fase líquida. Acto seguido, la presión total (p_{calc}) se calcula como suma de las presiones parciales de cada componente:

$$p_{\text{calc}} = \sum_i \frac{x_i \gamma_i p_i^s \phi_i^s}{\phi_i} \quad (2.13)$$

donde p_i^s es la presión de saturación del componente i , y ϕ_i y ϕ_i^s las fugacidades del componente i en la mezcla y de saturación, respectivamente. La fase vapor se representa por medio de una ecuación virial truncada en el segundo término. Los coeficientes de fugacidad de la ecuación (2.13) se obtienen a partir de la presión de saturación de cada componente a la temperatura T y de los coeficientes del virial (B_{ii}) correspondientes:

$$\phi_i = \exp\left(\frac{B_{ii} p_i^s}{RT}\right) \quad (2.14)$$

A continuación se calcula la composición en la fase vapor, teniendo en cuenta que la presencia de hidróxido en ésta es nula ($y_3 = 0$)

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i p_i^s \phi_i^o}{p_{\text{calc}} \phi_i} \exp\left(\rho_v \left(\frac{p_{\text{calc}} - p_i^s}{RT \cdot 1000}\right)\right) \quad (2.15)$$

donde ρ_v es la densidad de la fase vapor.

A partir del número total de moles en la fase vapor n^V se calcula el número de moles de cada componente de la fase vapor n_i^V , y restando estos al número total de moles de cada componente, se estima un nuevo valor para el número de moles de cada uno en la fase líquida $n_i^{L,*}$

$$n^V = \frac{pV_v}{RT - Bp} \quad (2.16)$$

$$n_i^V = n^V y_i \quad (2.17)$$

$$n_i^{L,*} = n_i^o - n_i^V \quad (2.18)$$

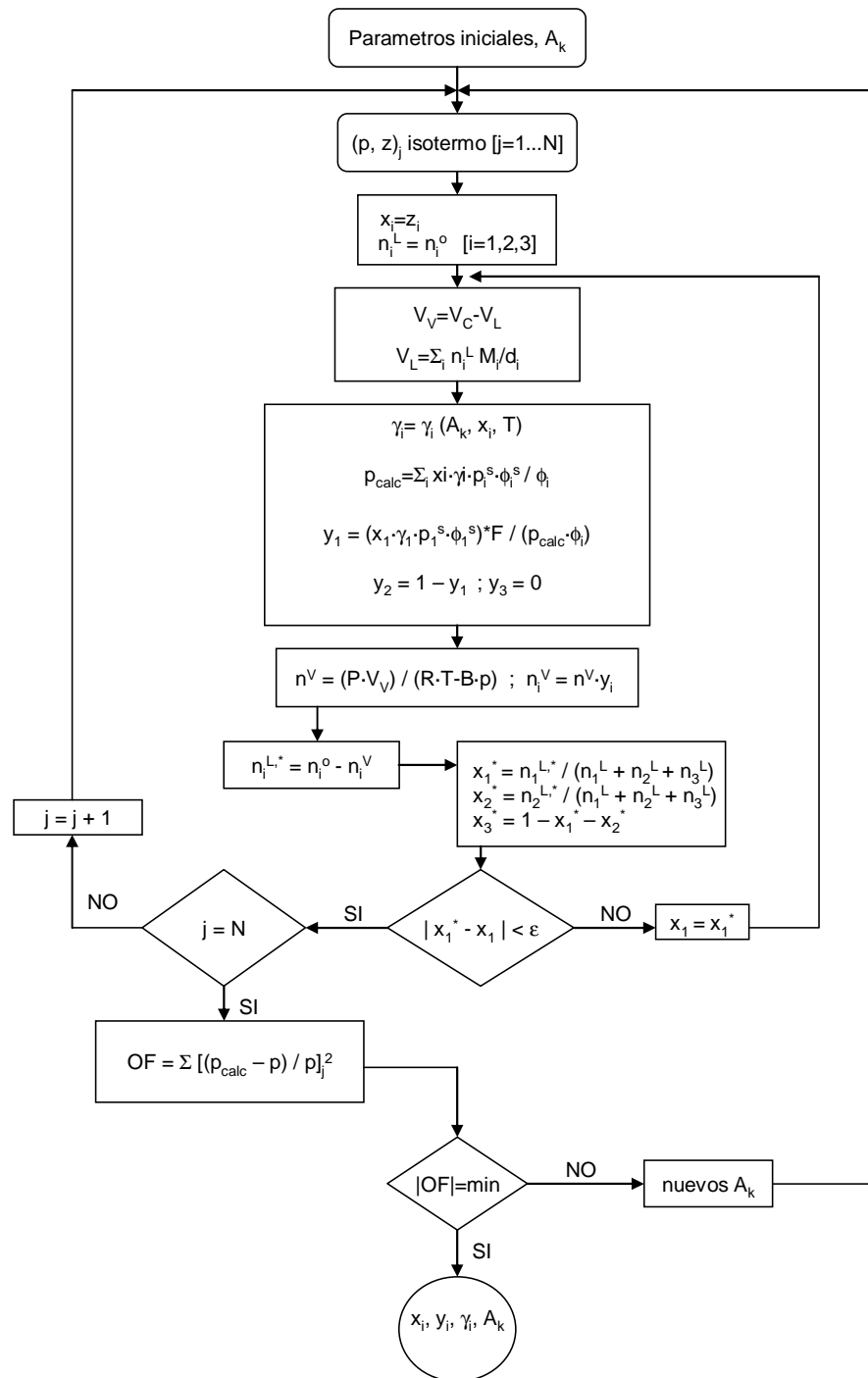


Figura 2.3: Diagrama de flujo para el cálculo, basado en el método de Barker, de la composición de las fases en equilibrio.

A partir del número de moles estimados de cada componente en la fase líquida, se calculan las nuevas composiciones de cada uno, en términos de fracción molar:

$$x_i^* = \frac{n_i^{L,*}}{\sum_{i=1}^3 n_i^{L,*}} \quad (2.19)$$

En este punto se llega a la primera condición: se compara el valor obtenido para el primer componente x_1^* con el valor inicial x_1 . Si el valor absoluto de la diferencia entre ambos es superior a 10^{-5} se reinician los cálculos a partir de la asignación de nuevos valores para la composición de la fase líquida (ecuación 2.7), considerando esta vez la fracción molar calculada para cada componente como la nueva composición.

$$x_i = x_i^* \quad (2.20)$$

Por otro lado, si la diferencia es menor a ese valor, se pasa a la segunda condición: ¿se han completado todas series isotérmicas de datos ($j = N$)? Si no es así, los cálculos se reinician leyendo la siguiente serie y repitiendo los mismos pasos descritos hasta el momento. Una vez que se han tratado todas las series isotérmicas de valores, se alcanza la tercera condición, que representa la función objetivo, que controla el ajuste minimizando la suma de las desviaciones cuadráticas relativas entre la presión calculada y la presión experimental:

$$OF = \sum \left(\frac{p_{\text{calc}} - p}{p} \right)_j^2 \quad (2.21)$$

Si el valor de esta función objetivo es superior a 10^{-5} se repiten todos los cálculos desde el principio, variando los valores de los coeficientes A_k , hasta que dicho valor sea inferior a 10^{-5} , momento en el cual los cálculos se dan por finalizados, y se obtienen los valores definitivos para la composición de todos los componentes en la fase líquida y vapor, así como los coeficientes de actividad de los mismos.

El desarrollo del método requiere cálculos laboriosos que pueden automatizarse por medio de un programa informático, que en nuestro caso fue escrito en lenguaje FORTRAN. La información requerida para aplicar este método se recoge en la Tabla 2.1.

Propiedades críticas (T_c , P_c , V_c) de los componentes puros.
Factor acéntrico (ω) de los componentes puros.
Peso molecular de los componentes puros (M_w).
Temperatura y presión experimental del equilibrio (T , p)
Masa inicial de cada componente (z_1 , z_2 , z_3) en la celda
Volumen de la celda (incluidas conexiones) V_C .
Número de parámetros de la función Redlich-Kister (ecuación 2.2).
Valores iniciales de los coeficientes de la función (A_k).

Tabla 2.1. Información necesaria para el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio, basado en el método de Barker.

Los coeficientes del virial de los componentes puros, B_{11} y B_{22} , y de la mezcla B_{12} utilizados fueron los propuestos por Rumpf and Maurer (1993). Las propiedades críticas y las ecuaciones utilizadas para calcular la presión de vapor y la densidad del agua, se obtuvieron del trabajo de Saul y Wagner (1987). Para la densidad del amoníaco puro se utilizó la ecuación propuesta por Haar and Gallagher (1978), y para la presión vapor del mismo, la de Perry y Green (1997).

2.3.6 Validación del método.

La validación del método implementado se realizó mediante la medida de las presiones de vapor del sistema binario $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ y su comparación con los valores propuestos en la bibliografía.

Se determinó la presión de vapor del sistema amoníaco + agua para temperaturas comprendidas entre 293,15 y 353,15 K, y composiciones máxicas totales comprendidas entre el 10 y el 40 % en amoníaco. Tras calcular la composición de las fases en equilibrio, por el método de Barker, se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 2.2.

Los resultados se correlacionaron empíricamente a través de una ecuación similar a la propuesta por Cacciola et al. (1995):

$$\ln(p) = A_0 + A_1 w_1 + A_2 w_1^2 + A_3 w_1^3 + (B_0 + B_1 w_1 + B_2 w_1^2 + B_3 w_1^3)/T \quad (2.22)$$

donde p es la presión de vapor en kPa, w_1 es el porcentaje másico de amoníaco, T la temperatura en K, y A_i y B_i son los coeficientes ajustados a partir de los datos experimentales. Los valores de dichos coeficientes se muestran en la Tabla 2.3.

Para evaluar la bondad del ajuste entre valores experimentales y calculados se ha determinado la desviación cuadrática media (RMSD) y la desviación máxima:

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum \left(\frac{X_{\text{calc}} - X_{\text{exp}}}{X_{\text{exp}}} \right)^2} \times 100 \quad (2.23)$$

$$\delta(\%) = \frac{X_{\text{calc}} - X_{\text{exp}}}{X_{\text{exp}}} \times 100 \quad (2.24)$$

donde X_{exp} es el valor experimental de la propiedad, X_{calc} el valor calculado de la misma y N el número de datos disponibles.

w_1 (%)	P (kPa)	w_1 (%)	P (kPa)
293,15 K		333,15 K	
9,997	12,1	9,989	72,6
20,024	30,7	19,946	160,2
30,023	71,8	29,946	312,0
35,114	106,0	34,990	429,3
39,930	148,8	39,818	564,3
303,15 K		343,15 K	
9,996	19,8	9,987	101,6
20,010	50,5	19,921	223,7
30,008	112,9	29,925	423,1
35,093	156,3	34,956	574,0
39,910	216,2	39,789	743,5
313,15 K		353,15 K	
9,994	31,9	9,982	144,2
19,993	76,6	19,869	309,0
29,991	161,4	29,879	568,0
35,064	224,4	34,887	751,8
39,883	304,3	39,733	961,2
323,15 K			
9,992	48,3		
19,972	112,2		
29,971	226,0		
35,030	313,9		
39,853	419,0		

Tabla 2.2: Valores de las presiones de vapor experimentales del sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, para distintas temperaturas y concentraciones másicas de amoníaco.

	A_i	B_i
0	$1,648 \times 10^1$	$-4,385 \times 10^3$
1	$6,832 \times 10^{-2}$	$1,275 \times 10^1$
2	$-3,472 \times 10^{-3}$	$8,177 \times 10^{-1}$
3	$3,617 \times 10^{-5}$	$-9,950 \times 10^{-3}$

Tabla 2.3. Valores de los coeficientes de la ecuación (2.22) para el sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Las fuentes bibliográficas utilizadas para cotejar los resultados obtenidos son los trabajos realizados por Smolen et al. (1991), Gillespie et al. (1987) y Tillner-Roth et al. (1998). Al comparar los resultados obtenidos con los de la bibliografía citada, se observa que la máxima desviación relativa encontrada es del 5,4 % en el caso de Gillespie et al. (1987), con una desviación cuadrática media del 3,7 %. La mejor concordancia de datos se da con los propuestos por Tillner-Roth et al. (1998), con una desviación relativa máxima de 3,1% y una desviación cuadrática media del 1,2 %. Las desviaciones mostradas se consideran aceptables para este sistema, altamente no-ideal. En las Figuras 2.4 y 2.5 se muestran las representaciones gráficas de los valores experimentales de Smolen et al. (1991) y de Gillespie et al. (1987), respectivamente, frente a los calculados a partir de la correlación de los datos experimentales obtenidos en el presente estudio. En la Figura 2.6 se muestran las desviaciones relativas entre los valores experimentales obtenidos y los propuestos en la bibliografía.

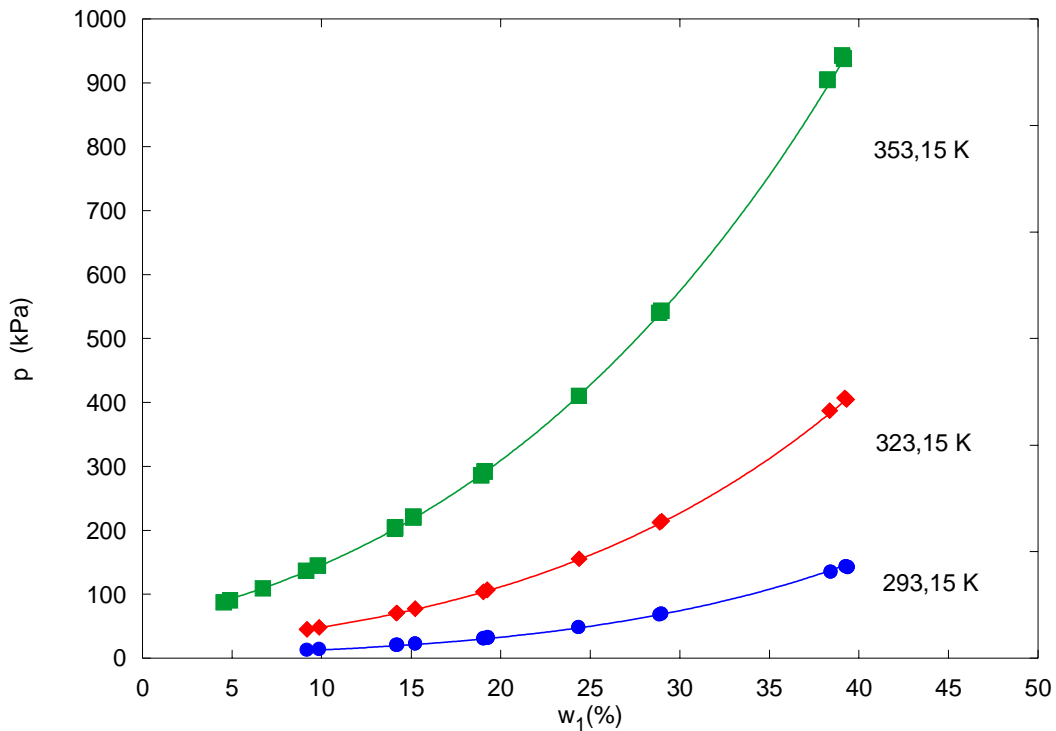


Figura 2.4: presión de vapor del sistema $\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}$ en función del porcentaje másico de amoníaco (w_1), a tres temperaturas: *símbolos*, valores experimentales de Smolen et al.(1991); **—**, calculados a partir de la correlación (2.22).

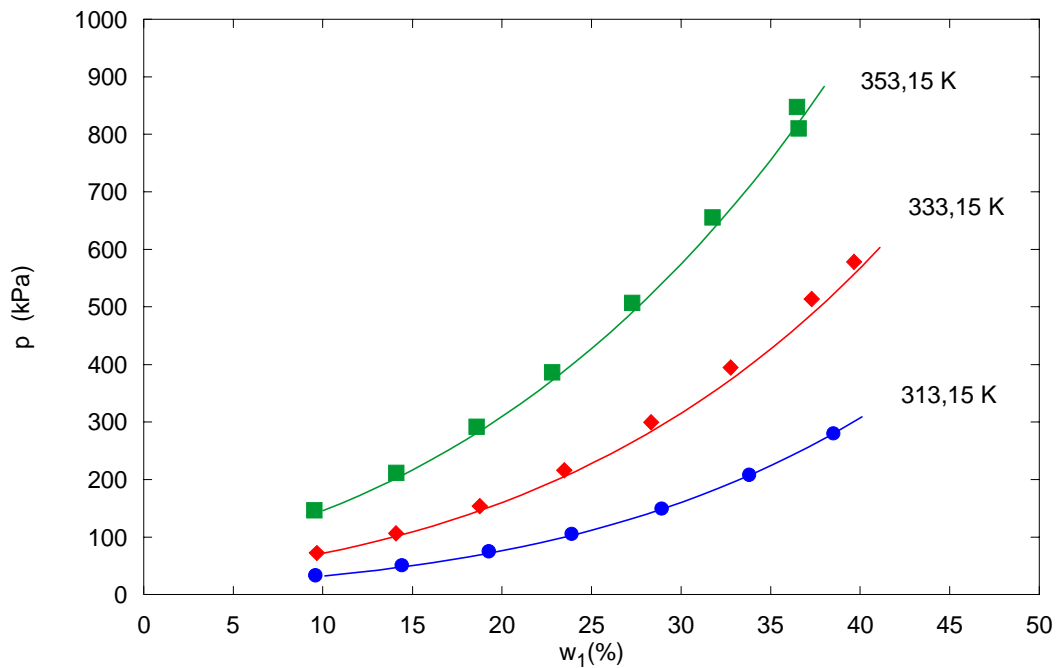


Figura 2.5: presión de vapor del sistema NH₃+H₂O en función del porcentaje másico de amoníaco (w₁), a tres temperaturas: *símbolos*, valores experimentales de Gillespie et al. (1987); **—**, calculados a partir de la correlación (2.22).

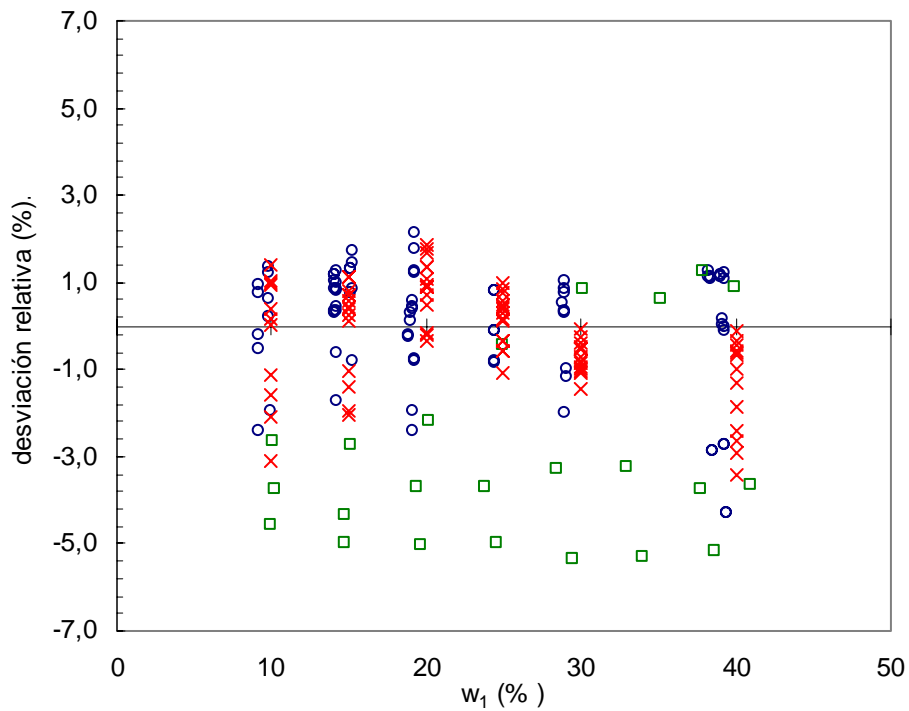


Figura 2.6: Desviaciones relativas entre algunos valores bibliográficos: **o**, Smolen et al. (1991); **□**, Gillespie et al. (1987); **x**, Tillner-Roth et al. (1998) para el sistema NH₃ + H₂O y los calculados con la correlación (2.22).

2.4 Resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor.

En las Tablas 2.4 y 2.5 se muestran los datos experimentales obtenidos para los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ respectivamente, para temperaturas comprendidas entre 293,15 y 353,15 K, y composiciones porcentuales másicas de amoníaco comprendidas entre 10 y 40 % y de hidróxido entre 4 a 20 % (ambas en base no salina). La incertidumbre de las medidas de presión depende del rango en el que ésta se encuentra, ya que se utilizaron tres manómetros distintos que abarcaban sendos rangos de presión, y cada uno lleva asociado un intervalo de confianza. La determinación de estas incertidumbres se detalla en el ANEXO A.

w ₁ (%)	w ₃ (%)	p (kPa)	w ₁ (%)	w ₃ (%)	p (kPa)	w ₁ (%)	w ₃ (%)	p (kPa)	w ₁ (%)	w ₃ (%)	p (kPa)
293,15 K			303,15 K			313,15 K			323,15 K		
10,073	3,986	13,5	10,068	3,986	22,6	10,061	3,986	37,0	10,054	3,987	55,3
9,997	8,078	18,8	9,994	8,078	30,3	9,991	8,078	48,7	9,988	8,079	71,7
9,991	11,997	25,1	9,985	11,997	39,3	9,979	11,998	60,0	9,972	11,999	87,5
9,986	15,997	31,3	9,984	15,997	47,8	9,983	15,997	71,2	9,981	15,998	102,6
9,985	20,006	40,1	9,984	20,006	57,6	9,982	20,006	85,5	9,981	20,007	121,4
20,078	4,127	40,3	20,044	4,129	61,7	20,001	4,132	92,2	19,944	4,135	134,4
19,829	8,033	51,9	19,803	8,036	79,0	19,773	8,039	116,6	19,735	8,043	167,0
19,944	12,011	65,4	19,904	12,017	98,0	19,855	12,025	142,3	19,794	12,035	202,7
19,888	16,011	82,0	19,860	16,016	120,6	19,826	16,023	173,7	19,785	16,032	243,5
19,775	20,008	104,3	19,728	20,019	149,6	19,668	20,034	213,4	19,597	20,053	295,8
29,958	3,997	92,8	29,953	3,997	135,4	29,949	3,997	191,6	29,943	3,998	270,9
30,723	8,000	118,4	30,710	8,002	172,9	30,694	8,004	245,3	30,675	8,006	340,6
30,122	12,114	142,6	30,119	12,114	207,3	30,117	12,115	290,4	30,115	12,115	397,6
30,004	15,982	171,0	29,999	15,983	243,2	29,994	15,984	342,4	29,989	15,985	469,1
30,002	19,973	204,2	29,997	19,975	289,0	29,992	19,976	402,3	29,988	19,978	547,5
34,776	3,917	130,0	34,774	3,917	188,0	34,772	3,917	261,4	34,771	3,917	362,5
35,090	8,007	156,5	35,056	8,012	230,1	35,019	8,016	320,9	34,972	8,022	441,6
35,070	11,993	196,0	35,034	11,999	277,8	34,989	12,008	386,6	34,935	12,018	527,1
35,054	16,012	232,2	35,012	16,022	326,0	34,959	16,035	454,2	34,897	16,050	615,2
35,034	20,092	275,3	34,986	20,106	383,4	34,927	20,124	527,4	34,858	20,146	708,4
39,923	3,912	172,0	39,899	3,914	247,0	39,869	3,916	348,0	39,834	3,918	477,7
39,992	8,028	208,8	39,955	8,033	299,2	39,911	8,039	417,0	39,858	8,046	568,0
40,106	11,934	249,5	40,086	11,938	358,1	40,062	11,943	498,7	40,035	11,948	676,8
39,663	16,127	306,0	39,639	16,134	418,9	39,607	16,142	575,0	39,572	16,152	771,6
39,861	19,941	358,3	39,828	19,951	472,0	39,780	19,967	644,5	39,723	19,986	861,7

Tabla 2.4: Presiones de vapor del sistema NH₃+H₂O+NaOH, a distintas concentraciones de amoníaco (1) e hidróxido (3) (% másico, en base no salina) y temperaturas comprendidas entre 293,15 y 353,15 K

w ₁ (%)	w ₃ (%)	p (kPa)	w ₁ (%)	w ₃ (%)	p (kPa)	w ₁ (%)	w ₃ (%)	p (kPa)
333,15 K			343,15 K			353,15 K		
10,043	3,987	82,0	10,029	3,988	120,0	10,014	3,989	166,0
9,983	8,079	103,1	9,979	8,080	145,0	9,973	8,081	199,6
9,964	12,001	120,0	9,954	12,003	172,0	9,939	12,005	235,0
9,980	15,998	143,8	9,979	15,998	198,1	9,977	15,999	268,0
9,979	20,007	169,0	9,979	20,007	230,1	9,977	20,008	312,6
19,871	4,139	190,7	19,785	4,145	265,0	19,670	4,152	361,6
19,686	8,049	233,6	19,632	8,056	319,1	19,560	8,063	425,1
19,717	12,047	280,1	19,636	12,062	378,4	19,519	12,080	500,0
19,733	16,043	333,0	19,683	16,056	446,0	19,603	16,071	585,7
19,506	20,076	401,5	19,433	20,102	522,4	19,286	20,135	686,0
29,937	3,998	374,2	29,932	3,998	506,4	29,928	3,999	669,5
30,653	8,009	463,0	30,629	8,012	617,0	30,602	8,015	805,4
30,115	12,115	544,5	30,118	12,115	719,4	30,125	12,113	931,3
29,985	15,986	629,6	29,984	15,987	828,1	29,987	15,986	1069,0
29,985	19,978	729,7	29,986	19,978	953,2	29,991	19,977	1225,2
34,771	3,917	501,0	34,774	3,917	663,0	34,782	3,917	865,2
34,911	8,030	605,0	34,854	8,038	785,5	34,782	8,047	1010,0
34,870	12,030	703,4	34,801	12,044	919,7	34,716	12,060	1178,0
34,825	16,068	812,5	34,750	16,089	1055,0	34,652	16,112	1343,6
34,776	20,172	932,1	34,699	20,200	1195,5	34,583	20,233	1524,0
39,793	3,921	641,1	39,748	3,924	843,0	39,699	3,928	1086,0
39,795	8,055	755,4	39,728	8,064	985,0	39,648	8,075	1260,0
40,005	11,954	898,0	39,979	11,960	1157,0	39,951	11,966	1460,0
39,533	16,162	1013,5	39,496	16,174	1306,4	39,450	16,185	1661,0
39,659	20,008	1125,8	39,597	20,031	1445,0	39,514	20,057	1829,0

Tabla 2.4 (continuación): Presiones de vapor del sistema NH₃+H₂O+NaOH, a distintas concentraciones de amoníaco (1) e hidróxido (3) (% másico, en base no salina) y temperaturas comprendidas entre 293,15 y 353,15 K.

w ₁ (%)	w ₃ (%)	p (kPa)	w ₁ (%)	w ₃ (%)	p (kPa)	w ₁ (%)	w ₃ (%)	p (kPa)	w ₁ (%)	w ₃ (%)	p (kPa)
293,15 K			303,15 K			313,15 K			323,15 K		
10,063	4,047	16,0	10,061	4,047	25,5	10,059	4,047	39,4	10,057	4,047	58,3
19,985	3,941	39,7	19,973	3,942	61,0	19,958	3,943	91,3	19,939	3,944	132,4
30,480	3,966	94,5	30,459	3,967	139,8	30,433	3,969	200,0	30,401	3,971	281,0
34,837	3,980	126,4	34,787	3,983	184,7	34,726	3,987	261,6	34,648	3,992	363,0
39,733	3,920	172,3	39,691	3,923	249,0	39,639	3,926	350,0	39,577	3,931	479,3
10,034	8,031	18,5	10,034	8,031	29,9	10,033	8,032	45,6	10,033	8,032	66,9
19,858	8,022	47,7	19,843	8,024	72,6	19,827	8,026	107,4	19,805	8,028	154,8
30,287	7,980	112,1	30,265	7,982	161,2	30,237	7,986	229,3	30,201	7,990	321,9
34,596	8,194	149,0	34,538	8,202	216,0	34,466	8,211	307,0	34,380	8,223	421,4
39,473	7,990	201,0	39,428	7,996	284,2	39,371	8,003	397,3	39,303	8,013	542,3
9,974	12,012	22,5	9,973	12,012	34,0	9,973	12,012	51,7	9,973	12,012	76,1
19,731	12,019	58,3	19,715	12,021	87,6	19,695	12,025	129,3	19,671	12,029	185,2
30,098	11,988	126,7	30,070	11,993	186,9	30,038	11,999	267,0	30,000	12,006	371,3
34,367	12,195	170,6	34,301	12,207	247,0	34,224	12,222	346,0	34,131	12,241	474,3
39,217	12,072	224,7	39,162	12,083	325,7	39,099	12,096	452,9	39,026	12,112	613,8
9,880	16,082	25,5	9,878	16,082	40,2	9,876	16,083	60,6	9,874	16,084	88,9
19,898	15,947	70,0	19,893	15,948	105,5	19,888	15,950	153,3	19,882	15,951	218,8
29,906	15,975	147,1	29,876	15,982	215,7	29,840	15,991	306,0	29,800	16,002	423,0
34,847	15,988	196,0	34,770	16,007	283,9	34,681	16,030	396,0	34,578	16,059	541,3
38,964	16,047	253,6	38,905	16,062	365,3	38,836	16,081	506,2	38,760	16,104	682,6
9,821	19,926	29,5	9,819	19,926	47,3	9,817	19,927	70,7	9,816	19,928	102,2
19,774	19,999	81,5	19,768	20,001	122,3	19,763	20,002	177,4	19,758	20,004	249,7
29,710	20,034	171,9	29,676	20,043	249,2	29,639	20,055	348,3	29,598	20,069	478,5
34,601	20,152	223,0	34,513	20,179	324,0	34,410	20,212	455,0	34,318	20,247	600,0
38,714	19,982	285,0	38,650	20,002	406,6	38,577	20,027	559,4	38,498	20,058	754,4

Tabla 2.5: Presiones de vapor del sistema NH₃+H₂O+KOH, a distintas concentraciones de amoníaco (1) e hidróxido (3) (% másico, en base no salina) y temperaturas comprendidas entre 293,15 y 353,15 K.

w ₁ (%)	w ₃ (%)	p (kPa)	w ₁ (%)	w ₃ (%)	p (kPa)	w ₁ (%)	w ₃ (%)	p (kPa)
333,15 K			343,15 K			353,15 K		
10,054	4,047	85,4	10,051	4,047	121,0	10,047	4,048	169,0
19,914	3,945	187,7	19,885	3,947	260,0	19,849	3,949	352,7
30,362	3,973	385,6	30,317	3,976	517,0	30,264	3,979	680,6
34,555	3,998	490,8	34,446	4,005	650,2	34,315	4,014	845,4
39,503	3,936	641,5	39,418	3,941	840,9	39,321	3,948	1081,0
10,033	8,032	96,6	10,033	8,032	136,6	10,033	8,032	189,3
19,778	8,032	218,2	19,746	8,035	299,3	19,704	8,040	403,0
30,158	7,995	439,9	30,109	8,002	587,1	30,049	8,009	768,0
34,275	8,237	566,6	34,155	8,253	744,8	34,006	8,272	960,4
39,222	8,024	723,8	39,130	8,037	944,5	39,019	8,052	1210,0
9,974	12,012	109,2	9,974	12,012	153,2	9,975	12,011	211,2
19,641	12,035	258,6	19,606	12,041	353,6	19,555	12,049	470,5
29,953	12,015	503,9	29,903	12,025	665,8	29,833	12,036	865,8
34,017	12,264	635,2	33,889	12,291	832,8	33,713	12,322	1071,0
38,938	12,131	815,0	38,843	12,152	1058,0	38,711	12,177	1357,0
9,871	16,084	126,9	9,869	16,085	176,5	9,863	16,086	241,0
19,875	15,953	303,0	19,868	15,955	408,8	19,857	15,957	542,8
29,751	16,014	569,5	29,699	16,029	752,8	29,616	16,045	976,0
34,453	16,093	720,4	34,319	16,133	940,0	34,105	16,179	1201,5
38,667	16,131	904,0	38,572	16,161	1169,8	38,418	16,196	1489,0
9,813	19,929	144,8	9,812	19,930	199,9	9,804	19,931	271,0
19,751	20,006	344,7	19,747	20,008	456,0	19,733	20,011	613,5
29,547	20,086	642,5	29,500	20,106	843,1	29,398	20,128	1086,0
34,186	20,295	800,0	34,060	20,351	1044,1	33,771	20,419	1350,5
38,405	20,093	994,5	38,319	20,134	1285,1	38,127	20,180	1630,0

Tabla 2.5 (continuación): Presiones de vapor del sistema NH₃+H₂O+KOH, a distintas concentraciones de amoníaco (1) e hidróxido (3) (% másico, en base no salina) y temperaturas comprendidas entre 293,15 y 353,15 K.

2.5 Correlación de los datos experimentales y comparación con la bibliografía.

2.5.1 Correlación analítica.

Los valores de presión, temperatura y composición de las fases en equilibrio fueron correlacionados empíricamente por medio de una ecuación polinómica similar a la ecuación (2.22), pero en este caso, los coeficientes A_i y B_i dependen de la concentración del tercer componente (hidróxido sódico o potásico), tal y como proponen Cacciola et al. (1995):

$$\begin{aligned} A_i &= A_{i0} + A_{i1}w_3 + A_{i2}w_3^2 \\ B_i &= B_{i0} + B_{i1}w_3 + B_{i2}w_3^2 \end{aligned} \quad (2.25)$$

donde $i = 0 \dots 3$.

Los coeficientes obtenidos por regresión de los datos de las Tablas 2.4 y 2.5 se muestran en las Tablas 2.6 y 2.7 para los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, respectivamente.

Coefficiente	Valor	Coefficiente	Valor
A_{00}	$1,724 \times 10^1$	B_{00}	$-4,699 \times 10^3$
A_{01}	$-2,369 \times 10^{-1}$	B_{01}	$1,052 \times 10^2$
A_{02}	$9,744 \times 10^{-3}$	B_{02}	$-3,960 \times 10^0$
A_{10}	$4,500 \times 10^{-2}$	B_{10}	$2,480 \times 10^1$
A_{11}	$5,399 \times 10^{-3}$	B_{11}	$-2,779 \times 10^0$
A_{12}	$-4,571 \times 10^{-4}$	B_{12}	$2,282 \times 10^{-1}$
A_{20}	$-4,469 \times 10^{-3}$	B_{20}	$1,064 \times 10^0$
A_{21}	$2,311 \times 10^{-4}$	B_{21}	$-4,678 \times 10^{-2}$
A_{22}	$3,082 \times 10^{-7}$	B_{22}	$-2,752 \times 10^{-3}$
A_{30}	$6,574 \times 10^{-5}$	B_{30}	$-1,979 \times 10^{-2}$
A_{31}	$-6,004 \times 10^{-6}$	B_{31}	$1,705 \times 10^{-3}$
A_{32}	$1,381 \times 10^{-7}$	B_{32}	$-1,908 \times 10^{-5}$

Tabla 2.6: Coeficientes de la correlación 2.25 para el sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$.

Coefficiente	Valor	Coefficiente	Valor
A ₀₀	1,594 x 10 ¹	B ₀₀	-4,106 x 10 ³
A ₀₁	1,303 x 10 ⁻¹	B ₀₁	-5,351 x 10 ¹
A ₀₂	-4,018 x 10 ⁻³	B ₀₂	1,878 x 10 ⁰
A ₁₀	6,296 x 10 ⁻²	B ₁₀	1,991 x 10 ⁻¹
A ₁₁	-7,283 x 10 ⁻³	B ₁₁	5,437 x 10 ⁰
A ₁₂	-7,633 x 10 ⁻⁵	B ₁₂	-4,441 x 10 ⁻²
A ₂₀	-1,865 x 10 ⁻³	B ₂₀	8,730 x 10 ⁻¹
A ₂₁	-8,022 x 10 ⁻⁵	B ₂₁	-8,592 x 10 ⁻²
A ₂₂	2,035 x 10 ⁻⁵	B ₂₂	-4,331 x 10 ⁻³
A ₃₀	6,813 x 10 ⁻⁶	B ₃₀	-7,607 x 10 ⁻³
A ₃₁	4,713 x 10 ⁻⁶	B ₃₁	-2,839 x 10 ⁻⁴
A ₃₂	-4,085 x 10 ⁻⁷	B ₃₂	1,086 x 10 ⁻⁴

Tabla 2.7: Coeficientes de la correlación 2.25 para el sistema NH₃ + H₂O + KOH.

En las Figuras 2.7 y 2.8 se representan gráficamente las presiones de vapor de los sistemas NH₃ + H₂O + NaOH y NH₃ + H₂O + KOH en función del porcentaje másico de amoníaco a distintas concentraciones porcentuales másicas de hidróxido sódico (ambas en base no salina), a temperaturas de 293,15 y 353,15 K.

En las Figuras 2.9 y 2.10 se muestra la variación de la presión de vapor de los sistemas NH₃ + H₂O + NaOH y NH₃ + H₂O + KOH respecto de la temperatura, para distintas concentraciones de hidróxido, y composiciones de NH₃ del 10 y del 40% (todas las concentraciones en porcentaje másico, en base no salina).

De la observación de las figuras puede deducirse que la presión de las mezclas aumenta con la concentración de amoníaco y/o de hidróxido y con la temperatura.

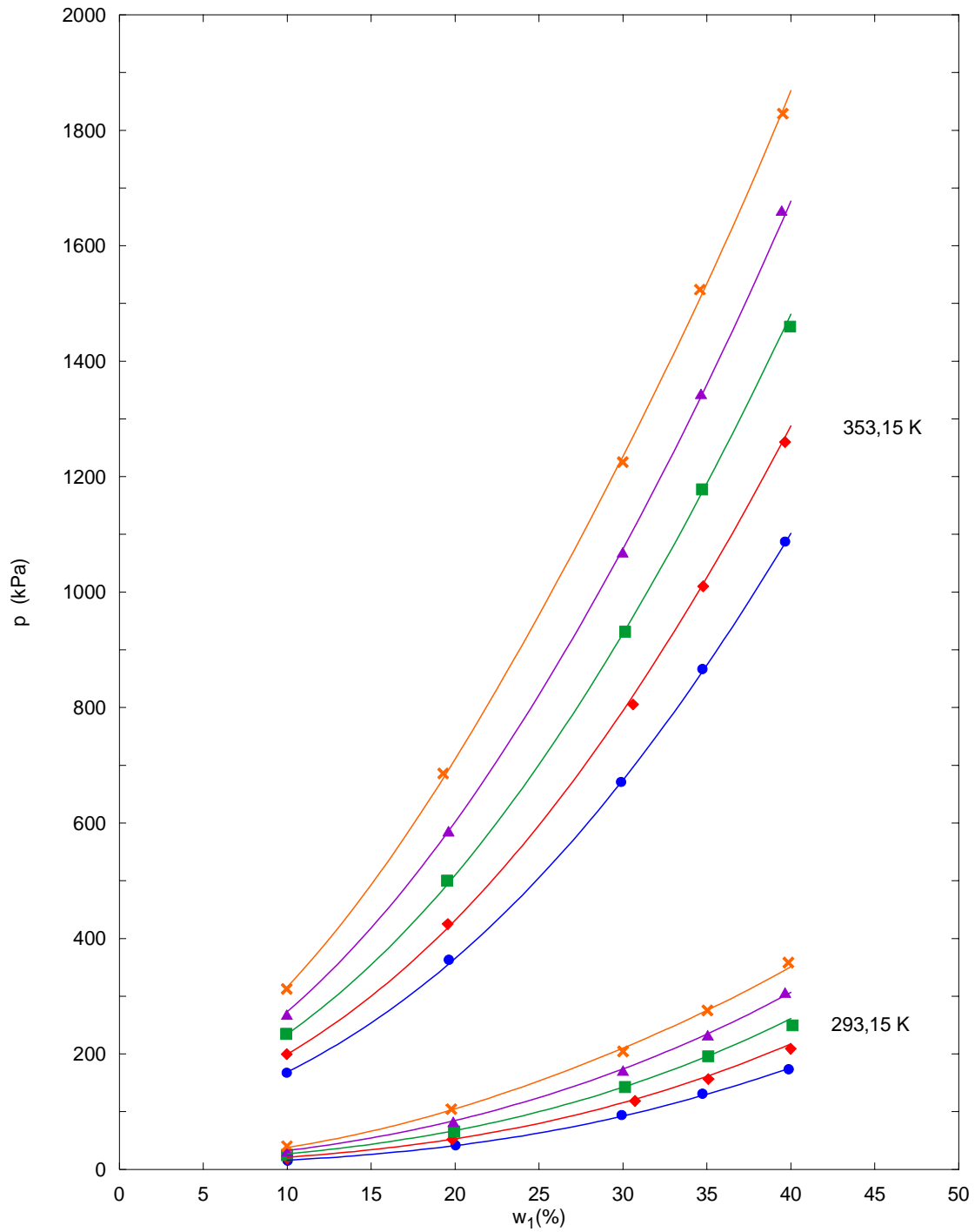


Figura 2.7: Variación de la presión de vapor del sistema NH₃ + H₂O + NaOH respecto de la composición de NH₃, para distintas concentraciones de NaOH: ●, 4 %; ◆, 8 %; ■, 12 %; ▲, 16 %; ✕, 20 % (ambas en base no salina). Símbolos, valores experimentales; —, correlación (2.22). Representados valores a 293,15 y 353,15 K.

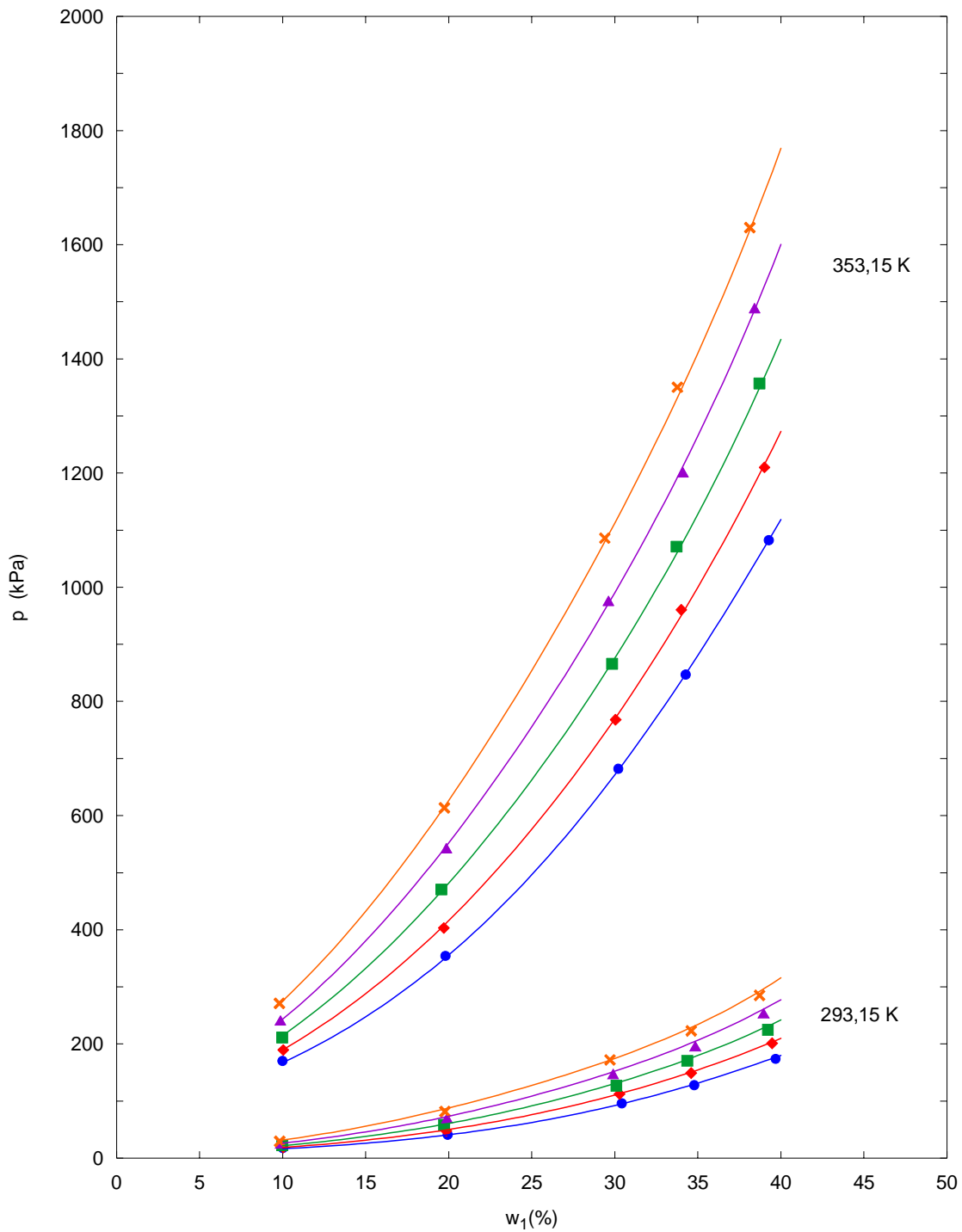


Figura 2.8: Variación de la presión de vapor del sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ respecto de la composición de NH_3 , para distintas concentraciones de NaOH : \bullet , 4 %; \blacklozenge , 8 %; \blacksquare , 12 %; \blacktriangle , 16 %; \times , 20 % (ambas en base no salina). Símbolos, valores experimentales; —, correlación (2.22). Representados valores a 293,15 y 353,15 K.

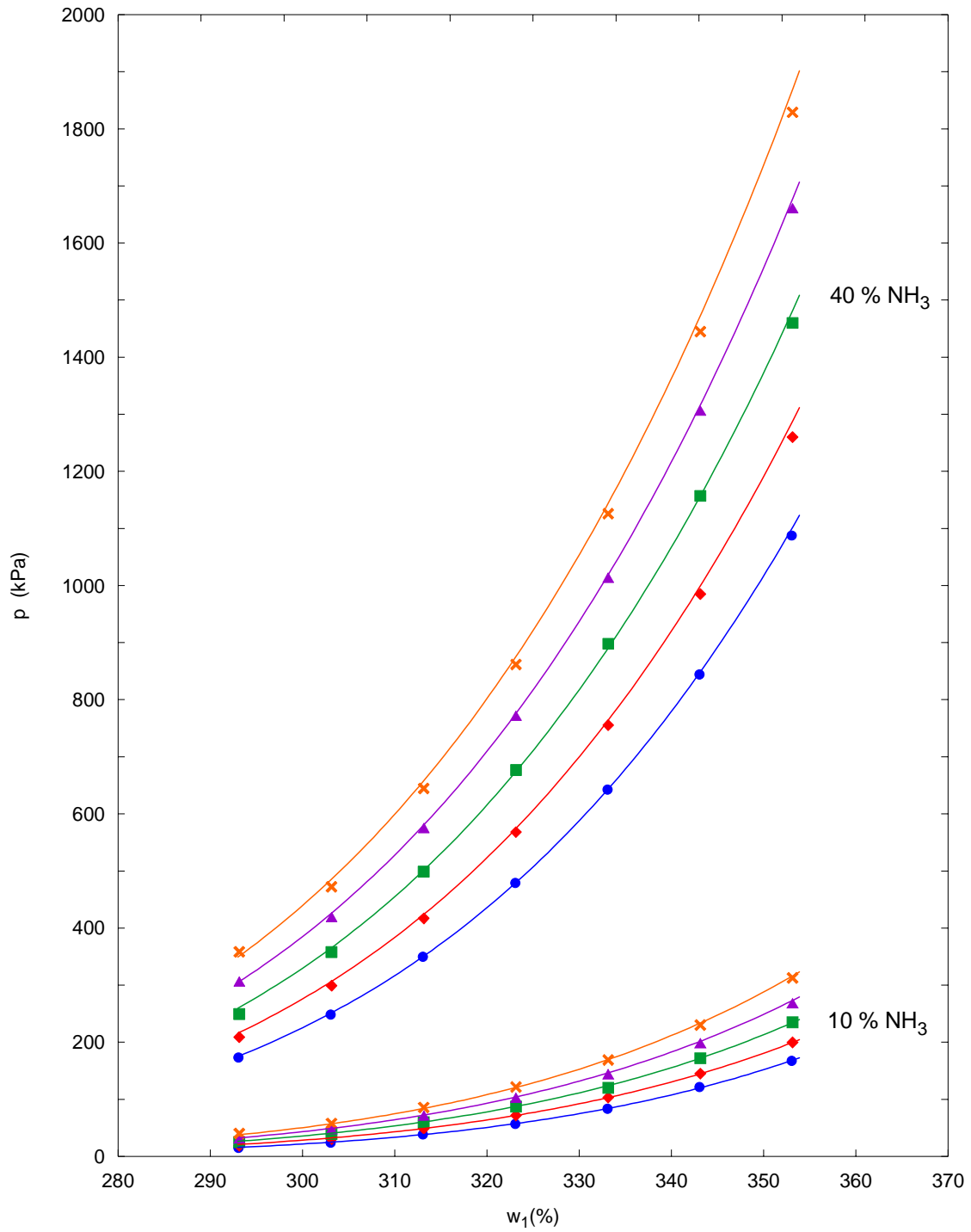


Figura 2.9: Variación de la presión de vapor del sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ respecto de la temperatura para distintas concentraciones de NaOH: ●, 4%; ♦, 8%; ■, 12%; ▲, 16%; ×, 20% (base no salina). Símbolos, valores experimental; —, correlación (2.22). Representados valores a dos concentraciones de amoníaco: 10 y 40 % (másico, base no salina)

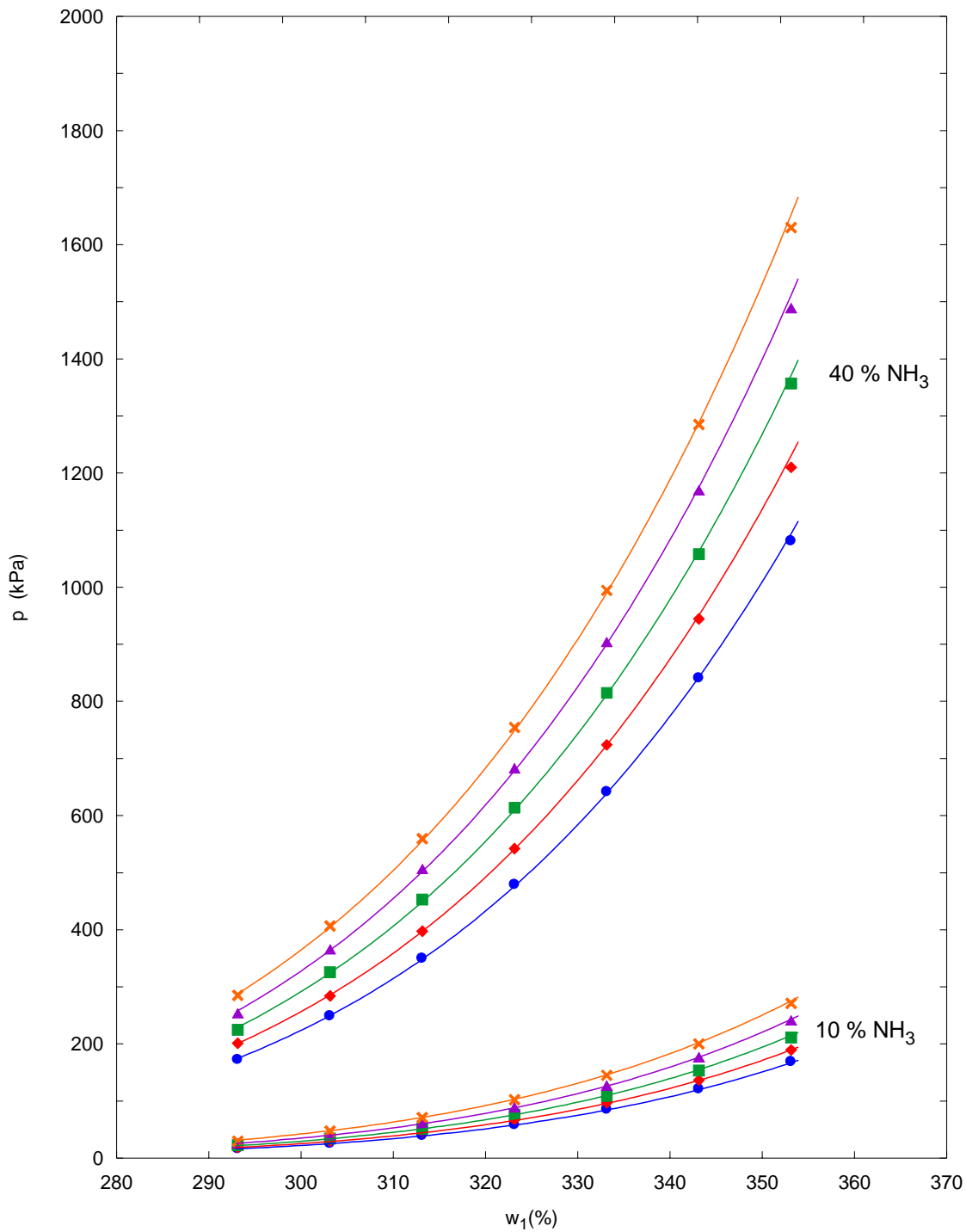


Figura 2.10: Variación de la presión de vapor del sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ respecto de la temperatura para distintas concentraciones de KOH: ●, 4%; ◆, 8%; ■, 12%; ▲, 16%; ✕, 20% (base no salina). Símbolos, valores experimental; —, correlación (2.22). Representados valores a dos concentraciones de amoníaco: 10 y 40 % (másico, base no salina).

Para comparar los efectos en la presión según el tipo de hidróxido añadido, en la Figura 2.11 se representa la presión calculada por medio de la correlación 2.17, en función de la concentración de amoníaco, a una temperatura de 353,15 K, para cada uno de los sistemas estudiados, a concentraciones de hidróxido de 4 y 20 % másico, en base no salina (elegidas estas por ser los límites superior y inferior de concentración en hidróxido estudiados).

Puede apreciarse que la adición de 4 % de hidróxido (porcentaje másico en base no salina) tiene un efecto similar sobre la presión en ambos casos. Sin embargo, al aumentar la cantidad de hidróxido en la mezcla, puede observarse como en el caso del hidróxido sódico el aumento de presión es mayor que en el caso del hidróxido potásico.

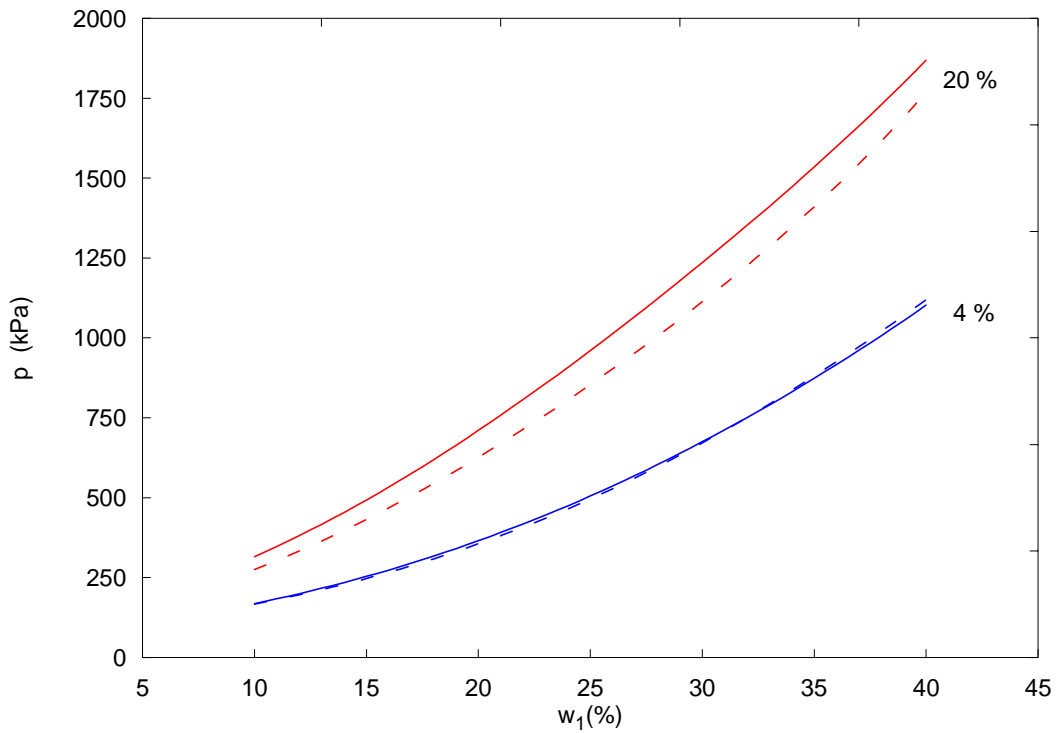


Figura 2.11.: Presión de vapor calculada por medio de la correlación (2.22) para los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, a 353,15 K y concentraciones del 4% (---KOH, —NaOH) y 20% (---KOH, —NaOH) de hidróxido (concentraciones en base no salina).

2.5.2 Comparación bibliográfica.

Se han comparado los resultados obtenidos en este trabajo con los escasos datos existentes en la bibliografía (Brass et al, 2000; Sing et al, 1999) calculando la presión correspondiente a estos últimos, por medio de las ecuaciones (2.22) y (2.25), y cotejando los resultados con los valores experimentales propuestos en dichos estudios.

Comparando con los datos de Brass et al. (2000), se encuentra que la desviación relativa máxima para el sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ es del 13,5 %, siendo la desviación relativa cuadrática media de 4,8 %. Para el caso del NaOH, la máxima desviación relativa es del 20,3 % y la desviación cuadrática media del 8,1 %. Además, para este último sistema, comparando con los datos propuestos por Sing et al. (1999) se obtiene una desviación relativa máxima del 8,0 % y una desviación relativa cuadrática media del 2,6 %.

En las Figuras 2.12 y 2.13 se representan las diferencias, en términos de desviación relativa frente a concentración de amoníaco, para sendos sistemas.

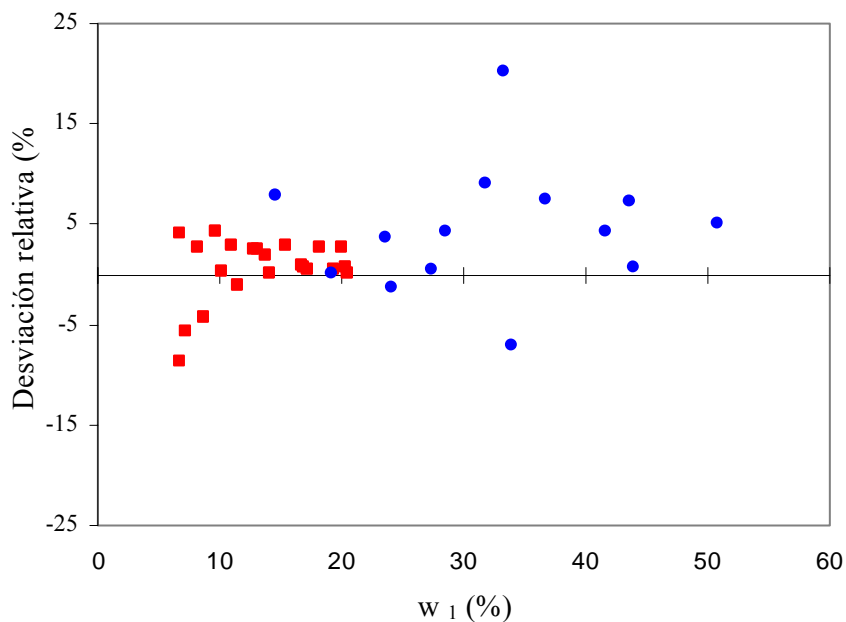


Figura 2.12: Desviaciones relativas entre los valores de presiones de vapor del sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ propuestos en la bibliografía (●, Brass et al, 2000; ■, Sing et al, 1999) y los obtenidos a partir de la correlación (2.22).

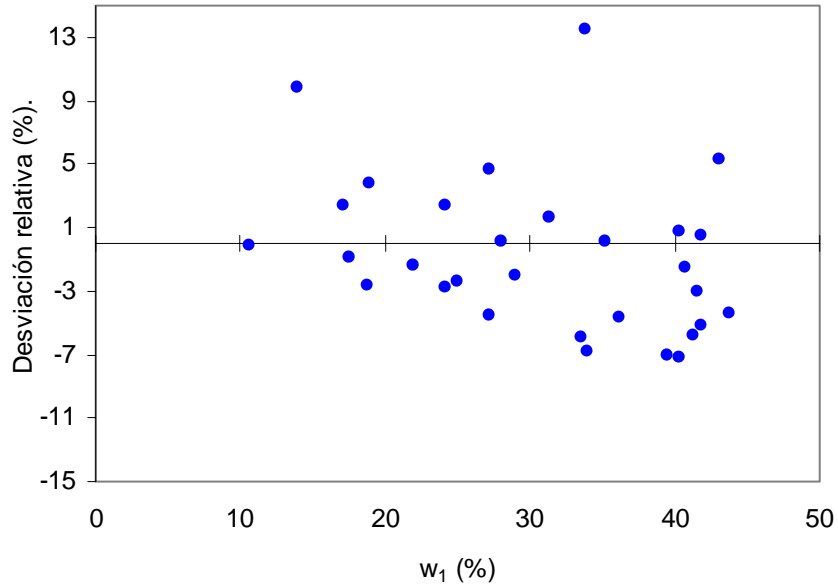


Figura 2.13: Desviaciones relativas entre los valores de presiones de vapor del sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ propuestos en la bibliografía (Brass et al, 2000) y los obtenidos a partir de la correlación (2.22).

2.6 Modelización de equilibrio líquido-vapor con el modelo Electrolyte-NRTL

2.6.1 Modelo Electrolyte Non-Random Two Liquids.

Renon y Prausnitz (1968) propusieron un modelo para la representación de la energía de exceso de Gibbs de mezclas líquidas (NRTL, Non-Random Two Liquids) basado en el uso de composiciones locales, en el modelo de dos-líquidos de Scott y en la asunción de no-aleatoriedad de Wilson.

Desde entonces se han propuesto numerosos estudios basados en este modelo para representar las propiedades termodinámicas de sistemas electrolíticos acuosos. Entre ellos, la ecuación de Pitzer (1973) ha sido ampliamente utilizada desde soluciones muy diluidas hasta sistemas acuosos de concentración 6 molar. El principal inconveniente de este mode-

lo es el gran número de parámetros que necesita, parte de los cuales son ternarios (dependen de las interacciones entre tres especies).

El modelo E-NRTL (Electrolyte-NRTL) fue propuesto por Chen et al. (1982) para sistemas electrolíticos acuosos simples, y posteriormente para sistemas multicomponentes (Chen et al., 1986). Además, Mock et al. (1984, 1986) ampliaron el modelo para mezclas de solventes. Este modelo no utiliza expresiones viriales y es aplicable para mezclas de electrolitos, mezclas de solventes y electrolitos parcialmente disociados, así como para sistemas con precipitación de sal, fases líquidas inmiscibles y soluciones de sal fundidas.

El modelo se basa en el concepto de composición local y en dos suposiciones: repulsión entre iones de igual carga y electroneutralidad local. El primer supuesto establece que la composición local de cationes alrededor de un catión es cero (ídem para aniones), basándose en que las fuerzas repulsivas entre iones de igual carga son extremadamente grandes. El segundo, de electroneutralidad local, establece que la distribución de cationes y aniones alrededor de una especie molecular central es tal que la carga iónica local es cero.

La propuesta de Chen se basa en las interacciones existentes entre especies moleculares e iónicas para describir las propiedades termodinámicas de una solución. Estas interacciones pueden ser de dos tipos: de largo alcance (fuerzas de Van der Waals) o de corto alcance (fuerzas de valencia). Las primeras están formadas por varias contribuciones y pueden ser electrostáticas (entre los momentos multipolares de las moléculas), de inducción o de dispersión. Las segundas aparecen cuando las nubes electrónicas de las especies se solapan. Entre iones dominan fuerzas electrostáticas, por lo que las interacciones que se dan son de largo alcance, mientras que entre moléculas, y entre molécula e iones, se dan interacciones de corto alcance.

La expresión de la energía de exceso de Gibbs para el modelo E-NRTL está constituida por dos contribuciones: una para interacciones ión-ión de largo alcance, que va más allá de las especies que rodean a un ión central, y otra relacionada con las interacciones que existen en la vecindad inmediata de cualquier especie central (interacciones de corto alcance molécula-molécula y molécula-ión). Hay que destacar que las fuerzas de largo alcance son

las que hacen diferente a los sistemas electrolíticos de los no-electrolíticos. La contribución de largo alcance se representa por medio del modelo asimétrico de Pitzer-Debye-Hückel (Pitzer, 1980) (ecuación 2.26) y la ecuación de Born (ecuación 2.28) que se utiliza para transformar el estado de referencia de iones desde una mezcla de solventes a una solución acuosa de dilución infinita.

$$\frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} = -\left(\sum_k x_k\right) \left(\frac{1000}{M_B}\right)^{1/2} \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho}\right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) \quad (2.26)$$

$$\frac{G_m^{*E,Born}}{RT} = \frac{Q_e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_w}\right) \left(\frac{\sum_i x_i Z_i^2}{r_i}\right) 10^{-2} \quad (2.27)$$

Por otro lado, las interacciones de corto alcance se representan por medio del concepto de composición local (según el modelo NRTL) de tipo simétrico basado en estados de referencia del solvente puro y del electrolito líquido completamente disociado (ecuación 2.27). Este modelo se normaliza posteriormente a un modelo asimétrico a través de los coeficientes de actividad a dilución infinita.

$$\begin{aligned} \frac{G_m^{*E,lc}}{RT} = & X_B(X_{cB} + X_{aB})\tau_{ca,B} + X_c X_{Bc} \tau_{B,ca} + X_a X_{Ba} \tau_{B,ca} \\ & - X_c(\tau_{B,ca} + G_{cB} \tau_{ca,B}) - X_a(\tau_{B,ca} + G_{aB} \tau_{ca,B}) \end{aligned} \quad (2.28)$$

donde:

X_{ji} : fracción molar local de la especie i .

$$G_{ji} = e^{(-\alpha_{ji}\tau_{ji})}$$

$\tau = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}$; g_{ji} y g_{ii} son las energías de interacción entre las especies j - i , i - i .

α_{ji} = parámetro de no aleatoriedad.

Estas expresiones son las resultantes para el estudio de un sistema binario. La generalización para sistemas multicomponentes fue desarrollada por Chen et al. (1986).

La suma de las tres contribuciones representa la expresión de la energía molar de exceso de Gibbs, para sistemas electrolíticos según el modelo Electrolyte-NRTL:

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} + \frac{G_m^{*E,Born}}{RT} + \frac{G_m^{*E,lc}}{RT} \quad (2.29)$$

Para representar la fase vapor se utiliza una ecuación de estado del tipo Redlich-Kwong, la cual es útil a menos que existan asociaciones entre especies en esta fase.

2.6.2 Modelización de propiedades con Aspen Plus.

La modelización del equilibrio líquido-vapor se ha realizado con la ayuda de la herramienta informática Aspen Physical Property System. Dicho programa cuenta con 18 modelos termodinámicos de coeficientes de actividad, de los cuales tres sirven para sistemas electrolíticos:

- Modelo de Bromley-Pitzer.
- Modelo Electrolyte-NRTL.
- Modelo Pitzer.

De los tres modelos se eligió el Electrolyte-NRTL por ser el único que admite solventes no acuosos, y por ser el que menos parámetros de interacción requiere. Puede representar sistemas electrolíticos para todo el rango de concentración del electrolito.

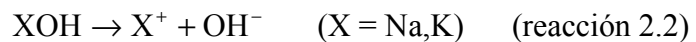
Por medio de este modelo se pueden calcular coeficientes de actividad (para especies iónicas o moleculares en solución acuosa o de mezcla de solventes), entalpías y energías de Gibbs, requiriendo únicamente los parámetros ajustables que se citan a continuación:

- Constante dieléctrica del componente puro, para solventes no acuosos.
- Radio de Born de especies iónicas.
- Parámetros de interacción NRTL (molécula-molécula, molécula-electrolito, electrolito-electrolito).

Los dos primeros solamente se requieren para sistemas con mezcla de solvente, mientras que los últimos están constituidos por un factor de no-aleatoriedad (α) y los correspondientes parámetros de energía (τ).

2.6.2.1 Química de las soluciones estudiadas.

La descripción química del equilibrio líquido-vapor de los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ se basa en dos reacciones químicas: la reacción de equilibrio para la disolución de amoníaco en agua (reacción 2.1) y la reacción de disociación total del hidróxido correspondiente (reacción 2.2). Para el presente trabajo se consideran las especies resultantes de ambas reacciones, sin considerar asociaciones entre estas.



También debe tenerse en cuenta que tanto el amoníaco como el agua tendrán su propio equilibrio líquido-vapor:



Por tanto, las especies químicas consideradas en el modelo serán las siguientes: en la fase líquida, NH_3 , H_2O , NH_4^+ , X^+ ($=\text{Na}^+$, K^+) y OH^- ; en la fase vapor, NH_3 y H_2O .

2.6.2.2 Parámetros ajustables.

El programa Aspen Physical Properties[®] cuenta con una extensa base de datos que incluye tanto propiedades de compuestos puros, como parámetros de interacción entre especies. Para el caso de la mezcla amoníaco-agua, existen parámetros para definir el coefi-

ciente de Henry del amoniaco en agua, así como la constante dieléctrica, parámetros binarios de interacción molécula-molécula y molécula-electrolito ($\text{H}_2\text{O}-\text{Na}^+\text{OH}^-$), ($\text{H}_2\text{O}-\text{K}^+\text{OH}^-$) y ($\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4^+\text{OH}^-$), este último únicamente para la temperatura de referencia (298,15 K).

Los valores para los radios de Born de cada especie se tomaron de Rashin y Honig (1985), y se muestran en la Tabla 2.8.

Especie ionica	Radio de Born (Å)
Na^+	1,680
K^+	2,172
NH_4^+	2,130
OH^-	1,498

Tabla 2.8: radio de Born para las especies iónicas. Fuente: Rashin y Honig (1985)

Para la constante dieléctrica la dependencia con la temperatura se expresa de la siguiente forma:

$$\varepsilon = A + B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{C} \right) \quad (2.30)$$

donde T es la temperatura en K, y A , B y C son los parámetros característicos del solvente, y se utilizaron los valores propuestos en la versión 12.1 de Aspen Properties[®], y que se muestran en la Tabla 2.9.

Solvente	A	B	C
H_2O	78,52	31989,4	298,15
NH_3	7,16	57152,58	298,15

Tabla 2.9: parámetros de la ecuación 2.30, para la constante dieléctrica. Fuente: Aspen Properties[®]

Por otro lado, para calcular la solubilidad del amoniaco gas en la mezcla se aplicó la ley de Henry, cuya constante para un gas i disuelto en uno o más solventes (A o B) se expresa de la siguiente manera:

$$\ln(H_i/\gamma_i^\infty) = \sum_A w_A \ln(H_{iA}/\gamma_{iA}^\infty) \quad (2.31)$$

donde:

$$w_A = \frac{x_A (V_{cA})^{2/3}}{\sum_B x_B (V_{cB})^{2/3}} \quad (2.32)$$

$$H_{iA} = H_{iA}(T, p_A^{*,l}) \exp\left(\int_{p_A^{*,l}}^p V_{iA}^\infty dp\right)$$

$$\ln H_{iA}(T, p_A^{*,l}) = A + B/T + C \ln T + DT + E/T^2 \quad (2.33)$$

El parámetro V_i^∞ (volumen molar parcial del componente i a dilución infinita) se obtiene a partir del modelo de Brelvi-O'Connell y $p_A^{*,l}$ (presión de vapor del solvente A) del modelo de Antoine (Manual de Aspen Properties[®]). El valor del coeficiente de actividad a dilución infinita se obtiene a partir del modelo de coeficiente de actividad utilizado (en este caso Electrolyte-NRTL). Las constantes de Henry A , B , C , D y E son específicas del par soluto-solvente, y pueden obtenerse por regresión de datos experimentales de solubilidad del gas en el solvente. Aspen Physical Property System[®] posee una extensa base de datos de constantes de Henry para numerosos solutos en solventes, obtenida a partir de la Dortmund Databank. Para este trabajo, las coeficientes correspondientes al sistema de amoníaco disuelto en agua se consideraron los propuestos en dicha base de datos, y se muestran en la Tabla 2.10.

Soluto/Solvente	A	B	C	D	E
NH ₃ /H ₂ O	-140,371	-157,552	28,100	-0,0492	0

Tabla 2.10: parámetros de la ecuación 2.33, para la constante de Henry del amoníaco en agua.

La constante de equilibrio de la disociación parcial del amoniaco en agua (reacción 2.1) se expresó en función de la temperatura (K) de la siguiente forma:

$$\ln K = A + B/T + C \ln T + DT \quad (2.34)$$

Los parámetros A , B , C y D considerados fueron los propuestos en la base de datos de Aspen Properties[®], y se muestran en la Tabla 2.11.

Reacción	A	B	C	D
Disociación de NH ₃	-1,2566	-3335,7	1,4971	-0,0371

Tabla 2.11: coeficientes de la ecuación 2.34, para la disociación parcial de NH₃ en H₂O

Finalmente, los parámetros de interacción energéticos son dependientes de la temperatura, y dicha dependencia se relaciona de la siguiente manera:

- Parámetros binarios molécula(B)-molécula(B'):

$$\tau_{BB'} = A_{BB'} + \frac{B_{BB'}}{T} + F_{BB'} \ln(T) + G_{BB'} T \quad (2.35)$$

- Parámetros Par electrolito(ca)-molécula(B):

$$\tau_{ca,B} = C_{ca,B} + \frac{D_{ca,B}}{T} + E_{ca,B} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (2.36)$$

$$\tau_{B,ca} = C_{B,ca} + \frac{D_{B,ca}}{T} + E_{B,ca} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (2.37)$$

- Parámetros Par electrolito(c'a)-electrolito (c''a):

$$\tau_{c'a,c'a} = C_{c'a,c'a} + \frac{D_{c'a,c'a}}{T} + E_{c'a,c'a} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (2.38)$$

$$\tau_{ca',ca''} = C_{ca',ca''} + \frac{D_{ca',ca''}}{T} + E_{ca',ca''} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (2.39)$$

donde la temperatura de referencia (T^{ref}) es 293,15 K. Los parámetros A , B , C , D , E , F y G pueden obtenerse por regresión de datos experimentales del equilibrio líquido-vapor.

Para la regresión la función objetivo utilizada fue del tipo Máxima Verosimilitud. Se trata de una generalización del método de mínimos cuadrados, que para equilibrio de fases se desarrolla de la siguiente forma:

$$OF = \sum_{n=1}^{NGD} w_n \sum_{i=1}^{NP} \left[\left(\frac{T_{e,i} - T_{m,i}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \left(\frac{P_{e,i} - P_{m,i}}{\sigma_{P,i}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left(\frac{X_{e,i,j} - X_{m,i,j}}{\sigma_{x,i,j}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left(\frac{y_{e,i,j} - y_{m,i,j}}{\sigma_{y,i,j}} \right)^2 \right] \quad (2.40)$$

Esta función objetivo se minimiza variando los parámetros identificados en la regresión y los valores estimados correspondientes a cada medida, teniendo en cuenta en todo momento las restricciones asociadas al equilibrio de fases (condición de iso-fugacidad).

2.6.3 Sistema $NH_3 + H_2O$.

Para comprobar la validez del modelo utilizado (Electrolyte-NRTL) se calculó la presión de vapor del sistema $NH_3 + H_2O$, para temperaturas comprendidas entre 293,15 y 353,15 K, y concentraciones de amoniaco desde 10 hasta 40 % másico, utilizando los parámetros de interacción incluidos originalmente en Aspen. A continuación, se calcularon nuevos parámetros de interacción a partir de los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo para este mismo sistema, y se volvieron a calcular las presiones de vapor en las mismas condiciones. En la Figura 2.14 se representan los resultados de ambas predic-

ciones junto a los experimentales y los valores propuestos en la bibliografía, para temperaturas de 293,15, 333,15 y 353,15 K.

En la Tabla 2.12 se muestran los parámetros ajustables, correspondientes a las ecuaciones 2.35-2.39, incluidos originalmente en Aspen y los calculados a partir de la regresión de datos experimentales.

$\tau_{BB'}$ / $\tau_{B'B}$	Originales ASPEN	Regresión
$A_{BB'}$	$-1,6424 \times 10^{-1}$	$-4,5417 \times 10^0$
$A_{B'B}$	$-5,4407 \times 10^{-1}$	$-1,8067 \times 10^0$
$B_{BB'}$	$-1,0275 \times 10^3$	$5,3462 \times 10^3$
$B_{B'B}$	$1,6785 \times 10^3$	$-1,9282 \times 10^3$
$C_{BB'}$	0,2	$5,8237 \times 10^{-2}$
$E_{BB'}$	0	$-8,1636 \times 10^{-1}$
$E_{B'B}$	0	$-4,9984 \times 10^{-1}$
$F_{BB'}$	0	$9,7249 \times 10^{-3}$
$F_{B'B}$	0	$8,5341 \times 10^{-3}$
$\tau_{B,ca}$ / $\tau_{ca,B}$		
$C_{B,ca}$	8,045	8,045
$C_{ca,B}$	-4,072	-4,072

Tabla 2.12: parámetros de las ecuaciones 2.35-2.39, para el sistema $\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}$.

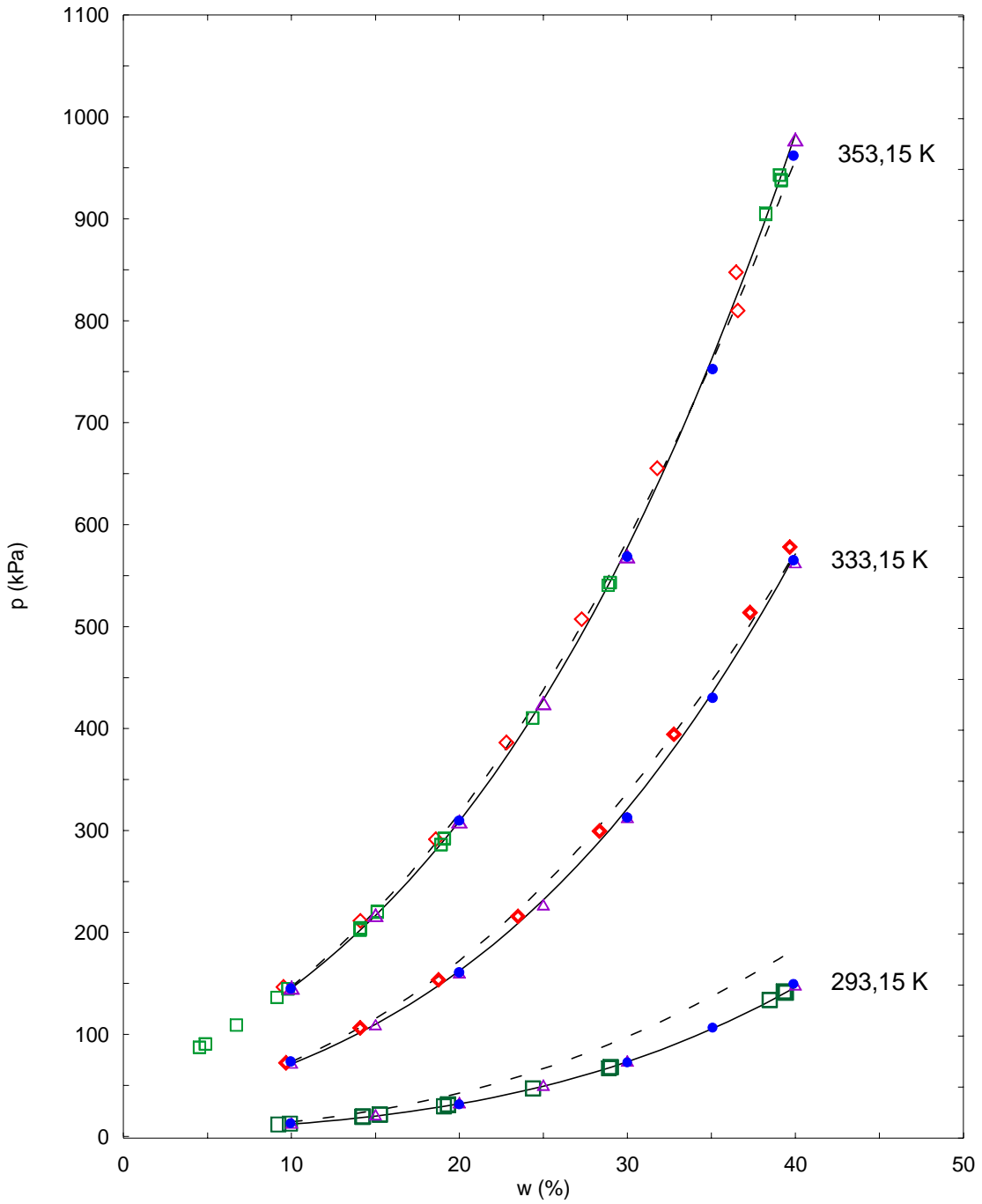


Figura 2.14: presión vapor del sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ en función de la concentración de amoníaco en la fase líquida (% másico) para temperaturas de 293,15; 333,15 y 353,15 K: ●, valores experimentales de este trabajo; ---, E-NRTL (parámetros originales de ASPEN); —, E-NRTL (parámetros ajustados por regresión); ■, Smolen et al. (1991); ◇, Tillner-Roth y Friend (1998); △, Gillespie et al. (1987).

De la observación de la Figura 2.14 se puede apreciar que el modelo E-NRTL, con los parámetros de interacción molécula-molécula calculados por regresión de los datos experimentales obtenidos en este estudio, se ajusta más apropiadamente a los valores de la bibliografía en el rango de concentración y temperaturas estudiado, que el mismo modelo actuando con los parámetros originalmente incluidos en Aspen. De todos modos, debe subrayarse que el modelo con los parámetros ajustados por regresión de datos experimentales, únicamente es aplicable a los rangos de concentración y temperatura estudiados, mientras que el modelo con los parámetros incluidos originalmente en Aspen es válido para todo el rango de concentraciones. Podemos concluir por tanto, que para el rango de temperaturas y concentraciones del sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ a las que se ha desarrollado este estudio, el modelo E-NRTL con los nuevos parámetros de interacción representa de manera más satisfactoria la presión de vapor de dicha mezcla.

2.6.4 Sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$.

El modelo Electrolyte-NRTL propuesto por Chen et al. (1982, 1986) permite representar la no-idealidad de sistemas electrolíticos, para todo el rango de concentraciones, utilizando parámetros binarios. Esto permite predecir el equilibrio de un sistema multicomponente a partir de información obtenidos desde las correspondientes mezclas binarias, es decir, para los sistemas que nos ocupan, por ejemplo para la mezcla $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$, se puede predecir el equilibrio líquido vapor a partir de las energías de interacción entre las distintas especies que conforman el equilibrio: NH_3 , H_2O , NH_4^+ , OH^- y Na^+ , que se obtienen a partir de las mezclas binarias: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{NaOH}$.

La información existente para las mezclas amoníaco/agua y agua/hidróxido sódico (y potásico) es extensa, pero lamentablemente, para el sistema amoníaco/hidróxido sódico (y potásico) no fue posible encontrar suficiente información, por lo que el modelo no conseguía predecir adecuadamente el equilibrio líquido-vapor de las disoluciones ternarias. Esto se observa las Figuras 2.15 y 2.16 donde se representan valores experimentales de los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, respectivamente, a distintas concentraciones de hidróxido (4, 12 y 20 % másico, en base no salina) y una composición cons-

tante de NH_3 de 10 % másico (en base no salina), y valores obtenidos a partir de la predicción del modelo E-NRTL con los parámetros originalmente incluidos en Aspen.

Por ello, se optó por calcular parámetros correspondientes a las interacciones $\text{NH}_3/\text{Na}^+\text{OH}^-$ y $\text{NH}_3/\text{K}^+\text{OH}^-$ a partir de la regresión de los datos experimentales obtenidos para las mezclas ternarias en el presente trabajo, a pesar de no ser éste el procedimiento más correcto, pero, tal y como se verá, se consiguieron resultados más precisos, con desviaciones relativas inferiores al 8 % en todo el rango de concentraciones y temperaturas, entre los resultados experimentales y los obtenidos por medio del modelo.

La forma de proceder, para el sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$, fue la siguiente: se empleó el modelo E-NRTL para la predicción de la presión de vapor de las mezclas ternarias, a partir de la información recopilada, esto es, parámetros de interacción ($\tau_{\text{BB}'}$ y $\alpha_{\text{BB}'}$) moléculas-molécula para $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ (descrito en la sección anterior) y parámetros de interacción molécula-electrolito para $\text{H}_2\text{O-Na}^+\text{OH}^-$ y para $\text{H}_2\text{O-NH}_4^+\text{OH}^-$ (ambos a partir de la base de datos Aspen Property[®]). A continuación se procedió a la regresión de los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor de los sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ obtenidos en el presente trabajo, a través de una función objetivo tipo Máxima Verosimilitud, y un algoritmo de Deming (Manual de Aspen Property[®]), utilizando como parámetros ajustables los correspondientes a la interacción molécula-electrolito $\text{NH}_3\text{-Na}^+\text{OH}^-$. Una vez obtenidos estos se procedió a una nueva regresión de los parámetros de interacción molécula-molécula para obtener una descripción más precisa del equilibrio.

En la Tabla 2.13 se muestran los parámetros de interacción utilizados y obtenidos por regresión. En la Figura 2.17 se representa las presiones de vapor para distintas composiciones del sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$, obtenidas experimentalmente y por medio del modelo E-NRTL.

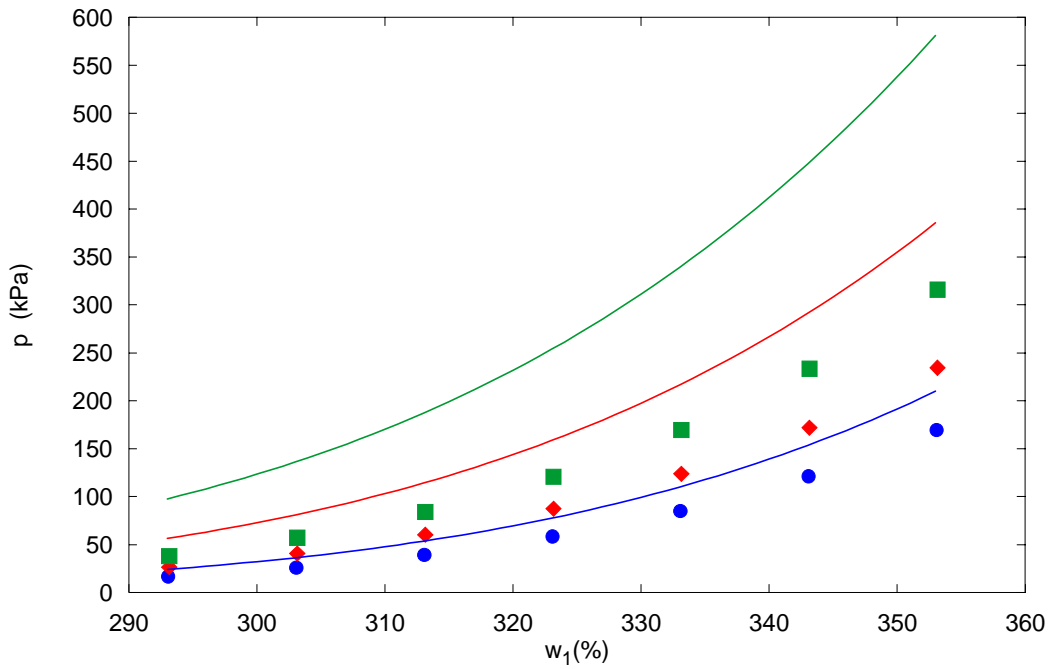


Figura 2.15: presión de vapor del sistema $\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}+\text{NaOH}$ en función de la temperatura para una composición de 10 % másico de NH_3 y de NaOH (● 4%, ◆ 12%, ■ 20%): —, E-NRTL con parámetros incluidos originalmente en Aspen (todas las concentraciones en base no salina).

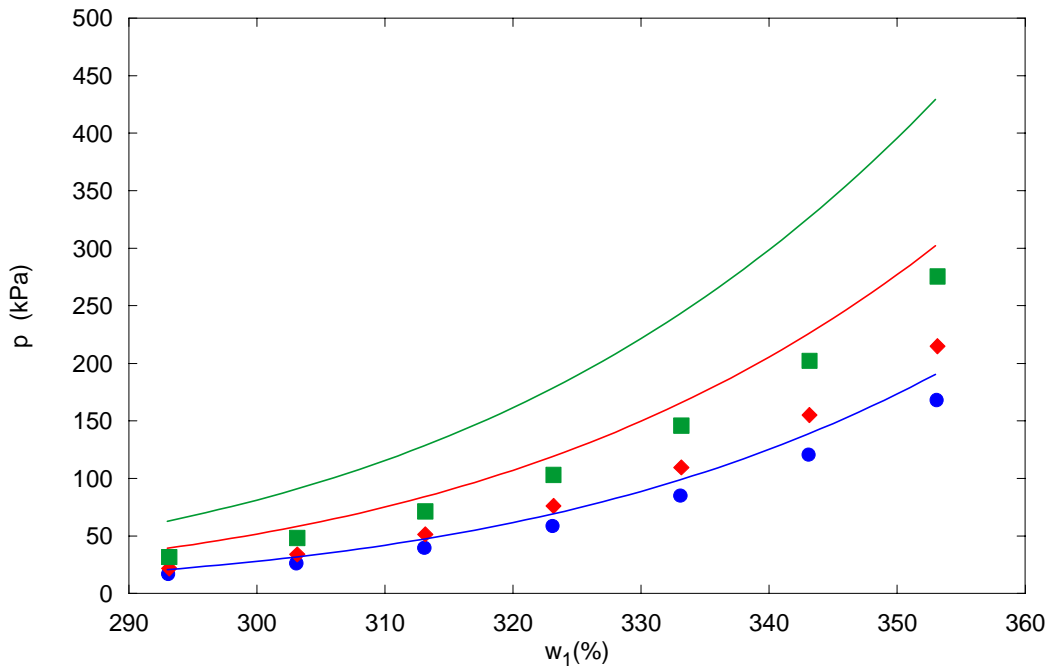


Figura 2.16: presión de vapor del sistema $\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}+\text{KOH}$ en función de la temperatura para una composición de 10 % másico de NH_3 y de KOH (● 4%, ◆ 12%, ■ 20%): —, E-NRTL con parámetros incluidos originalmente en Aspen (todas las concentraciones en base no salina).

Para el sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ el procedimiento seguido fue similar al realizado para la mezcla $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$. En la Tabla 2.14 se muestran los parámetros correspondientes a este sistema, y en la Figura 2.18 los resultados obtenidos experimentalmente y por medio del modelo E-NRTL.

	$\tau [\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}]^{(1)}$	$\tau [\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_3]^{(1)}$
A	$5,3863 \times 10^1$	$1,7498 \times 10^1$
B	$8,2947 \times 10^3$	$-3,9583 \times 10^3$
C	$1,5915 \times 10^{-2}$	$1,5915 \times 10^{-2}$
E	$-9,1313 \times 10^0$	$-1,1241 \times 10^{-1}$
F	$8,2800 \times 10^{-3}$	$2,4352 \times 10^{-2}$
	$\tau [\text{H}_2\text{O} / \text{Na}^+\text{OH}^-]^{(2)}$	$\tau [\text{Na}^+\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}]^{(2)}$
C	6,738	-3,771
D	1420,242	-471,820
E	3,014	2,137
α	0,2	0,2
	$\tau [\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4^+\text{OH}^-]^{(2)}$	$\tau [\text{NH}_4^+\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}]^{(2)}$
C	8,045	-4,072
D	0	0
E	0	0
α	0,2	0,2
	$\tau [\text{NH}_3 / \text{Na}^+\text{OH}^-]^{(1)}$	$\tau [\text{Na}^+\text{OH}^- / \text{NH}_3]^{(1)}$
C	1,148	-0,679
D	-41,478	-129,249
E	21,980	4,203
α	0,2	0,2

Tabla 2.13: parámetros de interacción del modelo E-NRTL para el sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$; ⁽¹⁾ obtenidos por regresión, ⁽²⁾ fuente: base de datos de Aspen Physical Properties.

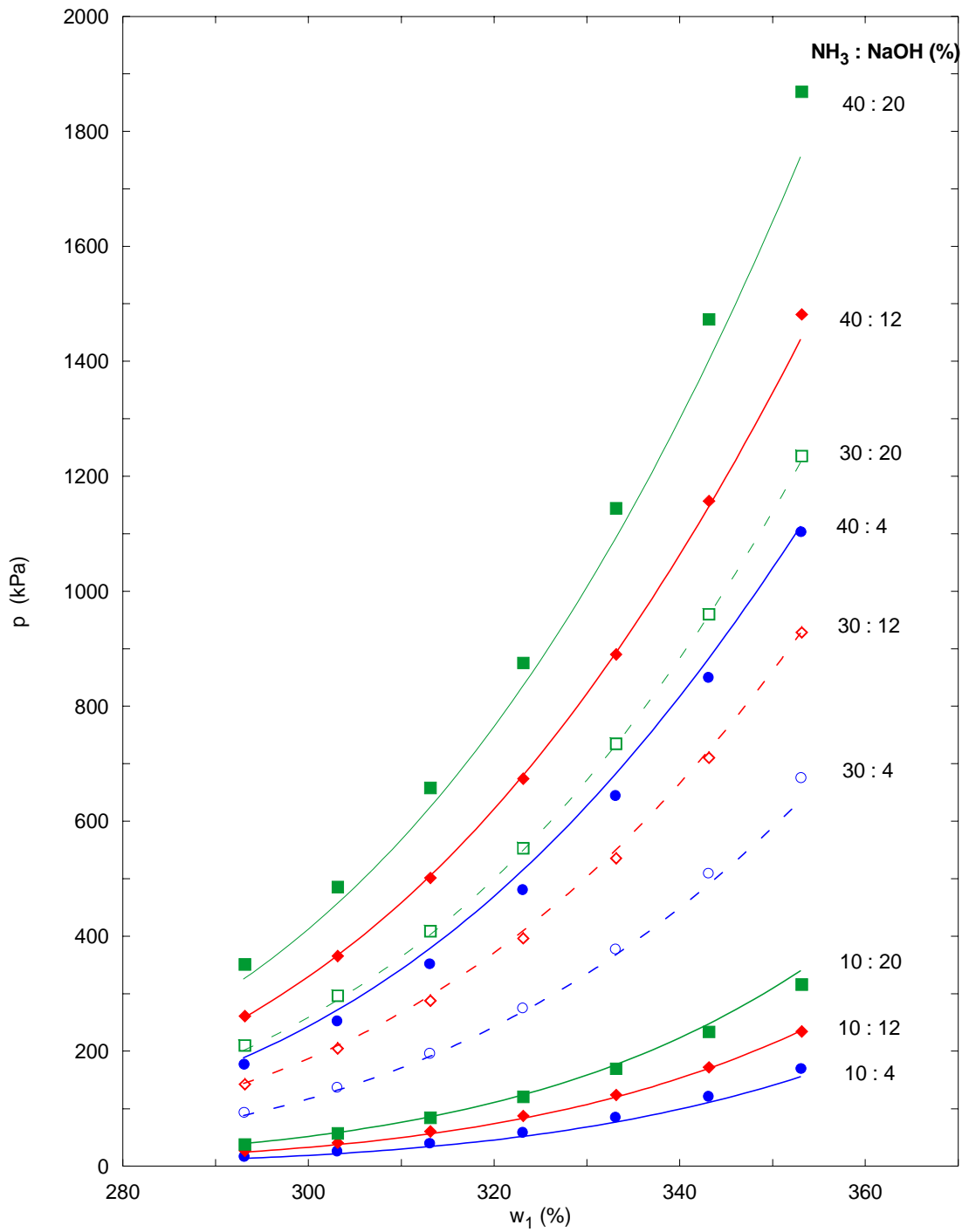


Figura 2.17: presión de vapor del sistema $\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}+\text{NaOH}$ en función de la temperatura para diferentes composiciones de NaOH: experimental: ● 4%, ◆ 12%, ■ 20%; —, ---, E-NRTL. Representados valores para tres composiciones de amoníaco: 10 %, 30 % y 40 % (todas las concentraciones en porcentaje másico en base no salina).

	$\tau [\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}]^{(1)}$	$\tau [\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_3]^{(1)}$
A	$-4,9959 \times 10^1$	$-1,9873 \times 10^1$
B	$6,9599 \times 10^3$	$-1,4081 \times 10^3$
C	$5,7521 \times 10^{-2}$	$5,7521 \times 10^{-2}$
E	$7,3472 \times 10^0$	$2,3297 \times 10^0$
F	$-6,4570 \times 10^{-3}$	$6,4276 \times 10^{-3}$

	$\tau [\text{H}_2\text{O} / \text{K}^+\text{OH}^-]^{(2)}$	$\tau [\text{K}^+\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}]^{(2)}$
C	7,841	-4,259
D	773,360	-305,651
E	-5,852	4,754
α	0,2	0,2

	$\tau [\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_4^+\text{OH}^-]^{(2)}$	$\tau [\text{NH}_4^+\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}]^{(2)}$
C	8,045	-4,072
D	0	0
E	0	0
α	8,045	-4,072

	$\tau [\text{NH}_3 / \text{K}^+\text{OH}^-]^{(1)}$	$\tau [\text{K}^+\text{OH}^- / \text{NH}_3]^{(1)}$
C	1,125	-5,347
D	104,972	1731,530
E	163,478	-61,270
α	1,125	-5,347

Tabla 2.14: parámetros de interacción del modelo E-NRTL para el sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$; ⁽¹⁾ obtenidos por regresión, ⁽²⁾ fuente: Base de datos de Aspen Physical Properties.

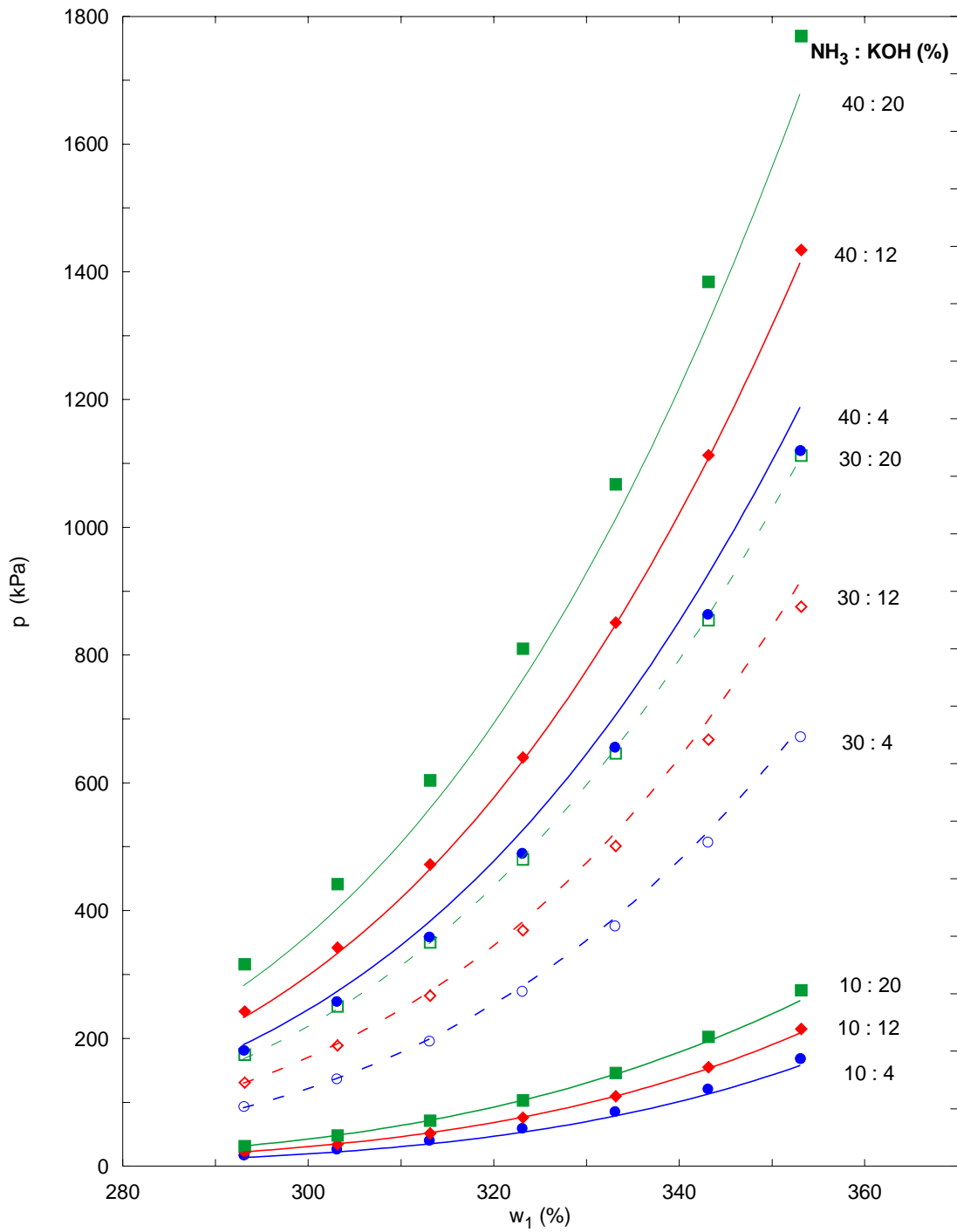


Figura 2.18: presión de vapor del sistema $\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}+\text{KOH}$ en función de la temperatura para diferentes composiciones de KOH: experimental: ● 4%, ◆ 12%, ■ 20%; —, ---, E-NRTL. Representados valores para tres composiciones de amoníaco: 10 %, 30 % y 40 % (todas las concentraciones en porcentaje másico en base no salina).

2.6.5 Discusión de los resultados.

Como puede apreciarse en las Figuras 2.17 y 2.18, el modelo predice el equilibrio líquido-vapor de los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ de manera adecuada hasta concentraciones de amoníaco del 30 % másico, para todo el rango de temperaturas y concentraciones de hidróxido (sódico y potásico) estudiadas. Para elevadas concentraciones de amoníaco (40 % másico) aumentan considerablemente las desviaciones entre los valores experimentales y los calculados en la predicción, obteniéndose desviaciones relativas mejores del 8 % en ambos casos.

Como se ha comentado en el apartado anterior, no se dispone de toda la información necesaria para el empleo del modelo E-NRTL para predecir el equilibrio líquido-vapor de las disoluciones estudiadas, por lo que fue necesario obtener parte de esa información por correlación de datos de las dichas mezclas. Esto supone que el resultado de la predicción sea solamente orientativo, a falta de extender el estudio a la obtención de parámetros de interacción $\text{NH}_3 / \text{Na}^+\text{OH}^-$ y $\text{NH}_3 / \text{K}^+\text{OH}^-$. Para ello será necesario realizar un estudio del equilibrio líquido-vapor de las mezclas amoníaco/hidróxido de sodio y amoníaco/hidróxido de potasio, y obtener los parámetros por regresión de los datos experimentales. De esta forma, se obtendrá un modelo más preciso para la predicción del equilibrio líquido vapor de los sistemas ternarios bajo estudio.

2.7 Conclusiones.

- ✓ Se ha estudiado el equilibrio líquido-vapor de las mezclas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, en un rango de temperaturas comprendido entre 293,15 y 353,15 K y composiciones hasta el 40 % en amoníaco y el 20 % en hidróxido (en base no salina).
- ✓ Se ha medido experimentalmente la presión vapor de las mezclas ternarias por medio de un método estático. Se ha diseñado y fabricado una celda de equilibrio específica para este trabajo.
- ✓ El cálculo de la composición de las fases en equilibrio se ha basado en el método de Barker. Dicho método ha tenido que ser adaptado para el caso de mezclas ternarias. La validación de dicho método se ha realizado con la mezcla amoníaco + agua, comparando los resultados obtenidos con tres estudios existentes en la bibliografía, mostrando unas desviaciones cuadráticas medias de 1,38; 3,67 y 1,17 %, típicas de estos sistemas altamente no-ideales.
- ✓ Se ha comprobado que la adición de hidróxidos en la mezcla binaria amoníaco + agua provoca un aumento en la presión de vapor de la misma, debido al desplazamiento que sufre el amoníaco de la solución por efecto del ión común. Este aumento de presión es proporcional a la temperatura y a la cantidad de hidróxido añadido, y es mayor en el caso del hidróxido sódico (hasta un 10% más, respecto al KOH, para una composición de 40 % en amoníaco y 20 % en sal, a 353,15 K).
- ✓ Los resultados del equilibrio (presión, temperatura y composición) han sido correlacionados por medio de una ecuación polinómica, función de la temperatura y composiciones de amoníaco e hidróxido.
- ✓ Se ha utilizado el modelo termodinámico Electrolyte-NRTL para correlacionar los resultados obtenidos experimentalmente del equilibrio líquido-vapor de los sistemas

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, con ayuda de la herramienta informática Aspen Physical Properties[®].

- ✓ Para la mezcla amoníaco/agua, dentro del rango de temperaturas (293,15 a 353,15 K) y de composición de amoníaco (10 al 40 % másico) estudiado, se ha observado que la correlación obtenida por medio de los datos experimentales de este estudio se ajusta de manera más adecuada que el modelo incorporado en Aspen, tanto a dichos valores como a los encontrados en la bibliografía. Debe remarcar que esto sucede en el rango estudiado, no siendo extrapolable fuera de los límites de composición y temperatura de este trabajo.
- ✓ Para las mezclas amoníaco/agua/hidróxido sódico y potásico, se ha tratado de predecir el equilibrio líquido-vapor a partir de las mezclas binarias de sus componentes. Lamentablemente no se dispuso de información relativa a las mezclas amoníaco/hidróxido sódico y amoníaco/hidróxido potásico, por lo que se optó por estimar los parámetros de regresión correspondientes a partir de la mezcla ternaria. Los resultados obtenidos, con desviaciones relativas inferiores al 8 %, deben considerarse únicamente orientativos, a falta de un tratamiento más preciso del modelo, que incluya un estudio experimental de las mezclas binarias amoníaco/hidróxido y la estimación de los parámetros de interacción entre ambos.

Nomenclatura.

A_ϕ	parámetro de Debye-Hückel.
B_{ii}	coeficiente del virial.
d	densidad del solvente.
e	valor estimado.
g^E	energía molar de exceso de Gibbs.
i	valor para el dato i .
I_x	fuerza iónica (escala de fracción molar).
j	fracción para el componente j .
k	constante de Boltzmann.
m	valor medido.
M_B	peso molecular del solvente B.
$m_{in,i}$	masa inicial del componente i .
N_A	número de Avogadro.
NC	número de componentes presentes en el grupo de datos.
NGD	número de grupos de datos en la regresión.
n_i	número de moles del componente i .
n_i^L	número de moles del componente i en la fase líquida.
n_i^V	número de moles del componente i en la fase vapor.
NP	número de puntos en el grupo de datos n .
OF	función objetivo.
OF	función objetivo.
p_c	presión crítica.
p_{calc}	presión calculada.
p_{exp}	presión experimental.
p_f	presión final.
p_i	presión inicial.
p_i	presión parcial del componente i .
p_i^s	presión de saturación del componente i .
Q_e	carga electrónica.

R	constante de los gases.
r_i	radio de Born.
T	temperatura.
T_c	temperatura crítica.
V_C	volumen de la celda de equilibrio.
V_c	volumen crítico.
V_D	volumen del recipiente de toma de muestras gaseosas.
V^V	volumen de la fase vapor.
w_i	porcentaje en peso, en base no salina, del componente i (1= NH_3 ; 3= NaOH/KOH).
w_n	peso del grupo de datos n.
x_i	fracción molar del componente i en la fase líquida.
x_i^{calc}	fracción molar del componente i calculados.
X_{ji}	fracción molar local de la especie j alrededor de una especie central i.
y_i	fracción molar del componente i en la fase vapor.
z_i	número de carga del ión i.
ϵ	constante dieléctrica del solvente.
ϵ_w	constante dieléctrica del agua.
ϕ_i	coeficiente de fugacidad del componente i.
γ_i	coeficiente de actividad del componente i.
ρ	parámetro “closest approach”.
σ	desviación estándar del valor indicado.
ω	factor acéntrico.

Bibliografía

- Aspen Technology, Inc., *Aspen Plus Electrolyte Manual*, Cambridge, MA (1998).
- Balamuru V.G., Ibrahim O.M. and Barnett S.M. *Simulation of ternary ammonia-water-salt absorption refrigeration cycles*. International Journal of Refrigeration, 23, 31-42, **2000**.
- Barker, J.A. *Determination of Activity Coefficients from Total Pressure Measurements*. The Australian Journal of Chemical (1953), 6, 207-210.
- Brass M., Pritzel T., Schulte E. and Keller J.U. *Measurements of Vapor-Liquid Equilibria in the Systems $NH_3-H_2O-NaOH$ and NH_3-H_2O-KOH Pressures 0,1 MPa p <math>1,3MPa*. International Journal of Thermophysics, vol. 21, No. 4, **2000**.
- Cacciola G., Restuccia G. and Aristov Yu.. *Vapor Pressure of (Potassium Hydroxide + Ammonia + Water) Solutions*. Journal of Chemical and Engineering Data **1995**, 40, 267-270.
- Cacciola G., Restuccia G. and Rizzo G. *Theoretical performance of an absorption heat pump using ammonia-water-potassium hydroxide solution*. Heat Recovery System & CHP vol. 10, No. 3, 177-185, **1990**.
- Chaudhari, S.K.; Patil, K.R.; Allepus, J.; Coronas, A. *Measurement of the Vapour Pressure of 2,2,2-Trifluoroethanol and Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether by Static Method*. Fluid Phase Equilibria (**1995**), 108, 159-165.
- Chen, C.C.; Britt, H.I.; Boston, J.F.; Evans, L.B. *Local Compositions Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems: Part I: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems*. AIChE Journal, vol. 28, No. 4, (1982), p. 588-596.
- Chen, C.C.; Evans, L.B. *A Local Compositions Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems*. AIChE Journal, vol. 32, No. 3, (1986), p. 444-459.
- Conesa, A. *Caracterización Termofísica de algunos Alquinglicoles Dialquiléteres*. Tesis doctoral. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona. **2000**.
- Fonseca I.M.A. and Lobo L.Q. *Error analysis in Barker's method: extension to ternary systems*. Fluid Phases Equilibria, 154, 205-211. **1999**.

- Gillespie, P.C., Wilding, W.V. and Wilson, G.M. Vapor liquid equilibrium measurements on the ammonia-water system from 313 K to 598 K. *AIChE Symposium Series*, 83, 97 (**1987**).
- Haar, L., Gallagher, J. S., *Thermodynamic Properties of ammonia*. J. Phys. Chem. Ref. Data. **1978**, 7, 635-792.
- Herraiz Fernandez J. *Equilibrio líquido-vapor de fluidos orgánicos para ciclos de absorción*. Tesis Doctoral, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España, **2001**
- IUPAC Chemical Data Series N°20 (*International Thermodynamic Tables of the Fluid State-6 Nitrogen*).
- Jennings, H. *Ammonia-Water Properties (Experimentally-determined P,V,T, x Liquid-Phase Data)*. ASHRAE Trans. 71, 21 (**1965**).
- Katan T. and Campa A.B. *Vapor Pressure of Ammonia in Aqueous Potassium Hydroxide Solutions*. Journal of Chemical and Engineering Data, **1963**, 8(4), 574-575.
- King, H.H.; Hall, J.L.; Ware, G.C.; *A study of the density, surface tension and adsorption in the water-ammonia system at 20°C*. J.Am.Chem.Soc. 52, 5128 (**1930**).
- Kratzke, H; Niepmann, R; Spillner, E; Kohler, F. *Residual Helmholtz Energies of Liquid Benzene between 300 and 465 K and up to 60 Mpa*. Bochum **1983**.
- Laliberté, M.; Cooper, W.E. *Model for Calculating the Density of Aqueous Electrolyte Solutions*. Journal of Chemical and Engineering Data, **2004**, 49, 1141-1151.
- Munakata, T.; Kasahara, K.; Uematsu, M.; *(p, ρ, T) measurements of (ammonia + water) in the temperature range 310 K to 400 K at pressures up to 10 Mpa. I. Measurements of {xNH₃ + (1-x)H₂O} at x= (0.8952, 0.8041, 0.6985, 0.5052, and 0.1016)*. J.Chem.Thermodynamics **2002**, 34, 807-819.
- Pemberton, R.C.; Mash, C.J. *Thermodynamic Properties of Aqueous Non-Electrolyte Mixtures. II. Vapour Pressure and Excess Gibbs Energies for Water+Ethanol at 303,15 to 363,15 K Determined by an Accurate Static Method*. J. Chem. Thermodynamic, (**1978**), 10, 867-888.
- Perry, R. H. and Green, D. W. *Perry's Chemical Engineers Handbook (7th Edition)* McGraw-Hill, New York, **1997**.
- Peters R., Busse R. and Keller J.U. *Solid-Liquid Equilibria in the Systems NH₃-H₂O-LiBr and H₂O-LiBr at p=1 atm in the Range from -35 to 80°C*. International Journal of Thermophysics, vol. 14, No. 4, **1993**.
- Peters R., Korinith C. and Keller J.U. *Vapor-Liquid Equilibria in the System NH₃+H₂O+LiBr. 2. Data Correlation*. Journal of Chemical and Engineering Data, **1995**, 40: 775.

- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. and Gomes de Azevedo, E. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Second Edition. Prentice-Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences. **1986**.
- Rashin, A.A.; Honig, B. Reevaluation of the Born Model of Ion Hydration. *J. Phys. Chem.*, 89, 5588 (1985).
- Redlich O. and Kister A.T. *Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions*. *Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 354. **1948**.
- Reiner R.H. and Zaltash A. *Corrosion Screening of potential fluids for ammonia water absorption cycles*. Report ORNL/CF-92/41, **1992**.
- Reiner R.H. and Zaltash A. *Densities and viscosities of ternary ammonia water fluids*. ASME winter Annual meeting **1993**.
- Reiner R.H. and Zaltash A. *Evaluation of ternary ammonia-water fluids for GAX and regenerative absorption cycles*. Report ORNL/CF-91/263, **1991**.
- Renon, H.; Prausnitz, J.M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, vol. 4, No. 1, 1968, p. 135-144
- Rumpf, B., Maurer, G., *Solubility of Ammonia in Aqueous Solutions of Sodium Sulphate, and Ammonium Sulphate at Temperatures from 333.15 K to 433.15 K and Pressures up to 3 MPa*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 1780-1789.
- Saul, A., Wagner, W., *International equations for the saturation properties of ordinary water substance*. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1987**, 16, 893-901.
- Schmidt, E.; Gringull, U. *Properties of Water and Steam in SI-UNITS*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, **1981**.
- Sing R., Rumpf B. and Maurer G. *Solubility of Ammonia in Aqueous Solutions of Single Electrolytes Sodium Chloride, Sodium Nitrate, Sodium Acetate and Sodium Hydroxide*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, 2098-2109, **1999**.
- Smolen T.M., Manley D.B. and Poiling B.E. *Vapor-Liquid Equilibrium Data for the NH₃-H₂O System and Its Description with a Modified Cubic Equation of State*. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1991**, 36, 202-208.
- Tillner-Roth, R.; Friend, D. G.; Survey and Assessment of Available Measurements on Thermodynamic Properties of the Mixture {Water+Ammonia}. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1998**, 27(1),45-61.

Zábranský, M.; Ruzicka, V.; Majer, Y.V. Heat Capacity of Liquids: Critical Review and Recommended Values. Vol. I and II. Journal of Physical and Chemical Reference Data. **1996**. Monograph 6.

Determinación Experimental de las Densidades de las Disoluciones

3.1	INTRODUCCIÓN.....	1
3.2	DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....	2
3.2.1	FUNDAMENTO TEÓRICO.....	4
3.2.2	CONTROL DE PRESIÓN.....	5
3.2.3	CONTROL Y MEDIDA DE TEMPERATURA.....	7
3.3	MÉTODO OPERATIVO.....	7
3.4	CALIBRACIÓN DEL DENSÍMETRO Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO.....	11
3.5	RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	17
3.6	ESTIMACIÓN DE LAS DENSIDADES DE LAS DISOLUCIONES.	31
3.7	CONCLUSIONES.....	41
	NOMENCLATURA.....	45
	BIBLIOGRAFÍA	47

3.1 Introducción.

El conocimiento de la densidad de los fluidos empleados en sistemas de absorción es muy importante en el diseño de los equipos a utilizar. Además, para controlar el proceso de absorción hay que conocer la concentración de la solución a la salida del absorbedor; una manera de obtener la concentración es a través de la densidad. Es por ello que se requiere la determinación precisa de la misma, en función de la composición y de la temperatura, para las disoluciones estudiadas.

Así, en primer lugar se ha procedido a realizar un estudio bibliográfico de los valores existentes de la densidad para los fluidos bajo estudio. Se ha observado que para las soluciones acuosas de ($\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl}$), en proporción molar de sales (5:1:1:2), sólo existen valores de la densidad a presión atmosférica y temperaturas comprendidas entre 283,15 y 333,15 K en intervalos de 10 K, para concentraciones de entre 50 y 65 % másico de sal, que corresponden a medidas realizadas por Koo et al. (1999). Así, para completar la escasa información existente, se decidió realizar un estudio sistemático de la medida de la densidad a las presiones de 0,1; 0,2; 0,5 y 1,0 MPa en el rango de temperaturas comprendido entre 303,15 y 423,15 K, en intervalos de 20 K para el mismo rango de concentraciones. Los resultados experimentales se correlacionaron por medio de una ecuación polinómica, función de la temperatura, la composición y la presión, mediante el método de mínimos cuadrados.

Así mismo se ha comprobado que no existen referencias sobre la densidad de disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$. Por este motivo, se determinó realizar un estudio sistemático de la densidad de estas soluciones a la presión de 1,8 MPa para temperaturas comprendidas entre 293,15 y 353,15 K. La presión de 1,8 MPa fue elegida para asegurar que la muestra en el interior del densímetro se mantuviese en estado líquido, Los valores experimentales de la densidad obtenidos se han correlacionado mediante una ecuación polinómica función de la temperatura y de las composiciones másicas de amoníaco y de hidróxido.

En ambos casos, se ha utilizado la densimetría de oscilación mecánica como método de determinación experimental. El dispositivo experimental utilizado es un densímetro de tubo vibrante ANTON PAAR DMA 60/512P, conectado a una línea de presión, cuya función es generar una atmósfera de gas inerte que permita realizar medidas a presión.

Por último, se ha realizado la estimación de la densidad para la solución acuosa (LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl) a 0,1 MPa, y para los sistemas NH₃ + H₂O + hidróxido, a 1,8 MPa, utilizando los métodos propuestos por Young y Smith (1954) y por Laliberté y Cooper (2004). Para poder utilizar dichos métodos ha sido necesario determinar experimentalmente las densidades de los sistemas binarios H₂O + LiI a 0,1 MPa, y H₂O + NaOH y H₂O + KOH a 1,8 MPa. Los valores estimados se han comparado con los obtenidos experimentalmente.

3.2 Descripción del dispositivo experimental.

El dispositivo experimental utilizado es un densímetro de tubo vibrante. La celda de medida está conectada a una línea de presión, cuya función es generar una atmósfera de gas inerte que permita realizar medidas a presión. Así mismo, por la cámara que recubre a la celda de medida circula un fluido térmico, que permite termostatar la celda a la temperatura deseada (Figura 3.1)

El equipo experimental esta formado por los siguientes componentes:

- Densímetro de tubo vibrante ANTON PAAR:
 - Celda de medida DMA 512P, precisión de $\pm 1 \times 10^{-4}$ gr/cm³.
 - Unidad de control DMA 60.
- Baño termostático JULABO F20, con resolución 0,1 K, con Baysilon M-20 como fluido térmico. Rango de temperaturas: de 260 a 520 K.
- Termómetro de precisión ANTON PAAR, modelo MKT 100, con una resolución de 1 mK en el rango de 10 a 1230 K.
- Sonda de termo-resistencia Pt100, con precisión $\pm 0,017$ K para un rango de temperaturas de 273,15 a 423,15 K, previamente calibrada en el Laboratorio de

Metrología y Calibración de Presión y Temperatura (TERMOCAL) de la Universidad de Valladolid.

- Generador de alta presión HiP (High Pressure Equipment Company).
- Transductor de presión Setra C280E (Setra System Inc.), con precisión 0,11 PS, para un rango de 0 a 1,9 MPa.
- Balanza analítica METTLER AE260 DeltaRange, con precisión: $\pm 0,1$ mg.
- Agitador magnético SELECTA, modelo Agimatic-N.
- Bomba de vacío rotativa TELSTAR, modelo 2G-9.



Figura 3.1: densímetro Anton Paar DMA 60/512P y línea de presión.

3.2.1 Fundamento teórico.

El principio de medida de los equipos de oscilación mecánica ha sido descrito previamente por Esteve (1995), Olivé (1998) y Conesa (2000). Se fundamenta en la variación del período natural de oscilación que experimenta un oscilador de masa m y volumen interior V_0 , al llenarlo con un líquido cuya densidad ρ queremos medir, respecto al periodo de oscilación cuando aquel está vacío.

En La Figura 3.2, puede apreciarse el esquema del interior de una celda de medida de la densidad, mediante la técnica de oscilación mecánica. El oscilador mecánico es un tubo en forma de diapasón en cuyo interior se introduce el líquido del cual se quiere determinar la densidad. Una vez lleno, se excita electrónicamente el conjunto para determinar el período de resonancia en estas condiciones.

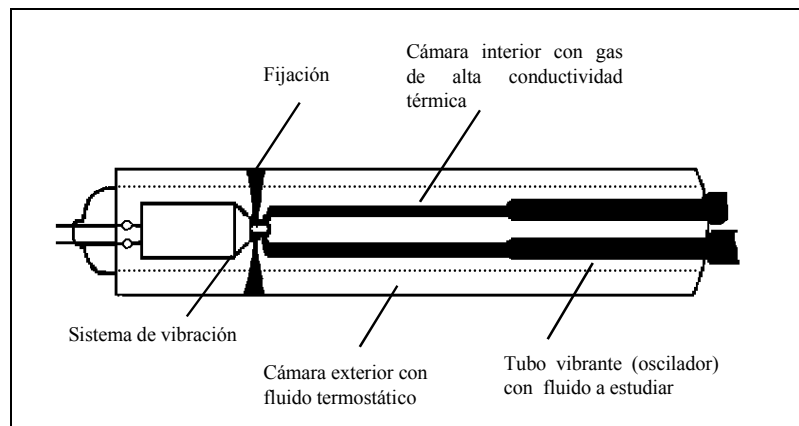


Figura 3.2: esquema del interior de una celda de medida de densidad mediante la técnica de oscilación mecánica.

El período de oscilación se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m + \rho V_0}{K}} \quad (3.1)$$

donde K es la constante de oscilación. A partir de esta ecuación puede obtenerse una expresión para la densidad:

$$\rho = \frac{K\tau^2}{4\pi^2 V_0} - \frac{m}{V_0} \quad (3.2)$$

esta expresión se puede reescribir:

$$\rho = A \cdot (\tau^2 - B) \quad (3.3)$$

ya que K , m y V_0 son valores propios del equipo, y por tanto pueden reemplazarse por nuevas constantes A y B . Hay que tener presente, que los valores de K y V_0 pueden variar con la temperatura y presión, por lo que A y B solo son válidos para una temperatura y presión determinadas, y deben por tanto ser calcularlas para cada condición de operación.

La obtención de las constantes A y B se realiza por medio de la calibración del dispositivo, utilizando dos compuestos patrón de densidad perfectamente conocida para las condiciones de presión y temperatura de trabajo. Midiendo el periodo de oscilación de cada una de ellas, a las presiones y temperaturas deseadas, se obtienen los valores de las constantes A y B mediante las siguientes ecuaciones, en las que los subíndices 1 y 2 hacen referencia a cada uno de los fluidos utilizados:

$$A = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\tau_1^2 - \tau_2^2} ; B = \frac{\tau_2^2 \rho_1 - \tau_1^2 \rho_2}{\tau_1^2 - \tau_2^2} \quad (3.4)$$

La celda de medida DMA 512 P posee un volumen interno de 1 cm^3 y permite medir en un rango de temperaturas comprendido entre (260 y 420) K y presiones comprendidas entre vacío y 70 MPa.

3.2.2 Control de presión.

Para aplicar presión a la celda DMA 512P se ha utilizado una atmósfera controlada de nitrógeno seco. Para este fin, se dispone de una línea de nitrógeno que lo conduce desde la botella de gas comprimido hasta el densímetro. En la Figura 3.3 puede observarse el esquema de la instalación experimental.

El nitrógeno seco se introduce en la línea a través de la válvula B (válvula de aguja, SWAGELOK) hasta la válvula E (válvula de bola de tres vías, SWAGELOK), hasta que la

presión, medida por medio de un sensor de presión (*F*), sea aproximadamente la deseada, momento en el que se cierra la válvula de entrada de nitrógeno en la línea (*B*). Con ayuda de un generador de alta presión (*G*) se adecua la presión con mayor precisión.

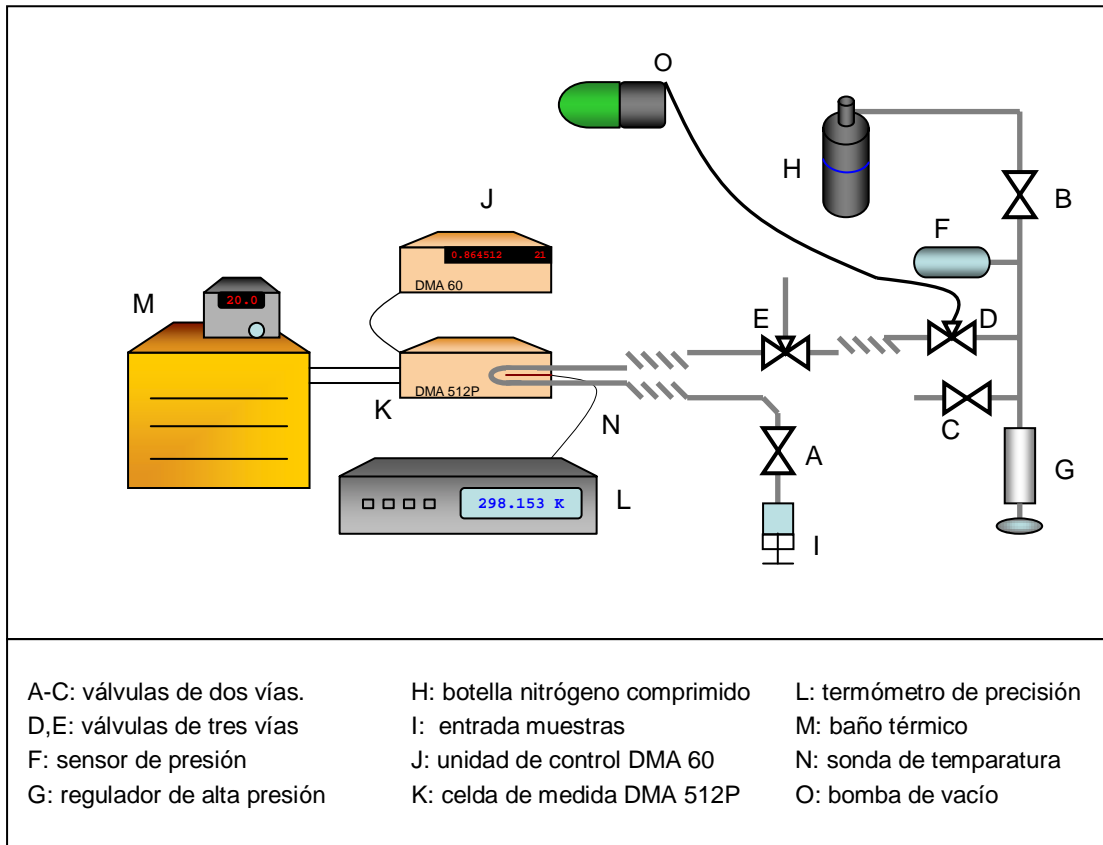


Figura 3.3: Esquema de la instalación experimental para la determinación de densidades a presión y temperatura.

Cuando la muestra se encuentra en el interior del densímetro entre las válvulas *A* (válvula de bola, SWAGELOK) y *E*, se dirige ésta última de modo que el nitrógeno genere la presión deseada sobre la muestra.

El tubo que conecta la válvula *E* con el densímetro tiene una longitud aproximada de 75 cm, con el fin de impedir que el gas llegue, por difusión, al interior de la zona de medida, para que no afecte a la calidad de la misma.

3.2.3 Control y medida de temperatura.

La temperatura del experimento se controla por medio de un fluido térmico que circula por el interior de la celda de medida rodeando el tubo en forma de “U”. La temperatura de dicho fluido es controlada por un baño térmico (M), y se mide a través de una termoresistencia Pt100 (N) que se introduce en la celda de medida a través de un orificio lateral, quedando la sonda alojada cerca del tubo vibrante. Dicha sonda está conectada a un termómetro de precisión (L).

3.3 Método operativo.

El método operativo utilizado consta de cuatro fases: la preparación de la muestra, su introducción en el densímetro, la medición y finalmente la extracción y limpieza. Estas fases se llevan a cabo de forma distinta dependiendo del sistema tratado, por lo cual se describirán por separado.

Soluciones $H_2O + LiBr + LiNO_3 + LiI + LiCl$.

Para este trabajo se utilizó bromuro de litio (Aldrich, pureza > 99 % másico), nitrato de litio (Aldrich, pureza > 99 % másico), cloruro de litio (Aldrich, pureza > 99 % másico) y yoduro de litio (Aldrich, pureza 99 % másico), sin purificación posterior. Como disolvente se uso agua millipore (calidad milliQ, 18,2 M Ω -cm).

Las cuatro sales de litio utilizadas son muy higroscópicas, sobre todo el bromuro y el cloruro de litio. Por este motivo todas ellas se conservaron en el interior de una estufa, a aproximadamente 373,15 K, durante un mínimo de 24 horas antes de la preparación de las muestras.

Para preparar las muestras, se tomaban las cantidades necesarias de cada sal, pesándolas en una balanza analítica de precisión, y se les añadía la correspondiente cantidad de agua. Estas muestras eran agitadas y homogeneizadas por medio de un agitador magnético durante el tiempo necesario para disolver las sales, que solía estar entre 10 y 15 minutos. Las muestras se preparaban nuevas para cada experimento, y se desechaban tras la medida.

Las muestras se introducían en el equipo experimental, mostrado en la Figura 3.3, mediante una jeringuilla de 25 ml de capacidad, que se conectaba a la entrada (*I*) por medio de un adaptador de rosca SWAGelok. La válvula *A* debía estar abierta, mientras que la *E* se coloca en posición tal que permita la salida de la muestra hacia el exterior. Se inyectaba la muestra poco a poco, procurando evitar la introducción de burbujas, hasta que se veía que la muestra salía por el tubo de salida (válvula *E*). Entonces se cerraban las válvulas *A* y *E*, y se procedía a generar la presión deseada para la medida, tal y como se describe en el apartado anterior.

Para asegurar el equilibrio térmico la solución debía estar en el interior del tubo de muestra, a la temperatura y presión de medida, durante al menos 30 minutos (desde que se alcanzaba la temperatura deseada) antes de anotar el valor del periodo. Una vez anotado el periodo se incrementaba la temperatura hasta la siguiente y se repetía la operación.

Una vez finalizada la experimentación se enfriaba el baño hasta una temperatura de 298,15 K para proceder a la extracción de la muestra y la posterior limpieza del interior del dispositivo.

Para la extracción se aprovechaba la propia presión interna del sistema. Se colocaba un tubo de goma a la entrada del densímetro (por el mismo lugar por donde se introdujo la muestra) que terminaba en un vaso de precipitados. Abriendo la válvula *E* la solución salía del interior del densímetro por efecto de la presión. La disolución se vertía en un recipiente para residuos.

Al tratarse de una solución acuosa inorgánica el disolvente utilizado para la limpieza fue agua destilada caliente que se introducía en el densímetro de la misma forma que la muestra. Para facilitar el secado del interior del tubo vibrante, se hacía circular por su interior un disolvente volátil (en este caso acetona), y posteriormente una corriente de aire constante para eliminar los restos de disolvente. Una vez limpio y seco el interior del densímetro éste estaba listo para una nueva medida.

Soluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{hidróxido}$

La presencia del amoníaco (y de hidróxido) hace que estos sistemas tengan una elevada presión de vapor a temperatura ambiente, lo que implica que no puedan manipularse abiertos a la atmósfera. Esto obligaba a que la preparación de las muestras fuese en un recipiente cerrado, y que la introducción en el densímetro se efectuase directamente desde el mismo.

Así, la preparación de las distintas muestras se realizó en el interior de una celda de equilibrio, fabricada en acero inoxidable, que permite preparar muestras con elevadas concentraciones de amoníaco e hidróxidos, ya que soporta presiones superiores a los 2 MPa. En la Figura 3.4 puede observarse la celda empleada para la preparación de las muestras utilizada.

Antes de la preparación de una muestra, la celda debía estar perfectamente limpia y seca, por lo que tras limpiarla meticulosamente, se mantenía en un horno a 373,15 K, aproximadamente, durante al menos 10 horas.



Figura 3.4: celda empleada para la preparación de las disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{hidróxido}$.

A continuación se detalla el proceso seguido en la preparación de las muestras. Inicialmente se preparaba una disolución acuosa de hidróxido en un vaso de precipitados. Esta solución se agitaba durante 15 minutos con la ayuda de un agitador magnético. Una vez homogeneizada la solución, se introducía en el interior de la celda de equilibrio, y se cerraba mediante una válvula de aguja SWAGELOK. Por un balance de masas del recipiente, antes y después de la introducción de la muestra, se calculaba la cantidad de agua y de hidróxido que quedaba en el interior del mismo.

Se desgasificaba el interior de la celda, mediante el procedimiento detallado en el capítulo 2 (§ 2.3.1). Una vez desgasificada la solución acuosa de hidróxido se mantenía congelada y se le añadía el amoníaco, por el mismo procedimiento descrito en el capítulo anterior. A continuación se volvía a desgasificar, y se dejaba que la muestra recuperase la temperatura ambiente, entonces se le aplicaba una agitación constante, con la ayuda de un agitador magnético, durante 30 minutos.

Una vez terminado este proceso, se conectaba la celda de equilibrio al densímetro, por medio de un conector macho pasamuros SWAGELOK. Previamente se había hecho vacío en el interior del densímetro por medio de una bomba de vacío (Figura 3.3, *O*) conectada a la línea de presión a través de una válvula de tres vías (*D*). Tras hacer vacío en la línea durante 30 minutos, con todas las válvulas abiertas excepto la *A* y la *B* que permanecían cerradas, se cerraba la válvula *D* y se abría la que conecta con la celda (*A*) para que el líquido comenzase a entrar en el interior del densímetro. En apenas unos segundos (2 ó 3) la solución llenaba el tubo en forma de “U” del densímetro, tras lo cual se cerraban las válvulas *A* y *C*. Acto seguido, se introducía nitrógeno en la línea, tal y como se detalla en la sección 3.2.2, para generar la presión de medida.

Para la extracción y limpieza, al abrir la válvula *A*, la solución que se encontraba en el interior del densímetro volvía a introducirse en la celda de equilibrio debido a que la presión de la línea era superior a la del interior de la celda. La limpieza del interior del densímetro se realizaba de la misma forma que se ha descrito en el apartado anterior para el caso del sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl}$.

3.4 Calibración del densímetro y validación del método.

Como ya se ha comentado, se requiere conocer la densidad de dos fluidos para realizar la calibración del dispositivo empleado para la determinación de densidades mediante el método de oscilación mecánica.

En el presente estudio los fluidos seleccionados fueron n-decano y nitrógeno seco para las presiones de 0,1; 2,0 y 0,5 MPa, y agua MilliQ y nitrógeno seco para las presiones de 1,0 y 1,8 MPa. Las densidades para el nitrógeno seco se tomaron de la base de datos de la IUPAC, y para el n-decano de la base de datos de TCR Thermodynamic Tables.

Para el agua se eligieron los valores experimentales propuestos por Schmid y Gringull (2003) que se ajustaron a una ecuación polinómica de tercer grado, para cada una de las presiones seleccionadas, utilizando el método de los mínimos cuadrados:

$$\rho = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \quad (3.5)$$

donde la densidad ρ está expresada en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, la temperatura en K y los coeficientes a_i se recogen en la Tabla 3.1.

	$p = 1,0 \text{ MPa}$	$p = 1,8 \text{ MPa}$
a_0	$4,873 \times 10^{-1}$	$9,999 \times 10^{-1}$
a_1	$4,377 \times 10^{-5}$	$9,897 \times 10^{-1}$
a_2	$-1,133 \times 10^{-5}$	$-6,059 \times 10^{-3}$
a_3	$8,007 \times 10^{-9}$	$9,238 \times 10^{-6}$

Tabla 3.1: coeficientes de la ecuación (3.5) para la correlación de los valores de densidad del agua propuestos por Schmid y Gringull (2003).

La desviación cuadrática media obtenida para esta correlación fue de 0,01 %.

Para la validación del método experimental empleado a 1,0 y 1,8 MPa se utilizó benceno como fluido patrón. Para ello se determinaron experimentalmente sus densidades para un

rango de temperatura comprendido entre 303,15 y 423,15 K en el primer caso, y entre 293,15 y 353,15 K en el segundo. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.2.

Estos valores experimentales se compararon con los propuestos por Kratzke et al. (1983). Para ello se correlacionaron estos datos por medio de una ecuación empírica, función de la presión y de la temperatura, utilizando el método de mínimos cuadrados:

$$\rho = a_0 + a_1p + a_2p^2 \tag{3.6}$$

donde ρ es la densidad expresada en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, p la presión en bar, y a_i coeficientes que dependen polinómicamente de la temperatura (K):

$$a_i = a_{i0} + a_{i1}T + a_{i2}T^2 \tag{3.7}$$

Los coeficientes a_{ij} de la ecuación anterior se muestran en la Tabla 3.3.

T (K)	$p = 1,0$ MPa	$p = 1,8$ MPa
293,15		880,75
303,15	869,08	870,07
313,15		859,33
323,15	847,48	848,63
333,15		837,67
343,15	825,60	826,67
353,15		815,47
363,15	803,26	
383,15	780,01	
403,15	755,42	
423,15	728,99	

Tabla 3.2: densidades del benceno (kg/m^3) obtenidas experimentalmente a 1,0 y 1,8 MPa.

En la Figura 3.5 se representan los valores experimentales y los calculados a partir del ajuste obtenido de los valores propuestos por Kratzke et al. (1983) para una presión de 1,0 MPa, y en la Figura 3.6 los valores experimentales obtenidos a 1,8 MPa y los calculados a partir de dicho ajuste.

	a_{ij}
00	$1,065 \times 10^0$
01	$-2,894 \times 10^{-4}$
02	$-1,199 \times 10^{-6}$
10	$4,592 \times 10^{-4}$
11	$-2,820 \times 10^{-5}$
12	$5,238 \times 10^{-10}$
20	$-4,430 \times 10^{-7}$
21	$2,863 \times 10^8$
22	$-5,111 \times 10^{-12}$

Tabla 3.3: coeficientes de la ecuación (3.7) para el benceno.

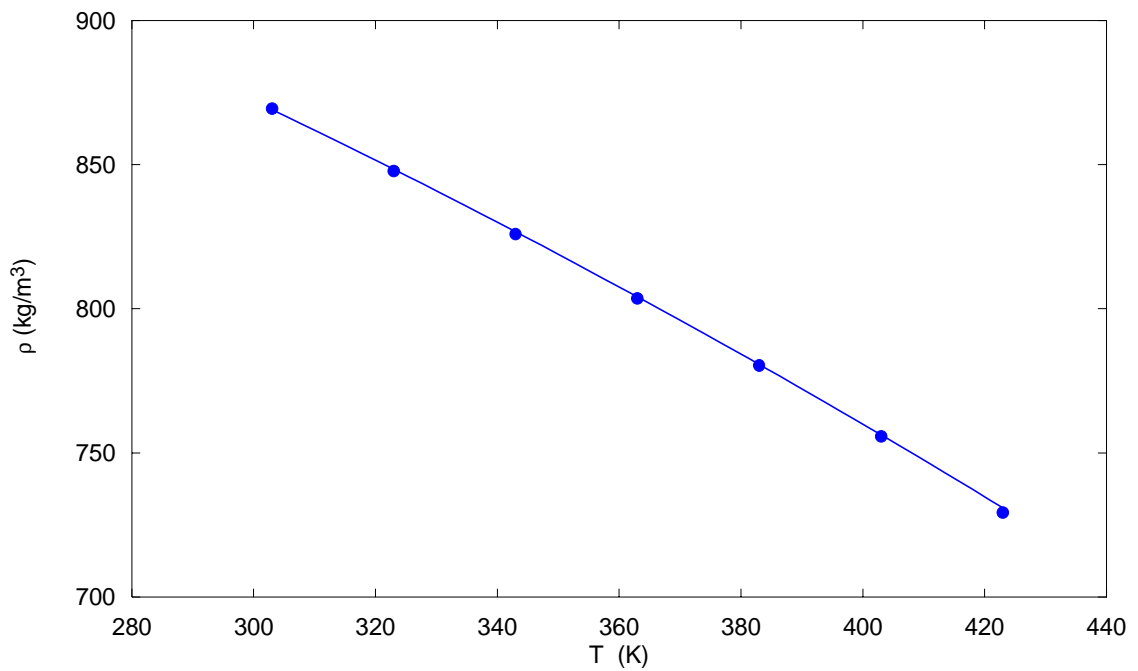


Figura 3.5: densidades del benceno, a 1,0 MPa: ●, valores experimentales; —, valores calculados a partir del ajuste obtenido de los valores de Kratzke et al.(1983).

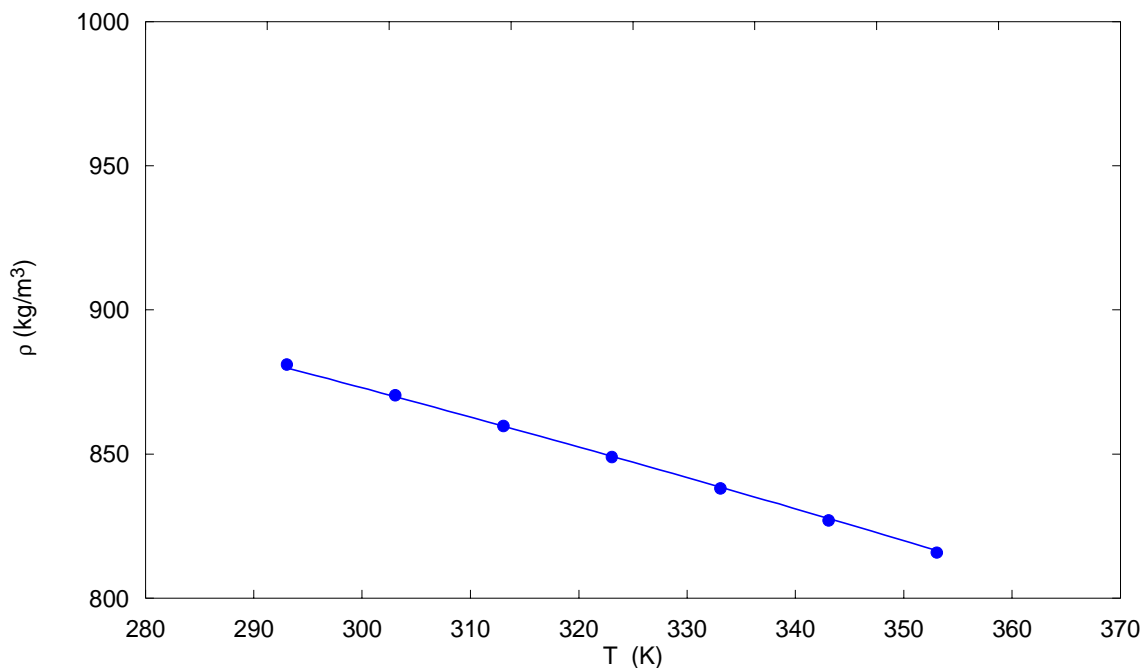


Figura 3.6: densidades del benceno, a 1,8 MPa: ●, valores experimentales; —, valores calculados a partir del ajuste obtenido de los valores de Kratzke et al. (1983).

Los valores máximos de desviación relativa obtenidos son de 0,24 % y de 0,12 %, para 1,0 y 1,8 MPa, mientras que las desviaciones cuadráticas medias son de 0,12 % y de 0,09 %, respectivamente.

Una vez validado el dispositivo experimental, se decidió realizar un estudio de las densidades de la disolución $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ a 1,8 MPa, de características muy similares a las disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{hidróxido}$, objeto de estudio en este trabajo, y por estar suficientemente referenciado, para poder validar el método experimental empleado. Así, se determinó la densidad de cinco muestras de proporción másica en amoníaco entre 10 y 40 %, aproximadamente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.4.

Para la composición de la fase líquida se consideraron las composiciones totales con una incertidumbre estimada a partir de los resultados obtenidos para el equilibrio líquido-vapor,

realizado en este mismo trabajo. El intervalo de confianza obtenido para la concentración de amoníaco en la fase líquida es de $\pm 0,05$ en unidades de porcentaje másico.

w_1	T (K)						
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15
7,69	967,17	963,66	959,56	954,59	949,20	943,39	936,77
13,55	946,52	942,16	937,33	931,92	925,76	919,35	912,16
16,32	936,77	931,98	926,75	921,06	914,62	907,78	900,32
23,06	916,56	910,87	904,85	898,21	891,05	883,68	875,71
29,54	895,42	888,85	881,75	874,31	866,29	858,15	849,25
39,43	865,46	857,37	849,01	840,32	831,06	821,53	811,43

Tabla 3.4: Densidades experimentales (kg/m^3) de disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, para distintas composiciones de amoníaco (% másico) y temperaturas (K).

Los resultados experimentales de las densidades de disoluciones de $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ se correlacionaron por medio de una ecuación polinómica del tipo:

$$\rho = A + B \cdot T + C \cdot T^2 \quad (3.8)$$

donde ρ es la densidad expresada en kg/m^3 , T la temperatura en K y los coeficientes A , B y C dependen de la composición de amoníaco (w_1 , % másico).

$$A = \sum_0^2 a_i w_1^i \quad B = \sum_0^2 b_i w_1^i \quad C = \sum_0^2 c_i w_1^i \quad (3.9)$$

Los valores correspondientes a los coeficientes a_i , b_i y c_i se presentan en la Tabla 3.5. La correlación mostró una diferencia cuadrática media de 0,06 %, al comparar los datos obtenidos con los experimentales.

	a_i	b_i	c_i
0	$8,110 \times 10^2$	$1,498 \times 10^0$	$-2,980 \times 10^{-3}$
1	$6,301 \times 10^{-1}$	$-1,810 \times 10^{-2}$	$1,258 \times 10^{-5}$
2	$6,228 \times 10^{-2}$	$-2,934 \times 10^{-4}$	$3,763 \times 10^{-7}$

Tabla 3.5 Coeficientes de la ecuación 3.9 para el sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

En la Figura 3.7 se representan las desviaciones obtenidas al cotejar los resultados experimentales con valores encontrados en la bibliografía.

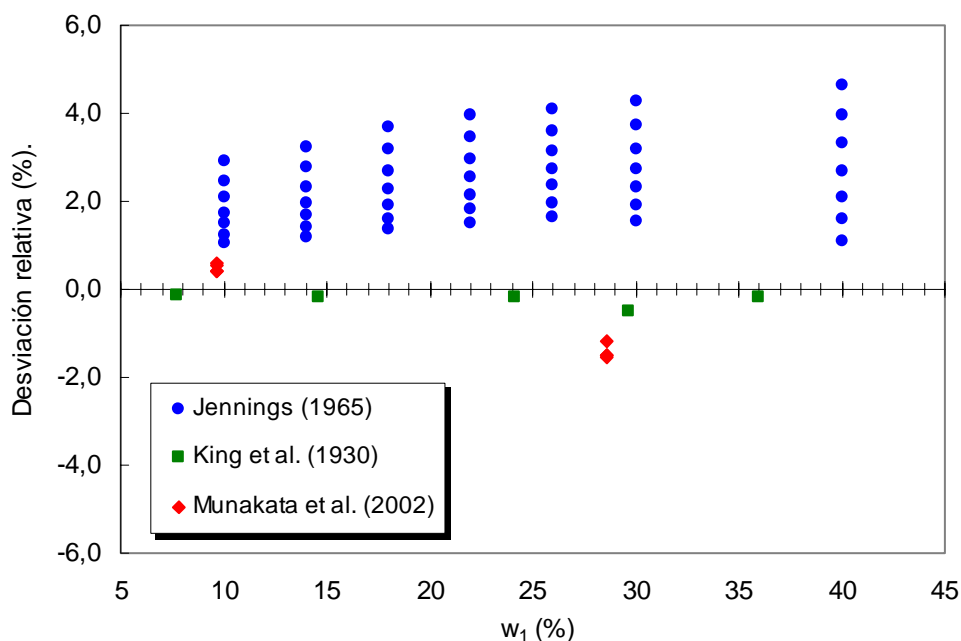


Figura 3.7: desviaciones relativas entre las densidades del sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ obtenidas en el presente trabajo y algunas propuestas en la bibliografía, en función del porcentaje másico de amoníaco (w_1).

Comparando con los valores propuestos por Jennings (1965) aparecen desviaciones positivas hasta un máximo de 4,63 %. Las desviaciones respecto a los valores de King et al. (1930) y Munakata et al. (2002) son menores y se corresponden mejor con los obtenidos experimentalmente, generando unas desviaciones relativas máximas de 0,49 % y 1,56 %.

3.5 Resultados experimentales.

Una vez comprobada la bondad del método experimental empleado, se realizó la determinación experimental de las densidades de la disolución $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$

(proporción molar de sales, 5:1:1:2) para el rango de composiciones comprendido entre 51,50 y 65,94 % en masa de sales, para presiones de 0,1; 0,2; 0,5 y 1,0 MPa y temperaturas comprendidas entre 303,15 y 423,15 K, a intervalos de 20 K, y para los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ a la presión de 1,8 MPa en el rango de temperaturas comprendido entre 293,15 y 353,15 K para distintas composiciones de 10 a 40 % y de 4 a 20 % de amoníaco e hidróxido, respectivamente (concentraciones en porcentaje másico en base no salina).

Los resultados experimentales obtenidos para las densidades de la disolución $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ se muestran en la Tabla 3.6, y los obtenidos para las densidades de los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ se presentan en las Tablas 3.7 y 3.8 respectivamente. La composición de la fase líquida de los sistemas ternarios $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{hidróxido}$ se determinó de igual manera que para el sistema binario $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

A partir de los valores experimentales del sistema $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ se realizó la comparación entre los resultados obtenidos para 0,1 y 1,0 MPa, con el objetivo de establecer el efecto de la presión sobre la densidad de dicho sistema. La desviación máxima obtenida entre dos valores de densidad correspondientes a una misma composición y temperatura es de 1,13 %, con lo que puede establecerse que la densidad de estas soluciones acuosas varía poco con la presión. Esta variación consiste en una disminución de la densidad para la presión de 1 MPa para todas las concentraciones y temperaturas estudiadas.

$p = 0,1 \text{ MPa}$							
$w (\%)$	303,15 K	323,15 K	343,15 K	363,15 K	383,15 K	403,15 K	423,15 K
65,94	1773,94	1758,78	1743,22	1728,46	1710,07	1694,28	1677,29
64,38	1744,39	1730,54	1715,47	1700,90	1681,80	1666,28	1651,32
62,56	1708,29	1694,77	1680,19	1665,92	1649,74	1634,57	1619,91
61,01	1678,78	1665,47	1651,57	1637,57	1621,48	1606,67	1592,24
60,00	1658,83	1645,83	1632,14	1618,34	1602,49	1587,80	1573,45
59,44	1648,76	1635,70	1622,12	1608,52	1592,54	1577,94	1563,65
58,06	1624,11	1611,34	1598,09	1584,92	1571,64	1557,66	1543,44
56,50	1595,46	1583,00	1570,66	1557,69	1546,30	1532,15	1518,08
52,79	1535,71	1524,15	1511,78	1499,46	1486,37	1472,91	-
51,50	1517,67	1505,73	1493,16	1480,37	1466,89	1453,03	-

$p = 0,2 \text{ MPa}$							
$w (\%)$	303,15 K	323,15 K	343,15 K	363,15 K	383,15 K	403,15 K	423,15 K
65,94	1774,14	1758,86	1743,45	1728,52	1710,78	1695,26	1680,10
64,38	1744,98	1730,51	1715,55	1700,89	1681,77	1666,61	1651,76
62,56	1708,70	1694,76	1680,17	1665,88	1649,74	1634,90	1620,37
61,01	1679,18	1665,48	1651,55	1637,59	1621,48	1606,99	1592,71
60,00	1659,11	1645,82	1632,12	1618,36	1602,49	1588,12	1573,88
59,44	1648,96	1635,71	1622,12	1608,53	1592,56	1578,26	1564,08
58,06	1624,18	1611,33	1598,07	1584,91	1571,69	1557,94	1543,87
56,50	1595,61	1583,17	1570,66	1557,69	1546,40	1532,46	1518,50
54,97	1571,33	1559,26	1546,62	1533,89	1514,01	1499,12	1480,71
52,79	1535,87	1524,11	1511,78	1499,45	1486,40	1473,18	1459,66
51,50	1517,78	1505,73	1493,16	1480,40	1466,95	1453,31	-

$p = 0,5 \text{ MPa}$							
$w (\%)$	303,15 K	323,15 K	343,15 K	363,15 K	383,15 K	403,15 K	423,15 K
65,94	1774,80	1759,22	1743,75	1728,77	1711,30	1695,78	1680,88
64,38	1745,51	1730,76	1715,75	1701,01	1681,83	1666,88	1652,01
62,56	1709,33	1695,00	1680,29	1666,05	1649,88	1635,16	1620,61
61,01	1679,63	1665,72	1651,67	1637,72	1621,67	1607,23	1592,95
60,00	1659,55	1646,05	1632,26	1618,50	1602,63	1588,35	1574,09
59,44	1649,37	1635,92	1622,24	1608,67	1592,75	1578,51	1564,32
58,06	1624,51	1611,56	1598,22	1585,07	1571,89	1558,19	1544,10
56,50	1595,96	1583,63	1570,76	1557,85	1546,57	1532,68	1518,73
54,97	1571,73	1559,46	1546,73	1534,05	1517,17	1504,19	1491,12
52,79	1536,21	1524,28	1511,93	1499,59	1486,57	1473,37	1459,86
51,50	1518,12	1505,94	1493,28	1480,56	1467,10	1453,50	1439,61

(continuación Tabla 3.6)

w (%)	$p = 1,0 \text{ MPa}$						
	303,15 K	323,15 K	343,15 K	363,15 K	383,15 K	403,15 K	423,15 K
65,94	1794,21	1775,87	1761,03	1745,39	1728,88	1712,35	1696,32
64,37	1750,13	1734,5	1720,07	1705,01	1689,73	1673,68	1658,02
62,63	1710,19	1695,34	1681,19	1667,53	1651,73	1636,04	1620,69
61,00	1685,79	1671,42	1657,83	1643,74	1629,03	1613,66	1598,54
60,00	1666,92	1654,19	1639,12	1624,64	1610,87	1597,44	1593,09
59,44	1651,02	1638,89	1625,31	1612,14	1596,61	1582,09	1570,22
58,07	1625,01	1611,72	1599,07	1585,71	1571,46	1556,75	1541,91
56,50	1592,18	1580,41	1568,71	1555,1	1541,45	1526,84	1511,82
54,98	1572,21	1561,22	1548,59	1536,08	1521,33	1508,4	1495,14
52,80	1531,11	1521,39	1509,25	1495,69	1483,38	1468,46	1455,91
51,50	1508,52	1497,42	1484,89	1472,66	1460,18	1446,35	1433,1

Tabla 3.6: Densidades experimentales (kg/m^3) del sistema $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ (proporción molar 5:1:1:2), para presiones de 0,1; 0,2; 0,5 y 1,0 MPa.

w_1 (%)	w_3 (%)	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15
9,82	3,90	997,68	993,12	988,15	982,85	976,73	970,49	963,52
10,10	19,83	1135,3	1129,1	1122,9	1116,4	1109,5	1102,6	1095,3
10,23	9,19	1052,1	1046,8	1041,2	1035,3	1028,9	1022,3	1015,3
20,11	15,71	1060,4	1053,3	1046,5	1039,3	1031,8	1024,2	1016,2
30,07	4,13	931,09	924,08	916,74	909,06	900,96	892,53	883,60

Tabla 3.7: densidades experimentales (kg/m^3) del sistema NH_3 (1) + H_2O + NaOH (3), para distintas composiciones (porcentaje másico en base no salina) y temperaturas a 1,8 MPa

w_1 (%)	w_3 (%)	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15
9,94	18,69	1103,52	1098,03	1092,41	1086,51	1080,13	1073,59	1066,61
10,18	8,11	1025,52	1020,70	1015,63	1010,05	1003,95	997,48	990,55
20,22	3,85	954,85	949,14	943,10	936,71	929,72	922,45	914,66
37,01	4,72	909,86	901,88	893,81	885,32	876,33	867,14	857,17
39,48	20,44	995,87	987,03	978,12	969,01	959,29	949,53	939,45

Tabla 3.8: densidades experimentales (kg/m^3) del sistema NH_3 (1) + H_2O + KOH (3), para distintas composiciones (porcentaje másico en base no salina) y temperaturas a 1,8 MPa

Los valores de las densidades experimentales de las disoluciones de H₂O + (LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl) se correlacionaron por medio de una ecuación polinómica, en función de la temperatura, de la composición y de la presión, aplicando el método de mínimos cuadrados:

$$\rho = \sum_{n=0}^3 [a_n + b_n \cdot T + c_n \cdot T^2 + d_n \cdot \exp(p)](w/100)^n \quad (3.10)$$

donde ρ es la densidad expresada en kg·m⁻³, T la temperatura en K, w porcentaje másico total de las sales, p la presión en bar, y a_n , b_n , c_n y d_n los coeficientes de la ecuación, obtenidos por regresión, que se presentan en la Tabla 3.9. La desviación relativa máxima obtenida entre los valores calculados y los experimentales es de 0,96 %, y la desviación cuadrática media del ajuste es de 0,13 %.

	a_n	b_n	c_n	d_n
0	$1,072 \times 10^3$	$1,594 \times 10^1$	$-3,027 \times 10^{-2}$	$-2,433 \times 10^{-1}$
1	$3,008 \times 10^2$	$-7,737 \times 10^1$	$1,420 \times 10^{-1}$	$1,248 \times 10^0$
2	$1,064 \times 10^3$	$1,259 \times 10^2$	$-2,274 \times 10^{-1}$	$-2,133 \times 10^0$
3	$9,127 \times 10^2$	$-7,097 \times 10^1$	$1,231 \times 10^{-1}$	$1,216 \times 10^0$

Tabla 3.9: Coeficientes de la ecuación 3.10 para la densidad del sistema H₂O + (LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl), en proporción molar de sales, 5:1:1:2.

En las Figuras 3.8, 3.9, 3.10 y 3.11 se representan las densidades experimentales frente a la temperatura para las distintas composiciones a las presiones de 0,1, 0,2, 0,5 y 1,0 MPa.

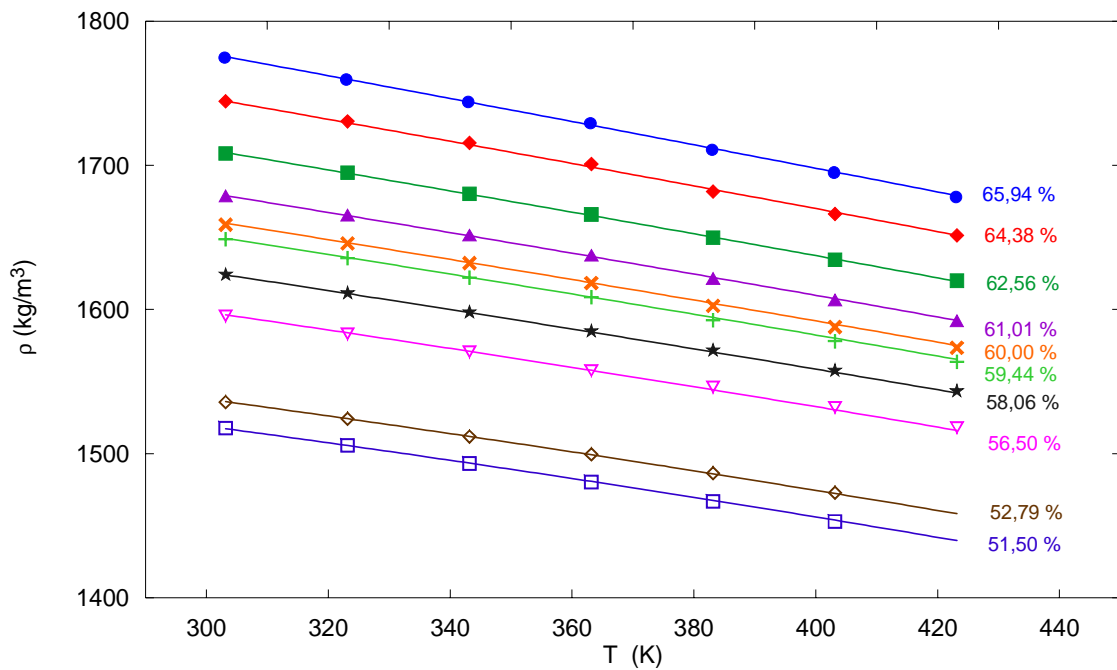


Figura 3.8: densidades del sistema $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ (proporción molar en sales, 5:1:1:2), para distintas concentraciones de sal (% másico total en sales), a una presión de 0,1 MPa: símbolos, valores experimentales; —, valores calculados por medio de la ecuación (3.10).

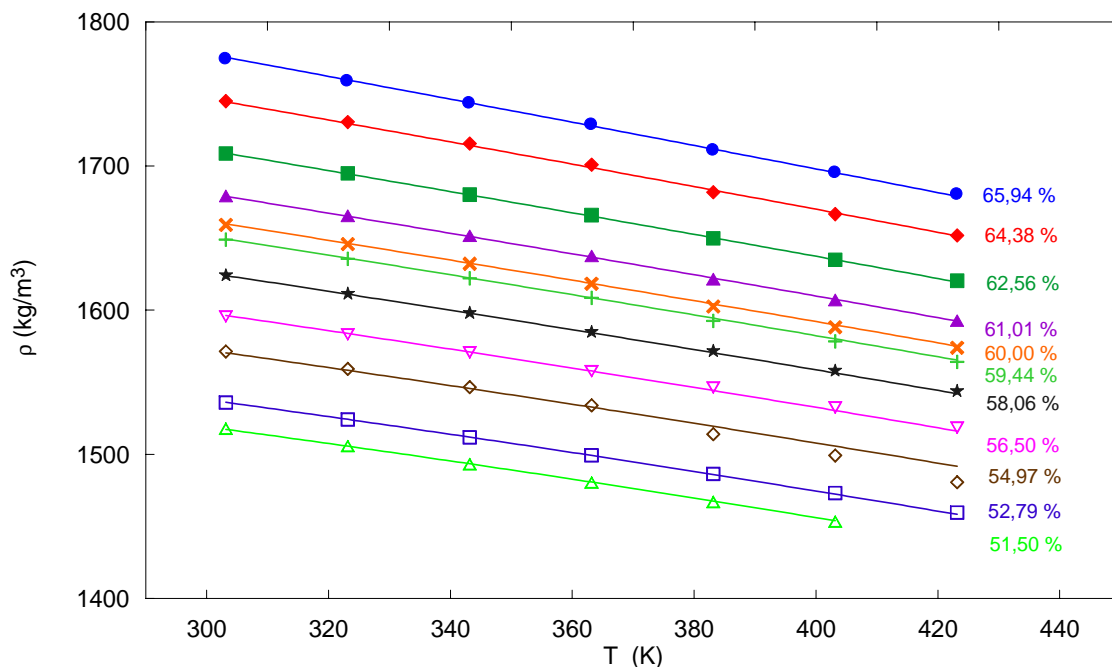


Figura 3.9: densidades del sistema $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ (proporción molar en sales, 5:1:1:2), para distintas concentraciones de sal (% másico total en sales), a una presión de 0,2 MPa: símbolos, valores experimentales; —, valores calculados por medio de la ecuación (3.10).

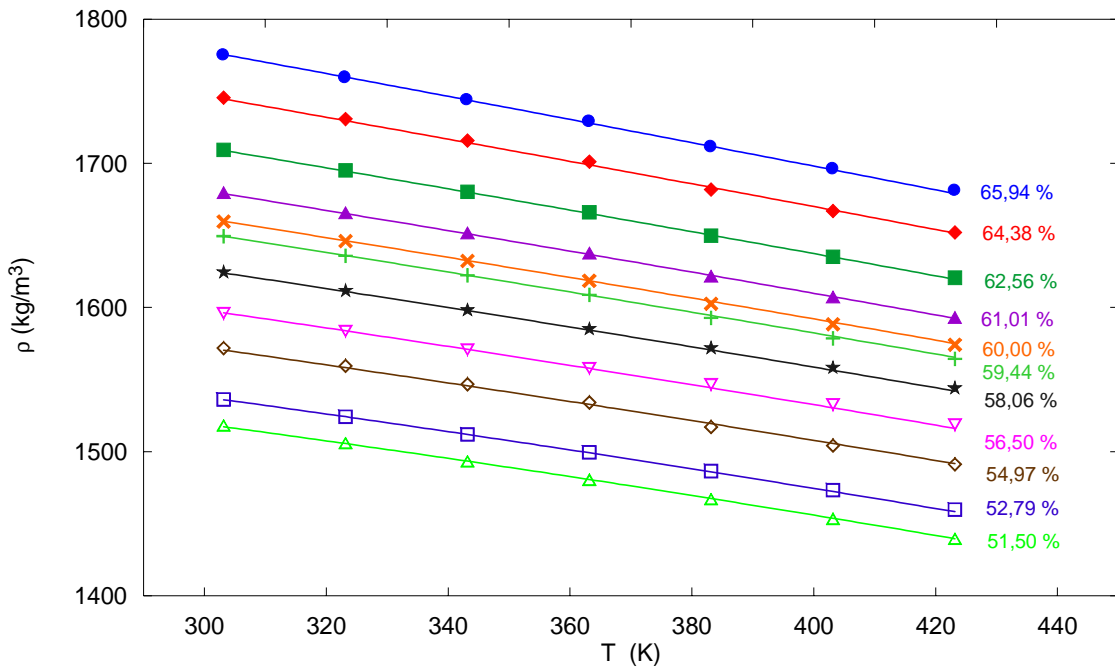


Figura 3.10: densidades del sistema $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ (proporción molar en sales, 5:1:1:2), para distintas concentraciones de sal (% másico total en sales), a una presión de 0,5 MPa: símbolos, valores experimentales; —, valores calculados por medio de la ecuación (3.10).

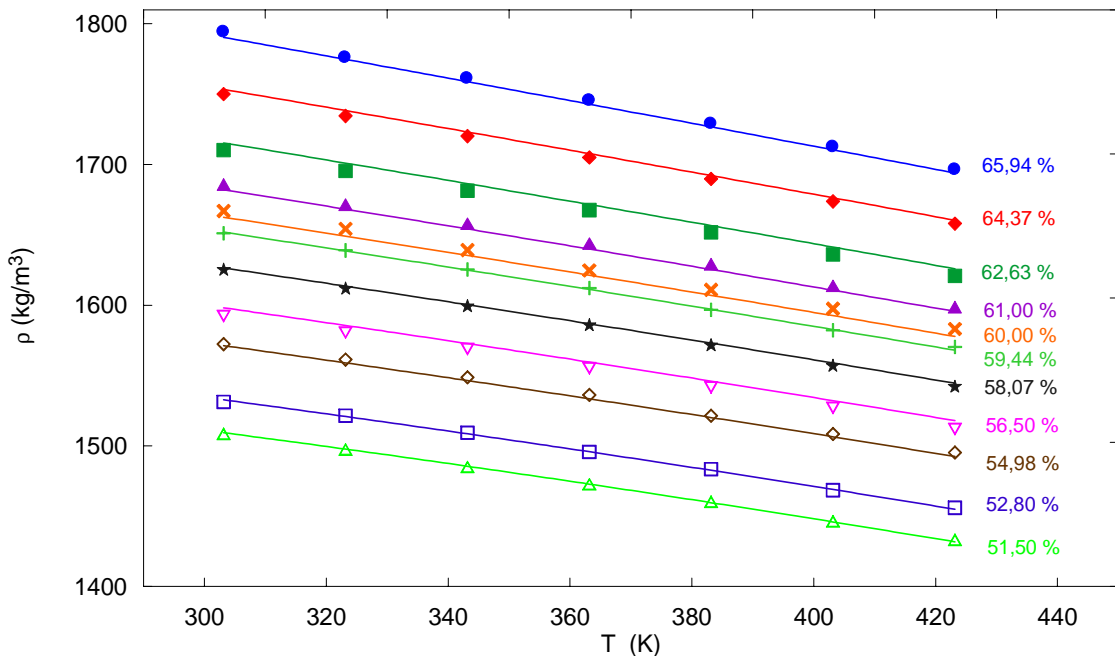


Figura 3.11: densidades del sistema $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ (proporción molar en sales, 5:1:1:2), para distintas concentraciones de sal (% másico total en sales), a una presión de 1,0 MPa: símbolos, valores experimentales; —, valores calculados por medio de la ecuación (3.10).

De la observación de estas figuras puede deducirse que para todas las presiones estudiadas la densidad disminuye al aumentar la temperatura, y aumenta con la concentración total de las sales.

Como se ha comentado en la introducción del capítulo, los únicos datos bibliográficos de la densidad del sistema $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ en proporción molar de sales (5:1:1:2) son los reportados por Koo et al. (1999) a 0,1 MPa de presión, para temperaturas comprendidas entre 283,15 y 333,15 K y concentraciones del 50,0 al 65,0 % en peso total de sales. Así, al objeto de comparar estos datos de la bibliografía con los resultados obtenidos experimentalmente en este trabajo, se calcularon los valores de las densidades correspondientes a las concentraciones mediadas por Koo et al. (1999), mediante la ecuación 3.10, que se encontraban dentro de los rangos de temperatura y composición de nuestra experimentación, y se calculó la diferencia entre los valores calculados y los bibliográficos, en términos de desviación relativa, obteniéndose una diferencia máxima de 0,61 %, y una desviación cuadrática media del 0,40 %.

En la Figura 3.12 se representan los valores propuestos por Koo et al. (1999) y los obtenidos a partir de la ecuación (3.10), y en la Figura 3.13 se representan las desviaciones relativas correspondientes.

De la observación de las Figuras 3.12 y 3.13 puede deducirse que los datos de densidad obtenidos en el presente estudio son ligeramente superiores a los obtenidos por Koo et al. (1999), siendo las desviaciones relativas inferiores en valor absoluto al 0.7 % en todos los casos aún habiendo aplicado distintas técnicas densimétricas.

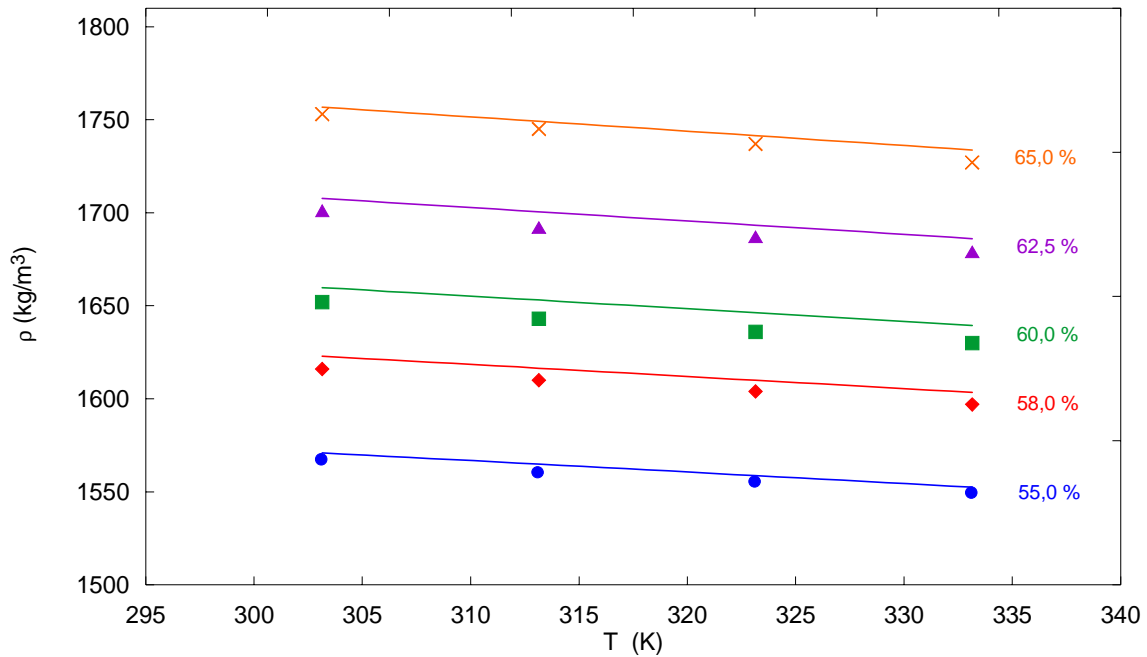


Figura 3.12: densidades del sistema acuoso $H_2O + (LiBr + LiNO_3 + LiI + LiCl)$ (proporción molar de sales, 5:1:12): símbolos, valores propuestos por Koo et al. (1999); — correlación (3.10).

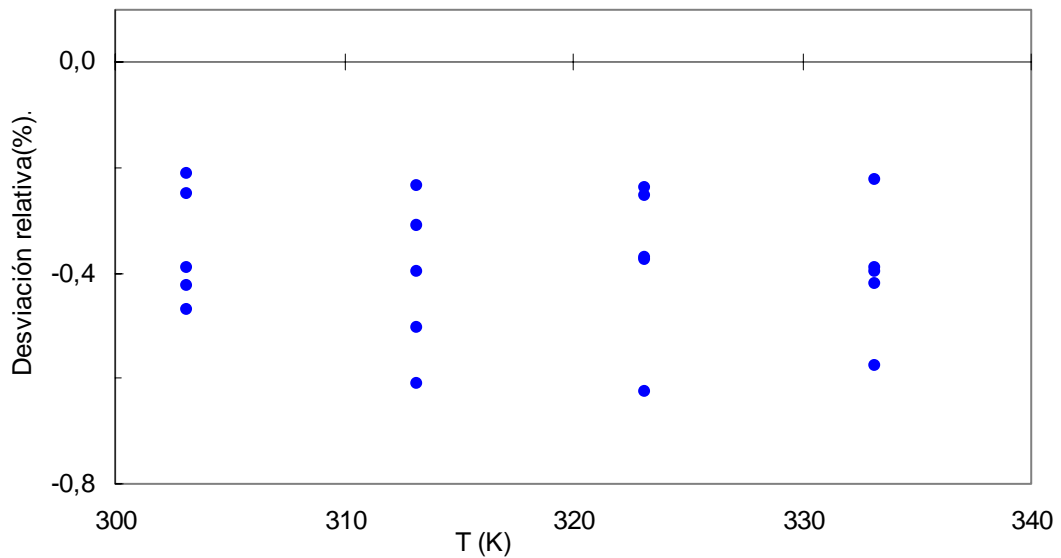


Figura 3.12: Desviaciones relativas entre las densidades experimentales del sistema $H_2O + (LiBr + LiNO_3 + LiI + LiCl)$ (proporción molar de sales, 5:1:1:2) y las propuestas por Koo et al. (1999).

Las densidades experimentales de los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ se han correlacionado por medio de las ecuaciones 3.8 y 3.9, pero en este caso, los coeficientes a_i , b_i y c_i dependen linealmente de la composición de hidróxido (w_3):

$$a_i = \sum_{j=0}^1 a_{ij} w_3^j \quad b_i = \sum_{j=0}^1 b_{ij} w_3^j \quad c_i = \sum_{j=0}^1 c_{ij} w_3^j \quad (3.11)$$

Los coeficientes a_{ij} , b_{ij} y c_{ij} para los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ se presentan en las Tablas 3.10 y 3.11 respectivamente. Los valores de la desviación cuadrática media para dicha correlación son, respectivamente, de 0,20 % y 0,10 %, mientras que las desviaciones relativas encontradas son inferiores al 0,32 % y 0,17 %, respectivamente.

	a_{ij}	b_{ij}	c_{ij}
00	$8,211 \times 10^2$	$1,416 \times 10^0$	$-2,856 \times 10^{-3}$
01	$2,338 \times 10^1$	$-6,568 \times 10^{-2}$	$8,706 \times 10^{-5}$
10	$1,986 \times 10^0$	$-2,203 \times 10^{-2}$	$1,606 \times 10^{-5}$
11	$-4,131 \times 10^{-2}$	$-7,400 \times 10^{-4}$	$1,315 \times 10^{-6}$

Tabla 3.10: coeficientes de la correlación (3.11) para el sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$.

	a_{ij}	b_{ij}	c_{ij}
00	$8,153 \times 10^2$	$1,393 \times 10^0$	$-2,803 \times 10^{-3}$
01	$1,964 \times 10^1$	$-5,423 \times 10^{-2}$	$7,521 \times 10^{-5}$
10	$2,610 \times 10^0$	$-2,423 \times 10^{-2}$	$1,921 \times 10^{-5}$
11	$-1,933 \times 10^{-1}$	$5,123 \times 10^{-4}$	$-8,998 \times 10^{-7}$

Tabla 3.11: Coeficientes de la correlación (3.11) para el sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$

En las Figuras 3.13 y 3.14 se representan las densidades experimentales frente a la temperatura para los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, respectivamente.

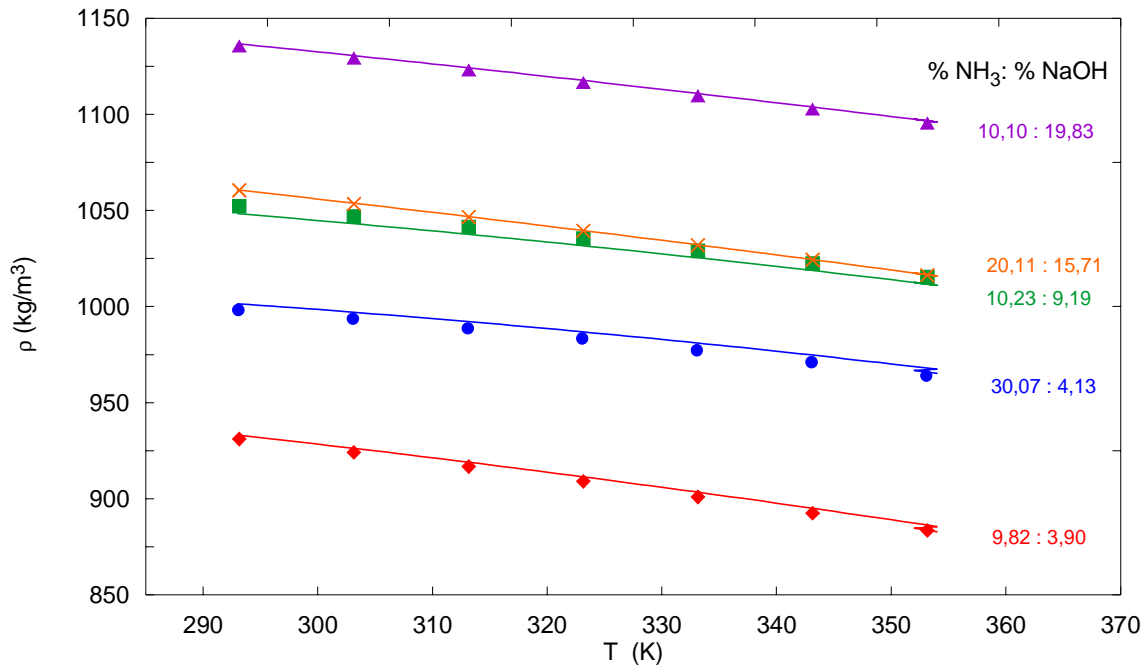


Figura 3.13: densidades del sistema NH₃ + H₂O + NaOH, a la presión de 1,8 MPa: símbolos, valores experimentales; —, valores calculados por medio de la ecuación (3.5). Las composiciones están expresadas en porcentaje másico en base no salina.

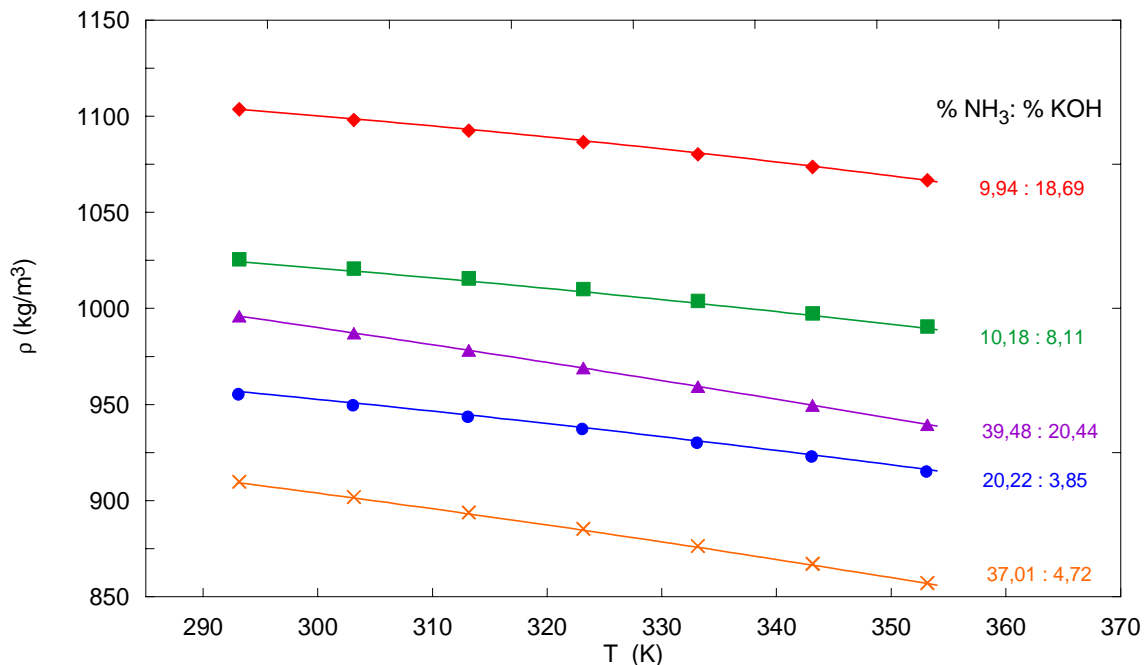


Figura 3.14: densidades del sistema NH₃ + H₂O + KOH, a la presión de 1,8 MPa: símbolos, valores experimentales; —, valores calculados por medio de la ecuación (3.5). Las composiciones están expresadas en porcentaje másico en base no salina.

De la observación de las Figuras 3.13 y 3.14 puede deducirse que en todos los casos la densidad disminuye al aumentar la temperatura y/o disminuir la concentración de amoníaco, mientras que aumenta con la concentración de hidróxido.

3.6 Estimación de las densidades de las disoluciones.

La determinación experimental de cualquier propiedad termofísica es el mejor método para tener la máxima información sobre la misma. Pero no siempre es posible disponer de datos experimentales, y es por esta razón que es conveniente poder utilizar algún método que permita calcular, con el mínimo margen de error, los valores de la propiedad requerida. Así, en el presente estudio se emplearon dos métodos existentes en la bibliografía que permiten calcular las densidades de electrolitos. Estos modelos fueron elegidos por su simplicidad, ya que requieren únicamente disponer de las densidades de los distintos componentes en solución acuosa.

Uno de los modelos elegidos fue el propuesto por Laliberté y Cooper (2004), basado en la suma de los volúmenes específicos aparentes de cada uno de los componentes de la mezcla. Este volumen específico se expresa por medio de la siguiente ecuación:

$$\bar{V}_{\text{app},i} = \frac{w_i + c_2 + c_3 t}{(c_0 w_i + c_1) \cdot \exp(1 \times 10^{-6} (t + c_4)^2)} \quad (3.12)$$

donde w_i es la fracción másica del componente i en la mezcla, t es la temperatura en °C y c_0 - c_4 son constantes empíricas obtenidas a partir de datos experimentales por medio de un método no-lineal de mínimos cuadrados.

Los volúmenes aparentes de cada componente se suman para obtener la densidad de la mezcla a través de la siguiente expresión:

$$\rho_m = \frac{1}{w_w / \rho_w + \sum_i w_i \bar{V}_{app,i}} \quad (3.13)$$

donde ρ_m es la densidad de la mezcla (kg/m^3), w_w y ρ_w la fracción másica y la densidad del agua a la temperatura y presión de la mezcla.

El otro modelo utilizado fue el propuesto por Young y Smith (1954), y se basa en la relación entre el volumen molar aparente (V_{app}) de una mezcla de electrolitos y el volumen molar aparente de los sistemas binarios que la constituyen ($V_{app,i}$):

$$V_{app} = \frac{\sum_i n_i V_{app,i}}{\sum_i n_i} \quad (3.14)$$

En donde n_i es el número de moles del componente i . La relación entre el volumen molar aparente de la mezcla de electrolitos y el volumen molar aparente de los sistemas binarios con sus respectivas densidades es:

$$V_{app,i} = \frac{1000 \cdot (\rho_w - \rho_i)}{\rho_w \cdot \rho_i \cdot m_i} + \frac{M_i}{\rho_i} \quad (3.15)$$

$$V_{app} = \frac{1000 \cdot (\rho_w - \rho)}{\rho \cdot \rho_w \cdot m_T} + \frac{M_T}{\rho} \quad (3.16)$$

En estas expresiones ρ_w es la densidad del agua, ρ_i y m_i la densidad y molalidad de cada componente en disolución acuosa, ρ y m_T la densidad y molalidad total de la mezcla ($m_T = \sum_i m_i$) y M_T la masa molecular media de los solutos presentes en la mezcla ($M_T = \sum_i n_i M_i / \sum_i n_i$). La combinación de las ecuaciones anteriores permite obtener la densidad de la mezcla a partir de las densidades y composiciones de los electrolitos que constituyen la solución, a través de la denominada regla de densidad de Young:

$$\rho = \frac{M_T + 1000/m_T}{\sum_i \left[\frac{n_i \left[\frac{1000(\rho_w - \rho_i)}{\rho_w \cdot \rho_i \cdot m_i} + \frac{M_i}{\rho_i} \right]}{\sum_i n_i} \right]} + \frac{1000}{m_T \cdot \rho_w} \quad (3.17)$$

Se han utilizado sendos métodos para la estimación de las densidades de los sistema H₂O + (LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl) a una presión de 0,1 MPa, y para los sistemas NH₃ + H₂O + NaOH y NH₃ + H₂O + KOH a una presión de 1,8 MPa.

Los valores de densidades de las disoluciones binarias H₂O + LiBr, H₂O + LiCl y H₂O + LiNO₃ considerados fueron los propuestos por Wimby y Berntsson (1994). Para el H₂O + LiI solo existen en la bibliografía datos a 303,15 K, suministrados por Patil et al. (1991), por lo que se procedió a la determinación experimental de la densidad de dicho sistema para concentraciones comprendidas entre 14,96 y 27,02 % másico de sal, y un rango de temperaturas de 303,15 a 343,15 K, para una presión constante de 0,1 MPa. Los resultados experimentales se presentan en la Tabla 3.15.

w(%)	T (K)				
	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15
14,96	1118,2	1114,7	1109,3	1103,4	1095,5
16,52	1132,5	1128,8	1121,9	1114,5	1108,2
17,96	1145,3	1141,5	1135,7	1128,0	1120,2
20,93	1174,6	1170,7	1164,7	1158,1	1149,3
24,01	1205,1	1201,2	1195,0	1188,8	1181,7
27,02	1238,6	1234,2	1228,2	1220,9	1213,9

Tabla 3.15: densidades experimentales (kg/m³) del sistema H₂O + LiI, a 0,1 MPa.

Estos valores se ajustaron a la siguiente ecuación polinómica función de la temperatura y composición mediante el método de mínimos cuadrados:

$$\rho = \sum_{n=0}^3 (a_n + b_n \cdot T) \cdot w \quad (3.18)$$

donde ρ es la densidad en kg·m⁻³, T la temperatura en K y w la composición de LiI en % en peso. Los coeficientes a_n y b_n de la ecuación polinómica se muestran en la Tabla 3.16, y la desviación cuadrática media del ajuste fue de 0,09 %.

En la Figura 3.15 se representan gráficamente los valores experimentales obtenidos en el presente trabajo del sistema binario H₂O + LiI junto con los experimentales obtenidos por Patil et al. (1991) y los calculados mediante la ecuación (3.18).

	a_n	b_n
0	$1,108 \times 10^1$	$3,189 \times 10^0$
1	$1,772 \times 10^2$	$-5,494 \times 10^{-1}$
2	$-7,983 \times 10^0$	$2,588 \times 10^{-2}$
3	$1,246 \times 10^{-1}$	$-3,988 \times 10^{-4}$

Tabla 3.16: Coeficientes de la ecuación (3.19) para el sistema H₂O+LiI, a 0,1 MPa.

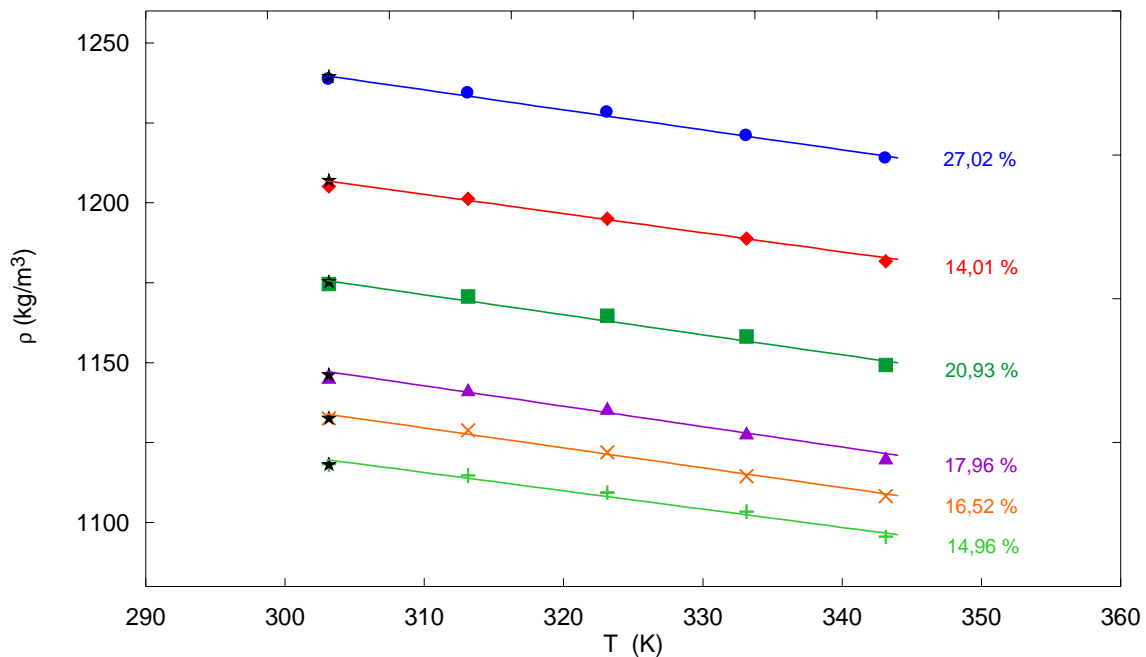


Figura 3.15: densidades del sistema H₂O+LiI a 0,1 MPa: símbolos, valores experimentales; ★, Patil et al. (1991); —, calculadas mediante la ecuación (3.18).

En dicha figura puede observarse la buena concordancia entre los datos experimentales del presente trabajo y los de la bibliografía, obteniéndose una máxima desviación relativa de 0,14 % y una desviación cuadrática media de 0,04%. Además, puede apreciarse como la densidad del sistema binario disminuye al aumentar la temperatura y aumenta con la concentración de la sal.

Se cotejaron, por ambos métodos, los resultados experimentales a 303,15; 313,15 y 323,15 K, en base a los datos experimentales considerados para los componentes binarios. Para el modelo propuesto por Laliberté y Cooper (2004) se obtuvo una desviación máxima de 1,25 %, y una desviación cuadrática media (RMSD) de 0,89 %. Para el modelo propuesto por Young y Smith (1954), la desviación máxima es de 0,58 % y la desviación cuadrática media de 0,55 %. En las Figura 3.16 y 3.17 se presentan las desviaciones relativas calculadas mediante ambos modelos.

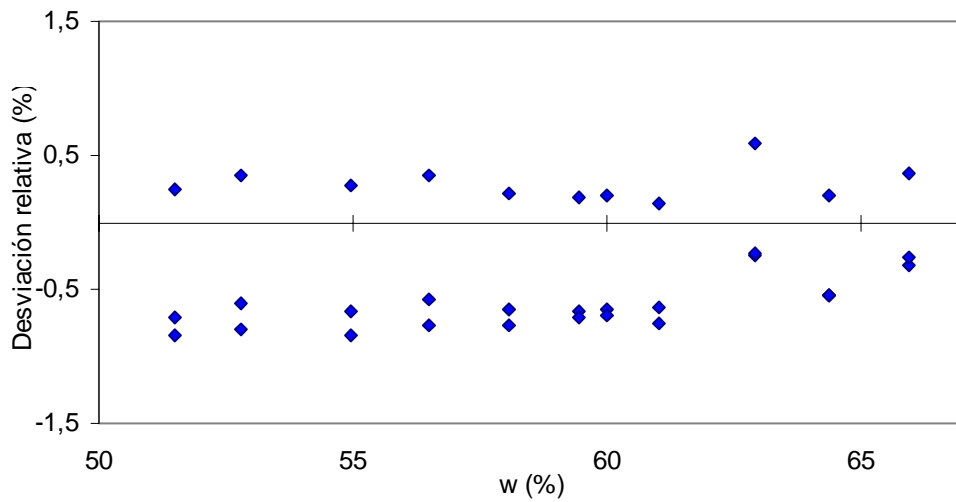


Figura 3.16: desviaciones relativas entre los resultados experimentales de densidades líquidas del sistema $H_2O + (LiBr + LiNO_3 + LiI + LiCl)$ y los valores estimados por el modelo propuesto por Young y Smith (1954)

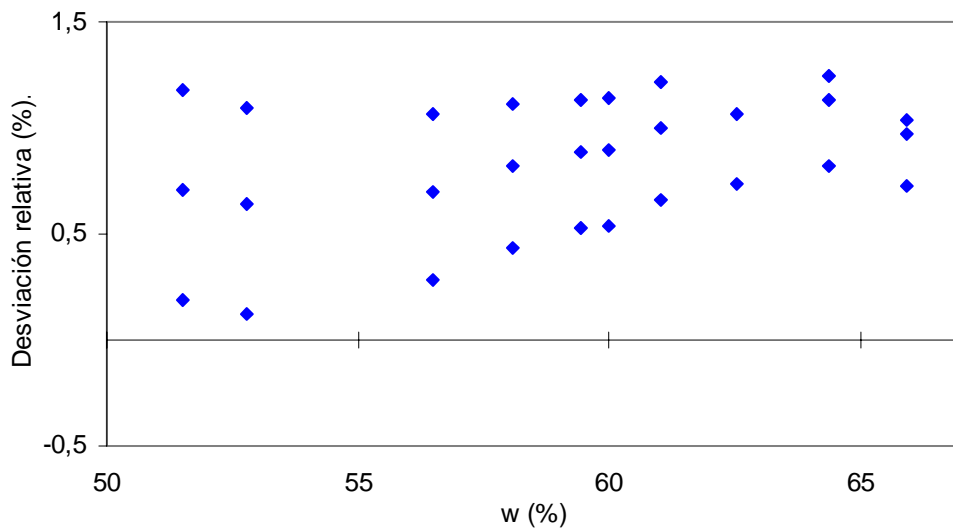


Figura 3.17: desviaciones relativas entre los resultados experimentales de densidades líquidas del sistema $H_2O + (LiBr + LiNO_3 + LiI + LiCl)$ y los valores estimados por el modelo propuesto por Laliberté y Cooper (2004).

De la observación de ambas figuras cabe deducir que ambos modelos pueden ser aptos para la predicción de la densidad, pues se obtiene que la desviación entre los valores calculados y los experimentales es en ambos casos inferior al 1,5%

Para la estimación de las densidades de los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ por los métodos descritos, se requiere conocer las densidades de los sistemas binarios constituyentes, en este caso $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ en las condiciones de composición, presión y temperatura del estudio. Para la densidad del sistema binario $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ se han utilizado los valores obtenidos durante la validación del método, mientras que para las soluciones $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ se procedió a la determinación experimental de su densidad en el rango de composiciones comprendido entre el 4 y el 20 % másico de hidróxido, y temperaturas desde 298,15 hasta 353,15 K, a una presión constante de 1,8 MPa. Los resultados experimentales de dicho estudio se presentan en las Tablas 3.17 y 3.18, respectivamente.

<i>w</i> (%)	<i>T</i> (K)						
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15
3,97	1042,59	1038,96	1034,86	1030,17	1024,86	1019,12	1012,86
7,98	1089,00	1084,50	1079,89	1074,94	1069,18	1063,31	1057,06
11,85	1132,74	1127,71	1122,60	1117,06	1111,12	1105,15	1098,68
16,00	1179,31	1173,89	1168,37	1162,59	1156,29	1149,92	1143,31
20,01	1225,04	1219,29	1213,59	1207,90	1202,43	1196,83	1190,47

Tabla 3.17: densidades (kg/m^3) del sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$, para distintas concentraciones (% másico de NaOH) y temperaturas.

<i>w</i> (%)	<i>T</i> (K)						
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15
3,37	1029,35	1026,10	1022,24	1017,89	1012,83	1007,37	1001,16
6,96	1058,73	1055,17	1050,88	1046,33	1041,24	1035,73	1029,71
10,41	1087,72	1083,76	1079,34	1074,59	1069,37	1063,83	1057,75
13,93	1118,75	1114,50	1109,77	1104,83	1099,56	1093,94	1087,88
17,31	1152,30	1147,66	1142,71	1137,67	1132,25	1126,62	1120,54

Tabla 3.18: densidades (kg/m^3) del sistema $\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, para distintas concentraciones (% másico de KOH) y temperaturas.

Estos valores experimentales fueron correlacionados por medio de las ecuaciones 3.12 y 3.13, para la estimación de las densidades por el método de Laliberté y Cooper (2004) obteniéndose los coeficientes presentados en la Tabla 3.19.

	c (NaOH aq)	c (KOH aq)
0	$-6,003 \times 10^{-6}$	$3,553 \times 10^3$
1	$3,517 \times 10^{-5}$	$-1,532 \times 10^1$
2	$-1,366 \times 10^{-1}$	$-2,049 \times 10^{-2}$
3	$1,216 \times 10^{-3}$	$6,582 \times 10^{-5}$
4	$4,133 \times 10^3$	$-2,885 \times 10^2$

Tabla 3.19: coeficientes de la ecuación (3.12) para los sistemas $H_2O + NaOH$ y $H_2O + KOH$

Finalmente se compararon los resultados obtenidos experimentalmente con los estimados por los dos modelos. En las Figuras 3.18 y 3.19 se muestran las desviaciones relativas entre los valores predichos utilizando el modelo de Laliberté y Cooper (2004) y los experimentales obtenidos en el presente trabajos.

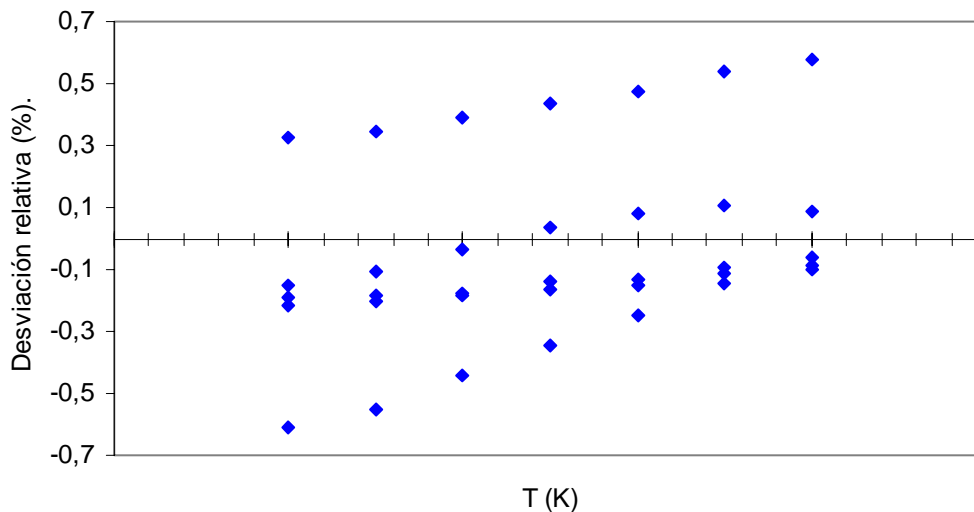


Figura 3.18: desviaciones relativas entre las densidades experimentales del presente estudio para el sistema $NH_3 + H_2O + NaOH$ y las estimadas por medio del método propuesto por Laliberté y Cooper (2004).

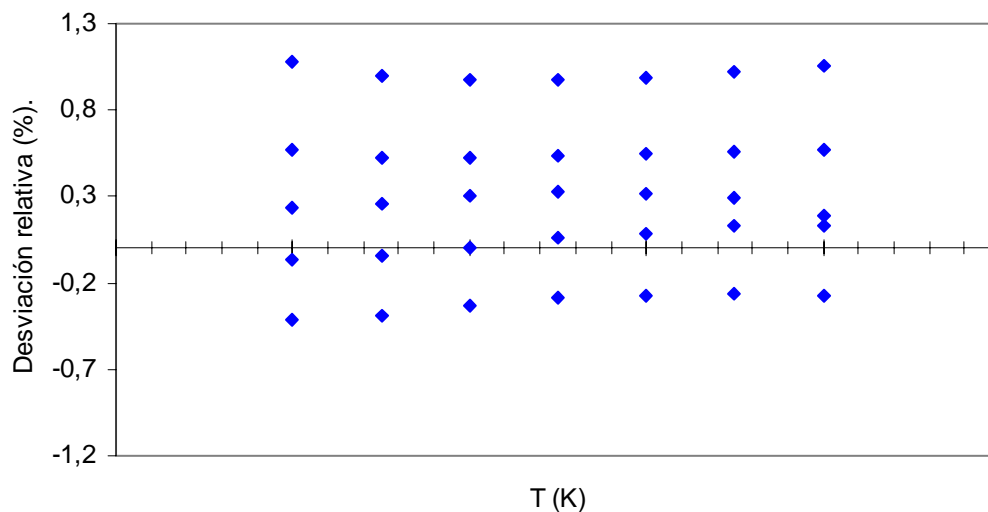


Figura 3.19: desviaciones relativas entre las densidades experimentales del presente estudio para el sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ y las estimadas por medio del método propuesto por Laliberté y Cooper (2004).

Se observa que las diferencias relativas máximas entre dos valores son de 0,61 % y 1,08 %, y las desviaciones cuadráticas medias, son de 0,29 % y 0,55 %, para los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, respectivamente.

Las desviaciones relativas máximas obtenidas al comparar los datos experimentales del presente estudio con las densidades estimadas por el método de Young y Smith (1954) son de 1,13 % y 2,76 % para los sistemas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, respectivamente, mientras que las desviaciones cuadráticas medias son de 0,83 % y 1,67 %. En la Figuras 3.20 y 3.21 se representan las desviaciones relativas para ambos sistemas.

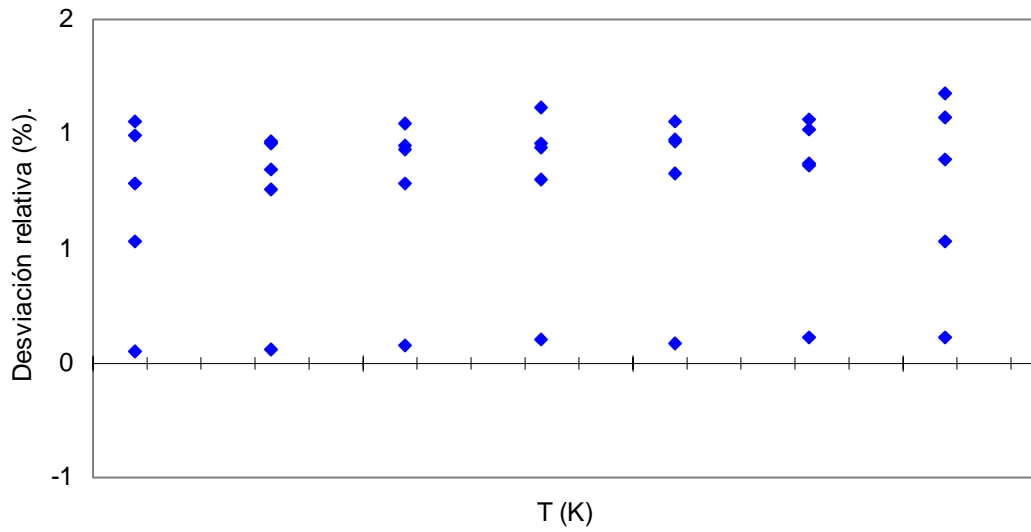


Figura 3.20: desviaciones relativas entre las densidades experimentales del presente estudio, para el sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$, y las estimadas por medio del método propuesto por Young y Smith (1954).

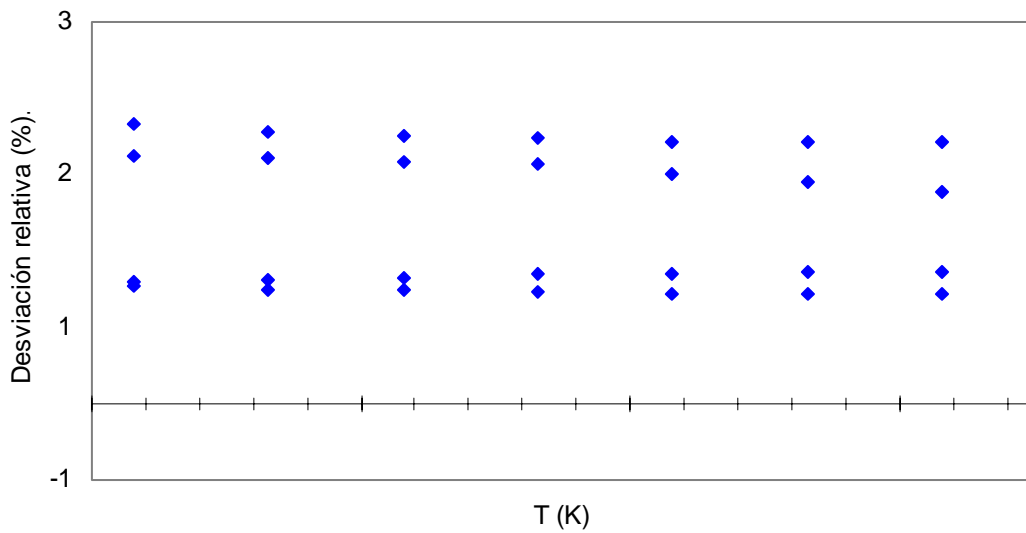


Figura 3.21: desviaciones relativas entre las densidades experimentales del presente estudio, para el sistema $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, y las estimadas por medio del método propuesto por Young y Smith (1954).

3.7 Conclusiones.

- ✓ La densimetría de tubo vibrante se ha mostrado como una técnica muy apropiada para la medida de densidades de soluciones acuosas de electrolitos, y el densímetro ANTON PAAR DMA 60/512P se ha manifestado muy útil para trabajar en el rango de presión comprendido entre 0,1 y 1,8 MPa y temperaturas comprendidas entre 293,15 K y 423,15 K.
- ✓ Se han determinado experimentalmente las densidades de disoluciones de $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ (en proporción molar de sales, 5:1:1:2), para un rango de concentraciones comprendido entre 51,50 y 65,94 % másico de sales, temperaturas desde 303,15 hasta 423,15 K y presiones de 0,1; 0,2; 0,5 y 1,0 MPa. Los valores experimentales se han correlacionado mediante una ecuación polinómica en función de la temperatura, de la composición de sales y de la presión..
- ✓ Se han comparado los resultados experimentales con los existentes en la bibliografía, para las disoluciones de $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$, obteniéndose desviaciones relativas menores de 0,96 % y una desviación cuadrática media de 0,13 %. Así mismo, se ha podido observar una disminución de la densidad al aumentar la temperatura, y un aumento con la concentración de sales, además de una ligera disminución de la misma al aumentar la presión.
- ✓ Para la determinación experimental de las soluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ se ha requerido diseñar un procedimiento especial para la preparación e introducción de las muestras en el interior del tubo de medida, debido a las elevadas presiones de vapor que muestran estas disoluciones. Para ello se utilizó una celda especial, fabricada en acero inoxidable, adaptada a las necesidades específicas de este trabajo. Para validar la metodología experimental seguida, se determinó experimentalmente las densidades de disoluciones de $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, a concentraciones comprendidas entre 10 y 40 % másico de amoníaco, a temperaturas entre 293,15 y 353,15 K, y una presión constante de 1,8 MPa. Los resultados fueron comparados con valores en-

contrados en tres trabajos bibliográficos, obteniéndose desviaciones cuadráticas medias de 0,49; 4,63 y 1,56 %

- ✓ Se han determinado experimentalmente las densidades de las soluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ para distintas composiciones (hasta 20 % y 40 % másico de hidróxido y amoníaco, respectivamente, en base no salina), para un rango de temperaturas entre 293,15 y 353,15 K, y una presión constante de 1,8 MPa. Los resultados obtenidos se han correlacionado por medio de una ecuación polinómica, en función de la temperatura y de la composición de amoníaco e hidróxido (sódico o potásico). Las máximas desviaciones relativas encontradas han sido de 0,37 % y 0,17 %, respectivamente, mientras que las desviaciones cuadráticas medias fueron de 0,10 % y 0,20 %, respectivamente.
- ✓ Se han utilizado dos métodos de estimación de la densidad (método de Young y Smith, 1954, y método de Laliberté y Cooper, 2004) para predecir dicha propiedad termofísica a partir de información obtenida de las soluciones acuosas de cada componente individualmente. Para ello ha sido necesario realizar algunas medidas experimentales:
 - ✓ se han determinado experimentalmente las densidades de disoluciones acuosas de yoduro de litio, a temperaturas comprendidas entre 303,15 y 343,15 K a una presión constante de 0,1 MPa y concentraciones comprendidas entre 14,96 y 27,02 % másico de LiI. Los resultados se han correlacionado por medio de una ecuación polinómica, en función de la temperatura y de la concentración de sal, y se han comparado con otros encontrados en la bibliografía, mostrando desviaciones relativas inferiores al 0,14 % y una desviación cuadrática media de 0,04 %.
 - ✓ se han determinado experimentalmente las densidades de las soluciones $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ a presión constante de 1,8 MPa, para temperaturas comprendidas entre 293,15 y 353,15 y un rango de concentraciones de hidróxido entre 4 y 20 % másico. Los resultados se han correlacionado por medio de una ecuación polinómica, en función de la temperatura y de la concentración de hidróxido, obteniéndose unas máximas desviaciones relativas

de 0,10 % y 0,08 %, respectivamente, mientras que las desviaciones cuadráticas medias fueron de 0,04 % para ambas mezclas.

De los resultados obtenidos se pone de manifiesto que ambos métodos pueden ser útiles para la predicción de la densidad para las disoluciones estudiadas. Sin embargo debe puntualizarse que:

- para las disoluciones de $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ se presenta menores desviaciones con el método propuesto por Young y Smith (1954) (desviación cuadrática media de 0,55 %)
- para las disoluciones de $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ se obtienen menores desviaciones con el método propuesto por Laiberté y Cooper (2004) (desviaciones cuadráticas medias de 0,29 y 0,55 %, respectivamente).

Nomenclatura.

k	constante de oscilación (kgs).
M	masa (kg).
M_i	peso molecular del componente i .
m_i	molalidad del componente i .
M_T	peso molecular total.
m_T	molalidad total
n_i	número de moles del componente i .
p	presión (MPa).
T	temperatura absoluta (K).
t	temperatura en °C.
V_{app}	volumen molar aparente.
$V_{app,i}$	volumen molar aparente del componente i .
V_o	volumen interior del tubo de medida (m^3).
w_i	porcentaje másico del componente i .
ρ_i	densidad del componente i (kg/m^3).
τ	periodo de oscilación (s^{-1}).

Bibliografía

- Conesa, A. *Caracterización Termofísica de algunos Alquinglicoles Dialquiléteres*. Tesis doctoral. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona. **2000**.
- Esteve, X. *Transformación de calor con sistemas binarios Metanol+Polietilenglicol Dimetiléteres*. Tesis doctoral. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona. **1995**.
- Jennings, H. *Ammonia-Water Properties (Experimentally-determined P,V,T, x Liquid-Phase Data)*. ASHRAE Trans. 71, 21, **1965**.
- King, H.H.; Hall, J.L.; Ware, G.C.; *A study of the density, surface tension and adsorption in the water-ammonia system at 20°C*. J.Am.Chem.Soc. 52, 5128, **1930**.
- Koo, K.K.; Lee, H.R.; Oh, J.S.; Park, D.R.; Baek Y.S. *Densities, Viscosities and Surface Tensions of the (Water + Lithium Bromide + Lithium Nitrate + Lithium Iodine + Lithium Chloride) System*. J.Chem.Eng, Data **1999**, 44, 1175-1177.
- Kratzke, H.; Niepmann, R.; Spillner, E.; Kohler, F. *Residual Helmholtz Energies of Liquid Benzene between 300 and 465 K and up to 60 MPa*. Bochum **1983**.
- Laliberté, M.; Cooper, W.E. *Model for Calculating the Density of Aqueous Electrolyte Solutions*. Journal of Chemical and Engineering Data, **2004**, 49, 1141-1151.
- Munakata, T.; Kasahara, K.; Uematsu, M.; *(p, ρ , T) measurements of (ammonia + water) in the temperature range 310 K to 400 K at pressures up to 10 Mpa. I. Measurements of $\{x\text{NH}_3 + (1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ at $x = (0.8952, 0.8041, 0.6985, 0.5052, \text{ and } 0.1016)$* . J.Chem.Thermodynamics **2002**, 34, 807-819.
- Olivé, F. *Revalorización Energética de Residuos Térmicos por Ciclos de Compresión/Absorción mediante el sistema Ternario TFE+H₂O+TEGDME*. Tesis doctoral. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona. **1998**.
- Patil, K. R.; Chaudhari, S. K.; Katti, S. S. *Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Lithium Iodide: Simplified Method for Predicting the Enthalpies from the Vapor-Pressure Data*. Appl. Energy **1991**, 39, 189-199.
- Schmidt, E.; Gringull, U. *Properties of Water and Steam in SI-UNITS*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, **1981**.
- TCR Thermodynamic Tables Hydrocarbons; Thermodynamics Research Center, The Texas A&M University System Collage Station. Volumen III.

Wimby, J.M.; Berntsson, T.S. *Viscosity and Density of Aqueous Solutions of LiBr, LiCl, ZnBr₂, CaCl₂ and LiNO₃. I, Single Salt Solutions*. Journal of Chemical and Engineering Data, **1994**, 39, 68-72.

Young, T.F.; Smith, M.B. *Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions*. Journal of Physical Chemistry, **1954**, 58, 716-724.

Capacidades Calóricas a Presión Constante de las Disoluciones

4.1	INTRODUCCIÓN.....	1
4.2	MÉTODO OPERATIVO.....	2
4.3	CALIBRACIÓN DEL CALORÍMETRO Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO.....	5
4.4	RESULTADOS.....	7
4.4.1	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CORRELACIONES.....	7
4.4.2	COMPARACIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	16
4.5	CONCLUSIONES.....	17
	NOMENCLATURA.....	19
	BIBLIOGRAFÍA.....	21

4.1 Introducción.

Una de las propiedades termofísicas importantes para caracterizar un fluido es la capacidad calorífica, ya que está directamente relacionada con las derivadas de las funciones termodinámicas básicas respecto de la temperatura. De su conocimiento se pueden obtener los valores de la entropía y la entalpía. En relación al estudio termodinámico de los ciclos de absorción, el conocimiento de esta propiedad es indispensable para obtener las potencias térmicas en los distintos componentes del ciclo, así como el coeficiente de funcionamiento (COP) del mismo.

En la bibliografía solo existe un trabajo sobre las capacidades caloríficas de las soluciones acuosas de (LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl) en proporción molar de sales (5:1:1:2). Éste, al igual que para el caso de las densidades, corresponde a medidas realizadas por Koo et al. (1999). Dichas medidas fueron realizadas a presión atmosférica utilizando un calorímetro isoperibólico a temperaturas comprendidas entre 298,15 y 328,15 K en intervalos de 10 K para concentraciones de sal del 50, 55 y 60 % másico de sal y para una concentración del 65 % másico en el mismo rango de temperaturas pero en intervalos de 5 K, Así, para ampliar los datos existentes se decidió realizar un estudio sistemático de la capacidad calorífica a presión constante de 1,0 MPa, en un rango de temperaturas comprendido entre 313,15 y 373,15 K, en intervalos de 10 K para ocho concentraciones comprendidas entre 50 y 65 % en masa de sal.

En el caso de disoluciones de NH₃ + H₂O + NaOH y NH₃ + H₂O + KOH no se ha encontrado en la bibliografía ningún dato de esta propiedad termodinámica. Por ello, se ha procedido a la determinación experimental de la capacidad calorífica de estas disoluciones a temperaturas comprendidas entre 303,15 y 353,15, a intervalos de 10 K, a una presión constante de 1,8 MPa, que es la misma presión utilizada en el estudio de densidades (capítulo 3). Para una serie de disoluciones con composiciones que varían entre el 10 y el 40 % de NH₃ y entre el 4 y el 20 % en hidróxido, ambos en base no salina.

Se ha utilizado el método incremental para la determinación experimental de la capacidad calorífica. Para ello se ha empleado un calorímetro SETARAM C80. II, equipado con celdas de medida diseñadas expresamente para trabajar a altas presiones, superiores a las alcanzadas por las celdas disponibles comercialmente.

Los resultados experimentales para cada disolución se correlacionaron mediante sendas ecuaciones polinómicas, función de la temperatura y de la composición, por medio del método de mínimos cuadrados.

El equipo experimental y los fundamentos teóricos del principio de medida han sido descritos extensamente por Conesa (2000), y se pueden consultar de forma resumida en el ANEXO I.

4.2 Método operativo.

La metodología seguida para la preparación de las muestras es idéntica a la descrita en el capítulo 3 para la determinación de las densidades, tanto para las disoluciones de $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ como para las de $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$. Al igual que sucedía con las densidades, la introducción de las muestras en el dispositivo experimental varía dependiendo del tipo de mezclas que se va a estudiar. Las disoluciones de $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ no presenta problemas a presión atmosférica, así que puede procederse usando una jeringuilla adecuada. Sin embargo, las mezclas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} +$ hidróxidos plantean problemas a presión atmosférica, como ya se comentó en el capítulo 3. Por este motivo las muestras se preparan en el interior de una celda especial, que es la misma utilizada para la determinación de las densidades, y de allí se introducen directamente en el dispositivo de medida.

En la Figura 4.1 se presenta el esquema del dispositivo de medida utilizado, que está constituido por el calorímetro (*L*) dentro del cual se introducen dos celdas (*K*), una de muestra y otra de referencia, y una línea de presión, que permite crear una atmósfera de gas inerte. En este trabajo se utilizó nitrógeno seco para generar la presión de trabajo deseada.

La celda de medida consta de dos tubos concéntricos cuya función es facilitar la introducción y evacuación de los fluidos utilizados, así como comunicar la presión exterior de nitrógeno al fluido alojado en la celda.

La introducción de las muestras en las celdas se realiza a través de una conexión que conduce a las válvulas *G*. Los fluidos llenan las celdas entrando por el tubo concéntrico interior y saliendo de las mismas por el tubo exterior hasta la salida de la línea de presión (válvulas *E*, de tres vías, conectadas hacia el exterior) a través de un tubo en forma de bucle (*F*). Cuando el líquido comienza a salir al exterior se cierran las válvulas de entrada y salida (*G* y *E*).

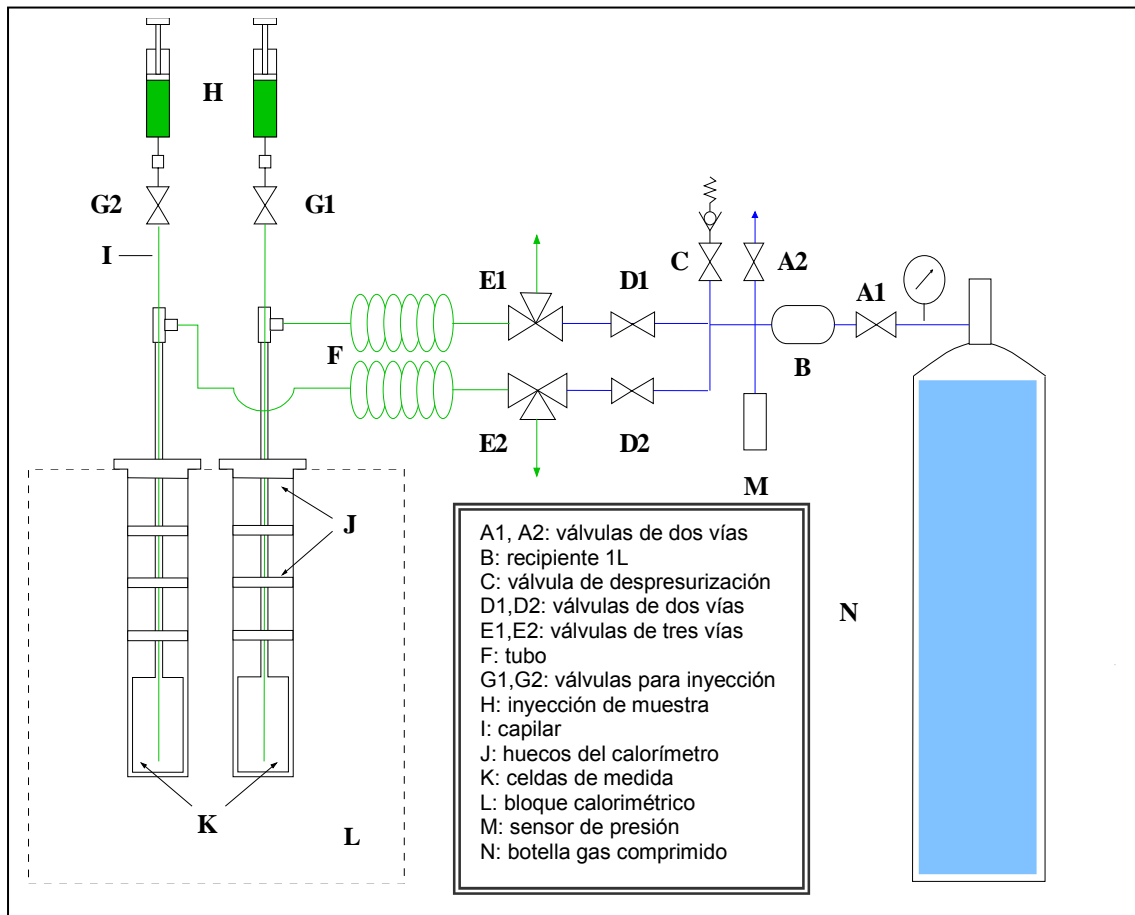


Figura 4.1: esquema del dispositivo de medida: calorímetro y línea de presión.

En el caso de las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ la inyección de las muestras se realizó con una jeringuilla, perfectamente limpia y seca, de 20 cm^3 de capacidad. La conexión se realizó a través de una aguja de acero inoxidable de 1/16'' de diámetro, en cuyo extremo se colocó un conector pasamuros SWAGELOK.

Antes de la inyección de la muestra hay que asegurar que no existan burbujas en el interior de la jeringuilla, para evitar que posteriormente aparezcan dentro de las celdas, lo cual afectaría negativamente a la calidad de las medidas.

Para las disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{hidróxidos}$, la celda de equilibrio donde se han preparado las muestras se conecta directamente al conector *G*. El traspaso de muestra de la celda de preparación a la celda de medida se lleva a cabo haciendo previamente vacío en el interior de ésta. Esto se consigue con ayuda de una bomba de vacío TELSTAR 80/70 conectada a la salida de la celda de medida (*E*). De esta misma forma se consigue el vacío necesario para la calibración y para la celda de referencia.

Con los fluidos en el interior del calorímetro, se procede a la generación de presión. Para ello se selecciona la presión de salida de la botella de gas comprimido (*N*) con ayuda de un mano-reductor (*AI*). El gas llena la línea de presión entre las válvulas *E*, *A2* (válvula de despresurización), *C* (válvula de extracción para limpieza) y *AI*. Además, llena un recipiente de acero inoxidable de 1 L de capacidad (*B*), cuya función es paliar los efectos de la expansión térmica de un fluido sobre la presión. La presión de la línea se mide por medio de un sensor de presión (*M*) SETRA C280E (Setra System Inc.). Cuando ésta es la deseada, se conecta la línea de presión con la celda de medida, a través de la válvula *EI*.

El procedimiento seguido mediante rampas de temperaturas e isothermas, se ha programado por medio del software propio del calorímetro, y el experimento se ejecuta de forma automática, así como la adquisición de datos (ANEXO I).

4.3 Calibración del calorímetro y validación del método.

Para calibrar el dispositivo se requiere la realización de dos experimentos, uno para medir la señal de la línea base y otro para medir la señal de una sustancia de referencia. Para la primera, se mantienen las dos celdas con vacío, mientras que para la segunda la celda de muestra se llena con la sustancia patrón y la de referencia se mantiene con vacío (y así se mantendrá durante toda la experimentación).

Para las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ se utilizó dodecano (Fluka, 99,5 %) como sustancia patrón. Los valores de densidad y capacidad calorífica para el rango de temperaturas y presión de trabajo se obtuvieron de TCR Thermodynamic Tables y Zábanský et al. (1996) respectivamente. La calibración se realizó para temperaturas comprendidas entre 312,63 y 372,08 K y una presión constante de 1,0 MPa.

La validación del método se realizó utilizando n-octano (Fluka, 99,5 %). Para ello se midieron las capacidades caloríficas del mismo, en las mismas condiciones de presión y temperatura que la calibración, los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4.1, y se cotejaron con los valores calculados a partir de la correlación propuesta por Zábanský et al. (1996) y de la ecuación de estado fundamental descrita por Span y Warner (2003). En la Figura 4.2 se muestran los valores experimentales obtenidos para el n-octano, junto con los calculados mediante la correlación y la ecuación de estado referenciadas.

T (K)	312,63	322,54	331,45	342,35	352,26	362,17	372,08
C_p (kJ/kg·K)	2,278	2,318	2,355	2,387	2,422	2,463	2,503

Tabla 4.1: capacidades caloríficas del n-octano, a 1,0 MPa.

La máxima desviación relativa encontrada entre los valores experimentales y los bibliográficos fue de 0,48 % en comparación con Span y Warner (2003), y de 1,02 % con Zábanský et al. (1996). Los valores de desviación cuadrática relativa media fueron de 0,31 % y 0,76 %, respectivamente.

La calibración para las disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ se realizó con agua (calidad milliQ) como fluido patrón. Las densidades y capacidades caloríficas se obtuvieron de Schmidt y Gringull (1981) y Záborský et al. (1996), respectivamente. La calibración se realizó para temperaturas comprendidas entre 302,74 y 352,28 K y una presión constante de 1,8 MPa.

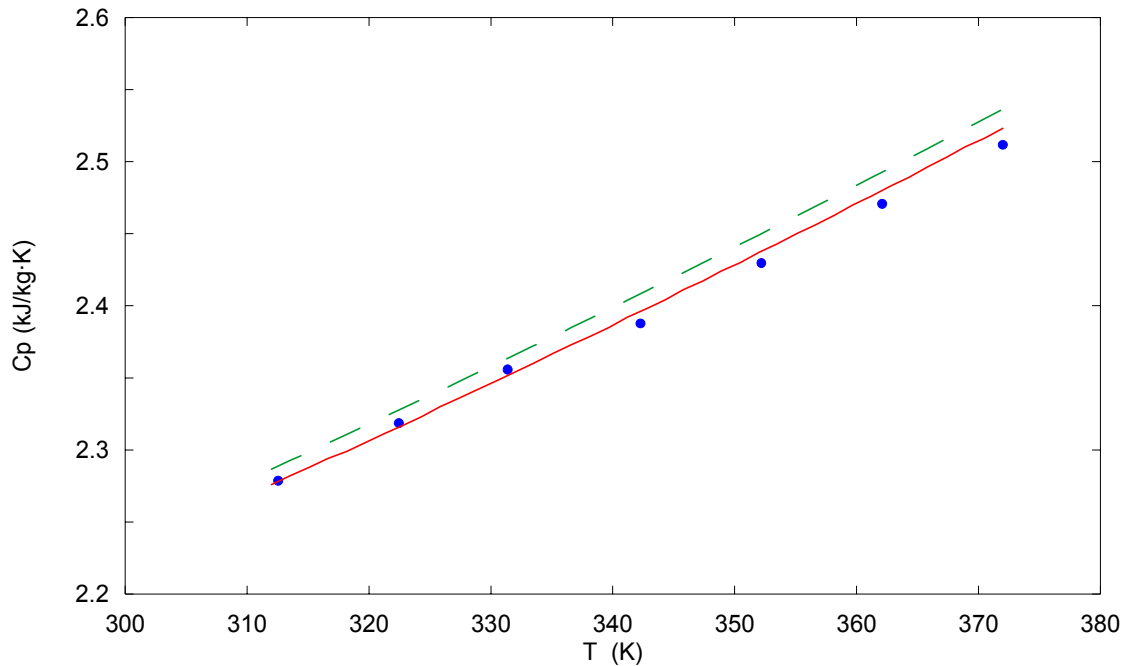


Figura 4.2: capacidades caloríficas del n-octano a 1,0 MPa: ●, valores experimentales; —, calculados mediante la ecuación de estado descrita por Span y Warner (2003); - - -, calculados a partir de la correlación de Záborský et al. (1996).

La validación del método se realizó utilizando n-heptano (Fluka, 99,5 %). Los resultados experimentales, que se muestran en la Tabla 4.2, se compararon con los valores obtenidos a partir de la correlación propuesta por Záborský et al. (1996) y con la ecuación de estado descrita por Span y Warner (2003). En la Figura 4.3 se representan los valores experimentales y los obtenidos a partir de la bibliografía. La desviación relativa máxima encontrada fue del 0,54 % al cotejar con los valores de Záborský et al. (1996) y de 0,83 % al hacerlo con los de Span y Warner (2003). Las desviaciones cuadráticas relativas medias fueron de 0,31 % y 0,51 %, respectivamente.

T (K)	302,74	312,66	322,57	332,47	342,38	352,28
C_p (kJ/kg·K)	2,264	2,312	2,334	2,388	2,424	2,475

Tabla 4.2: capacidad calorífica del n-heptano a 1,8 MPa.

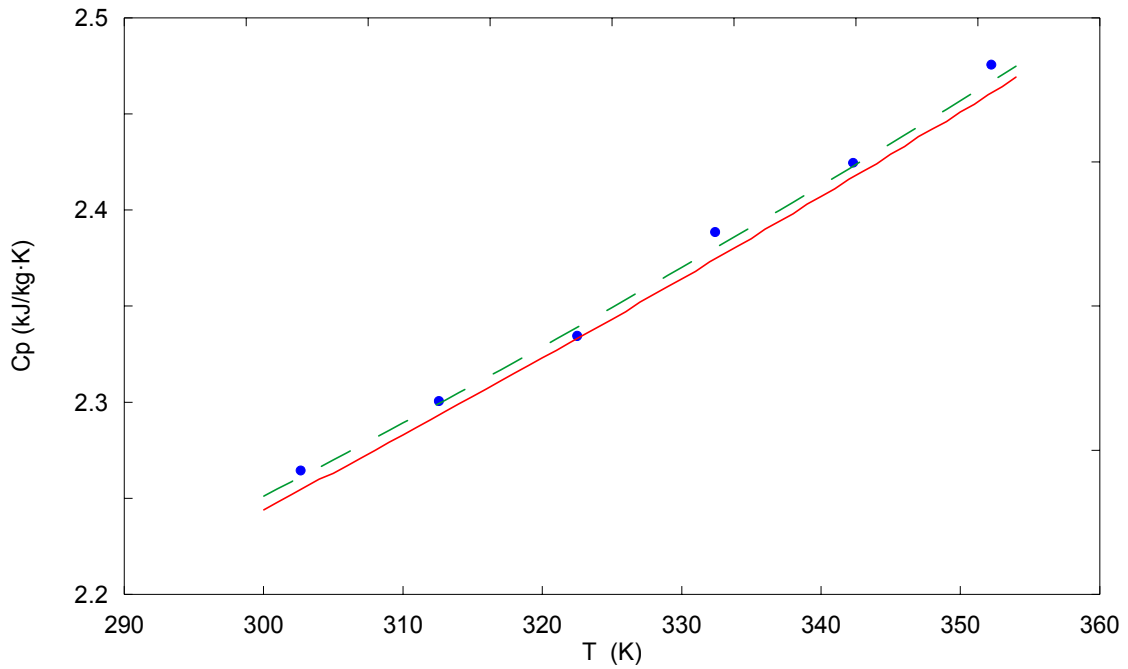


Figura 4.3: capacidades caloríficas del n-heptano a 1,8 MPa: ●, valores experimentales; — calculados mediante la ecuación de estado descrita por Span y Warner (2003); - - -, calculados a partir de la correlación de Zábanský et al. (1996).

4.4 Resultados.

4.4.1 Resultados experimentales y correlaciones.

En la Tabla 4.3 se presentan los valores experimentales obtenidos para las disoluciones $H_2O + (LiBr + LiNO_3 + LiI + LiCl)$ (proporción molar, 5:1:1:2). Estos datos experimentales se correlacionaron mediante una ecuación polinómica, función de la temperatura y composición, del tipo:

$$C_p = \sum_{n=0}^2 [a_n + b_n \cdot T + c_n \cdot T^2] \cdot (w_s/100)^n \quad (4.1)$$

donde la capacidad calorífica (C_p) se expresa en kJ/kgK, la temperatura (T) en Kelvin y la concentración (w_s) el porcentaje másico total de sales. Los coeficientes de la ecuación se muestran en la Tabla 4.4.

w_s (%)	T (K)						
	312,64	322,55	332,45	342,36	352,27	362,18	372,09
49,53	2,293	2,312	2,326	2,335	2,359	2,374	2,388
52,00	2,220	2,240	2,260	2,275	2,297	2,318	2,339
55,38	2,129	2,152	2,172	2,189	2,210	2,232	2,256
56,04	2,095	2,119	2,142	2,162	2,182	2,211	2,231
58,03	2,059	2,084	2,103	2,116	2,133	2,154	2,174
59,97	2,020	2,040	2,059	2,075	2,093	2,115	2,135
61,94	1,977	1,996	2,015	2,030	2,049	2,077	2,097
63,94	1,932	1,961	1,975	1,986	2,000	2,018	2,038

Tabla 4.3: capacidades caloríficas, en kJ/kgK, de las disoluciones $H_2O + (LiBr + LiNO_3 + LiI + LiCl)$ (proporción molar en sales, 5:1:1:2) a presión constante de 1,0 MPa.

	a_n	b_n	c_n
0	$9,159 \times 10^{-1}$	$4,543 \times 10^{-2}$	$-1,028 \times 10^{-4}$
1	$9,833 \times 10^{-1}$	$-1,334 \times 10^{-1}$	$3,340 \times 10^{-4}$
2	$9,639 \times 10^{-1}$	$9,413 \times 10^{-2}$	$-2,602 \times 10^{-4}$

Tabla 4.4: coeficientes de la correlación 4.1 de las disoluciones $H_2O + (LiBr + LiNO_3 + LiI + LiCl)$, a 1,0 MPa.

En la Figura 4.4 se representan los resultados experimentales y los calculados, a partir de la ecuación 4.1, para las capacidades caloríficas de las disoluciones $H_2O + (LiBr + LiNO_3 + LiI + LiCl)$ a 1,0 MPa y distintas composiciones de sales.

La máxima desviación relativa entre los valores experimentales y los calculados a través de la correlación es de 0,63 %. La desviación cuadrática media relativa es de 0,24 %. De la observación de la Figura 4,4 se deduce que la capacidad calorífica disminuye al aumentar la concentración de sal, y aumenta con la temperatura.

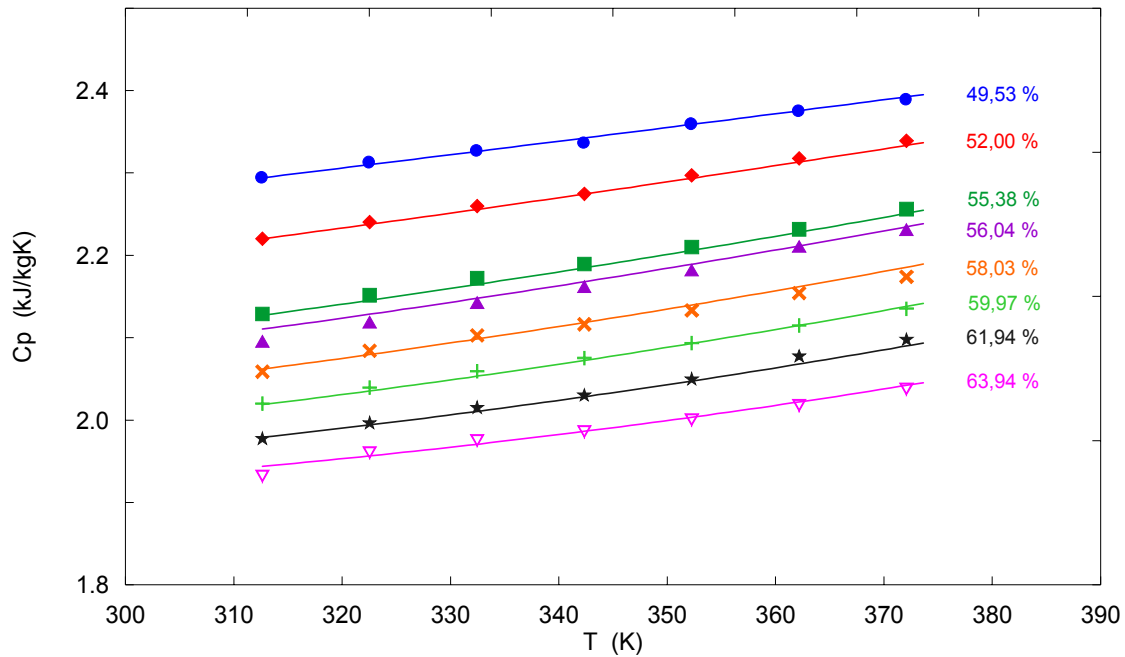


Figura 4.4: capacidades caloríficas de las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ a presión constante de 1,0 MPa: *símbolo*, valores experimentales; **—**, valores calculados a través de la ecuación 4.1.

Los resultados experimentales obtenidos para las capacidades caloríficas de las disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, a 1,8 MPa, se muestran en la Tablas 4.5 y 4.6.

		T (K)					
w ₁ (%)	w ₃ (%)	302,74	312,65	322,56	332,47	342,37	352,20
10,25	11,96	3,838	3,872	3,895	3,919	3,940	3,950
10,36	19,44	3,632	3,676	3,713	3,745	3,781	3,813
10,80	4,09	4,020	4,052	4,073	4,101	4,128	4,147
22,77	20,41	3,832	3,873	3,898	3,920	3,945	3,959
25,04	3,94	4,095	4,158	4,208	4,256	4,305	4,337
38,18	3,98	4,216	4,300	4,363	4,421	4,486	4,544
39,99	11,65	4,100	4,154	4,200	4,254	4,306	4,367
40,54	18,41	4,001	4,039	4,070	4,098	4,125	---

Tabla 4.5: capacidades caloríficas (kJ/kgK) de las disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$, a 1,8 MPa, para distintas concentraciones porcentuales másicas de NH_3 (1) y NaOH (3).

w ₁ (%)	w ₃ (%)	T (K)					
		302,74	312,65	322,56	332,47	342,37	352,28
9,92	20,20	3,449	3,486	3,510	3,531	3,552	3,574
9,99	12,02	3,678	3,720	3,746	3,770	3,797	3,822
10,17	4,05	3,930	3,958	3,984	4,019	4,054	4,080
24,24	4,83	4,020	4,083	4,131	4,181	4,232	4,271
24,67	11,96	3,776	3,835	3,869	3,899	3,936	3,969
24,79	19,91	3,579	3,625	3,660	3,694	3,729	3,760
36,69	3,88	4,169	4,246	4,315	4,374	4,441	4,498
39,40	19,31	3,740	3,790	3,828	3,865	3,906	3,943
40,36	11,72	3,942	4,009	4,058	4,102	4,156	4,203

Tabla 4.6: capacidades caloríficas (kJ/kgK) de las disoluciones NH₃ + H₂O + KOH, a 1,8 MPa, para distintas concentraciones porcentuales másicas de NH₃ (1) y KOH (3).

Estos resultados experimentales se correlacionaron por medio de una ecuación polinómica del tipo:

$$Cp = A + B \cdot T + C \cdot T^2 \quad (4.2)$$

donde Cp es la capacidad calorífica (kJ/kgK), T la temperatura absoluta (K) y A , B y C coeficientes ajustables dependientes polinómicamente de la composición de amoniaco:

$$A = \sum_0^2 a_i w_1^i \quad B = \sum_0^2 b_i w_1^i \quad C = \sum_0^2 c_i w_1^i \quad (4.3)$$

donde w_1 es la concentración de amoniaco en porcentaje en peso, y los coeficientes a_i , b_i y c_i dependen linealmente de la composición de hidróxido en porcentaje másico:

$$a_i = \sum_{j=0}^1 a_{ij} w_3^j \quad b_i = \sum_{j=0}^1 b_{ij} w_3^j \quad c_i = \sum_{j=0}^1 c_{ij} w_3^j \quad (4.4)$$

Los coeficientes a_{ij} , b_{ij} y c_{ij} para las mezclas NH₃ + H₂O + NaOH y NH₃ + H₂O + KOH, se recogen en las Tabla 4.7 y 4.8, respectivamente. En las Figuras 4.5 a 4.12 se representan

los valores experimentales obtenidos y los calculados utilizando la correlación propuesta para las disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, a distintas composiciones y temperaturas. Las desviaciones cuadráticas medias relativas para esta correlación son de 0,49 % para las disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y 0,36 % para las disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$.

	a	b	c
00	$1,085 \times 10^0$	$1,776 \times 10^{-2}$	$-2,636 \times 10^{-5}$
01	$-1,716 \times 10^{-1}$	$7,487 \times 10^{-4}$	$-9,297 \times 10^{-7}$
10	$-8,566 \times 10^{-2}$	$3,920 \times 10^{-4}$	$-2,973 \times 10^{-7}$
11	$1,921 \times 10^{-2}$	$-1,059 \times 10^{-4}$	$1,452 \times 10^{-7}$

Tabla 4.7: Coeficientes de la correlación 4.4 para las disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$.

	a	b	c
00	$2,612 \times 10^0$	$6,676 \times 10^{-3}$	$-7,191 \times 10^{-6}$
01	$4,297 \times 10^{-1}$	$-2,855 \times 10^{-3}$	$4,364 \times 10^{-6}$
10	$1,606 \times 10^{-2}$	$-1,710 \times 10^{-4}$	$4,895 \times 10^{-7}$
11	$-2,241 \times 10^{-2}$	$1,424 \times 10^{-4}$	$-2,257 \times 10^{-7}$

Tabla 4.8: Coeficientes de la correlación 4.4 para las disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$.

De la observación de las Figuras 4.5 a 4.12 se deduce que la capacidad calorífica aumenta con la concentración de NH_3 y con la temperatura, y disminuye al aumentar la concentración de hidróxido.

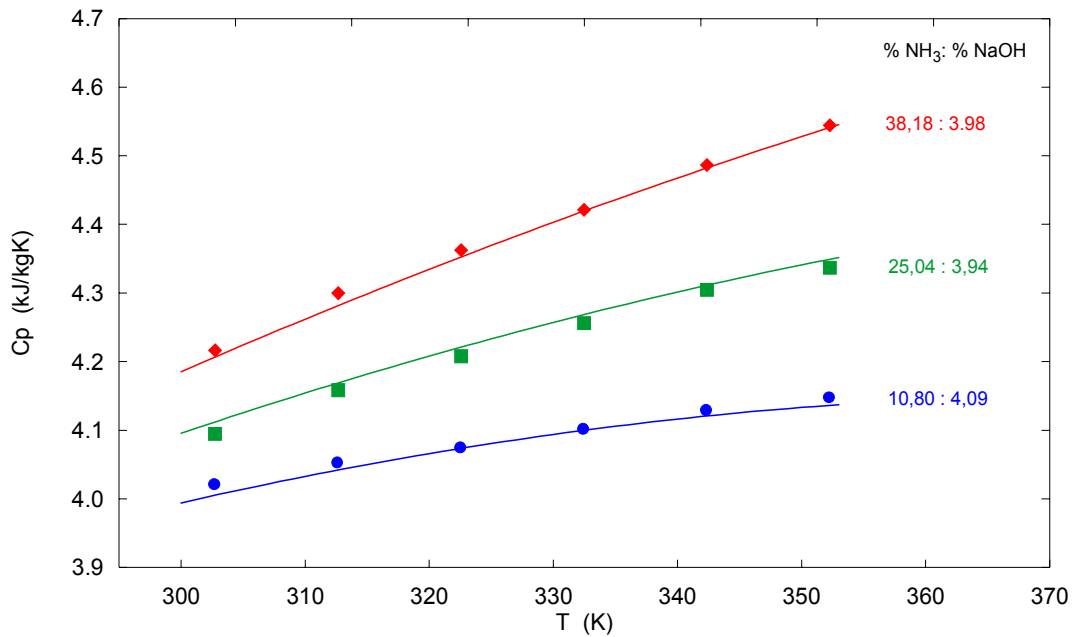


Figura 4.5: capacidad calorífica a presión constante de 1,8 MPa, para las disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$, a distintas composiciones de NH_3 y concentración de NaOH aproximadamente del 4 % másico en base no salina: *símbolos*, valores experimentales; **—**, correlación (4.2).

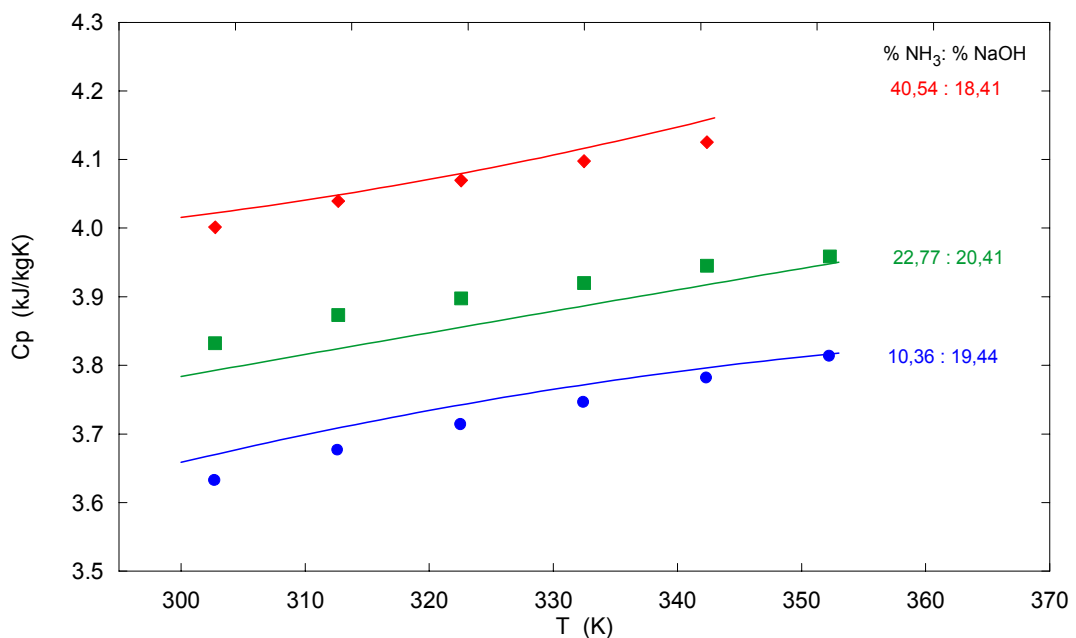


Figura 4.6: capacidad calorífica a presión constante de 1,8 MPa, para las disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$, a distintas composiciones de NH_3 y concentración de NaOH aproximadamente del 20 % másico en base no salina: *símbolos*, valores experimentales; **—**, correlación (4.2).

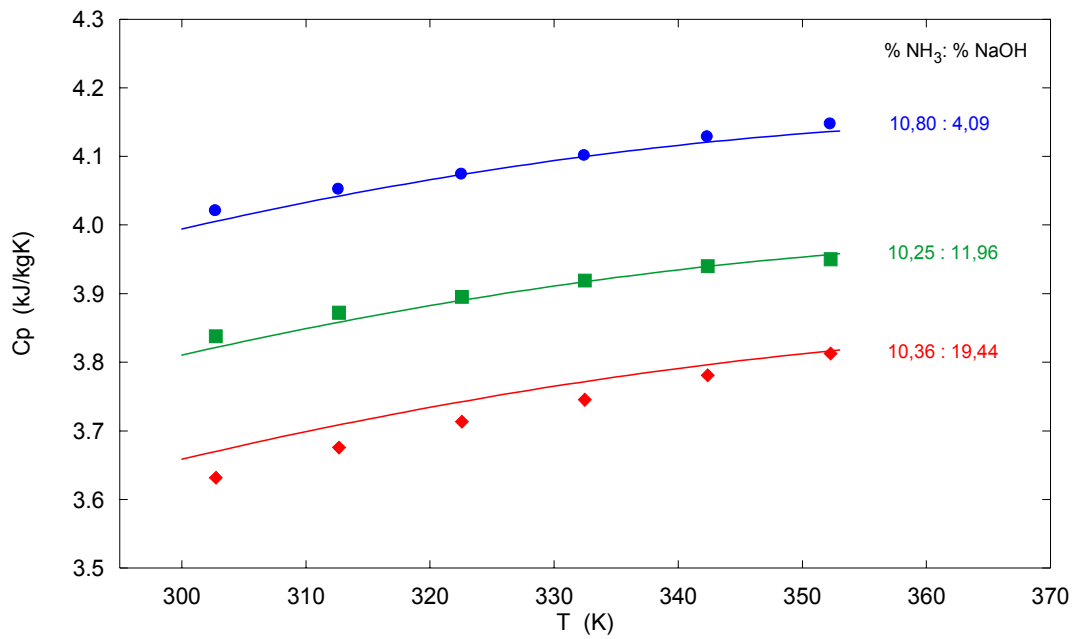


Figura 4.7: capacidades caloríficas, a presión constante de 1,8 MPa, para las disoluciones NH₃ + H₂O + NaOH, a distintas composiciones aproximadamente del 10 % en NH₃ (base no salina), y distintas concentraciones de NaOH: *símbolos*, valores experimentales; **—**, correlación (4.2).

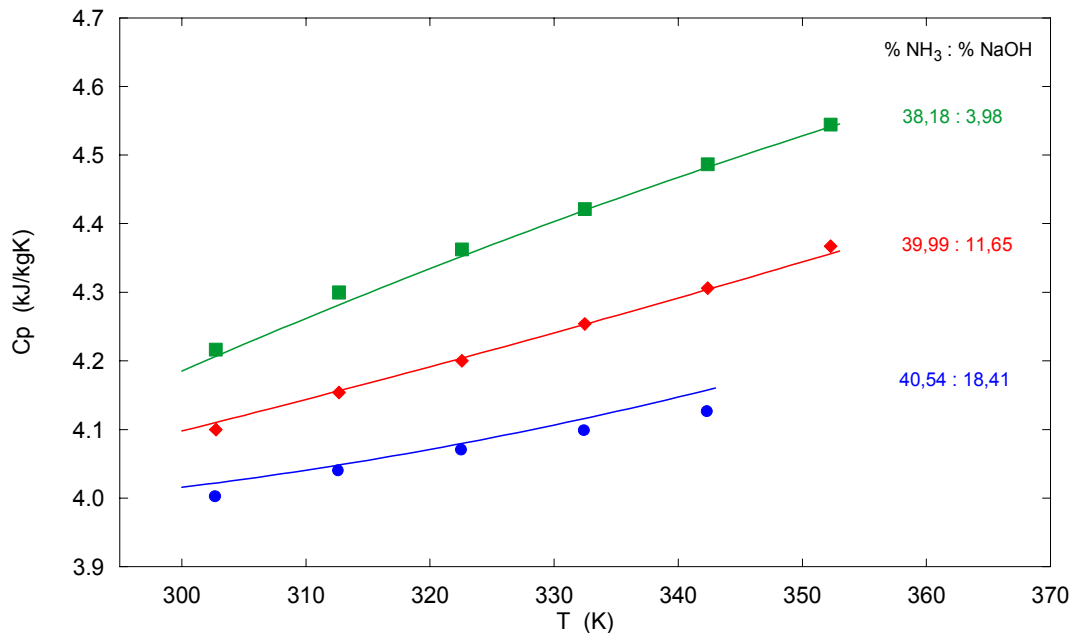


Figura 4.8: capacidad calorífica a presión constante de 1,8 MPa, para las disoluciones NH₃ + H₂O + NaOH, a composiciones aproximadamente del 40 % en NH₃ (base no salina) y distintas concentraciones de NaOH: *símbolos*, valores experimentales; **—**, correlación (4.2).

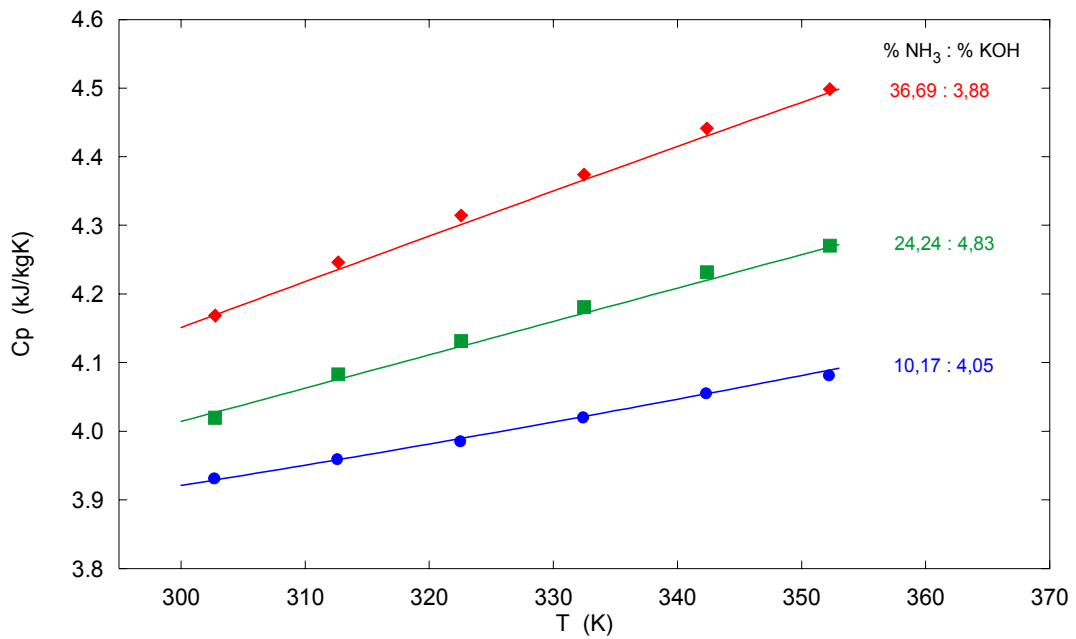


Figura 4.9: capacidad calorífica a presión constante de 1,8 MPa, para las disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, a distintas composiciones de NH_3 y una concentración de KOH aproximadamente del 4 % másico, en base no salina: *símbolos*, valores experimentales; **—**, correlación (4.2)

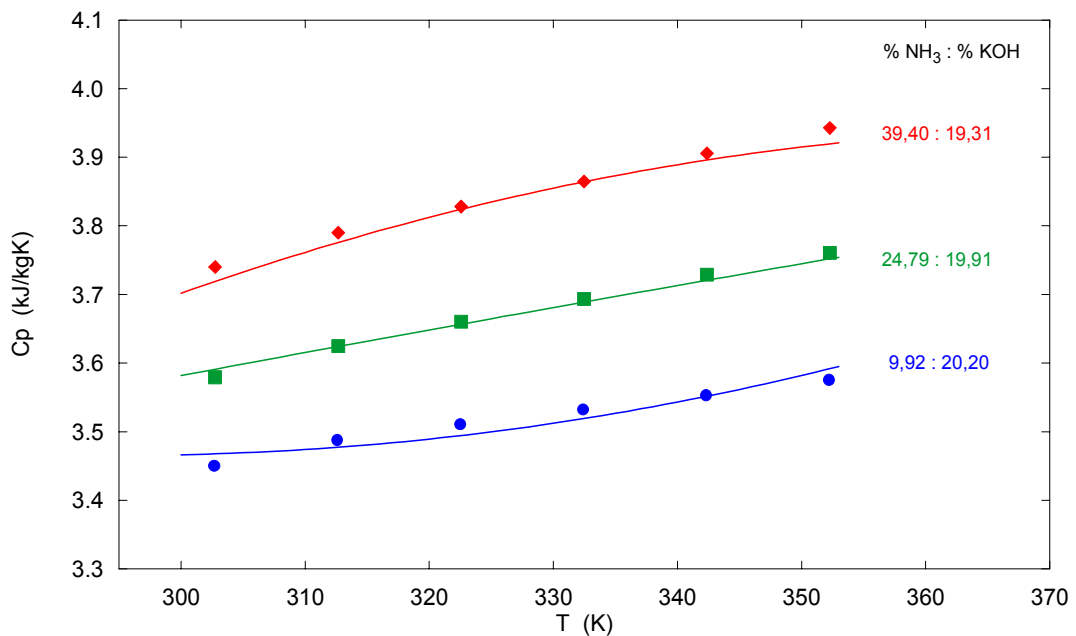


Figura 4.10: capacidad calorífica a presión constante de 1,8 MPa, para las disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, a distintas composiciones de NH_3 y concentración de KOH aproximadamente del 20 % másico en base no salina: *símbolos*, valores experimentales; **—**, correlación (4.2).

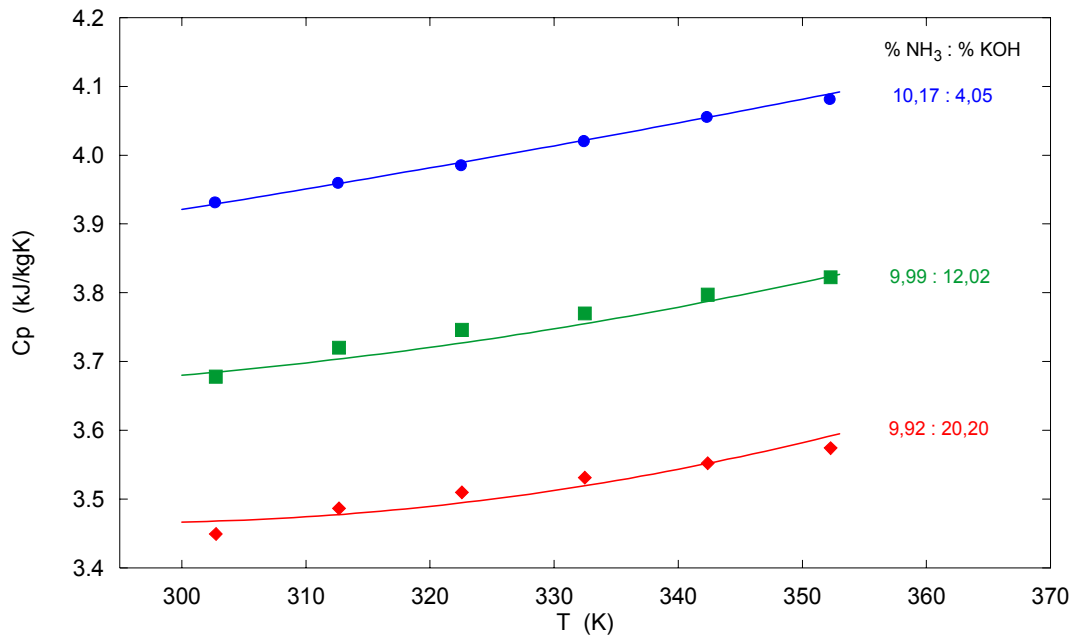


Figura 4.11: capacidad calorífica a presión constante de 1,8 MPa, para las disoluciones NH₃ + H₂O + KOH, a composiciones de NH₃ aproximadamente del 10 % (base no salina) y distintas concentraciones de KOH: *símbolos*, valores experimentales; **—**, correlación (4.2).

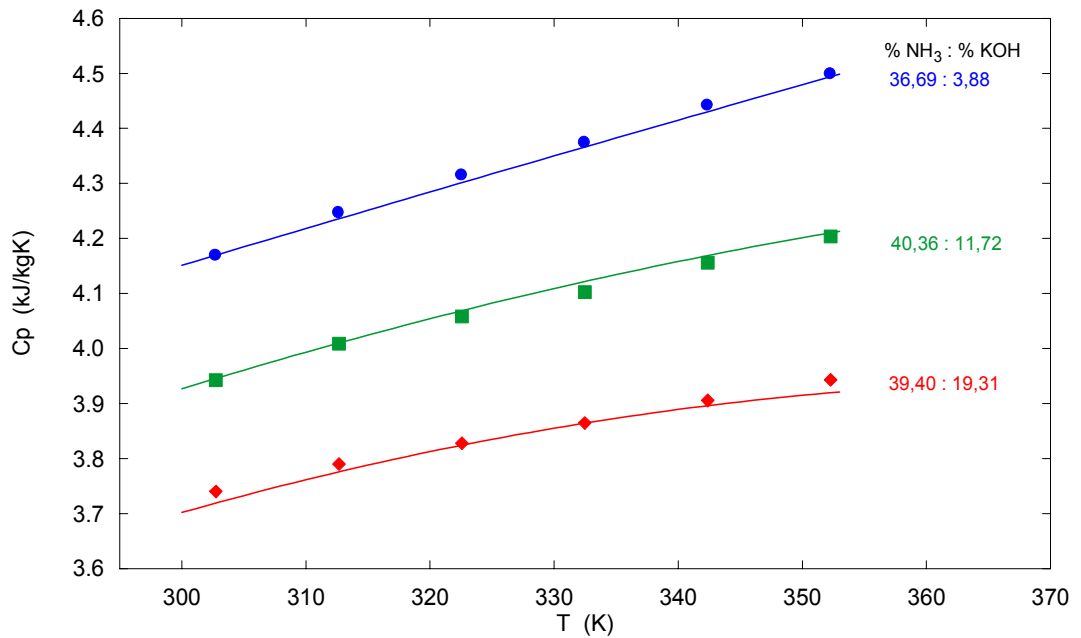


Figura 4.12: capacidad calorífica a presión constante de 1,8 MPa, para las disoluciones NH₃ + H₂O + KOH, a composiciones de NH₃ aproximadamente del 40 % (base no salina) y distintas concentraciones de KOH: *símbolos*, valores experimentales; **—**, correlación (4.2).

4.4.2 Comparación bibliográfica.

El único trabajo sobre capacidades caloríficas a presión constante existentes en la bibliografía para las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$, en proporción molar, 5:1:1:2, es el presentado por Koo et al. (1999) a presión de 0,1 MPa mediante un calorímetro isoperibólico, como ya se ha comentado en la introducción. A pesar de ser distinta la presión empleada en este trabajo de la utilizada por Koo et al. (1999a), se ha decidido comparar ambos conjuntos de valores experimentales, pues la capacidad calorífica a presión constante varía poco para pequeños cambios de presión. En este caso se comparan valores a 0,1 MPa con valores a 1,0 MPa, y para ello, se calcularon los valores de la capacidad calorífica correspondientes a las concentraciones propuestas en la bibliografía utilizando la correlación de la ecuación (4.1).

En la Figura 4.13 se presentan las diferencias entre los puntos experimentales obtenidos por Koo et al. (1999a) y los calculados a partir de la correlación utilizada en este estudio. La máxima desviación relativa fue de 1,71 %, y la desviación cuadrática media de 0,68 %.

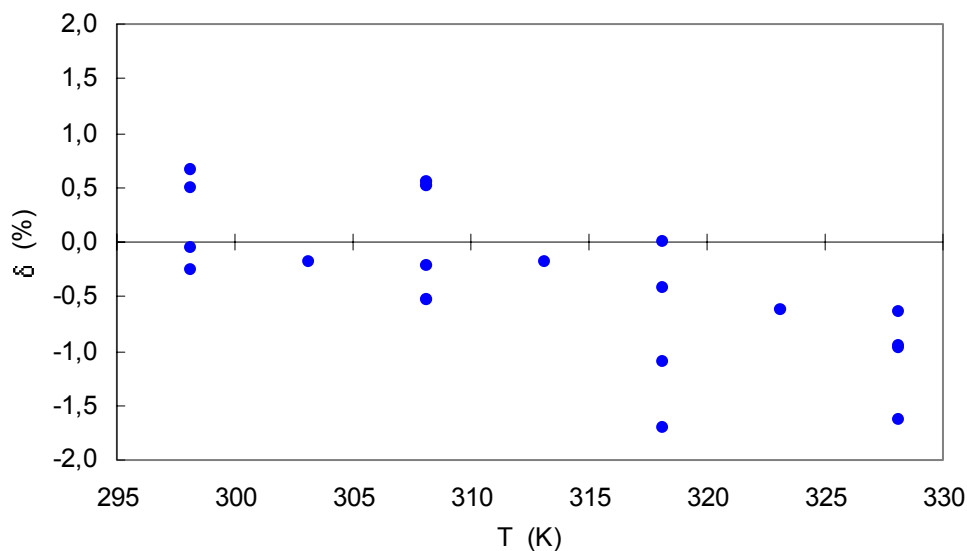


Figura 4.13: desviaciones relativas (δ /%) entre las capacidades caloríficas a presión constante (1,0 MPa) obtenidas experimentalmente en el presente trabajo, y las propuestas por Koo et al. (1999), para las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$.

4.5 Conclusiones.

- ✓ Se han determinado experimentalmente las capacidades caloríficas a presión constante de las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ a 1,0 MPa, y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, ambas a 1,8 MPa, mediante el método calorimétrico incremental utilizando un calorímetro SETARAM C80 II, tipo Calvet.
- ✓ Se ha diseñado un procedimiento específico para la introducción de las muestras de amoníaco/agua/hidróxido sódico y potásico, en el interior del sistema de medida, consistente en la preparación de dichas muestras en una celda especial, y la inyección de las disoluciones previo vacío en el interior de las celdas de medida.
- ✓ Para las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$, en proporción molar de sales de 5:1:1:2, el estudio se ha realizado para un rango de concentraciones entre 49,53 y 63,94 % másico de sales, a temperaturas comprendidas entre 312,63 y 372,08 K, y una presión constante de 1,0 MPa. El método experimental se ha validado usando n-octano como referencia, y se han comparado los resultados obtenidos con dos fuentes bibliográficas, obteniéndose sendas desviaciones cuadráticas medias de 0,31 y 0,76 %.
- ✓ Para las disoluciones $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ se ha llevado a cabo el estudio para composiciones comprendidas entre 10 y 40 % másico de amoníaco, y entre 4 y el 20 % másico de hidróxido, ambos en base no salina, a temperaturas comprendidas entre 302,74 y 352,28 K, y una presión constante de 1,8 MPa. El método experimental se ha validado usando n-heptano como referencia, y se han compararon los resultados obtenidos con dos fuentes bibliográficas, obteniéndose sendas desviaciones cuadráticas medias de 0,31 y 0,51 %.
- ✓ En ambos casos los resultados experimentales se han correlacionado por medio de sendas ecuaciones empíricas, función de la temperatura y de la concentración, mostrando unas desviaciones cuadráticas medias de 0,24 %, 0,49 % y 0,36 %, para las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$, $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$, respectivamente.

- ✓ La tendencia que muestra la capacidad calorífica a la presión constante para las soluciones acuosas de (LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl) es de disminuir al aumentar la concentración de sal, y de aumentar con la temperatura.
- ✓ Para las disoluciones NH₃ + H₂O + NaOH y NH₃ + H₂O + KOH, la capacidad calorífica aumenta con la concentración de NH₃ y con la temperatura, y disminuye al aumentar la concentración de hidróxido.

Nomenclatura

C_p	capacidad calorífica a presión constante (kJ/kgK)
p	presión (MPa)
T	temperatura absoluta (K)
w_1	porcentaje másico de amoníaco.
w_3	porcentaje másico de hidróxido
w_s	porcentaje másico total de sales.

Bibliografía

- Conesa, A. *Caracterización Termofísica de algunos Alquinglicoles Dialquiléteres*. Tesis doctoral. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona. **2000**.
- Koo, K.K.; Lee, H.R.; Oh, J.S.; Park, D.R.; Baek Y.S. *Solubilities, Vapor Pressure and Heat Capacities of the Water + Lithium Bromide + Lithium Nitrate + Lithium Iodine + Lithium Chloride System*. International Journal of Thermophysics, Vol. 20, 589-600, **1999**.
- Schmidt, E.; Gringull, U. *Properties of Water and Steam in SI-UNITS*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, **1981**.
- Span, R.; Warner, W. *Equations of State for Technical Applications: II Results for Non-Polar Fluids*. International Journal of Thermophysics, vol. 24, nº 1. 2003.
- TCR Thermodynamic Tables Hydrocarbons; Thermodynamics Research Center, The Texas A&M University System Collage Station. Volumen III.
- Zábranský, M.; Ruzicka, V.; Majer, Y.V. *Heat Capacity of Liquids: Critical Review and Recommended Values. Vol. I and II*. Journal of Physical and Chemical Reference Data. **1996**. Monograph 6.

Solubilidades de las Disoluciones Acuosas de LiBr y (LiBr + LiNO₃ + LiCl + LiI)

5.1	INTRODUCCIÓN.....	1
5.2	MÉTODO POLITÉRMICO VISUAL. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO.	3
5.2.1	DESCRIPCIÓN.....	3
5.2.2	PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO.....	4
5.3	MÉTODO CALORIMÉTRICO. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO.	5
5.3.1	DESCRIPCIÓN.....	5
5.3.2	PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO.....	6
5.4	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	6
5.4.1	MÉTODO OPERATIVO DEL MÉTODO POLITÉRMICO VISUAL.....	6
5.4.2	MÉTODO OPERATIVO DEL MÉTODO CALORIMÉTRICO.....	10
5.4.3	VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS POLITÉRMICOS (VISUAL Y CALORIMÉTRICO).....	13
5.5	RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	15
5.5.1	SOLUCIÓN H ₂ O + LiBr.....	15
5.5.2	SOLUCIÓN H ₂ O + LiBr + LiNO ₃ + LiI + LiCl.....	19
5.6	COMPARATIVA ENTRE LAS SOLUBILIDADES DE LAS DISOLUCIONES H₂O + LiBr Y H₂O + (LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl).	22
5.7	COMPARATIVA ENTRE EL MÉTODO POLITÉRMICO VISUAL Y EL CALORIMÉTRICO.....	23
5.8	CONCLUSIONES.....	27
	NOMENCLATURA.	29
	BIBLIOGRAFÍA	31

5.1 Introducción.

Uno de los principales inconvenientes de la mezcla H₂O + LiBr, utilizado como fluido de trabajo en sistemas de refrigeración por absorción, es el riesgo de cristalización de la sal cuando la temperatura desciende por debajo del punto de saturación. Así, el conocimiento exacto de la temperatura de cristalización es fundamental a la hora de proponer fluidos de trabajo para su uso en equipos de refrigeración.

Para rebajar la temperatura de saturación de las disoluciones H₂O + LiBr, Iyoki et al. (1993) propusieron la adición de otras sales, como son el nitrato y el yoduro de litio, con las que se espera reducir el riesgo de cristalización en el interior del equipo de absorción.

En este capítulo se estudiará la variación de la solubilidad de las disoluciones H₂O + LiBr al añadirle LiNO₃ + LiI + LiCl en una proporción molar de las sales (LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl) (5:1:1:2), se describirán los dispositivos experimentales utilizados, su principio de funcionamiento y la metodología utilizada.

Existen dos vías para conocer la solubilidad de un soluto en un disolvente: calculándola o midiéndola. Los métodos de cálculo dependen de la disponibilidad de datos termodinámicos de los componentes puros que constituyen la mezcla. Debido a que la mayor parte de esta información es difícil de obtener, principalmente los coeficientes de actividad, los cálculos llegan a ser dificultosos.

En cuanto a las técnicas experimentales existen dos métodos, el método isotérmico, y el método politérmico. El método isotérmico consiste en determinar la solubilidad de las disoluciones manteniendo la temperatura del mismo constante. Para ello se mantiene una solución sobresaturada, en la que las cantidades de disolvente y soluto se conocen, a temperatura y agitación constante durante toda la experimentación. Se van añadiendo cantidades de disolvente, de peso conocido, hasta que no queda nada de soluto en exceso. Con los pesos de soluto y disolvente se obtiene la solubilidad del mismo a la temperatura del experimento.

El método politérmico consiste en el calentamiento regular de una solución sobresaturada. El soluto en exceso se va disolviendo a medida que la temperatura aumenta hasta que llega un punto en el que no queda nada de soluto en el seno de la solución. Este punto corresponde a la **temperatura de saturación**, o también conocida como **temperatura de solubilidad**.

La solubilidad de las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ (proporción molar de las sales, 5:1:1:2) ya fue estudiada anteriormente por Koo et al. (1998, 1999a) que midieron la temperatura de fusión del último cristal, por medio de un método politérmico visual, asociando ésta a la temperatura de saturación en equilibrio. El rango de concentraciones estudiado fue del 60 al 70 % másico total de sales de litio.

En el presente trabajo, además de la determinación experimental de la solubilidad por un método politérmico visual similar al utilizado por Koo et al. (1998, 1999a), se ha puesto en marcha un nuevo método para realizar dichas medidas. Este es un método politérmico calorimétrico, que utiliza el calorímetro C80 II de SETARAM, descrito en el capítulo 4.

Además del análisis de la solubilidad de las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ (proporción molar de las sales, 5:1:1:2), por medio de los métodos comentados, se ha ampliado el estudio a la propia solución $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$. De esta manera, se ha determinado la temperatura de saturación de las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ en el rango de concentración 60 – 69 % másico en sal, y la de las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$ en el rango de concentración 58 – 67 % másico en sal, utilizando ambos métodos politérmicos:

Finalmente se realiza la comparación de los valores de solubilidad obtenidos para las dos disoluciones $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$ y $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$, y se analizan las diferencias encontradas entre los dos métodos politérmicos utilizados, incidiendo en diversas características experimentales.

5.2 Método politérmico visual. Dispositivo experimental y principio de funcionamiento.

5.2.1 Descripción.

Para el método politérmico visual se utiliza una celda de solubilidad, construida expresamente para este trabajo, un baño termostático HAAKE C35, utilizando como fluido termostático una mezcla al 60% de agua destilada y 40 % de etanol, un agitador magnético AGIMATIC N (P-SELECTA), un termómetro de precisión ANTON PAAR MKT 100 con resolución de $\pm 0,001$ K en el rango de 10 a 1230 K y una sonda termométrica de resistencia de Platino Pt100, de precisión $\pm 0,005$ K, para un rango de temperaturas comprendido entre 273,15 y 423,15 K. Dicha sonda fue calibrada previamente en el Laboratorio de Metrología y Calibración de Presión y Temperatura (TERMOCAL) de la Universidad de Valladolid

El baño termostático HAAKE C35 empleado tiene un rango de temperaturas de trabajo comprendido entre 240 y 470 K con una precisión de $\pm 0,01$ K.

El dispositivo experimental, que puede apreciarse en la Figura 5.1, consiste en una vasija de vidrio pirex, a la que hemos denominado celda de solubilidad, fabricada en el Servicio de Soplado de Vidrio de la Universidad de Zaragoza, según el diseño del Doctor K.R.Patil. Se trata de un recipiente constituido por tres cámaras concéntricas. La cámara interna, de 9 cm. de altura y 4 cm. de diámetro, es la que contiene la muestra bajo estudio. La cámara intermedia, por la que circula el fluido refrigerante, tiene como misión termostatar la cámara interna para controlar la temperatura del experimento. La cámara exterior, con unas dimensiones de 13 cm. de altura por 10 cm. de diámetro, está sellada al vacío, entre la pared externa y la pared de la cámara intermedia, para evitar que se empañe la pared de la cámara por la que circula el fluido termostatizado cuando la temperatura de éste sea inferior a la ambiental.

La cámara interna, que contiene la muestra, tiene un volumen aproximado de 40 cm³. Está conectada al exterior por medio de dos orificios, que además de facilitar la introducción y extracción de la muestra y la limpieza de la cámara, permiten la introducción de la sonda de temperaturas para medir la misma durante el experimento.

La celda de solubilidad se coloca sobre un agitador magnético, que con ayuda de un núcleo agitador que se introduce en el seno de la muestra, asegura una constante homogeneización de ésta.



Figura 5.1: celda de solubilidad.

5.2.2 Principio de funcionamiento.

El fundamento de este método es la observación visual de la formación y total redisolución de los cristales de las sales que componen la disolución bajo estudio. Ambos fenómenos se consiguen controlando la temperatura del experimento, enfriando y calentando respectivamente.

Se han realizado diversos experimentos para la determinación tanto de la temperatura de saturación, aquella a la que se disuelve el último cristal, como de la temperatura de cristalización, aquella a la que se forma el primer cristal, obteniéndose mayor repetitividad en el primer caso. Esto se debe a que el fenómeno de cristalización es mucho más complejo que el de solubilidad, debido a que la nucleación depende de muy variados factores. Es por ello que para el presente trabajo se eligió la determinación de la temperatura a la cual se disuelve el último cristal, por ser una medida más fiable y reproducible.

5.3 Método calorimétrico. Dispositivo experimental y principio de funcionamiento.

5.3.1 Descripción.

Para la determinación de la solubilidad por medio del método calorimétrico se ha utilizado un calorímetro C80 II de SETARAM, descrito en el capítulo 4.

La gran cantidad de posibilidades que ofrece el calorímetro C80 II se debe principalmente a la amplia variedad de celdas disponibles para llevar a cabo los diferentes estudios. Así, la diferencia en cuanto al dispositivo experimental respecto al descrito en el capítulo anterior se limita a las celdas utilizadas, y que en este caso no se requiere línea de presión.

Las celdas utilizadas para la determinación de la solubilidad están disponibles comercialmente y se denominan *Reversal Mixing Vessel*, celdas de mezcla por inversión. La principal función para la que han sido diseñadas es para la mezcla de dos componentes, ya sean líquidos, o bien un sólido y un líquido. Esto ofrece una amplia gama de aplicaciones para las que pueden ser útiles este tipo de celdas: medida del calor de disolución de una sal, de neutralización, de hidratación, de mezclas, etc. Además, estas celdas están diseñadas para el uso del sistema de inversión del calorímetro; así, inicialmente cabe la posibilidad de que los componentes se encuentren separados por un tapón en el interior de la celda. Cuando la temperatura del experimento es óptima se conecta el sistema de inversión permitiendo así que los componentes se mezclen.

Las celdas están fabricadas en acero inoxidable NSM 21 S, compatible con la mayoría de los reactivos. Además tienen dos arandelas de Teflón, que limitan la temperatura máxima a la que pueden trabajar las celdas (470 K). Soporta presiones de vapor de hasta 1,0 MPa.

5.3.2 Principio de funcionamiento.

La solución debe estar sobresaturada a la temperatura de inicio. Ésta debe ser al menos 5 K superior a la ambiente (temperatura mínima de trabajo del calorímetro), por lo que se seleccionó una temperatura inicial de 303,15 K.

Como ya se comentó en la introducción de la sección, el método calorimétrico es un método politérmico. Por ello, la determinación de la temperatura de saturación se realiza calentando la muestra con una velocidad constante: en este estudio fue de 0,05 K/min. Conforme la muestra se calienta el soluto en exceso se va disolviendo, por lo que la concentración de la solución va aumentando. Este aumento en la concentración va acompañado por un cambio en la entalpía de la misma, que es registrado por las termopilas que rodean las celdas como flujo de calor, con un efecto exotérmico que se traduce en una señal negativa del flujo calorífico. La curva desciende regularmente alcanzando un mínimo, tras el cual comienza a aumentar. El proceso continúa hasta que todo el soluto se disuelve; a partir de entonces la señal de flujo vuelve a mantenerse constante. Este punto indica el final de la disolución del soluto en exceso, por lo que se considera como el punto de saturación.

5.4 Metodología experimental.

En esta sección se describe el procedimiento operativo seguido para cada uno de los métodos, así como la validación de los mismos.

5.4.1 Método operativo del método politérmico visual.

Preparación de las muestras.

Antes de comenzar el experimento hay que asegurarse de que la celda está totalmente limpia y seca para evitar así cualquier riesgo de contaminación de la muestra y tener además una perfecta visibilidad, lo cual resulta fundamental para el buen desarrollo del experimento.

Puesto que se va a determinar la temperatura de saturación para distintas concentraciones de sal, se comienza preparando la solución más concentrada, para después ir diluyendo por medio de la adición de agua, e ir así obteniendo el resto de soluciones de distintas concentraciones.

Debido a que las sales utilizadas son parcialmente insolubles a temperatura ambiente, es conveniente prepararlas directamente en el interior de la celda.

La posibilidad de calentar la muestra usando el propio sistema de termostatación y la agitación que se consigue gracias al dispositivo de agitación magnética, facilita la disolución de la sal. El líquido termostático ha de entrar siempre por la oliva inferior de la celda y salir por la superior, consiguiendo así que la celda esté siempre llena y evitar así la formación de espacios muertos que se daría en el caso de que el llenado fuese de arriba a abajo. El líquido utilizado para la termostatación es una mezcla de 60% de agua destilada y 40% de etanol, cuya función es la de actuar como anticongelante, pudiendo así alcanzarse temperaturas por debajo los cero grados centígrados. Esta mezcla es controlada térmicamente e impulsada al interior de la celda por medio del baño termostático.

En uno de los orificios que conecta el exterior con la vasija interna, que contiene la muestra, se introduce una sonda de temperaturas Pt100, procurando que quede suspendida a media altura en el seno de la solución. Esta sonda se conecta a un termómetro de precisión MKT que nos permite medir la temperatura de la solución con una precisión de $\pm 0,01$ K.

Procedimiento de medida.

La realización de un experimento se lleva a cabo a través de varias etapas. En una primera aproximación se determina la temperatura de saturación de forma aproximada (con un error de ± 1 K), para posteriormente, y de forma más minuciosa, obtener un valor más preciso de la misma, a través de la acotación de temperaturas que implicarán varios procesos de cristalización y redisolución de la sal.

A continuación se describe por etapas el procedimiento seguido durante la experimentación:

1) Se programa la temperatura a un valor elevado (T_1), por encima de la temperatura estimada de saturación de la sal. La máxima temperatura que puede alcanzarse con el líquido termostático utilizado es de aproximadamente 350 K. Una temperatura mayor provocaría la evaporación del etanol.

Se mantiene a esta temperatura durante veinte minutos para asegurar la total disolución de la sal.

2) Se enfría la muestra, hasta una temperatura T_2 , que esté muy por debajo de la temperatura estimada de saturación. Se observa a qué temperatura aparecen los cristales durante el enfriamiento (T_3).

3) Cuando se alcanza la temperatura T_2 (parte de la sal habrá precipitado) se programa el baño cinco grados por encima de la temperatura de cristalización observada durante el enfriamiento (T_3). Los copos cristalinos irán disolviéndose hasta que llega un momento en que lo han hecho todos; anotamos esta temperatura (T_4).

4) Se enfría nuevamente la muestra programando esta vez a una temperatura 2 K inferior a la observada en la etapa anterior (T_4).

5) Si la cantidad de cristales aparecidos es pequeña se baja la temperatura en 2 K. Se mantiene la solución durante 15 minutos para asegurarnos que se alcanza el equilibrio térmico.

6) Se aumenta 0,5 K la temperatura del baño, y vuelve a esperarse 15 minutos para que se alcance el equilibrio. Si todavía quedan cristales vuelve a aumentarse otro medio K, y así sucesivamente hasta que ya no quede cristal alguno. Se anotan todas las temperaturas, tanto las que marca el baño como las de la sonda, resaltando las dos últimas temperaturas, es de-

cir, la última en la que todavía se apreciaban cristales (T5), y la primera a la que ya no se ve ningún cristal (T6).

7) Se vuelve a bajar la temperatura a T4 para que reaparezcan los cristales y después se programa a una temperatura medio K por debajo de T5 (a la que observamos el último cristal).

8) Se repite el paso 6) pero esta vez aumentando la temperatura una décima de grado cada vez. Al final se obtiene una temperatura T7, que corresponde a la última en la que se observan cristales.

9) Se baja otra vez a T4, vuelve a repetirse el paso 6) pero con incrementos de centésima de grado, obteniendo así la temperatura definitiva, que corresponderá a la primera temperatura a la que ya no se aprecian cristales.

10) Este último paso se repite dos veces más, partiendo de una temperatura 4 ó 5 centésimas por debajo de T5. Al final se considera la temperatura promedio entre las obtenidas en cada uno de las tres observaciones como la temperatura de saturación de la solución.

Una vez que se ha determinado la temperatura de saturación para una concentración, se calcula la masa de agua que hay que añadir para conseguir la siguiente composición más diluida. Se toma esta cantidad aproximadamente, conviene incluso que sea algo mayor, con una jeringuilla de dos mililitros de capacidad. Se vierte el contenido de ésta en el interior de la celda, donde se encuentra la solución concentrada. Una vez hecho esto se vuelve a pesar la jeringuilla para conocer, por diferencia de pesada, cuánta masa de agua se ha añadido a la solución, y poder calcular así la nueva concentración.

Extracción y limpieza

Tras la realización de todas las medidas se procede a la limpieza de la celda. Se extrae toda la muestra y se limpia el recipiente con agua y jabón. Si quedan restos de jabón se aclara con acetona. Para limpiar la parte por la que circula el líquido termostatzado basta con

aclarar con acetona. Finalmente se introduce la celda en una estufa de secado de vidrio para asegurarse de que estará perfectamente seca antes de volver a utilizarla.

5.4.2 Método operativo del método calorimétrico.

Preparación de las muestras.

Al igual que en el método politérmico visual, las muestras se preparan directamente en el interior de la celda de medida, pero en este caso deberá prepararse una muestra nueva para cada experimento.

A la hora de preparar las muestras debe tenerse en cuenta que el volumen interior de las celdas es de $5,6 \text{ cm}^3$, y que conviene dejar un pequeño espacio para compensar una posible expansión térmica producida por el calentamiento de la muestra.

Debido a que el bromuro de litio es una sal que se apelmaza al contacto con el agua, es necesario tomar una serie de precauciones, se introduce la celda en agua hirviendo, donde se mantiene durante dos minutos, agitando enérgicamente dos o tres veces, para asegurarnos que la sal se disuelve completamente. Finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente.

Una vez que está a temperatura ambiente (dentro de la celda habrá vuelto a formarse el cristal) se seca cuidadosamente toda la parte exterior de la celda.

Se introduce la celda en el hueco correspondiente del bloque calorimétrico, y se fija al mismo mediante una pieza roscada prevista para tal función.

En el otro orificio se coloca la celda de referencia, la cual se habrá llenado de agua millipore, en un peso similar al de la muestra. El calorímetro es de tipo Calvet, por lo que la función de la celda de referencia es compensar los efectos no deseados producidos por el intercambio de calor entre la celda y el calorímetro. Como en todos los experimentos se prepara-

ron aproximadamente 3 ml. de disolución, la celda de referencia se introdujo el primer día con 3 ml. de agua y se mantuvo en el interior del bloque hasta el final de los experimentos.

Programación y ejecución del experimento.

El experimento se diseña a través del programa *Collection* del software Setsoft (SETA-RAM). El procedimiento utilizado para la determinación de la solubilidad está constituido por tres etapas, primero se programa una **isoterma** a 303,15 K, durante 50000 segundos, a continuación una **rampa de calentamiento**, de 303,15 K hasta 10 K por encima de la temperatura prevista, con una velocidad de calentamiento de 0,05 K/min., y finalmente una **rampa de enfriamiento**, hasta 303,15 K, con una velocidad de enfriamiento de 0,5 K/min., usando la opción de ventilador para enfriar con más rapidez.

La razón de una isoterma inicial tan duradera es asegurar una señal de flujo térmico lo más estable posible.

Este programa puede sufrir algunas variaciones, dependiendo de la temperatura de saturación de la disolución elegida. Si ésta es muy elevada, la isoterma inicial puede programarse a mayor temperatura, al menos 15 K por debajo de la temperatura de saturación esperada. Si es muy baja, por ejemplo menor de 313,15 K, la isoterma inicial puede establecerse en 298,15 K. Esta última temperatura es la mínima a la que puede programarse, debido a que el calorímetro trabaja desde 5 K por encima de temperatura ambiente, para que pueda ser estable.

En los experimentos realizados en el presente trabajo para la determinación de las solubilidades, los distintos componentes ya se introducen mezclados en el interior del calorímetro, pero se utilizó el sistema de inversión del calorímetro para asegurar una homogeneización constante de la mezcla durante la disolución.

Extracción y limpieza.

Una vez finaliza el experimento, en la última etapa se disminuye la temperatura hasta 303,15 K. Es fundamental que las celdas no se extraigan del interior del calorímetro a temperaturas superiores a 313,15 K, ya que esto podría causar daños en los termopares que las rodean, ya que el calor provoca la expansión térmica del acero del que están construidas las celdas. Tras extraer las celdas se vierte la muestra en un recipiente de residuos inorgánicos y se desmontan para su limpieza y secado.

Análisis de los resultados.

Para el análisis de los resultados se ejecuta el programa *Processing*. Tras seleccionar la etapa de calentamiento para su visualización, la pantalla muestra la señal de flujo térmico en función de la temperatura (Figura 5.2). La forma de la señal inicialmente sufre una gran perturbación correspondiente al comienzo de la rampa de calentamiento, que posteriormente se estabiliza mostrando un descenso correspondiente a la disolución del soluto.

La señal alcanza un mínimo y comienza a ascender hasta estabilizarse nuevamente. Este ascenso de la señal corresponde al final de la disolución del exceso de soluto que había en la solución inicialmente sobresaturada.

Para el tratamiento de la señal se selecciona la opción *Glass Transition*. Con ésta, se seleccionan dos puntos, uno antes del “salto” de la señal y el otro después. El programa calcula las tangentes de la señal en los puntos seleccionados y calcula la derivada en el tramo de ascenso de la señal. El corte de las tres rectas genera dos puntos, correspondientes a los momentos de inicio y final del “salto”, además del punto intermedio, correspondiente al valor medio de la perturbación. Tras realizar la validación del método, la cual se describe a continuación, se eligió el punto inicial del salto como el correspondiente a la saturación, por ser el que ofrecía una mayor concordancia con los valores bibliográficos.

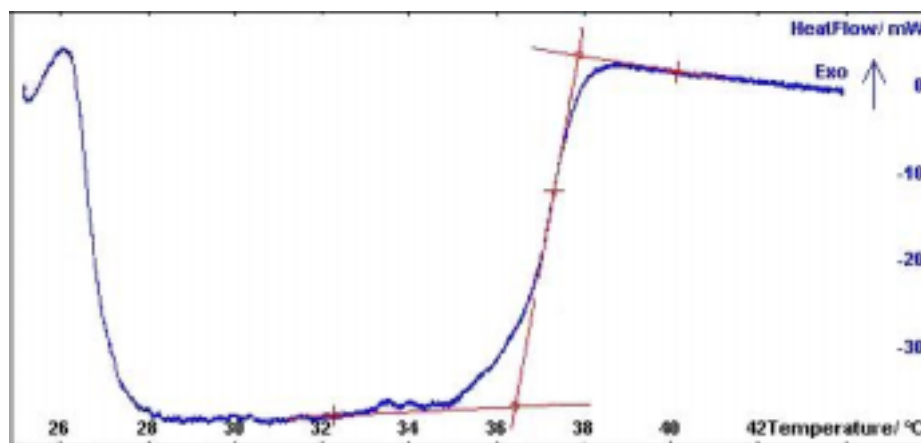


Figura 5.2: perturbación de la señal de flujo calorífico que indica el punto de solubilidad.

5.4.3 Validación de los métodos politérmicos (visual y calorimétrico).

Para la validación de ambos métodos se eligió una disolución electrolítica que estuviese suficientemente documentada en la bibliografía y que tuviese un buen comportamiento experimental, es decir, que no sufriese hidrataciones ni ningún otro tipo de reacción dentro del rango de temperaturas bajo estudio. Para este trabajo se eligió la disolución acuosa de cloruro potásico.

Se determinó la temperatura de saturación de diversas concentraciones de KCl (Aldrich, +99,99%) en agua por medio de los dos métodos politérmicos descritos, y se compararon los datos con valores propuestos por Potter y Clynne (1978).

En la Tabla 5.1 se muestran los valores de solubilidad obtenidos para el KCl por medio de los métodos politérmicos visual y calorimétrico.

Los resultados experimentales se cotejaron con otros encontrados en la bibliografía, en este caso, con los propuestos por Potter y Clynne (1978). En la Figura 5.3 se representan los resultados obtenidos.

a)	w (%)	T (K)	b)	w (%)	T (K)
	30,53	328,31		30,55	329,15
	29,97	324,12		30,01	324,35
	29,50	320,72		29,63	322,24
	29,02	317,17		28,99	317,63
	28,51	313,58		28,53	313,72
	28,00	309,91		28,00	309,58
	27,49	306,42			
	27,00	303,12			

Tabla 5.1: solubilidad del KCl medida por los métodos politérmicos: a) visual, b) calorimétrico.

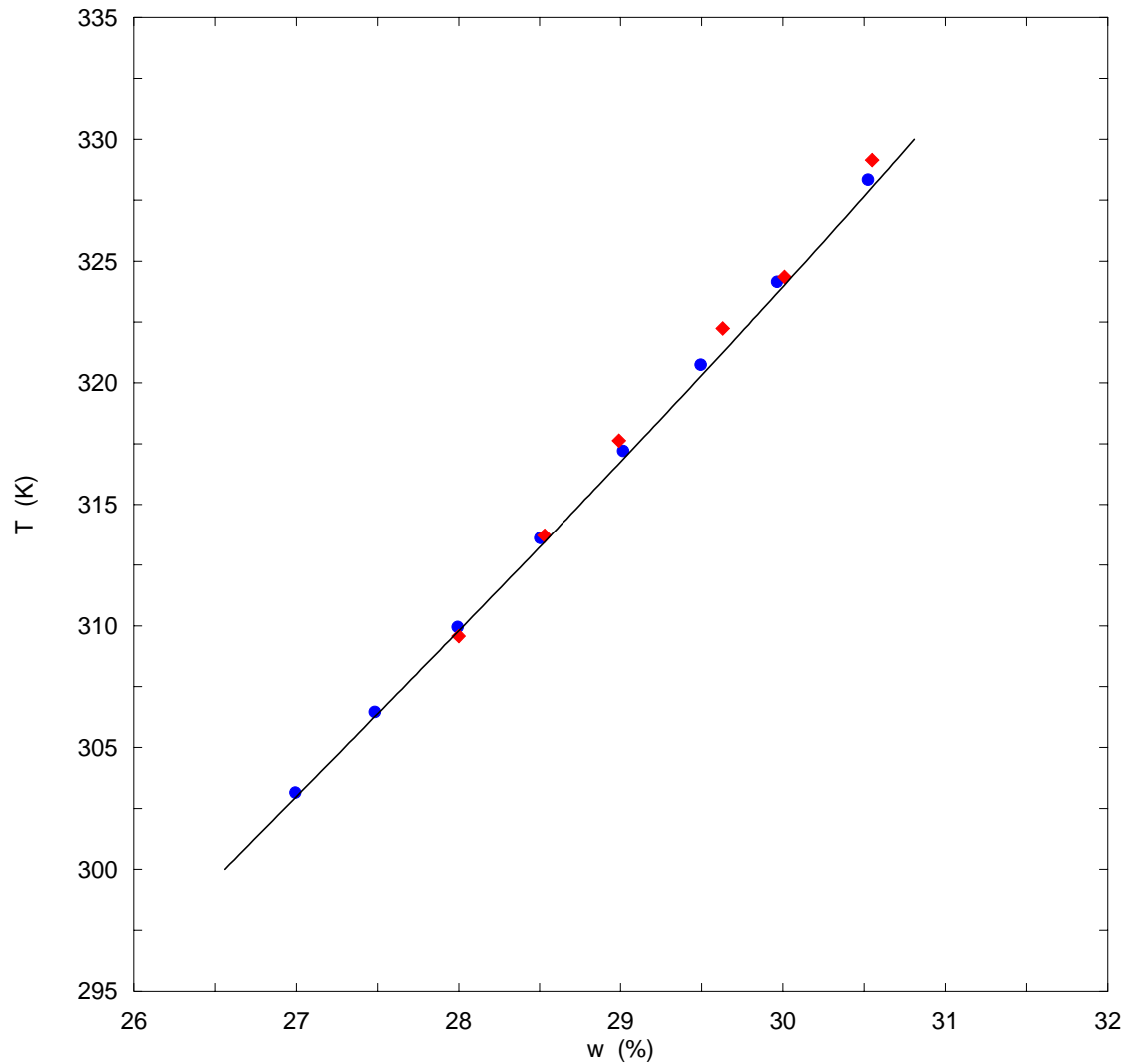


Figura 5.3: temperatura de saturación del KCl en agua, en función de la concentración de sal (% másico) determinada experimentalmente por medio de los métodos politérmicos visual (●) y calorimétrico (◆), y valores propuestos por Potter y Clynne (1978) (—).

La máxima desviación relativa entre los puntos experimentales obtenidos en este trabajo y los propuestos en la bibliografía fue de 0,19 % para el método politérmico visual y 0,49 % para el calorimétrico. Las desviaciones cuadráticas medias fueron de 0,14 % y 0,35 % respectivamente.

5.5 Resultados experimentales.

En esta sección se presentan los resultados experimentales de solubilidad obtenidos por medio de los métodos politérmicos visual y calorimétrico, para las dos disoluciones estudiadas: H₂O + LiBr y H₂O + (LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl) (proporción molar de sales, 5:1:1:2). Así como, las correlaciones aplicadas a los resultados para cada disolución y la comparación con otros valores encontrados en la bibliografía.

5.5.1 Solución H₂O + LiBr.

Resultados y correlación.

En la Tabla 5.2 se recogen los valores de solubilidad, obtenidos experimentalmente mediante el método politérmico visual y el método calorimétrico, para las disoluciones de H₂O + LiBr.

Los resultados experimentales se correlacionaron por medio del método de mínimos cuadrados a una ecuación polinómica del tipo:

$$w = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad (5.1)$$

donde w es la concentración de saturación de LiBr en porcentaje másico, a la temperatura T (K). Los coeficientes a_i obtenidos se muestran la Tabla 5.3.

a)	w (%)	T (K)	b)	w (%)	T (K)
	66,47	343,16		67,25	358,26
	66,28	341,28		66,60	354,77
	65,93	335,26		66,17	343,18
	65,59	330,41		65,80	336,05
	65,32	325,91		65,56	331,07
	64,28	314,55		65,10	326,07
	64,95	321,04		62,48	307,57
	64,53	318,05		61,99	306,15
	64,00	313,71			
	63,51	313,01			
	62,98	311,04			
	62,50	307,99			
	61,96	306,62			
	61,51	304,57			
	60,99	301,95			
	60,52	299,00			
	60,01	295,85			
	59,51	292,05			
	59,00	289,01			
	58,00	278,80			

Tabla 5.2: solubilidad del LiBr en solución acuosa, determinada experimentalmente por medio de los métodos politérmicos: a) visual, b) calorimétrico

Método (T/K)	a ₀	a ₁	a ₂
visual (278,80-313,71K)	5,778 x 10 ¹	3,761 x 10 ⁻²	2,895 x 10 ⁻³
visual (313,71-343,16 K)	5,894 x 10 ¹	1,608 x 10 ⁻¹	-7,699 x 10 ⁻⁴
calorímetro (326,07-358,26 K)	6,246 x 10 ¹	4,740 x 10 ⁻²	7,811 x 10 ⁻⁵

Tabla 5.3: coeficientes de la ecuación (5.1) para las disoluciones H₂O + LiBr.

En la Figura 5.4 puede observarse como la tendencia de los puntos experimentales muestra la aparición de un punto de inflexión. Éste está asociado a una transición entre dos estados distintos de hidratación de la sal, como puede apreciarse en la zona sombreada de la Figura 5.5, que representa el diagrama de fases del bromuro de litio en solución acuosa. Es por ello que los resultados obtenidos por medio del método politérmico visual se correlacionan en dos grupos, los que estaban por encima y los que estaban por debajo de este punto de inflexión.

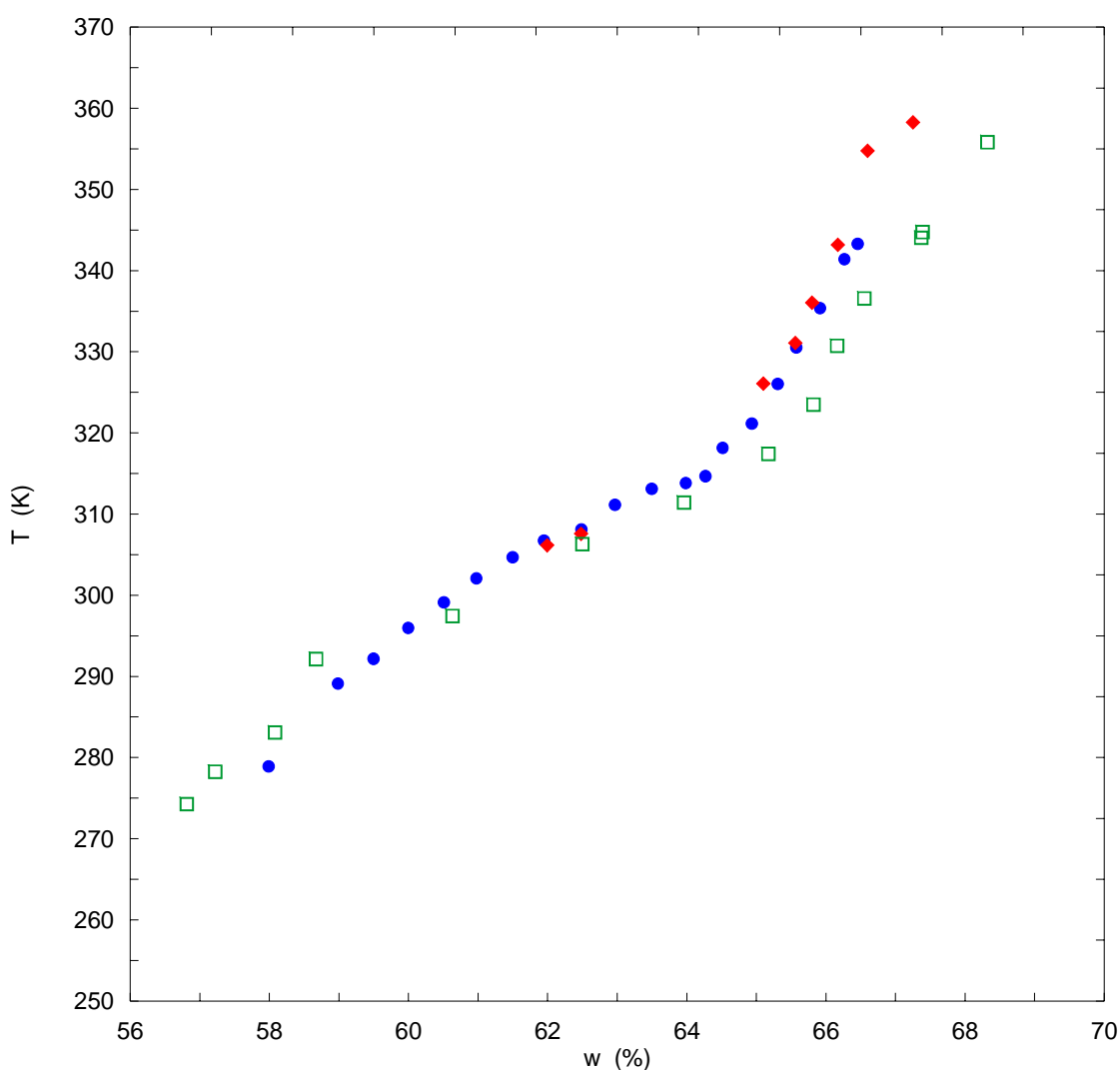


Figura 5.4: solubilidad del LiBr en agua, determinada experimentalmente por medio de los métodos politérmicos visual (●) y calorimétrico (◆), y valores propuestos por Boryta (1970) (◻).

La existencia de esta transición entre dos estados hidratados afecta de manera sumamente negativa a los experimentos realizados con el calorímetro, ya que la señal resultante de la transición es considerablemente mayor que la señal correspondiente a la disolución del LiBr. Por ello, para concentraciones comprendidas entre 62,5 y 67,0 % en peso de LiBr, no fue posible obtener resultados por medio de esta técnica.

Comparación bibliográfica.

La comparación bibliográfica se realizó cotejando los valores propuestos por Boryta (1970) con los resultados obtenidos experimentalmente, representados todos ellos en la Figura 5.3.

Las desviaciones relativas máximas entre los valores bibliográficos y los obtenidos en este trabajo son de 1,68 % para el método visual y 2,02 % para el calorimétrico, y las desviaciones relativas cuadráticas medias son de 0,93 % y 1,44 % respectivamente

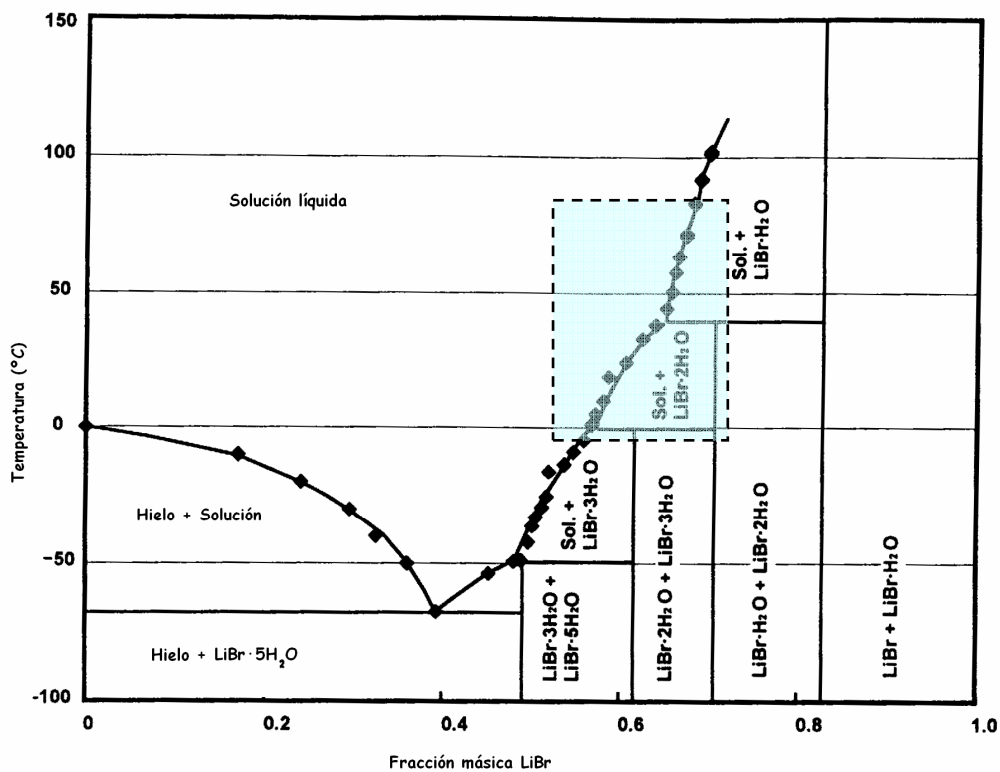


Figura 5.5: diagrama de fases del bromuro de litio acuoso (Fuente: Herold et al.,1996)

5.5.2 Solución H₂O + LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl.

Resultados y correlación.

En la Tabla 5.4 se presentan los resultados experimentales de las solubilidades, para las disoluciones H₂O + (LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl) (proporción molar de sales, 5:1:1:2), obtenidos por medio de los métodos visual y calorimétrico.

Los resultados experimentales se correlacionaron por medio de la ecuación 5.1. Los coeficientes resultantes se muestran en la Tabla 5.5.

a)	w (%)	T (K)	b)	w (%)	T (K)
	69,61	348,15		69,95	353,21
	69,06	344,04		69,28	345,44
	68,48	337,56		68,98	341,35
	67,99	332,69		68,38	336,23
	67,72	329,15		67,67	327,83
	67,00	321,83		66,99	323,96
	66,54	315,85		66,56	317,16
	65,99	309,50		65,90	305,77
	65,55	303,69			
	65,14	295,56			
	64,66	290,15			
	64,24	287,89			
	63,70	284,97			
	63,02	280,17			
	62,26	276,04			

Tabla 5.4: solubilidad las disoluciones H₂O + (LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl), determinada experimentalmente por medio de los métodos politérmicos: a) visual, b) calorimétrico

Al igual que sucedía para las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$, en este caso también aparece una transición entre dos estados hidratados, que se traduce en un punto de inflexión en la representación de la solubilidad, aunque en este caso aparece a una temperatura aproximadamente 15 K inferior. Por ello, la correlación de los resultados obtenidos a partir del método politérmico visual también se realizó en dos tramos.

Método (T/K)	a_0	a_1	a_2
visual (276,04-290,15K)	$6,826 \times 10^1$	$1,575 \times 10^{-1}$	$4,635 \times 10^{-4}$
visual (295,56-348,15 K)	$6,397 \times 10^1$	$3,957 \times 10^{-1}$	$4,700 \times 10^{-4}$
calorímetro (305,77-353,21 K)	$6,394 \times 10^1$	$4,396 \times 10^{-2}$	$4,073 \times 10^{-4}$

Tabla 5.5: coeficientes de la ecuación (5.1) para las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$.

Comparación bibliográfica.

En la Figura 5.6 se pueden observar los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, mediante los métodos visual y calorimétrico, así como los presentados por Koo et al. (1999).

Los valores máximos de desviación relativa entre los resultados de Koo et al. (1999) y los obtenidos en el presente trabajo son de 1,82 % para el método visual y 2,30 % para el calorimétrico, y las desviaciones cuadráticas medias son de 1,31 % y 1,58 %, respectivamente

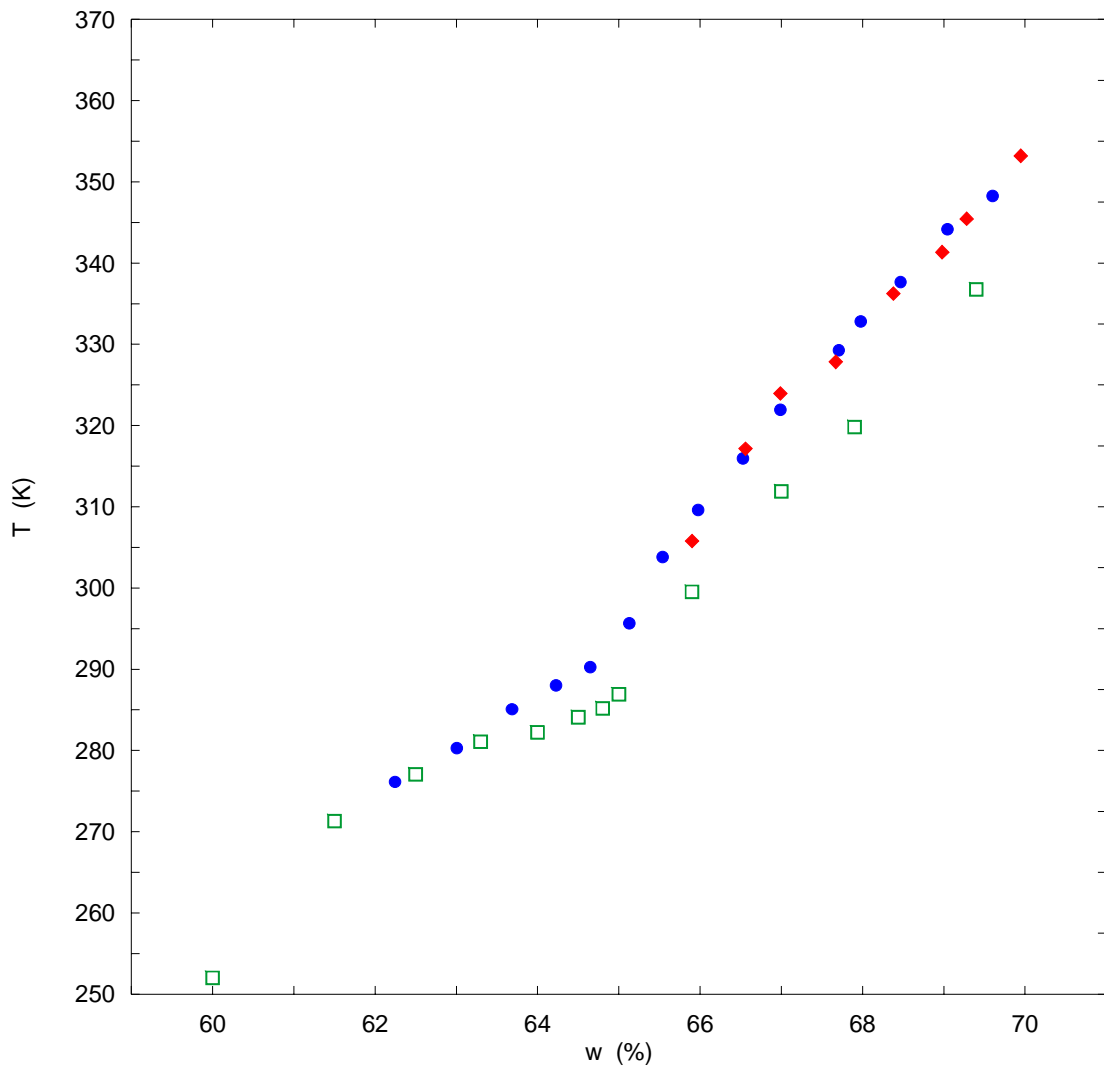


Figura 5.6: solubilidades de las disoluciones H₂O + (LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl), obtenidas experimentalmente por medio de los métodos politérmicos visual (●) y calorimétrico (◆), y valores propuestos por Koo et al.(1999,a) (□).

5.6 Comparativa entre las solubilidades de las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$ y $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$.

En la Figura 5.7 se muestra la solubilidad de ambas disoluciones, representando únicamente los resultados obtenidos por el método politérmico visual.

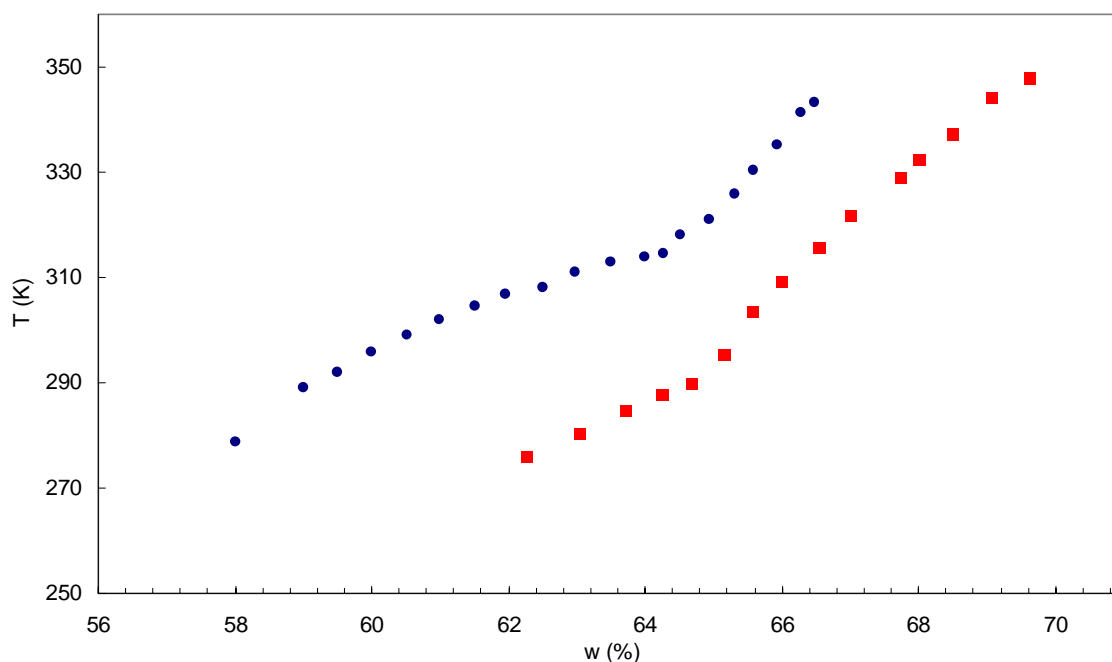


Figura 5.7: solubilidades de las soluciones acuosas de LiBr (●) y $(\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ (■), obtenidas experimentalmente por medio del método politérmico visual.

Se puede apreciar el significativo descenso de la temperatura de solubilidad, para idénticas concentraciones, de las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + (\text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl})$ respecto a la mezcla binaria. La diferencia de temperatura llega a ser hasta de 30 K para algunas concentraciones.

5.7 Comparativa entre el método politérmico visual y el calorimétrico.

Para comparar uno y otro método se analizaron una serie de características experimentales, como son la duración de un experimento, el tiempo requerido por el experimentador, la precisión del mismo, la exactitud de los resultados, los límites de temperatura, superior e inferior, y estado químico de las muestras. En la Tabla 5.6 se resumen las distintas características, que se analizan una a una a continuación.

	Método visual	Método calorimétrico
Preparación de muestras	20 minutos la primera. 10 minutos el resto	20 minutos cada muestra
Duración del experimento	6 horas (3 repeticiones)	24 horas (1 medida)
Tiempo de trabajo	6 horas	45 minutos
Exactitud	Mejor (RSMD<0.14%)	Peor (RSMD<0.21%)
Precisión	± 0.08 K	± 0.01 K
Límite de temperatura superior	Ebullición del líquido termostático: Agua + etanol (6/4): 350 K	Preparación de la muestra. Límite calorímetro: 470 K
Límite de temperatura inferior	Congelación del líquido termostático: Agua + etanol (6/4): 265 K	Límite del calorímetro: 5 K por encima de la temperatura ambiente
Afecta la hidratación de las sales	NO	SI

Tabla 5.6: comparativa entre los métodos politérmico visual y politérmico calorimétrico (todos los tiempos son aproximados).

El proceso de **preparación de las muestras** es diferente, ya que en el caso del método visual se prepara la solución más concentrada y tras cada experimentación se van añadiendo cantidades determinadas de agua para diluir la muestra (10 minutos). Esto implica que para un ciclo de 10 experimentos se consumen 110 minutos preparando muestras. En el caso de método calorimétrico, es necesario preparar cada día una muestra nueva, consumiendo aproximadamente 20 minutos por cada una, además de 15 minutos más invertidos en la limpieza; esto significa un total de 350 minutos para 10 experimentos, más del doble que en el caso del método visual.

La **duración de un experimento**, entendiendo por ello la determinación de la temperatura de solubilidad de una composición de solución electrolítica acuosa, es muy superior en el caso del método calorimétrico, pues se requiere prácticamente un día entero, debido al largo periodo de estabilización que se requiere y al lento calentamiento que se lleva a cabo (0,05 K/min.). Por otro lado, por el método visual se requieren unas 6 horas para obtener un resultado. Debe destacarse que en este periodo se pueden realizar tres medidas, que nos permites proponer un rango de incertidumbre para el resultado, mientras que por el método calorimétrico solo se realiza una medida.

El **tiempo de trabajo** se refiere al tiempo que el experimentador invierte en la preparación y medida del experimento. En el caso del método calorimétrico éste apenas es de 45 minutos, mientras que el método visual requiere una constante atención, lo que supone estar pendiente durante todo el desarrollo del experimento (6 horas aproximadamente).

En cuanto a la **exactitud** de los resultados, entendiendo con ello la diferencia entre los valores obtenidos en la validación de ambos métodos y los valores propuestos en la bibliografía, se obtuvo que el método visual generó resultados más exactos, 0,14 %, en términos de desviación cuadrática media, que los obtenidos con el calorimétrico, que fueron del 0,21 %.

La **precisión**, calculada por la desviación estándar que presentan los valores obtenidos en las distintas repeticiones que se realizaron para cada medida. El método visual mostró una reproducibilidad mejor que $\pm 0,08$ K, estimada por la suma de tres contribuciones (calibración de la sonda de temperatura, estabilidad del baño térmico y capacidad de apreciación

visual del experimentador). Para el método calorimétrico la precisión estimada es de $\pm 0,01$ K, correspondiente a la calibración de la sonda de temperaturas.

La **temperatura** a la que puede trabajarse está acotada por limitaciones técnicas de los dispositivos o por condiciones de la propia muestra. Así, cuando se trabaja con disoluciones electrolíticas acuosas con el método politérmico visual, las temperaturas máxima y mínima están dependientes de los puntos de ebullición y congelación del líquido refrigerante (aproximadamente 350 y 265 K, respectivamente).

En el caso de la técnica calorimétrica, las temperaturas de trabajo las limitan las características del dispositivo. El calorímetro puede trabajar entre 5 K por encima de la temperatura ambiente (esta será la temperatura mínima) y 570 K. Sin embargo, las juntas de Teflón que cierran herméticamente la celda no soportan temperaturas superiores a 470 K, por lo que ésta será la máxima temperatura de trabajo.

Finalmente, una cuestión a tener presente al interpretar los resultados fue la aparición de una **transición entre estados hidratados**. Esta transición afecta significativamente a los experimentos realizados con el calorímetro, ya que la señal que aparecía debida a esta transición solapaba a la señal generada por la disolución de la sal o sales. Esto impedía la medida de la solubilidad dentro de un rango de concentraciones comprendido entre 62,5 y 67,0 % aproximadamente para estos sistemas.

Sin embargo, en los experimentos realizados con la técnica visual, a pesar de que también se da la transición ésta no afecta a la apreciación de la disolución de la sal o sales.

En conclusión, desde el punto de vista del tiempo empleado para realizar un experimento, es preferible la técnica calorimétrica, ya que un experimentador apenas requiere 90 minutos para preparar un experimento, frente a las 6 horas que necesita si utiliza el método visual. Pero por otro lado, la técnica visual ofrece mejor precisión y exactitud en las medidas, y además no se ven afectadas por transiciones entre distintos estados de hidratación de la sal, o sales, que constituye/n el soluto. Esto permite la medida de solubilidad dentro de un rango de concentraciones que no puede abarcar la técnica calorimétrica.

Finalmente, en cuanto a los límites de temperatura, el método calorimétrico se ve significativamente limitado por la temperatura mínima, ya que ésta debe ser algo superior a la ambiental, lo que implica un inconveniente en el presente trabajo, ya que la temperatura de cristalización de muchas de las soluciones estudiadas se encuentra por debajo de la temperatura ambiente.

5.8 Conclusiones.

- ✓ Se ha diseñado y construido un sistema para la medida de la temperatura de saturación de sólidos en disoluciones líquidas por medio de un método politérmico visual, siguiendo las directrices del Dr. K.R. Patil.
- ✓ Se ha puesto en funcionamiento un método politérmico calorimétrico para la determinación de la temperatura de saturación de sólidos en disoluciones líquidas.
- ✓ Se han validado ambos métodos, utilizando KCl como patrón. Las máximas desviaciones relativas obtenidas son de 0,19 % y 0,49 %, y las desviaciones cuadráticas medias de 0,14 % y 0,35 %, para los métodos visual y calorimétrico, respectivamente.
- ✓ Se ha medido la solubilidad de la mezcla H₂O + LiBr, determinando la temperatura de saturación, para concentraciones comprendidas entre 58,00 y 63,98 % másico de la sal, por medio del método politérmico visual, y concentraciones de 61,99 a 65,56 % másico de la sal, por medio del método politérmico calorimétrico. Los resultados se correlacionaron a través de una ecuación polinómica y se compararon con otros existentes en la bibliografía.
- ✓ También se ha determinado la solubilidad de las disoluciones H₂O + (LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl) (proporción molar de sales, 5:1:1:2), midiendo la temperatura de saturación, para concentraciones comprendidas entre 62,26 y 65,99 % másico total de las sales, por medio del método politérmico visual, y concentraciones de 65,90 a 67,67 % másico total de las sales, por medio del método politérmico calorimétrico. Los resultados se correlacionaron por medio de una ecuación polinómica y se compararon con otros existentes en la bibliografía.
- ✓ Se ha comparado la solubilidad de la mezcla H₂O + LiBr con la de las disoluciones H₂O + (LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl), para evaluar el descenso de la temperatura de cristalización que se produce al añadir los aditivos. En algunos puntos la temperatura de

cristalización en el mezcla cuaternaria de sales en agua es hasta 30 K inferior a la misma concentración (en porcentaje másico de sal/es) de las disoluciones $\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}$.

- ✓ Se han comparado los métodos politérmicos empleados, el visual y el calorimétrico, incidiendo en distintas características experimentales. Se puede afirmar, a partir de los resultados de la experimentación realizada en este trabajo, que por el método calorimétrico se requiere menos tiempo de experimentación y además es automático, pero por el contrario, el rango de estudio es menor debido a las limitaciones técnicas, y además, los resultados son menos exactos y precisos que los obtenidos a través del método politérmico visual.

Nomenclatura.

T	temperatura absoluta (K)
w	porcentaje másico

Bibliografía

- Boryta, D.A. *Solubility of Lithium Bromide in Water between -50° and +100°C (45 to 70% Lithium Bromide)*. Journal of Chemical and Engineering Data. **1970**, 15, 142-144.
- Calvet, E.; Prat, H. *Microcalorimetrie*. Masson et Cie, Paris (**1956**).
- Conesa, A. *Caracterización Termofísica de algunos Alquinglicoles Dialquiléteres*. Tesis doctoral. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona. **2000**.
- Herold, K.E.; Radermacher, R.; Klein, S.A. *Absorption Chillers and Heat Pump*. CRC Press. **1996**.
- Iyoki, S.; Iwasaki, S.; Kuriyama Y. and Uemura, T. *Solubilities of the Two Ternary Systems Water + Lithium Bromide + Lithium Iodide and Water + Lithium Chloride + Lithium Nitrate at Various Temperatures*. J. Chem. Eng. Data **1993**, 38, 396-398
- Koo, K.K.; Lee, H.R.; Oh, J.S.; Park, D.R.; Baek Y.S. *Solubilities, Vapor Pressure and Heat Capacities of the Water + Lithium Bromide + Lithium Nitrate + Lithium Iodine + Lithium Chloride System*. International Journal of Thermophysics, Vol. 20, 589-600, **1999**.
- Koo, K.K.; Lee, H.R.; Oh, J.S.; Park, D.R.; Baek Y.S. *Solubility and Vapor Pressure characteristics of H₂O + (LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl) system for air-cooled absorption chillers*. Joint Meeting of the International of Refrigeration Section B and E on Natural Working Fluids 98, June 2-5, Oslo, Norway, 531-537, **1998**.
- Potter, R.W.; Clynne, M.A. *Solubility of highly soluble salts in aqueous media*. J. Res. U.S. Geol. Surv. **1978**, 6, 701-705.

Cálculo de Incertidumbres

TEORÍA DE ERRORES.....	1
INCERTIDUMBRE EN LA MEDIDA DE PRESIÓN DE VAPOR.....	2
INCERTIDUMBRE EN LA MEDIDA DE DENSIDADES.....	4
INCERTIDUMBRE EN LA MEDIDA DE CAPACIDADES CALORÍFICAS.....	5
INCERTIDUMBRE EN LA MEDIDA DE SOLUBILIDADES.....	6
BIBLIOGRAFÍA.....	8

En este anexo se procede al análisis de errores con el fin de proponer un intervalo de incertidumbre para las medidas realizadas experimentalmente. Se intrducen brevemente algunos conceptos relacionados con el análisis de errores y a continuación se realizará dicho análisis para cada una de las propiedades determinadas experimentalmente, por separado.

A.1 Teoría de errores.

Se define el concepto de *magnitud* como todo aquel observable que puede medirse. El resultado de la medida de una magnitud debe incluir el valor de la medida y la unidad correspondiente. Resulta imposible obtener el valor “verdadero” de la magnitud que medimos, por lo que se requiere expresar el valor de la medida con un intervalo de incertidumbre asociado, que expresa la inexactitud de la medida.

Los errores asociados a una medida pueden deberse a numerosos motivos: limitación impuesta por la precisión del propio aparato, defectos de fabricación, errores humanos o del método, e incluso relacionados con aspectos probabilísticos asociados al propio proceso de medida.

De forma general, los errores pueden clasificarse en dos tipos:

- errores sistemáticos, debidos a limitaciones o imprecisiones del dispositivo experimental y/o del método empleado. Generalmente, estos errores se pueden evitar, o al menos, reducir en lo posible.
- errores accidentales, asociados al carácter probabilístico del proceso de medida. Estos errores pueden estimarse.

Los errores sistemáticos pueden evitarse, así que se utiliza el término *error de una medida* para referirse a los errores accidentales asociados a la misma.

Las medidas pueden clasificarse en dos tipos: *directas* e *indirectas*.

Una medida directa es aquella cuyo valor se obtiene haciendo uso de algún dispositivo de medida apto para dicha magnitud. Por el contrario, una medida indirecta es aquella cuya magnitud no puede obtenerse directamente por medio de un instrumento de medida, y que por tanto, se obtiene a partir de medidas directas. En estos casos existe una relación, bien sea a través de una definición concreta o de una ley física, que relaciona la magnitud indirecta con las magnitudes directas.

La contribución de cada variable en la incertidumbre final de la medida se determina por medio de la *ley de propagación de errores* descrito en Taylor y Kuyatt (1994), que suponiendo que todas las variables son independientes, se expresa:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f(x_{1,N})}{\partial x_i} \right)_{x_i}^2 \cdot u(x_i)^2 \quad (\text{A.1})$$

donde y es el mensurando a determinar y $x_1, x_2 \dots x_n$ son las variables independientes que intervienen en el proceso de medida y que se obtienen por medidas directas. La incertidumbre típica de cada variable x_i se designa como $u(x_i)$ que se combina con la derivada parcial de la función modelo $f(x_{1,N})$ para obtener la incertidumbre típica combinada $u(y)$.

De la esta expresión se deduce la necesidad de disponer de la incertidumbre típica correspondiente a cada una de las variables, para obtener finalmente la incertidumbre típica combinada. El resultado se multiplica por un factor de cobertura (k), correspondiente al margen de seguridad deseado, para obtener los límites del intervalo de incertidumbre de la medida.

En el presente trabajo se seleccionó un margen de seguridad del 95 %, al que le corresponde un factor de cobertura de $k = 1,96$.

A.2 Incertidumbre en la medida de presión de vapor.

La medida de presión vapor se realizó por el método estático, el cual consiste en la compensación de la presión ejercida por una muestra sobre el diafragma del transductor, por medio del control de la presión de una atmósfera de gas inerte. La medida se realiza cuando el sensor detecta que la diferencia entre la presión de la muestra y la presión de la atmósfera controlada es nula. Esta detección se lleva a cabo por medio de un indicador de cero. Matemáticamente puede expresarse como:

$$\Delta P = P - P_{N_2} \quad (\text{A.2})$$

es decir,

$$P = P_{N_2} + \Delta P \quad (\text{A.3})$$

donde P es la presión de la muestra, P_{N_2} la presión de la atmósfera de nitrógeno, medida con el sensor de presión, y ΔP la diferencia de presión entre ambas.

De la ecuación anterior se aprecia que la incertidumbre de la presión está constituida por dos contribuciones: una debida al sensor y otra al indicador de cero.

La incertidumbre debida al sensor se obtiene directamente de la calibración del dispositivo de medida (RUSKA). Éste está constituido por tres sensores que abarcan distintos rangos de medida. Cada uno de ellos fue calibrado previamente, en el Laboratorio de Metrología y Calibración de Presión y Temperatura (TERMOCAL) de la Universidad de Valladolid, para los siguientes rangos de presión (aproximados), obteniéndose las incertidumbres correspondientes, indicadas entre paréntesis:

- 19 psi: de 16,000 ($\pm 0,004$) a 130,00 ($\pm 0,012$) kPa
- 150 psi: de 70,00 ($\pm 0,05$) a 1000,00 ($\pm 0,01$) kPa
- 750 psi: de 600,0 ($\pm 0,4$) a 5000,0 ($\pm 0,6$) kPa

Los resultados de la calibración se ajustaron a tres rectas, para sendos sensores, con el fin de seleccionar cual de ellos utilizar dependiendo de la presión de trabajo, para conse-

guir la mejor precisión. El resultado final fue un nivel de incertidumbre mejor que 0,01 % para todas las medidas.

El indicador de cero aporta una incertidumbre debida a su reproducibilidad en el proceso de compensación de las presiones, ya que el sensor diferencial es extremadamente sensible. La incertidumbre asociada al indicador es de aproximadamente 68 kPa, lo que se traduce en una incertidumbre relativa mejor que 0,1 %.

Aplicando la ley de propagación de errores se obtiene una incertidumbre de $\pm 0,12$ kPa.

A.3 Incertidumbre en la medida de densidades.

La ecuación de trabajo para la determinación de la densidad líquida de una muestra, por medio de un densímetro de tubo vibrante es la siguiente:

$$\rho = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\tau_1^2 - \tau_2^2} \cdot \tau^2 - \frac{\rho_2 \cdot \tau_1^2 - \rho_1 \cdot \tau_2^2}{\tau_1^2 - \tau_2^2} \quad (\text{A.4})$$

Las variables que intervienen son las densidades de las sustancias patrón (ρ_1 y ρ_2), que para este estudio fueron agua y nitrógeno seco gas, así como los periodos de oscilación de ambos y el de la muestra problema.

La incertidumbre asociada a los valores de densidad propuestos para el agua y el nitrógeno es en ambos casos de 0,01 %. En el caso del periodo de oscilación, la incertidumbre asociada a la reproducibilidad del densímetro DMA60/502P es de $\pm 3 \times 10^{-6}$.

Aplicando la ley de propagación de errores se obtiene una incertidumbre típica combinada de $\pm 0,3 \text{ kg/m}^3$ (0,018 % en términos relativos). Aplicando un factor de cobertura de $k = 1,96$ para obtener un margen de seguridad del 95 %, se obtiene un intervalo de confianza de 0,035 % para las medidas.

Por otro lado también deben definirse los intervalos de incertidumbre para la temperatura, la concentración y la presión. La calibración previa de la sonda de temperatura utilizada proporcionó una precisión de $\pm 0,01$ K. El sensor de presión SETRA C280E ofrece una incertidumbre de 0,11 % FS, lo que significa un intervalo máximo de $\pm 1,1$ kPa; además hay que destacar que el efecto de este error es débilmente apreciable en la densidad de líquidos (ya que se suponen incompresibles), aunque sí puede afectar en las medidas del nitrógeno gas.

En el caso de las mezclas $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ y $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ la composición de la fase líquida se calculó a partir de las cantidades añadidas inicialmente y se estimó una incertidumbre a partir de los datos obtenidos en el estudio del equilibrio líquido-vapor. Para ello se calculó la diferencia entre la composición de cada componente en la fase líquida (calculada a través del método de Barker), y la composición total de cada uno, a temperatura constante de 293,15 K (aproximadamente la temperatura de preparación de las muestras. La diferencia máxima obtenida para el amoníaco fue de $\pm 0,05$ y para los hidróxidos de $\pm 0,01$, en unidades de porcentaje másico en base no salina.

A.4 Incertidumbre en la medida de capacidades caloríficas.

La capacidad calorífica específica de la sustancia bajo estudio se relaciona con las medidas calorimétricas y las propiedades del fluido de referencia por medio de la siguiente ecuación:

$$c_{p_x} = \frac{q(x, \text{vac}) - q(\text{vac}, \text{vac})}{q(\text{ref}, \text{vac}) - q(\text{vac}, \text{vac})} \frac{\rho_{\text{ref}}}{\rho_x} c_{p_{\text{ref}}} \quad (\text{A.5})$$

Las variables directas que intervienen en este proceso son las tres medidas calorimétricas correspondientes a la muestra (x), sustancia patrón (ref) y línea base (vacío), que corresponden a la energía aportada para el calentamiento de las mismas, además de las densidades del fluido patrón y de la muestra estudiada, así como la capacidad calorífica del agua.

Las incertidumbres típicas asociadas a las medidas calorimétricas del calor transferido entre las muestras y el bloque calorimétrico se obtienen a partir de su reproducibilidad experimental, siendo su valor, según Conesa (2000), de 0,2 %. La incertidumbre asociada a la densidad del fluido de referencia (en este trabajo se utilizó dodecano) es de 0,1 %, y de 0,12 % la incertidumbre de la capacidad calorífica, según las fuentes consultadas (TCR Thermodynamic Tables Hydrocarbons, Vol. III y Záborský et al., 1996). La información referente a la densidad del sistema medido ($\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr} + \text{LiNO}_3 + \text{LiI} + \text{LiCl}$) se obtuvo experimentalmente en este estudio, por lo que la incertidumbre asociada será la propuesta en este mismo trabajo, es decir, 0,035%.

Aplicando la ley de propagación de errores, se obtiene una incertidumbre típica combinada de $\pm 0,006 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ (incertidumbre relativa de 0,30 %). Considerando un factor de cobertura de 1,96 se obtiene un intervalo de incertidumbre final de 0,59 %.

La temperatura debe su incertidumbre tanto a la calibración como a la estabilidad del valor de la misma durante una medida. El error asociado a la calibración es de 0,01 K, mientras que la reproducibilidad obtenida es mucho mejor, por lo que su contribución no es significativa, según Conesa (2000).

En el caso de la presión la incertidumbre corresponde a la del sensor utilizado (SETRA C206), es decir 0,13 % FS, lo que corresponde a un intervalo de confianza de $\pm 1,32 \text{ kPa}$.

A.5 Incertidumbre en la medida de solubilidades.

En el caso de la determinación de la solubilidad, el cálculo de incertidumbres es diferente a los realizados para las densidades y las capacidades caloríficas, ya que la metodología seguida para la obtención de la temperatura de solubilidad, tanto en el método politérmico visual como en el calorimétrico, consiste en la medida directa de la misma. Ello implica que no se requiera la ley de propagación de errores, ya que las incertidumbres asociadas a cada una de las variables se obtienen directamente de la reproducibilidad de las medidas o de la calibración de los distintos dispositivos.

Se analizará en primer lugar el caso del método politérmico visual y posteriormente el método politérmico calorimétrico.

En el método politérmico visual, existen varias contribuciones en la incertidumbre asociada a la temperatura. Una referente a la calibración de la sonda ($\pm 0,005$ K), otra a la estabilidad del baño y una tercera correspondiente a la capacidad de apreciación visual del experimentador. La estabilidad del baño dependerá de la temperatura de trabajo, obteniéndose un valor de $\pm 0,003$ K para temperaturas cercanas a la ambiental, que aumentará conforme nos alejemos de estas, alcanzándose valores de hasta $\pm 0,025$ K. La incertidumbre correspondiente a la capacidad de apreciación visual del experimentador puede evaluarse por medio de la repetitibilidad del experimento (cuatro medidas por experimento), obteniendo desviaciones típicas mejores del $\pm 0,08$ K. Este valor es superior al correspondiente a las contribuciones de la sonda y del baño, así que se asignó esta imprecisión para describir el intervalo de confianza en la medida de la temperatura de solubilidad.

En el método politérmico calorimétrico el intervalo de confianza para la temperatura lo marca la calibración de la sonda y la estabilidad de la temperatura durante la experimentación. Como ya se comentó en el apartado del cálculo de las incertidumbres para las capacidades caloríficas, la imprecisión correspondiente a la sonda de temperaturas es de $0,01$ K, mayor que la obtenida para la reproducibilidad, por lo que se considera ésta para describir el intervalo de confianza para la temperatura de solubilidad determinada por el método calorimétrico.

Bibliografía.

Conesa, A. *Caracterización Termofísica de algunos Alquinglicoles Dialquiléteres*. Tesis doctoral. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona. **2000**

Taylor B.N. and Kuyatt, C.E., *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*, National Institute of Standards and Technology Technical Note 1297, **1994**.

TCR Thermodynamic Tables Hydrocarbons; Thermodynamics Research Center, The Texas A&M University System Collage Station. Volumen III.

Zábranský, M.; Ruzicka, V.; Majer, Y.V. *Heat Capacity of Liquids: Critical Review and Recommended Values. Vol. I and II*. Journal of Physical and Chemical Reference Data. **1996**. Monograph 6.

Calorímetro C80II. Fundamentos teóricos para la determinación de la capacidad calorífica a presión constante

B.1 INTRODUCCIÓN.....	1
<i>B.1.1 Definición de capacidad calorífica.....</i>	<i>1</i>
<i>B.1.2 Capacidades caloríficas medias.</i>	<i>2</i>
B.2 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL. CALORÍMETRO SETARAM C80 II.	3
<i>B.2.1 Calorímetro Setaram C80II.</i>	<i>4</i>
<i>B.2.2 Línea de presión.....</i>	<i>9</i>
<i>B.2.3 Software SetSoft (SETARAM).</i>	<i>10</i>
B.3 MODO DE OPERACIÓN.....	12
<i>B.3.1 Modo dinámico.</i>	<i>12</i>
<i>C.3.2 Modo incremental.....</i>	<i>13</i>
B.4 MÉTODO DE CÁLCULO.	16
<i>B.4.1 Análisis termodinámico y ecuaciones de estado.....</i>	<i>17</i>
<i>B.4.2 Tratamiento de datos.</i>	<i>21</i>
BIBLIOGRAFÍA.	28

B.1 Introducción.

En el este anexo se introducen los conceptos y definiciones básicas utilizadas en la calorimetría como técnica para la determinación experimental de las capacidades caloríficas, así como la descripción del equipo experimental utilizado, el principio de funcionamiento y la metodología experimental y los cálculos necesarios para la obtención de las capacidades caloríficas.

B.1.1 Definición de capacidad calorífica.

Para comprender el método de cálculo utilizado para la determinación de la capacidad calorífica de un fluido por medio de un método calorimétrico conviene definir claramente todos los conceptos que se plantean para la realización de dicho cálculo, empezando por la definición de la propia capacidad calorífica.

La capacidad calorífica, C , de un sistema termodinámico se define según la expresión:

$$C_x = \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_x \quad (\text{b.1})$$

donde δQ es la cantidad de calor intercambiado entre el sistema estudiado y su entorno cuando su temperatura T cambia un δT según las condiciones específicas x . Estas condiciones han de ser especificadas ya que el calor no es función de estado, y por tanto C depende del tipo de proceso por el cual se produce la transferencia de energía térmica. De los diferentes tipos de capacidad calorífica existentes se pueden citar los siguientes:

Capacidad calorífica a volumen constante (C_v):

$$C_v = T(\partial S/\partial T)_v = (\partial U/\partial T)_v = -T(\partial^2 A/\partial T^2)_v \quad (\text{b.2})$$

Capacidad calorífica a presión constante (C_p):

$$C_p = T(\partial S/\partial T)_p = (\partial H/\partial T)_p = -T(\partial^2 G/\partial T^2)_p \quad (\text{b.3})$$

Capacidad calorífica de saturación (C_{sat}):

$$C_{\text{sat}} = T(\partial S/\partial T)_{\text{sat}} \quad (\text{b.4})$$

donde U , H , S , A y G son las funciones termodinámicas de energía interna, entalpía, entropía, función de Hemholtz y energía libre de Gibbs, respectivamente. La capacidad calorífica específica suele referirse por unidad de masa (calor específico másico, c) o por mol (calor específico molar, c_m). Analizando estas expresiones se observa cómo a partir del conocimiento de la capacidad calorífica de un sistema pueden obtenerse toda una serie de propiedades termodinámicas.

La capacidad calorífica puede obtenerse por dos vías: una teórica y otra experimental. La vía teórica se basa en el uso de las ecuaciones termodinámicas, que la relacionan con los coeficientes mecánicos y adiabáticos obtenidos a partir de datos de pVT y de la velocidad del sonido. Estos cálculos son de fácil realización, pero según McCullough y Scott (1968) raramente se consiguen incertidumbres inferiores al 1%.

La vía experimental para obtener las capacidades caloríficas, en este caso a presión constante, es por medio de la técnica conocida como **calorimetría adiabática**, una forma mucho más precisa y que será la utilizada en el presente trabajo.

B.1.2 Capacidades caloríficas medias.

La técnica para medir capacidades caloríficas mediante calorimetría consiste en calentar o enfriar una muestra del fluido estudiado midiendo la cantidad de calor intercambiada en una variación finita de temperatura. Dicha cantidad de calor, registrada experimentalmente, es utilizada para determinar la capacidad calorífica media, definida como el calor necesario para variar un grado Kelvin la temperatura del sistema:

$$C_{\text{avg}} = \frac{Q}{(T_2 - T_1)} \quad (\text{b.5})$$

Se obtiene así la capacidad calorífica correspondiente a la temperatura media entre los valores de T_1 y T_2 . En la práctica la diferencia entre estos valores no suele superar los 10 K.

Finalmente, la relación entre los valores de C_{avg} y C se obtiene combinando las ecuaciones (b.1) y (b.5) observándose que ambas convergen al mismo valor cuando T_1 tiende a T_2 , es decir:

$$C = \lim_{T_1 \rightarrow T_2} C_{avg} \quad (b.6)$$

B.2 Dispositivo experimental. Calorímetro Setaram C80 II.

En el presente trabajo se ha utilizado un Calorímetro SETARAM C80 controlado por una unidad CS32 equipado con celdas de medida de capacidades caloríficas, construidas expresamente en acero inoxidable para medir a altas presión, ya que las celdas disponibles comercialmente apenas alcanzan los 5 bar de presión máxima de trabajo.

La presión de trabajo se alcanzó por medio de una atmósfera controlada de nitrógeno seco gas, y se midió mediante un transductor de presión SETRA C206 calibrado en el rango de presiones comprendido entre 0,1 y 2,0 MPa, y precisión $\pm 0,13$ % (FS), y un indicador de control de procesos KOSMOS, modelo MICRA-P con precisión de 0,1 % a 300 K, para la lectura de la presión.

La adquisición de datos se realizó mediante un ordenador personal equipado con el Software SETSOFT (Setaram) para programación de experimentos y adquisición de datos. Posteriormente los datos recogidos fueron tratados con un programa informático escrito en lenguaje FORTRAN.

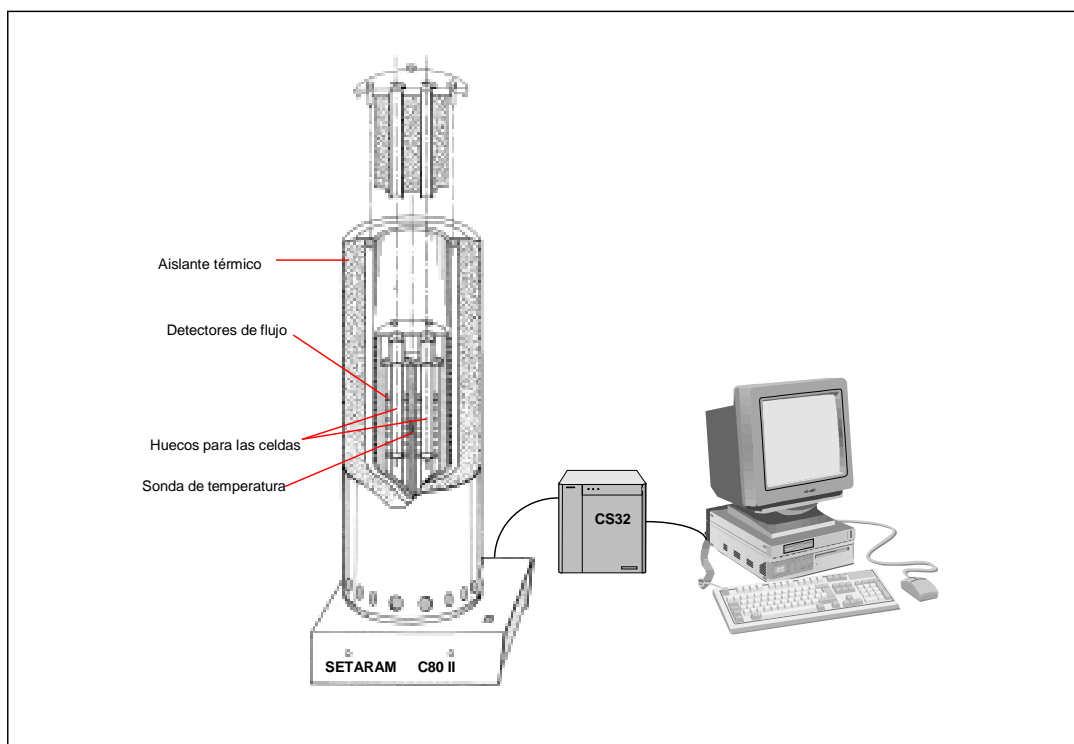


Figura B.1: calorímetro Setaram C80II, con unidad de control CS32 y PC.

A continuación se describen detalladamente el calorímetro y las celdas de medida, la línea de presión, y el software de programación y adquisición de datos.

B.2.1 Calorímetro Setaram C80II.

El calorímetro SETARAM C80 II consta de un bloque calorimétrico cilíndrico, de 50 cm de altura y 24 cm de diámetro, fijado a un mecanismo de inversión útil para diversas aplicaciones (calor de reacción, de disolución, de mezcla, homogeneización, etc.). En su interior existen dos cavidades simétricas para alojar las celdas de medida y de referencia, según el diseño de Calvet y Prat (1956).

Las aplicaciones del calorímetro son diversas, pudiéndose medir distintas propiedades como son la capacidad calorífica, conductividad térmica, calores de reacción, de mezcla o de disolución, presión de vapor, etc. La extensa gama de aplicaciones es posible gracias a los distintos tipos de celdas existentes comercialmente, e incluso con la posibilidad de

realizar diseños propios que se ajusten a necesidades experimentales concretas, como es el caso del presente trabajo, donde se utilizaron celdas fabricadas especialmente para soportar presiones más elevadas que las de las celdas disponibles comercialmente.

Las celdas se introducen en el interior del bloque calorimétrico por la parte superior y quedan alojadas a una altura media del mismo, donde permanecen rodeadas por los medidores de flujo. El bloque calorimétrico se mantiene cuasi-isotérmico gracias a una serie de resistencias eléctricas controladas por la unidad de control CS32, a la temperatura programada a través del software propio de SETARAM instalado en un ordenador personal. La temperatura se mide con dos termoresistencias Pt100, situadas en el interior del bloque cerca de la celda de medida.

La técnica utilizada en el presente trabajo para la medida de las capacidades caloríficas es la calorimetría adiabática. Un calorímetro adiabático es un dispositivo de paredes teóricamente adiabáticas, donde se coloca una muestra y cuya temperatura se mide con precisión. La determinación de la capacidad calorífica se basa en los incrementos de temperatura que se producen en una muestra al aportarle una cantidad de energía conocida.

La medida de capacidades caloríficas por medio de un calorímetro C80 II se fundamenta en el principio de Calvet (Calvet y Prat, 1956), según el cual, dos celdas de medida interaccionan térmicamente al encontrarse alojadas en dos cavidades simétricas en el interior del bloque calorimétrico. Éste tiene como características una alta inercia térmica y una temperatura programable. Así, las dos celdas, y por lo tanto los fluidos que contienen, pueden ser calentadas, enfriadas o mantenidas isotérmicamente dependiendo de los requerimientos del estudio realizado.

Las celdas en el interior del calorímetro se encuentran rodeadas por decenas de termopares, que colocados en serie forman *termopilas*, de tal modo que por un extremo están en contacto con la celda, y por el otro con el bloque. Además, dichas termopilas se encuentran dispuestas de forma radial alrededor del hueco destinado a cada celda, con el objetivo de que la señal sea independiente a la distribución de temperaturas locales. Según esta disposición, si entre el bloque y las celdas existe una diferencia de temperaturas ΔT , se

generará espontáneamente un flujo de calor entre las celdas y el bloque para restablecer el equilibrio térmico. Dependiendo de la dirección del flujo térmico el efecto será endo o exotérmico. Los termopares también experimentarán una diferencia de temperaturas ΔT generándose una fuerza electromotriz (*f.e.m.*). Se establece así una relación entre el calor intercambiado entre la celda y el bloque, que puede cuantificarse por medio de una calibración por efecto Joule.

Para describir el principio de funcionamiento se puede considerar una celda como una resistencia eléctrica alimentada por una corriente eléctrica. Si la celda disipa una cantidad constante de energía térmica igual a la suministrada, alcanzará una temperatura constante que será función de la velocidad de disipación. Así, cada termopar transferirá una cantidad elemental de energía q_i , que se puede expresar en función de su conductividad térmica γ_i y la diferencia de temperaturas entre sus extremos ΔT , según la ecuación:

$$q_i = \gamma_i \Delta T \quad (\text{b.7})$$

Por tanto, el flujo total Q generado por el conjunto de termopares será:

$$Q = \sum q_i \quad (\text{b.8})$$

Al existir un gradiente de temperaturas entre el bloque y las celdas de medida, entre los extremos de los termopares que mantienen una diferencia de temperaturas ΔT se generará una fuerza electromotriz (*f.e.m.*) expresada como:

$$\text{f.e.m.} = \varepsilon_i \Delta T \quad (\text{b.9})$$

donde ε_i corresponde al coeficiente Seebeck del termopar. Una vez sustituida ΔT en función de q_i esta ecuación se transforma en:

$$\text{f.e.m.} = \frac{\varepsilon_i}{\gamma_i} q_i \quad (\text{b.10})$$

Si se conectan todos los termopares en serie, la *f.e.m.* total (E) será:

$$E = \frac{\varepsilon}{\gamma} \sum q_i = A \sum q_i = AQ \quad (\text{b.11})$$

siendo A una constante de proporcionalidad que puede determinarse mediante una calibración por efecto Joule.

Las dos celdas alcanzan la temperatura del bloque gracias al intercambio térmico a través de los medidores, cuyo flujo de calor registrado debería corresponder al efecto estudiado, ya sea un calentamiento controlado de la muestra, un proceso de dilución, etc. En la práctica aparecen efectos no deseados que ocasionan perturbaciones en el flujo, como son los producidos por pequeñas oscilaciones de temperatura o fugas térmicas. La inclusión de la celda de referencia en el sistema sirve precisamente para minimizar estos efectos. La ventaja del diseño de Calvet es que al estar ambas celdas colocadas simétricamente en el calorímetro y en contacto con éste, su respuesta frente a dichas perturbaciones será la misma. De este modo, si se conectan en oposición las señales eléctricas generadas por los termopares de las dos celdas, los efectos generados por las perturbaciones se restarán. La señal así generada queda libre de efectos no deseados, pudiéndose así relacionar netamente el flujo de calor con el efecto térmico bajo estudio.

La elección del tipo de celdas para la medida de capacidades caloríficas depende de las condiciones experimentales a las que se debe someter el fluido estudiado durante la medida, pudiendo establecerse condiciones isocoras, isobáras o de saturación. Las celdas disponibles comercialmente para la medida de capacidades caloríficas a volumen constante se llenan del líquido y se cierran permaneciendo así durante toda la experimentación. Al ser un sistema cerrado cuando se produce un cambio de temperatura en la celda la expansión del líquido provoca que varíe la presión en su interior, por este motivo se deja un pequeño espacio que permita una mínima expansión del líquido. Sin embargo, la presencia de este espacio repercute en la calidad de las medidas, ya que pueden producirse efectos de vaporización no deseados.

Para las capacidades caloríficas a presión constante, también se dispone comercialmente de celdas de medida. Estas incorporan en su parte superior un tubo capilar que permite al fluido existente en su interior expandirse contra una presión exterior, pudiendo así mantener el líquido a presión constante durante todo el experimento. La presión exterior debe ser ejercida por una línea de presión independiente del calorímetro. Las celdas comerciales alcanzan una presión máxima de 0,5 MPa, la cual es insuficiente para el presente trabajo, ya que las medidas debían realizarse a 1,0 MPa y 1,8 MPa, agua. Por esta razón, se utilizaron unas celdas diseñadas y fabricadas especialmente para un trabajo anterior (Conesa, 2000).

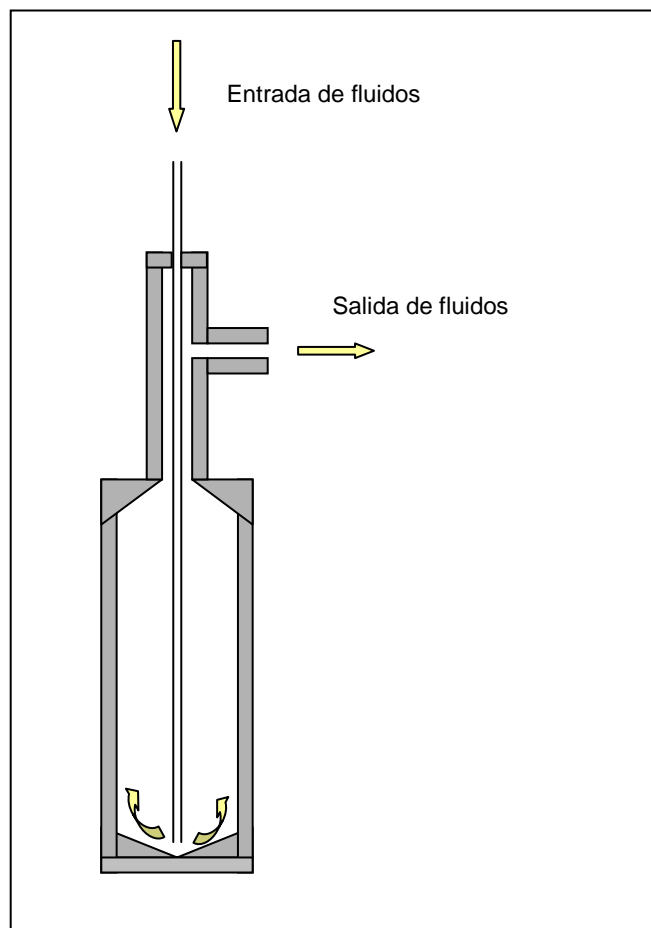


Figura B.2: esquema de una celda de medida de capacidades caloríficas.

Las celdas (Figura B,2) tienen forma cilíndrica y están construidas en acero inoxidable AISI 316, con un volumen interior de unos 11 cm^3 . El diámetro exterior es de 16,87 mm, con un grosor de 1,5 mm y una altura de 80 mm. El sistema de entrada y salida de fluidos en el interior está constituido por dos tubos concéntricos a diferencia del diseño comercial, que sólo posee uno. Los diámetros interno y externo del tubo interior son respectivamente 0,76 mm y 1,59 mm, mientras que para el tubo exterior son 2,10 mm y 3,18 mm. Este diseño facilita la introducción y extracción de los fluidos además de la limpieza del interior, y además influye positivamente en la reproducibilidad de las medidas, ya que no es necesario sacar las celdas del interior del calorímetro.

El interior de las celdas fue construido de manera que se evitasen zonas conflictivas difíciles de limpiar, para ello se suavizaron los bordes del interior evitando ángulos rectos. También se minimizó la formación de burbujas situando el tubo de entrada a 1 mm del fondo de la celda, de forma que el llenado se efectúa desde el fondo hacia arriba.

La función de cada tubo puede deducirse de la observación de la Figura B.1. Inicialmente el fluido se introduce en la celda a través del tubo interior. Una vez que llena la celda comienza a ascender por el tubo exterior y se dirige hacia el sistema de evacuación y/o línea de presión.

B.2.2 Línea de presión.

La función de la línea de presión es crear una atmósfera de gas inerte que mantenga una presión constante para la realización de las medidas de capacidad calorífica. En el presente trabajo el gas inerte utilizado fue utilizó nitrógeno seco. En la línea se han incorporado todos los accesorios necesarios para la introducción de los fluidos a estudiar en las celdas y para la limpieza posterior del interior de las mismas. En la Figura 4.1 (§ 4.2) se puede ver un esquema de la línea de presión conectada a las celdas en el interior del calorímetro.

Dos aspectos a tener en cuenta a la hora de diseñar una línea de presión son la prevención de contaminación de la muestra por parte del gas, y el control de dicha presión.

La contaminación de la muestra por parte del gas puede producirse por difusión de dicho gas en el seno del líquido, ya que los experimentos realizados con el calorímetro tienen una larga duración, pudiendo llegar hasta 3 ó 4 días dependiendo del intervalo de temperaturas estudiado. Para evitar esta difusión, la salida del tubo exterior se conectó a un capilar de diámetro 1/16'. Al llenarse este tubo con la muestra y aplicar la presión del gas en su extremo, se logró alejar la interfase de difusión gas-líquido del fluido contenido en la celda.

La longitud del capilar¹ fue de 4 m en la celda de medida y de 2 m en la celda de referencia. En el primer caso es más larga ya que en esta celda pueden alojarse diferentes tipos de fluidos, algunos muy absorbentes.

La expansión térmica de la muestra debido al aumento de la temperatura durante la experimentación puede provocar una compresión del gas ubicado en el interior de la línea de presión. Para compensar este efecto se introdujo en la línea un cilindro de 1 L de volumen que hace los efectos de recipiente de expansión, haciendo que cualquier cambio de volumen del gas, sea despreciable y con ello, lo sea también el cambio de presión.

B.2.3 Software SetSoft (SETARAM).

Los distintos parámetros del experimento se programan a través de un software informático incluido con los calorímetros Setaram. Dicho paquete informático consta de tres programas que sirven para programar los distintos parámetros del experimento, visualizar los experimentos y la adquisición de datos de los mismos, y gestionar los experimentos (copiar, imprimir, enviar por e-mail...)

Los experimentos se programan mediante el programa *Collection*. Este programa ejerce un control total sobre la temperatura del experimento, es decir, se pueden programar isotermas y/o rampas de calentamiento o enfriamiento con una velocidad mínima de 0,01

¹ Según el Dr. J.Y. Coxam (Tesis doctoral, 1988) del Laboratoire de Thermodynamique et Génie-Chimique de la Universitat Blaise Pascal (Clermont-Ferrand, Francia), la contaminación por difusión de gas es despreciable si la longitud del capilar es de al menos 1 m.

$\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ y máxima de $2,0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. La rango de temperaturas de trabajo del calorímetro es desde 5 K por encima de la temperatura ambiente hasta 570 K. Otras variables de operación son la sensibilidad, variable tiempo, amortiguación, parámetros del controlador y función retraso.

La **sensibilidad** es la relación entre el valor de la señal eléctrica producida por los termopares y el flujo térmico que los generan. Esta relación se determina mediante una calibración por efecto Joule, mediante un dispositivo constituido por dos celdas y un emisor de pulsos controlados destinado a este fin. Una vez conocida la sensibilidad del calorímetro se puede convertir la señal eléctrica S al valor de flujo correspondiente.

La evolución respecto al **tiempo** de una etapa es necesaria describir una etapa. Para ello se introducen las temperaturas inicial y final, y la velocidad de calentamiento o enfriamiento, quedando así definido el tiempo de duración de la etapa.

El **parámetro de amortiguación** es necesario ya que el valor de flujo generado por los termopares puede variar enormemente en función de la propiedad estudiada, tipo de experimento, fluido estudiado, etc. La amortiguación se activa cuando el valor generado supera los 2 mW, ampliando así el rango de valores permitidos para el flujo hasta 20 mW al evitar la saturación del aparato.

El controlador debe ajustar la temperatura de las celdas al perfil de temperaturas programado a lo largo del experimento. Este ajuste de la temperatura de las celdas se efectúa mediante un **controlador PID**. Los parámetros de dicho controlador se configuran por medio del software y dependen del tipo de experimento y del material de la celda de medida.

La **función retraso** se activa en procesos donde se requiere un rápido cambio de temperatura. El hecho de que la temperatura del bloque evolucione rápidamente puede provocar una diferencia de temperatura respecto de las celdas debido a su inercia térmica. Esto es muy importante en estudios cinéticos en los que suele trabajarse con velocidades de calentamiento y/o enfriamiento del orden de $5 \text{ K}/\text{min}$. Estos estudios se realizan con

microcalorímetros equipados con celdas de medida muy pequeñas y por tanto de baja inercia térmica. En el presente trabajo no es necesario activar esta opción, ya que tras cada rampa de calentamiento se programa una isoterma que asegura la recuperación del equilibrio térmico entre las celdas y el bloque calorimétrico.

Tras la finalización de un experimento los datos se recogen en ficheros ASCII por medio del programa *Processing*. El tiempo de muestreo depende de la duración total del experimento, que debe ser descrito con un máximo de 5000 lecturas, cada una de ellas para unidades de tiempo múltiplos de 0,1 segundos. Se recogen tres ficheros correspondientes a los valores de tiempo, temperatura y flujo calorífico.

A continuación se describe el modo de operación utilizado para realizar las medidas experimentales, y posteriormente se analiza el método de cálculo, para el cual se ha utilizado un programa informático escrito en lenguaje FORTRAN.

B.3 Modo de operación.

La determinación de capacidades caloríficas con calorímetros tipo Calvet consiste en la medida del flujo térmico intercambiado entre el bloque y las celdas al someter a estas a un cambio en su temperatura. De este modo, el perfil de temperaturas generado es característico del modo de operación seguido, pudiendo distinguirse entre el modo dinámico y el modo incremental. La elección dependerá del compromiso entre la precisión deseada y aspectos prácticos como la duración del experimento.

A continuación se describe brevemente el modo dinámico y más detalladamente el incremental, por ser este último el utilizado en el presente trabajo.

B.3.1 Modo dinámico.

La medición de capacidad calorífica a presión constante según el método dinámico se caracteriza por variar la temperatura del fluido contenido en la celda a velocidad constante

hasta el final del experimento. La propiedad queda determinada mediante el posterior análisis del flujo térmico generado

La velocidad de calentamiento es un parámetro a optimizar, ya que de él depende en gran parte la calidad de los resultados. Experimentalmente se observa como al aumentar la velocidad se reduce el tiempo de experimentación pero empeora la precisión de los resultados. Por tanto el valor escogido surgirá de un compromiso entre ambos factores (tiempo y precisión).

Este método es comúnmente utilizado en calorímetros equipados con celdas de medida muy pequeñas, que por su tamaño permiten que su contenido se estabilice rápidamente en cada cambio de temperatura. En nuestro caso, el calorímetro C80 II está diseñado para trabajar en condiciones de calentamiento o enfriamiento a velocidades más moderadas, ya que se encuentra equipado con celdas de 15 cm³ de capacidad (relativamente voluminosas).

En definitiva, queda desestimado este método para este trabajo, pues su principal ventaja, esta es, la rapidez de las medidas, no puede ser aprovechada.

C.3.2 Modo incremental.

En este apartado se describe detalladamente el modo incremental, para posteriormente analizar el comportamiento y control de la temperatura y del flujo calorífico, ya que son los parámetros que permiten realizar los cálculos necesarios para obtener las capacidades caloríficas.

A diferencia del modo dinámico, el incremental realiza medidas de las capacidades caloríficas mediante consecutivos incrementos de temperatura finitos. De este modo, el flujo obtenido se utiliza para determinar la cantidad de calor invertida para provocar un salto térmico concreto, que junto con la masa de la sustancia proporciona los datos necesarios para determinar la capacidad calorífica.

Cualquier experimento realizado según este método se caracteriza por alternar etapas de calentamiento y de estabilización térmica, aumentando así la temperatura del fluido hasta completar el intervalo experimental deseado. El incremento de temperatura no debe ser muy grande, para que el valor obtenido no difiera significativamente del real. Así, el incremento escogido en este trabajo fue de 10 K, por ser el utilizado habitualmente en este tipo de calorímetros (Coxam, 1988).

La velocidad de calentamiento es de $0,3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ en todos los casos, siguiendo las recomendaciones de Coxam expuestas en su tesis doctoral (Coxam, 1988). Tras cada etapa de calentamiento se programa una isoterma de 8000 segundos para que las celdas y el calorímetro alcancen el nuevo estado de equilibrio térmico. En cada estabilización se observó que una vez conseguido el equilibrio térmico el valor de flujo disminuye al valor denominado como línea base. En ese momento se efectúa el siguiente salto de temperatura, repitiendo el proceso hasta finalizar el experimento.

El rango de temperaturas estudiado en el presente trabajo varía desde (308 a 376) K, a intervalos de 10 K, lo que supone 7 valores de capacidad calorífica obtenidos por experimento, para las temperaturas medias correspondientes a los valores iniciales y finales de cada incremento.

Como ya se ha comentado en la descripción del equipo experimental, la temperatura del bloque calorimétrico se controla a través de una unidad de control CS 32 (SETARAM), y se programa por medio de un software informático. Sin embargo, entre la temperatura programada y la existente a lo largo del experimento hay ligeras diferencias, debidas principalmente a limitaciones físicas, como son la inercia térmica, eficiencia del regulador, etc. Para el control de un experimento en un calorímetro C80 II se utiliza un controlador PID, cuyos parámetros proporcional, integral y derivativo son introducidos a través del programa *Collection*. Estos se ajustan dependiendo de la actividad a realizar por el calorímetro (rampas de temperatura, estudios isotérmicos, etc.) así como también del material utilizado en la construcción de las celdas (acero inoxidable, Hastelloy...)

La primera diferencia observable entre el perfil programado y el real se encuentra al principio de cada etapa de calentamiento. En este intervalo temporal inicial la temperatura no consigue cambiar a la velocidad programada, sufriendo un retraso debido a la inercia térmica del bloque y de las celdas. Estas mismas causas afectan a la evolución de la temperatura al terminar las etapas de calentamiento, donde la velocidad va disminuyendo para que la temperatura del bloque no supere la isoterma superior. Finalmente, el valor estabilizado de la temperatura no corresponde al de consigna debido al desfase del regulador.

Existe un procedimiento experimental que permite la corrección del desfase entre la temperatura programada y la experimental. Dicho procedimiento consiste en la programación y ejecución de una serie de rampas de temperatura a distintas velocidades. Por comparación de las temperaturas programadas y las que realmente alcanza el calorímetro el propio programa realiza una correlación polinómica generando unos coeficientes que sirven para compensar esta diferencia de temperaturas.

Sin embargo, como no es necesario conocer la capacidad calorífica a una temperatura concreta, sino que lo que importa es conocer la temperatura exacta que corresponde al valor obtenido para la capacidad calorífica, se realizó la experimentación ignorando estas diferencias entre la temperaturas programadas y las experimentales, considerando definitivamente estas últimas.

El flujo térmico es la variable que contabiliza el intercambio de calor entre la celda y el bloque. Para su detección se dispone de termopilas colocadas entre las celdas y el bloque, y que reaccionan proporcionalmente al paso de flujo calorífico produciendo una señal eléctrica, cuya calibración por efecto Joule informa de la sensibilidad.

Al medir capacidades caloríficas siguiendo el método incremental las celdas son sometidas a incrementos de temperatura y etapas de estabilización térmica. Los valores de f.e.m. de los medidores de flujo describen entonces un perfil en forma de campana típico en este tipo de experimentos.

En la Figura B.3 se representan los perfiles teórico y experimental típicos para un incremento de temperatura de 10 K. Puede verse que la respuesta del flujo térmico frente a los cambios de temperatura programados difiere del comportamiento ideal. Se comprueba que durante el calentamiento el aumento de temperatura se produce gradualmente formando una curva; esto es debido a la inercia térmica del sistema. Al finalizar la etapa de calentamiento y comenzar la isoterma las celdas no han alcanzado todavía el equilibrio térmico, por lo que la señal no se reduce instantáneamente, sino que va variando mientras el bloque le cede a las celdas la energía necesaria para llegar al equilibrio. Ambos efectos resultan en la típica señal de flujo con forma de campana invertida.

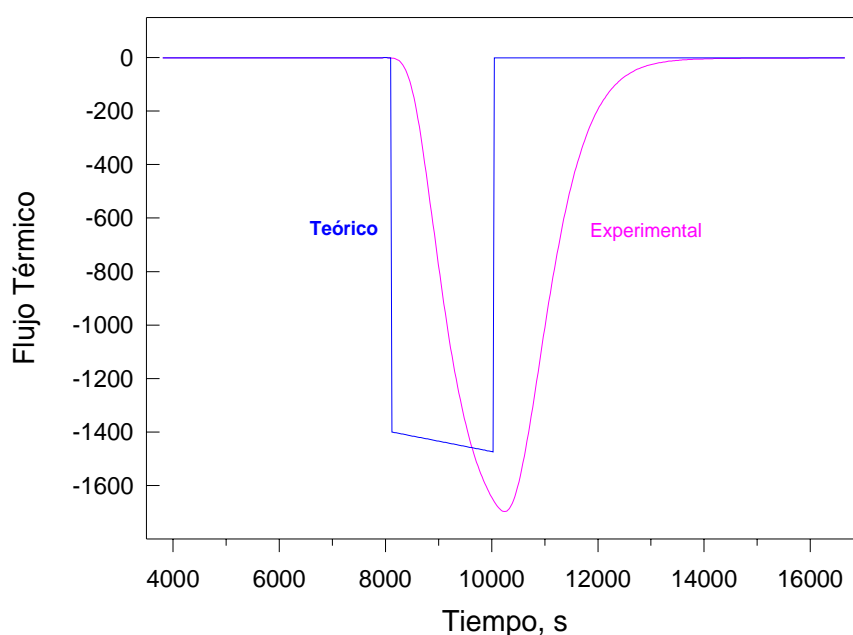


Figura B.3: señal de flujo térmico teórico y experimental, recogido por un calorímetro Setaram C80II, para una variación de temperatura de 10 K.

B.4 Método de cálculo.

El análisis del método de cálculo utilizado se puede dividir en dos partes, así distinguiremos el tratamiento termodinámico, y el tratamiento de los datos experimentales.

B.4.1 Análisis termodinámico y ecuaciones de estado.

El uso de celdas que permanecen en el interior del calorímetro durante toda la experimentación, y el método de operación elegido (método incremental) requieren un riguroso análisis termodinámico para poder relacionar el flujo térmico, intercambiado entre las celdas y el bloque calorimétrico, con la capacidad calorífica de la muestra. La libre expansión del fluido implica que la masa de fluido residente varíe con la temperatura, debiendo incluir este factor en el cálculo de la energía intercambiada.

El balance energético elemental correspondiente a una celda, al variar la temperatura en δT , será:

$$\delta E = \delta W + \delta q + H_L dm_L \quad (\text{b.12})$$

donde δE es el cambio diferencial de energía del sistema analizado, δW y δq son las energías mecánica y térmica intercambiada, H_L es la entalpía másica de fluido que atraviesa la superficie de contorno y dm_L es la masa de fluido.

La energía total del sistema celda + fluido puede definirse como la suma de la energía interna de los componentes de la celda (C) y del fluido (L):

$$E = m_c \cdot U_c + m_L \cdot U_L \quad (\text{b.13})$$

Combinando las ecuaciones anteriores y considerando despreciable la dilatación térmica de la celda, se obtiene la siguiente expresión para el intercambio de calor en el sistema:

$$\delta q = m_c \cdot dH_c + V_c \cdot \rho_L \cdot C_{pL} \cdot dT \quad (\text{b.14})$$

donde V_c es el volumen interior de la celda, ρ_L y C_{pL} la densidad y la capacidad calorífica a presión constante del líquido. Como el calorímetro opera en incrementos de temperatura, de modo que una medida empieza a la temperatura T_1 y finaliza a la temperatura T_2 , se puede expresar el calor total intercambiado entre la celda y el bloque calorimétrico como:

$$q = m_C \cdot \int_{T_1}^{T_2} dH_C + V_C \int_{T_1}^{T_2} [\rho_L \cdot C_{p_L}] \cdot dT \quad (\text{b.15})$$

Como ya se ha comentado en la descripción del calorímetro, la disposición de las celdas en el calorímetro según el diseño de Calvet, sitúa a estas de forma opuesta respecto a las termopilas. Se puede escribir así:

$$q = q_M - q_R \quad (\text{b.16})$$

donde M y R hacen referencia a las celdas de medida y de referencia respectivamente. Sustituyendo la ecuación (b.15) para cada una de las celdas, en la ecuación (b.16), queda:

$$q = \left[m_{C,M} \cdot \int_{T_1}^{T_2} dH_{C,M} + V_{C,M} \int_{T_1}^{T_2} [\rho_L \cdot C_{p_L}]_M \cdot dT \right] - \left[m_{C,R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} dH_{C,R} + V_{C,R} \int_{T_1}^{T_2} [\rho_L \cdot C_{p_L}]_R \cdot dT \right] \quad (\text{b.17})$$

Esta expresión no incluye efectos producidos por fugas térmicas, los cuales no son despreciables a la hora de realizar los cálculos, por lo que se incluye un nuevo sumando al que denominamos q_F :

$$q = \left[m_{C,M} \cdot \int_{T_1}^{T_2} dH_{C,M} + V_{C,M} \int_{T_1}^{T_2} [\rho_L \cdot C_{p_L}]_M \cdot dT \right] - \left[m_{C,R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} dH_{C,R} + V_{C,R} \int_{T_1}^{T_2} [\rho_L \cdot C_{p_L}]_R \cdot dT \right] + q_F \quad (\text{b.18})$$

Esta ecuación expresa el calor neto medido en un experimento para el cual la variación de temperatura es desde T_1 hasta T_2 , función de las características propias de las celdas (entalpía específica, volumen interior y masa) y las propiedades de las sustancias que contienen (densidad y capacidad calorífica). La densidad se obtiene a partir de la bibliografía o por medio de la determinación experimental con las correspondientes técnicas. Sin embargo, el resto de términos de la ecuación (b.18), a excepción de la

capacidad calorífica (que es la propiedad que queremos obtener) se obtuvieron indirectamente realizando una serie de determinaciones calorimétricas, que se describen a continuación.

$$\text{a) } \quad \textbf{Determinación de los términos} \quad \left[m_{C,M} \cdot \int_{T_1}^{T_2} dH_{C,M} \right] - \left[m_{C,R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} dH_{C,R} \right] + q_F$$

Estos términos corresponden al calor invertido en aumentar la temperatura de las propias celdas y las posibles fugas térmicas, cuyo valor depende principalmente del correcto diseño del calorímetro y de las celdas de medida. Su determinación se realiza mediante un experimento en el que se aplica vacío a ambas celdas. Así, la ecuación (b.18) puede escribirse como:

$$q(\text{vac, vac}) = \left[m_{C,M} \cdot \int_{T_1}^{T_2} dH_{C,M} \right] - \left[m_{C,R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} dH_{C,R} \right] + q_F \quad (\text{b.19})$$

b) Determinación del volumen efectivo de la celda de medida, $V_{C,M}$.

El volumen efectivo de la celda de medida no corresponde estrictamente al volumen interior del cuerpo cilíndrico de la celda de medida, sino que incluye toda la masa de fluido que intercambia energía con el bloque térmico, en dicha masa también puede participar una pequeña porción del líquido alojado en los tubos de las distintas conexiones. Por tanto, el único modo de determinar el volumen efectivo es indirectamente a partir de la medida calorimétrica mediante una sustancia cuyas propiedades estén estudiadas con gran precisión. En este trabajo, el fluido escogido fue agua desionizada, con la que se llenó la celda de medida, mientras que la de referencia se mantuvo en condiciones de vacío. Así, aplicando estas condiciones a la ecuación (b.19) permite reescribir la ecuación (b.18):

$$q(\text{H}_2\text{O, vac}) - q(\text{vac, vac}) = V_{C,M} \cdot \int_{T_1}^{T_2} [\rho_L C_{pL}]_{\text{H}_2\text{O}} dT \quad (\text{b.20})$$

de la que se puede aislar $V_{C,M}$.

c) Determinación del volumen efectivo de la celda de referencia, $V_{C,R}$.

Análogamente a la obtención del volumen efectivo de la celda de medida, para la celda de referencia se realiza la misma experimentación, pero en este caso rellenando la celda de referencia con agua y la de medida en condiciones de vacío, con lo que se obtiene una expresión similar a la ecuación (b.20).

$$q(\text{vac}, \text{vac}) - q(\text{vac}, \text{H}_2\text{O}) = V_{C,R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} [\rho_L C_{pL}]_{\text{H}_2\text{O}} dT \quad (\text{b.21})$$

La combinación de las ecuaciones (b.19), (b.20) y (b.21) con la ecuación (b.18) permiten obtener una expresión general, así, para una sustancia X en la celda de medida y una R en la celda de referencia se deduce:

$$q(X,R) = q(\text{vac}, \text{vac}) + \frac{q(\text{H}_2\text{O}, \text{vac}) - q(\text{vac}, \text{vac})}{\int_{T_1}^{T_2} [\rho_L C_{pL}]_{\text{H}_2\text{O}} dT} \int_{T_1}^{T_2} [\rho_L C_{pL}]_X dT - \frac{q(\text{vac}, \text{H}_2\text{O}) - q(\text{vac}, \text{vac})}{\int_{T_1}^{T_2} [\rho_L C_{pL}]_{\text{H}_2\text{O}} dT} \int_{T_1}^{T_2} [\rho_L C_{pL}]_R dT \quad (\text{b.22})$$

Una vez obtenida esta expresión ya sólo es necesario especificar la sustancia de referencia (R) que se va a utilizar. A continuación se analiza el resultado en el caso de que la sustancia de referencia sea agua.

Si la celda de referencia está llena de agua durante la experimentación implica que:

$$\begin{aligned}
 (\rho C_{pL})_R &= (\rho C_{pL})_{H_2O} \\
 (\rho C_{pL})_M &= (\rho C_{pL})_X
 \end{aligned}
 \tag{b.23}$$

Introduciendo estos términos en la ecuación general (b.22) se obtiene:

$$\frac{q(X, H_2O) - q(vac, H_2O)}{q(H_2O, vac) - q(vac, vac)} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} [\rho_L C_{pL}]_X dT}{\int_{T_1}^{T_2} [\rho_L C_{pL}]_{H_2O} dT}
 \tag{b.24}$$

De esta ecuación se concluye que para determinar la capacidad calorífica de una sustancia se requieren tres medidas de referencia: $q(vac, H_2O)$, $q(H_2O, vac)$ y $q(vac, vac)$ además del experimento propiamente dicho, $q(X, H_2O)$.

En caso de utilizar el vacío en la celda de referencia se establece la relación:

$$(\rho \cdot C_{pL})_{ref} = 0
 \tag{b.25}$$

Introduciendo ésta en la ecuación (b.22), el resultado será:

$$\frac{q(X, vac) - q(vac, vac)}{q(H_2O, vac) - q(vac, vac)} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} [\rho_L C_{pL}]_X dT}{\int_{T_1}^{T_2} [\rho_L C_{pL}]_{H_2O} dT}
 \tag{b.26}$$

Puede concluirse que si se utiliza la celda de referencia en condiciones de vacío solamente son necesarias tres experiencias para para el cálculo de la capacidad calorífica de una sustancia: $q(H_2O, vac)$ y $q(vac, vac)$ para la calibración y $q(X, vac)$ la medida de la capacidad calorífica de la sustancia problema (X).

B.4.2 Tratamiento de datos.

El uso de los ordenadores personales para la realización de cualquier tipo de cálculo por complejo que éste sea, fue un gran impulsor de las técnicas calorimétricas, como las basadas en el principio de Calvet, ya que facilita considerablemente la realización de los cálculos necesarios. Así, se puede recoger y analizar un gran número de datos obtenidos a partir de una experimentación de larga duración, que puede llevarse a cabo durante varios días, que genera extensos ficheros con miles de datos. A partir de estos datos, y con un tratamiento informático apropiado, se pueden calcular distintas propiedades, como puede ser la capacidad calorífica.

En los siguientes párrafos se describen las distintas etapas seguidas para realizar el procesado de los datos, desde la obtención de los mismos del calorímetro, hasta llegar al resultado final, pasando por el programa informático (escrito en lenguaje FORTRAN) que realiza los cálculos necesarios.

La obtención de los datos experimentales se realiza mediante el programa informático *Processing*, que está integrado en el paquete Setsoft de SETARAM. Este programa genera tres **ficheros de datos** en los que se recogen hasta cincuenta lecturas correspondientes a valores de tiempo, temperatura y flujo térmico, respectivamente, listados en código ASCII.

El tratamiento numérico de estos datos se realiza mediante un programa informático en lenguaje FORTRAN 90. Los datos se leen directamente de los ficheros en código ASCII obtenidos del software del calorímetro, lo cual facilita la lectura de los mismos, no dejando lugar a error tipográfico.

La primera acción para realizar un cálculo numérico con los datos de un experimento, es la de crear un **fichero de configuración**, que consiste en un fichero de lectura en el que se introduce información del experimento, como puede ser: cuáles son las sustancias de muestra y de referencia, los datos de la programación del experimento y los nombres de los ficheros donde se encuentran los datos recogidos del experimento, los correspondientes al experimento patrón, a la línea base y a la muestra a determinar. En la Figura B.4 se muestra un ejemplo de fichero de configuración.

El diagrama de cálculo seguido por el programa se muestra en la Figura B.5. Se puede observar que una vez el programa lee el fichero de configuración los cálculos se desarrollan automáticamente hasta generar un **fichero de resultados**.

En el diagrama puede verse como una vez leídos el fichero de configuración y los de datos experimentales se procede a un primer tratamiento numérico, consistente en determinar los tiempos característicos del experimento, como son el de comienzo, finalización y el óptimo de integración para cada rampa de calentamiento.

```

Fichero de configuración tipo para el cálculo de Cp
del sistema NH3+H2O+NaOH

Disolución estudiada.....NH3/H2O/NaOH
Fluido referencia (patrón)....agua
Porcentaje de amoníaco.....9.19
Porcentaje de hidróxido.....3.94

Nombre fichero tiempos .....v_ti.txt
" " temperatura .....v_te.txt
" " heat flow patrón....w_hf.txt
" " " " mesura...awna1_hf.txt
" " " " l.base...v_hf.txt

Nombre fichero resultados ....cp-awna1.txt

Tiempo estabilización inicial.7200.
" " intermedia.8000.
" etapa calentamiento.....2000.
" optim .....7900.
Numero de saltos.....6

Desplazamiento hf patrón.....0.
" " mesura ....0.
" " b.line ....0.

Velocidad de calentamiento...0.3
Presión de trabajo (KPa).....1800
Contenido de la celda ref.....vacío

```

Figura B.4: ejemplo de un fichero de configuración.

Una vez se dispone de los límites de tiempo de la integración, se procede a calcular el calor correspondiente a cada uno de los tres experimentos, dos de referencia y el de la

propia medida. Dicho cálculo se detalla en el apartado siguiente. Para poder determinar las capacidades caloríficas solamente se requieren las densidades de la sustancia a estudiar, y las densidades y capacidades caloríficas de la sustancia patrón en las condiciones de presión y temperatura del experimento. Estas propiedades se introducen dentro de la propia estructura del programa por medio de las correspondientes correlaciones obtenidas bibliográfica o experimentalmente.

Durante la ejecución del programa, cada grupo de cálculos se realiza repetidamente de la misma manera para distintos ficheros, por los que la estructura del programa se simplifica con el uso de subrutinas: READING, POSITION, AREAA y AREAB.

La capacidad calorífica es la cantidad de calor necesaria para aumentar un grado la temperatura de una cantidad determinada de sustancia. En el caso del calorímetro, es la cantidad de calor intercambiada entre el bloque y las celdas para cada incremento de temperatura que supone cada una de las rampas de calentamiento. Al tratarse de incrementos de temperatura el calor será cedido por el bloque, que calentará la muestra por lo que se dará un efecto endotérmico, generando una señal con forma de campana invertida.

La integración del flujo térmico respecto del tiempo se realiza con la intención de obtener la energía intercambiada entre el bloque calorimétrico y las celdas. Dicha integración se realiza numéricamente para cada incremento de temperatura mediante el método de trapecios. Este método resulta apropiado debido a la alta frecuencia de muestreo que ofrece el calorímetro, y que genera una gran cantidad de puntos experimentales. En la Figura B.6 puede apreciarse la curva que se va a integrar. El punto inicial (A) coincide con el comienzo de la rampa de calentamiento. Sin embargo, una vez que termina la etapa de calentamiento, la señal todavía tarda un tiempo en recuperar la línea base (C), por lo que el punto final de la integración no lo marca el final del calentamiento, sino que se requiere un tiempo óptimo, determinado experimentalmente.

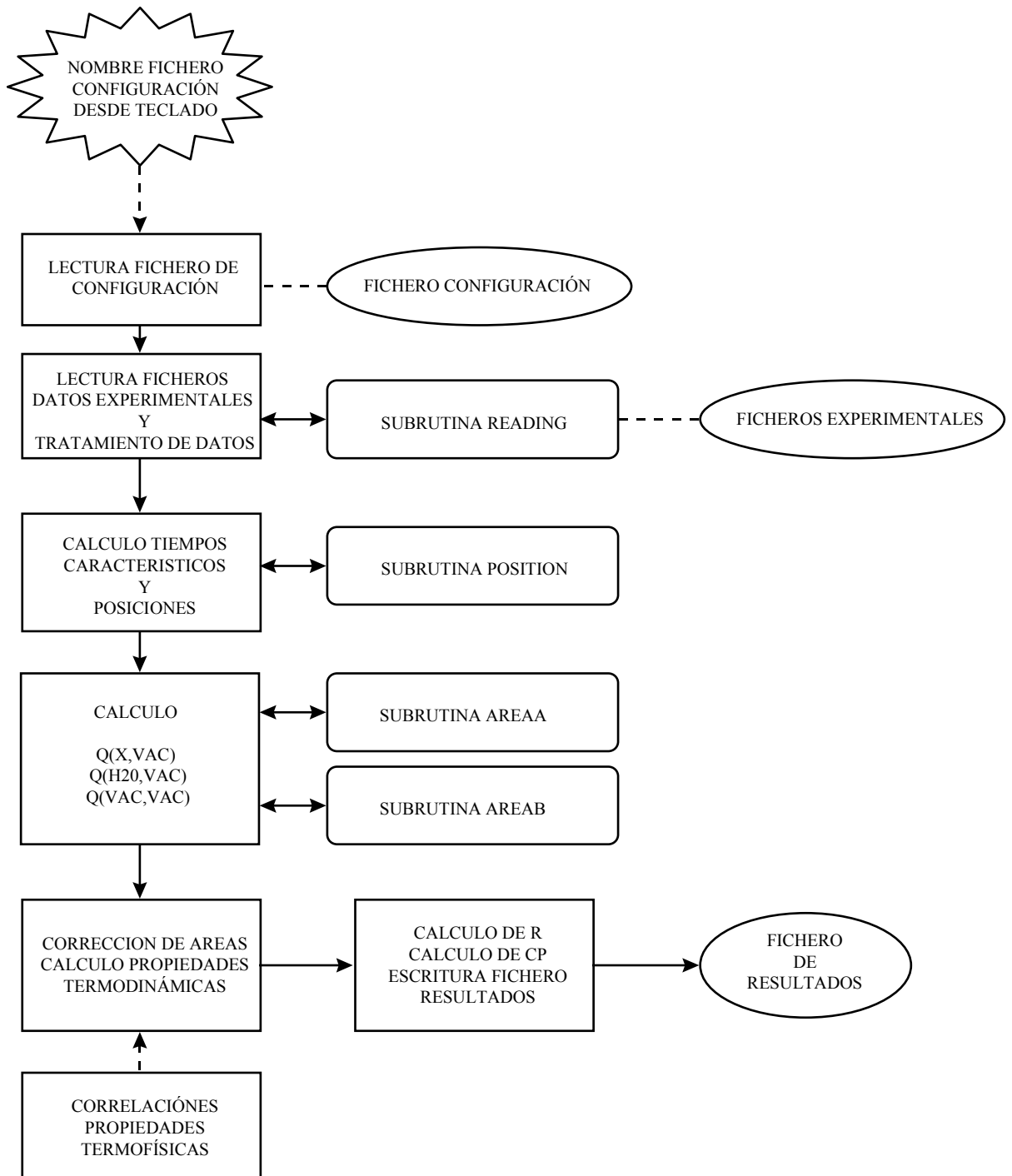


Figura B.5: diagrama de flujo del programa escrito en Fortran para el cálculo de las capacidades caloríficas a presión constante.

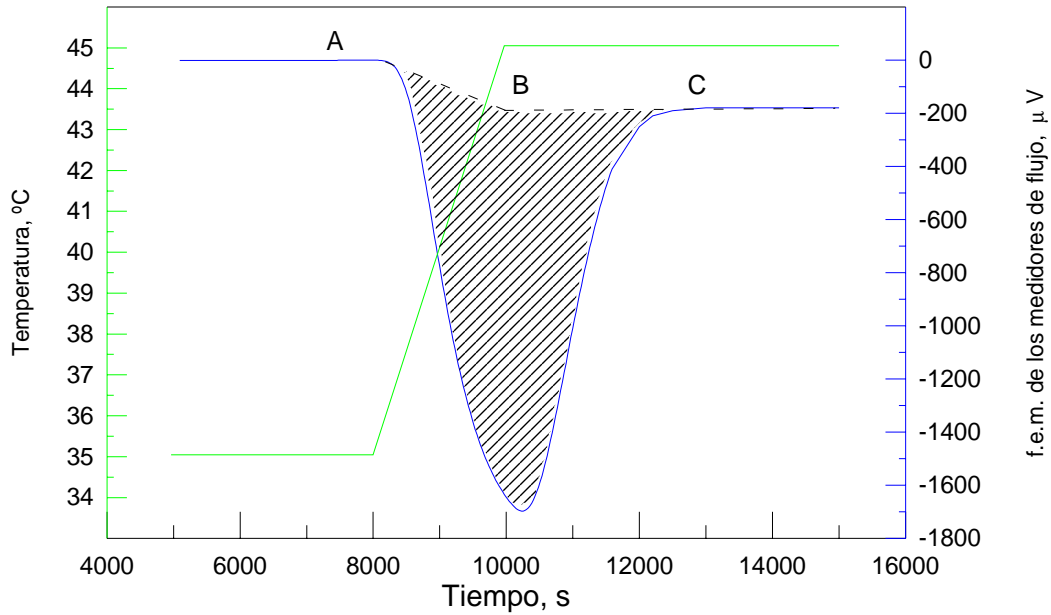


Figura B.6: área de la curva obtenida por integración.

Para integrar la señal del flujo respecto del tiempo, primero se calculan los tiempos característicos de integración (puntos *A*, *B* y *C*) lo que corresponde a la subrutina POSITION. Mediante el método de trapecios se calcula el área de la señal. Este cálculo se realiza en dos partes, delimitadas por los puntos A-B y B-C, y que corresponden a las subrutinas AREAA y AREAB respectivamente. Cada una de ellas aplica una corrección para realizar la integración entre la línea base y la señal.

Bibliografía.

Calvet, E.; Prat, H. *Microcalorimetrie*. Masson et Cie, Paris, **1956**.

Conesa, A. *Caracterización Termofísica de algunos Alquinglicoles Dialquiléteres*. Tesis doctoral. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona. **2000**.

Coxam, J.Y. Tesis doctoral. Universitat Blaise Pascal, França. **1988**.

Mc Cullough, J.P.; Scott, D.W. (editors). *Experimentals Thermodynamics, Vol. I*. London, **1968**.

El trabajo realizado para la elaboración de la presente tesis doctoral ha dado lugar a las siguientes publicaciones en revistas científicas y comunicaciones en congresos:


Artículos:


- ✍ Salavera D., Esteve X. Patil S.K. Mainar A.M., Coronas A. *Solubility, Heat Capacity and Density of Lithium Bromide + Lithium Iodine + Lithium Nitrate + Lithium Chloride Aqueous Solutions at Several Compositions and Temperatures*. Journal of Chemical and Engineering Data 2004, 43(3), 613-619.
- ✍ Salavera D., Chaudhari S.K., Esteve X. and Coronas A. *Vapour Liquid equilibria of (Ammonia+Water)+Sodium Hydroxide Solutions at Temperatures from 293.15 to 353.15 K*. Journal of Chemical and Engineering Data 2005, 50, 471-476.

Comunicaciones a congresos internacionales:

- ✍ Salavera D., Mainar A.M., Esteve X., Coronas A. *Density of water + lithium bromide + lithium nitrate + lithium iodine + lithium chloride systems measured from 303.15 K to 423.15 K at 1 MPa*. 17th IUPAC Conference Chemical Thermodynamics, ICCT, 2002. Rostock, Alemania, del 28 de junio al 2 de agosto de 2002.
- ✍ Salavera D., Mainar A.M., Esteve X., Coronas A. *Solubility measurement of salt solutions by calorimetric and polythermal methods*. 17th IUPAC Conference Chemical Thermodynamics, ICCT, 2002. Rostock, Alemania, del 28 de junio al 2 de agosto de 2002.
- ✍ Salavera, D; Esteve, X; Coronas, A. *Densities, Viscosities and Heat Capacities of H₂O + LiBr + LiNO₃ + LiI + LiCl solutions for Absorption Chillers*. ECCE – 4th European Congress of Chemical Engineering. Granada, septiembre de 2003.
- ✍ Salavera D., Esteve X., Libotean S., Chaudhari S.K., Coronas A. *Thermophysical properties of the mixtures ammonia + water + hydroxides*. Premières Journées Scientifiques de Coopération Hispano-Tunisienne: Réfrigération solire à absorption. Gabès, Tunicia, 5 y 6 de abril de 2004.
- ✍ Salavera, D.; Libotean, S.N.; Chaudhari, S.K.; Esteve, X.; Coronas, A. *Vapor-liquid equilibria for the systems ammonia/water/sodium hydroxide*. 16th International Congress of Chemical and Process Engineering. CHISA 2004. Praga (República Checa), del 22 al 26 de agosto de 2004.
- ✍ Salavera, D.; Libotean, S.N.; Bruno, J.C.; Esteve, X.; Coronas, A. *Liquid densities of Ammonia + Water + Sodium Hydroxide from 293.15 to 353.15 K at 1.8 MPa*. Thermodynamics and Statical Mechanics with Industrial Applications. Sesimbra (Portugal), del 6 al 8 de abril de 2005.

Comunicaciones a congresos nacionales:

-  Esteve X., Bruno J.C., Salavera D., Libotean S., Vidal A., Chaudhari S.K., Coronas A.. *Nuevos sistemas de refrigeración por absorción utilizando el sistema amoniac / agua / hidróxido sódico*. IX Encuentro del Grupo Especializado de Termodinámica de las Reales Sociedades Españolas de Física y Química. Orihuela (Alicante), del 30 de junio al 3 de Julio de 2004.

-  Bruno, J.C.; Salavera, D.; Esteve, X.; Coronas, A. *Mejora de prestaciones en ciclos de refrigeración por absorción de amoniac/agua mediante hidróxidos*. IV Jornadas Nacionales de Ingeniería Termodinámica. Logroño, 2 y 3 de junio de 2005.

