



ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD Y LA PRESION DE VAPOR DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS Y NITRITOS ALCALINOS PARA SISTEMAS DE ABSORCIÓN DE ALTA TEMPERATURA.

Pedro Vargas Lira

Dipòsit Legal: T 1345-2015

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

PEDRO VARGAS LIRA

**ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA
SOLUBILIDAD Y LA PRESION DE VAPOR DE
DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS Y
NITRITOS ALCALINOS PARA SISTEMAS DE
ABSORCIÓN DE ALTA TEMPERATURA**

TESIS DOCTORAL

Dirigida por

Daniel Salavera Muñoz

Alberto Coronas

Departamento de Ingeniería Mecánica



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

Tarragona, Junio 2015

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD Y LA PRESION DE VAPOR DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS Y
NITRITOS ALCALINOS PARA SISTEMAS DE ABSORCIÓN DE ALTA TEMPERATURA.
Pedro Vargas Lira
Dipòsit Legal: T 1345-2015



**UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI
DEPARTAMENT D'ENGINYERIA MECÀNICA**

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química (ETSEQ).
Avda Paisos Catalans, 26; 43007 Tarragona (Spain)

Los abajo firmantes, Dr. Daniel Salavera Muñoz, Profesor Lector y Dr. Alberto Coronas Salcedo, Catedrático de Universidad, del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona

HACEN CONSTAR:

Que el trabajo titulado: "ESTUDIO TEÓRICO - EXPERIMENTAL DE SOLUBILIDAD Y PRESION DEVAPOR DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS Y NITRITOS ALCALINOS PARA SISTEMAS DE ABSORCIÓN DE ALTA TEMPERATURA" presentado por el Sr. Pedro Vargas Lira para optar al grado de Doctor de la Universitat Rovira i Virgili, ha sido realizado bajo su dirección inmediata en el CREVER - Grup de Recerca d'Enginyeria Tèrmica Aplicada del Departament d'Enginyeria Mecànica de la Universitat Rovira i Virgili.

Que el doctorado cumple con todos los requisitos para optar a la Menció de Doctorado Internacional.

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

Tarragona, 30 de Mayo de 2015

Daniel Salavera Muñoz

Alberto Coronas Salcedo

Agradecimientos

Quiero expresar de manera especial mis agradecimientos al Dr. Alberto Coronas Salcedo, Catedrático de la Universidad de Rovira i Virgili, por su guía, estímulo, generosidad y dedicación permanente en la realización de esta tesis.

También quiero expresar mi reconocimiento al Dr. Daniel Salavera Muñoz, Profesor Lector de la Universidad de Rovira i Virgili, por su ayuda y permanente cooperación en el desarrollo de esta tesis. Gracias por su valioso aporte.

Agradezco al Dr. Héctor Galleguillos Castro, amigo, colega del Departamento de Ingeniería Química y Procesos de Minerales de la Universidad de Antofagasta por su aporte en la cristalización de esta tesis.

Finalmente, agradezco profundamente a mi esposa Flor, a mis hijos, Maria Elisa, Martín, Simón por su amor, apoyo, comprensión y por todo el tiempo no compartido.

Resumen

El continuo aumento en el consumo de combustibles fósiles y el deterioro del medio ambiente ha impulsado en los últimos años el ahorro energético y la eficiencia energética como dos de los objetivos prioritarios en la política energética de la mayoría de los países industrializados. En este sentido, cuando se dispone de fuentes de energía térmica, el uso de las tecnologías de refrigeración y bombas de calor por absorción representa una alternativa atractiva a los convencionales sistemas eléctricos de compresión mecánica, ya que además pueden aprovechar el potencial térmico de las fuentes de energía térmica y reducir problemas relacionados con el medio ambiente, como el conocido efecto invernadero provocado, entre otras fuentes, por las emisiones de CO₂ procedentes de la combustión de combustibles fósiles en las centrales eléctricas.

A pesar de su amplio potencial de ahorro energético y bajo impacto ambiental, el uso de sistemas de refrigeración por absorción está muy por debajo de su potencial técnico y económico. En la actualidad, los desarrollos tecnológicos más avanzados consisten en enfriadoras de agua de doble-efecto con agua/bromuro de litio como fluido de trabajo, con valores del coeficiente de operación (COP), entre 1.0 y 1.3. Además, este fluido de trabajo presenta serios problemas de corrosión y descomposición térmica a temperaturas mayores de 150 °C, por lo que su uso no es adecuado para sistemas activados a medias y alta temperaturas. Así, estos ciclos de doble-efecto están limitados y no permiten aprovechar eficientemente todo el potencial térmico de las fuentes de calor de media-alta temperaturas. Un sistema más complejo, el de triple-efecto, está en la actualidad a nivel de demostración, y sus mayores dificultades se encuentran en el fluido de trabajo y en los materiales de construcción que han de soportar temperaturas superiores a 180 °C. Por este motivo, la búsqueda de un nuevo fluido de trabajo adecuado para altas temperaturas es de gran interés para impulsar este tipo de tecnologías.

Desde principios de los años 80, la empresa norteamericana Energy Concepts Company el OAK Ridge Laboratory comenzaron a trabajar con disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos como un potencial fluido de trabajo para este tipo de tecnologías debido a que se trata de disoluciones no corrosivas y con gran estabilidad térmica hasta temperaturas de aproximadamente 260 °C. Estos fluidos siempre estaban basados en el uso del nitrato de litio como componente principal del absorbente, ya que muestra una desviación negativa de la ley de Raoult, aunque sin llegar a los niveles del bromuro de litio. La adición de otras sales, como el nitrato de sodio o de potasio o el nitrito de sodio, permite extender el intervalo de solubilidad de la mezcla, permitiendo su uso en sistemas de refrigeración y bombas de calor por absorción a alta temperatura. En concreto, la mezcla propuesta por Davidson y Erickson (1986) compuesta por una disolución acuosa de LiNO₃+KNO₃+NaNO₃, con una relación másica de sales 53:28:19, respectivamente, y que posteriormente fue denominada *Alkitrate*, se presentó como una mezcla óptima para sistemas de triple-efecto activados a alta temperatura. A raíz de la propuesta de este nuevo fluido de trabajo, se realizaron algunos estudios en lo que respecta a las propiedades termofísicas de la misma, así como al análisis de sus prestaciones en distintos ciclos termodinámicos. Sin embargo, casi todos los trabajos se limitaron a dicha muestra, con la

composición fijada por Davidson y Erickson (1986), sin estudiar la posibilidad de modificar los componentes con el fin de obtener una mezcla que presentase mejores propiedades, principalmente la solubilidad que es una propiedad que limita el uso de disoluciones acuosas de sales inorgánicas, y por tanto puede conducir a obtener mejores prestaciones.

En este trabajo se ha realizado un estudio teórico-experimental de dos propiedades fundamentales para los fluidos de trabajo en sistemas de refrigeración y bombas de calor por absorción, como son la solubilidad y la presión de vapor. El estudio se ha realizado para disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos, tomando como referencia la mezcla propuesta por Davidson y Erickson (1986).

En primer lugar, se ha realizado un detallado estudio de la solubilidad, describiendo la metodología para la determinación experimental y representación gráfica de esta propiedad, desde sistemas simples compuestos por una sal y agua, hasta sistemas cuaternarios compuestos por mezclas de tres sales y agua. La información obtenida a partir de los sistemas simples es de gran utilidad a la hora de modelizar la solubilidad, con el objetivo de poder estimarla en disoluciones multicomponentes por medio de modelos termodinámicos adecuados. Así mismo, se ha llevado a cabo un estudio experimental de la solubilidad de mezclas cuaternarias de nitratos y nitritos alcalinos, realizando una selección previa a partir de 21 muestras con distintos componentes y composiciones. De esta selección se han propuesto 4 disoluciones, cuya solubilidad ha sido medida sistemáticamente, por medio de una técnica calorimétrica de barrido diferencial, en el rango de fracciones másicas de sales típico en sistemas de absorción: entre 0.68 y 0.94. El estudio se completa con el análisis de la composición de la fase sólida, para determinar tanto la sal que precipita como el estado de hidratación en que lo hace, por medio de diversos métodos: residuos húmedos, cristalización por enfriamiento y disolución isotérmica.

A continuación se ha elaborado un estudio de la presión de vapor de las disoluciones de nitratos y nitritos alcalinos. La información existente en la literatura se ha completado con la determinación experimental de la presión de vapor de dos mezclas seleccionadas por su buena solubilidad. En base a esta información, se ha realizado la modelización del equilibrio líquido-vapor de las disoluciones de nitratos y nitritos alcalinos, por medio del modelo termodinámico Electrolyte-NRTL, basado en el conocido modelo Non-Random-Two-Liquids pero adaptado para sistemas electrolíticos por Chen *et al.* (1982) y Chen y Evans (1986). El resultado fue satisfactorio, mostrando que dicho modelo puede ser utilizado para estimar la presión de vapor de este tipo de disoluciones, con desviaciones inferiores al 10 %.

Una vez estudiada la solubilidad y la presión de vapor, se ha procedido a modelizar ambas propiedades conjuntas con un modelo ampliamente utilizado en los últimos 60 años, como es el modelo de adsorción de gas multicapa de Brunauer, Emmett y Teller (BET) modificado posteriormente por Stokes y Robinson (1948) y extendido a sistemas multicomponentes por Ally y Braunstein (1993). Este modelo estima con gran precisión

la actividad de las sales, lo cual puede ser utilizado para estimar la solubilidad de mezclas multicomponentes, por medio de los productos de solubilidad de sus componentes individuales, así como la actividad del agua, lo cual puede ser utilizado para estimar la presión de vapor de las disoluciones. Se han comparado los resultados obtenidos con los valores experimentales presentados anteriormente para la solubilidad y la presión de vapor. El resultado es satisfactorio, por lo que el modelo BET es muy adecuado para la estimación de presión de vapor y solubilidad de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos. Como información adicional, se presentan los diagramas de presión-temperatura-composición, muy útiles para establecer los rangos de operación de los ciclos termodinámicos de las máquinas de absorción, obtenidos a partir de valores estimados por el modelo BET.

Finalmente, debido a la existencia de diversas fuentes bibliográficas con propiedades termofísicas de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos, se ha realizado un estudio crítico acerca de la calidad de las distintas medidas y se han propuesto algunas nuevas correlaciones que permitan calcular con fiabilidad propiedades de interés como son la presión de vapor, solubilidad, capacidad calorífica isobárica, entalpía, densidad y viscosidad. Para este estudio se han considerado todos los valores experimentales y correlaciones existentes en la literatura, así como los resultados obtenidos en el presente trabajo. Además, a partir de las correlaciones propuestas se han elaborado los diagramas presión-temperatura-composición y entalpía-temperatura-composición útiles para establecer los rangos de operación de los ciclos termodinámicos de absorción.

Abstract

The continuous increase in the consumption of fossil fuels and environmental degradation has promoted in recent years energy saving and energy efficiency as two of the priorities in the energy policy of most industrialized countries. Thus, when heat sources are available, the use of absorption refrigeration technologies and heat pumps represents an attractive alternative to conventional electrical systems of mechanical compression, since they can also take advantage of the thermal potential of the thermal energy sources and reduce problems related to the environment, as the known greenhouse effect caused, among other sources, by CO₂ emissions from combustion of fossil fuels in power plants.

Despite its potential for energy savings and low environmental impact, the use of absorption refrigeration systems is below its technical and economic potential. Currently, the most advanced technological developments are water chillers of double-effect with water/lithium bromide as working fluid, with values of coefficient of performance (COP), between 1.0 and 1.3. In addition, this working fluid has serious problems of corrosion and thermal decomposition at temperatures higher than 150 °C, for which its use is not suitable for systems activated at medium and high temperatures. Thus, these double-effect cycles are limited and do not allow effectively use all the heat potential of the heat sources of medium-high temperatures. A more complex system, the triple-effect, is today in a demonstration level, and the greatest difficulties are in the working fluid and construction materials, which must withstand temperatures above 180 °C. For this reason, the search for a new working suitable for high temperatures is of great interest to promote such technologies.

Since the early 80s, the American company Energy Concepts Company Oak Ridge Laboratory began working with aqueous solutions of alkali nitrates and nitrites as a potential working fluid for this type of technology, because they are non-corrosive solutions and thermally stable up to temperatures of approximately 260 °C. These fluids were always based on the use of lithium nitrate as the main component of the absorbent, because shows a negative deviation from Raoult's law, although without reaching the levels of lithium bromide. The addition of other salts, such as sodium or potassium nitrate or sodium nitrite, can extend the range of solubility of the mixture, allowing its use in refrigeration systems and absorption heat pumps at high temperature. Specifically, the proposed mixture by Davidson and Erickson (1986), an aqueous solution of LiNO₃ + KNO₃ + NaNO₃, with a salt mass ratio of 53:28:19, respectively, afterward called *Alkitrane*, was presented as an optimum mixture for triple-effect systems activated at high temperature. Following the proposal of the new working fluid, some studies were conducted with respect to the thermophysical properties, as well as the analysis of its performance in different thermodynamic cycles. However, most jobs were limited to the mixture, with the composition set by Davidson and Erickson (1986), without studying the possibility of modifying components in order to obtain a mixture with better properties, especially solubility because it is a property which limits the use of aqueous solutions of inorganic salts, and therefore may lead to better performance.

In this study, a theoretical and experimental study of two fundamental properties for working fluids in refrigeration systems and heat pumps absorption, such as solubility and vapor pressure, has been performed. The study was conducted to aqueous solutions of alkali nitrates and nitrites, by reference to the mixture proposed by Davidson and Erickson (1986).

First, a detailed study of the solubility has been carried out, describing the methodology for the experimental determination and plot of this property, from binary systems, composed of a salt and water, until quaternary systems composed of mixtures of three salts and water. Information obtained from binary and ternary systems is very useful when modeling the solubility, with the aim to estimate it in multicomponent solutions by suitable thermodynamic models. Likewise, it has performed an experimental study of the solubility of quaternary mixtures of alkali nitrates and nitrites, by preselection from 21 samples with different components and compositions. From this selection, four solutions have been chosen, whose solubility has been measured systematically by a differential scanning calorimetric technique, in the range of salt mass fractions of typical absorption systems: between 0.68 and 0.94. The study is completed with the analysis of the composition of the solid phase, to determine both the salt precipitant as the state of hydration, through various methods: wet waste, cooling crystallization and isothermal solution.

Then a study of the vapor pressure of solutions of alkali nitrates and nitrites was made. The information existing in the literature has been completed with the experimental determination of the vapor pressure of two selected mixtures for its high solubility. Based on this information, vapor-liquid equilibrium of solutions of alkali nitrates and nitrites was modeled with the Electrolyte-NRTL thermodynamic model based on the known model Non-Random-Two-Liquids but adapted for electrolyte systems by Chen *et al.* (1982) and Chen and Evans (1986). The result was satisfactory, showing that the model can be used to estimate the vapor pressure of such solutions, with deviations better than 10%.

After studied the solubility and vapor pressure, both properties were modeled with the model of adsorption of multilayer gas Brunauer, Emmett and Teller (BET), widely used in the last 60 years, modified by Stokes and Robinson (1948) and extended to multicomponent systems by Ally and Braunstein (1993). This model estimates with high accuracy the activity of the salts, which can be used to predict the solubility of multicomponent mixtures by means of the solubility products of the individual components as well as the water activity, which can be used for estimating the vapor pressure of the solutions. The results obtained have been compared with the experimental values presented for the solubility and vapor pressure. The result is satisfactory, so the BET model is well suited for predicting vapor pressure and solubility in aqueous solutions of alkali nitrate and nitrite. As additional information, pressure-temperature-composition diagrams are presented, useful to establish the operating ranges of the thermodynamic cycles of absorption machines, obtained from predicted values by the BET model.

Finally, due to the existence of various literature sources with thermophysical properties of aqueous solutions of alkali nitrates and nitrites, it has carried out a critical study about the quality of the various measures and proposed some new correlations reliably for calculating interest properties such as vapor pressure, solubility, isobaric heat capacity, enthalpy, density and viscosity. For this study all the experimental data and correlations in the literature and the results obtained in this work have been considered. In addition, from the proposed correlations were drawn pressure-temperature-composition and enthalpy-temperature-composition diagrams, useful in establishing the operating ranges of the thermodynamic cycles of absorption.

Publicaciones en revistas científicas

- Vargas, P.; Salavera, D.; Galleguillos, H.R.; Coronas, A. Solubility of Aqueous Mixtures of Alkaline Nitrates and Nitrites Determined by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53(2), 403-406, 2008.
- Galleguillos, G.; Salavera, D.; Vargas, P.; Coronas, A. Experimental determination and prediction of the vapor pressure of some binary and quaternary aqueous solutions of alkaline nitrites and nitrates. *Fluid Phase Equilibria*, 291(2), 208-211, 2010.
- Pedro Vargas, Jorge Lovera, Alberto Coronas, Daniel Salavera, Angel Fernández, Héctor Galleguillos. Saturation temperature and vapor pressure prediction of the $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ system with a modified BET model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015. Enviado

Comunicaciones a congresos y Conferencias

- Vargas, P; Salavera, D.; Esteve, X.; Coronas, A. Solubility Measurement by Calorimetric Method of Alkaline Nitrates Aqueous Solutions of Interest for Absorption Refrigeration Cycles. 37èmes Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique. Pau (France), 2006.
- Pedro Vargas; Daniel Salavera; Alberto Coronas. Thermophysical Properties of Alkali Nitrate/Nitrite Aqueous Solutions for Absorption Refrigeration Cycles Activated at High Temperature. 5th International Seminar on Engineering Thermodynamics of Fluids. Tarragona (Spain), 2014
- Pedro Vargas, Jaume Fito, Daniel Salavera, Alberto Coronas. New correlations of some thermophysical properties of alkali nitrate/nitrite aqueous solutions for absorption heat pumps and refrigeration systems activated at high temperature. ICR2015, The 24th IIR International Congress of Refrigeration. August 16 – 22, 2015 Yokohama, Japan

Contenido

Capítulo 1. Introducción, justificación y objetivos

1.1 Introducción.....	1-1
1.2 Descripción del ciclo de absorción básico.....	1-1
1.3 Diagrama de Dühring	1-4
1.4 Características deseables en el par refrigerante /absorbente	1-5
1.5 Estado del arte de las soluciones acuosas de nitratos y nitritos como fluidos de trabajo	1-7
1.6. Justificación y objetivos de la tesis.....	1-8
1.8 Referencias	1-11

Capítulo 2. Solubilidades de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos. Diagramas de fases y cristalización.

2.1 Introducción.....	2-1
2.2 Representación de la solubilidad: diagramas de fase sólido-líquido	2-3
2.2.1 Representación de la solubilidad de sistemas binarios.....	2-3
2.2.2 Representación de la solubilidad de sistemas ternarios. Método de Schreinemakers.	2-4
2.2.3 Representación de la solubilidad de sistemas cuaternarios.	2-7
2.3 Solubilidad de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos	2-9
2.4 Determinación experimental de la solubilidad por el método de resíduos húmedos	2-10
2.4.1 Descripción del dispositivo y procedimiento experimental	2-10
2.4.2 Resultados de la solubilidad de disoluciones acuosas ternarias de nitratos alcalinos por medio del método de residuos húmedos	2-11
2.4.3 Resultados de la solubilidad de disoluciones acuosas cuaternarias de nitratos alcalinos por medio del método de residuos húmedos.....	2-15
2.5 Determinación experimental de la solubilidad por calorimetría de barrido diferencial.....	2-17
2.5.1 Selección previa de las disoluciones más solubles.....	2-18
2.5.2 Descripción del dispositivo experimental.	2-19
2.5.3 Procedimiento de medida.	2-20
2.5.4 Validación del procedimiento de medida	2-22
2.5.5 Resultados y discusión	2-22
2.6 Identificación de las fases sólidas en las disoluciones ternarias acuosas por cristalización.	2-23
2.6.1 Procedimiento experimental.....	2-23
2.6.2 Método de cristalización por enfriamiento.....	2-25
2.6.3 Método de disolución isotérmica.	2-25
2.6.4 Resultados experimentales	2-26
2.7 Conclusiones.....	2-27
2.8 Referencias	2-29
Anexo A.....	2-31

Capítulo 3. Determinación experimental y modelización de la presión de vapor de las disoluciones acuosas alcalinas de nitratos y nitritos seleccionadas.

3.1 Introducción.....	3-1
3.2 Descripción del dispositivo experimental.....	3-2
3.3 Procedimiento de medida.	3-5
3.3.1 Preparación de las muestras.....	3-5
3.3.2 Medida de la presión de vapor.....	3-6
3.3.3 Validación del procedimiento de medida.....	3-6
3.4 Resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor.	3-6
3.5 Modelización con el modelo termodinámico Electrolyte-NRTL.....	3-7
3.5.1 Modelo Electrolyte-NRTL.	3-7
3.5.2 Modelización de las disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos con el modelo Electrolyte-NRTL.	3-10
3.5.3 Comparación de los datos experimentales y bibliográficos con los calculados por el modelo.	3-11
3.6 Conclusiones.....	3-13
3.7 Referencias	3-15
Anexo B.....	3-17

Capítulo 4. Predicción de la temperatura de disolución salina y de la presión de vapor de disoluciones acuosas de nitratos alcalinos con el modelo BET modificado.

4.1 Introducción.....	4-1
4.2 Descripción del modelo BET extendido.....	4-1
4.3 Modelización termodinámica	4-3
4.3.1 Cálculo de la presión de vapor por el modelo BET	4-4
4.3.2 Cálculo de la solubilidad por el modelo BET	4-4
4.4 Construcción del diagrama termodinámico presión-temperatura- concentración... ..	4-6
4.5 Resultados y discusión	4-6
4.5.1 Parámetros del modelo BET modificado	4-6
4.5.2 Resultados de la predicción de la presión de vapor.....	4-9
4.5.3 Resultados de la predicción de la solubilidad.	4-11
4.5.4 Diagrama presión-temperatura-composición	4-14
4.6 Conclusiones.....	4-15
4.7 Referencias	4-17

Capítulo 5. Propiedades termofísicas de soluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos para refrigeración por absorción y bombas de calor impulsadas a alta temperatura.

5.1 Propiedades Termofísicas: revisión bibliográfica.	5-1
5.1.1 Presión de vapor	5-1
5.1.2 Capacidad calorífica específica	5-3
5.1.3 Entalpía específica.....	5-4
5.1.4 Solubilidad.....	5-5
5.1.5 Densidad.....	5-5
5.1.6 Viscosidad	5-6
5.2. Propiedades termofísicas. Nuevas Correlaciones.....	5-7

5.2.1 Presión de vapor	5-7
5.2.2 Capacidad calorífica	5-12
5.2.3 Entalpía específica.....	5-12
5.2.4 Solubilidad.....	5-15
5.2.5 Densidad	5-15
5.2.6 Viscosidad	5-16
5.3 Conclusiones.....	5-17
5.4 Referencias	5-19

Capítulo 3. Determinación experimental y modelización de la presión de vapor de las disoluciones acuosas alcalinas de nitratos y nitritos seleccionadas.

3.1 Introducción.....	3-1
3.2 Descripción del dispositivo experimental.....	3-2
3.3 Procedimiento de medida.	3-5
3.3.1 Preparación de las muestras.....	3-5
3.3.2 Medida de la presión de vapor.....	3-6
3.3.3 Validación del procedimiento de medida.....	3-6
3.4 Resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor.	3-6
3.5 Modelización con el modelo termodinámico Electrolyte-NRTL.....	3-7
3.5.1 Modelo Electrolyte-NRTL.	3-7
3.5.2 Modelización de las disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos con el modelo Electrolyte-NRTL.	3-10
3.5.3 Comparación de los datos experimentales y bibliográficos con los calculados por el modelo.	3-11
3.6 Conclusiones.....	3-13
3.7 Referencias	3-15
Anexo B.....	3-17

Capítulo 4. Predicción de la temperatura de saturación y de la presión de vapor de disoluciones acuosas de nitratos alcalinos con el modelo BET modificado.

4.1 Introducción.....	4-1
4.2 Descripción del modelo BET extendido.....	4-1
4.3 Modelización termodinámica	4-3
4.3.1 Cálculo de la presión de vapor por el modelo BET	4-4
4.3.2 Cálculo de la solubilidad por el modelo BET	4-4
4.4 Construcción del diagrama termodinámico presión-temperatura- concentración... ..	4-6
4.5 Resultados y discusión	4-6
4.5.1 Parámetros del modelo BET modificado	4-6
4.5.2 Resultados de la predicción de la presión de vapor.....	4-9
4.5.3 Resultados de la predicción de la solubilidad.	4-11
4.5.4 Diagrama presión-temperatura-composición	4-14
4.6 Conclusiones.....	4-15
4.7 Referencias	4-17

Capítulo 5. Propiedades termofísicas de soluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos para refrigeración por absorción y bombas de calor impulsadas a alta temperatura.

5.1 Propiedades Termofísicas: revisión bibliográfica.	5-1
5.1.1 Presión de vapor	5-1
5.1.2 Capacidad calorífica específica	5-3
5.1.3 Entalpía específica.....	5-4
5.1.4 Solubilidad.....	5-5
5.1.5 Densidad.....	5-5
5.1.6 Viscosidad	5-6
5.2. Propiedades termofísicas. Nuevas Correlaciones.....	5-7

5.2.1 Presión de vapor	5-7
5.2.2 Capacidad calorífica	5-12
5.2.3 Entalpía específica.....	5-12
5.2.4 Solubilidad.....	5-15
5.2.5 Densidad	5-15
5.2.6 Viscosidad	5-16
5.3 Conclusiones.....	5-17
5.4 Referencias	5-19

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD Y LA PRESION DE VAPOR DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS Y
NITRITOS ALCALINOS PARA SISTEMAS DE ABSORCIÓN DE ALTA TEMPERATURA.
Pedro Vargas Lira
Dipòsit Legal: T 1345-2015

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción.....	1-1
1.2 Descripción del ciclo de absorción básico.....	1-1
1.3 Diagrama de Dühring	1-4
1.4 Características deseables en el par refrigerante /absorbente	1-5
1.5 Estado del arte de las soluciones acuosas de nitratos y nitritos como fluidos de trabajo	1-6
1.6. Justificación y objetivos de la tesis.....	1-8
1.7 Referencias	1-11

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD Y LA PRESION DE VAPOR DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS Y
NITRITOS ALCALINOS PARA SISTEMAS DE ABSORCIÓN DE ALTA TEMPERATURA.
Pedro Vargas Lira
Dipòsit Legal: T 1345-2015

1.1 Introducció

Los sistemas de refrigeración y bombas de calor por absorción han experimentado en los últimos años un renovado y creciente interés debido a su potencial en ahorro de energía primaria cuando se utilizan para su activación calor residual o energía solar térmica, así como por utilizar refrigerantes naturales amigables con el medio ambiente. Las enfriadoras de agua por absorción de múltiple efecto para climatización de edificios con gas natural son también de gran interés por su eficiencia energética y por contribuir a paliar la problemática creada por las puntas de demanda de la red eléctrica en verano. Por otra parte, el continuo aumento en el uso de los combustibles fósiles y la creciente preocupación social respecto al medio ambiente, han convertido a los equipos de refrigeración y bombas de calor por absorción en una alternativa atractiva para aplicaciones residenciales como industriales.

Las enfriadoras de agua de absorción aportan flexibilidad operativa y beneficios en relación a los sistemas de compresión mecánica de vapor (Herold *et al.*, 1996). En primer lugar, contribuyen a la disminución de la demanda eléctrica y en segundo lugar, ofrecen bajos costos de operación y ausencia de partes móviles en los equipos, lo que permite reducir los costos de mantenimiento. Además pueden contribuir a la reducción de emisiones de CO₂, cuando utilizan calor residual o energía térmica procedente de fuentes renovables, frente a los sistemas convencionales que utilizan electricidad procedente de centrales eléctricas que utilizan la combustión de combustibles fósiles como fuente de energía, y además no utilizan fluidos de trabajo que contribuyan a la destrucción de la capa de ozono o al efecto invernadero. La popularidad y versatilidad del sistema de absorción, estriba en que opera directamente con la energía calorífica. En cualquier lugar en donde se disponga de vapor residual, agua caliente o gases de combustión, se toma en consideración a la refrigeración por absorción.

1.2 Descripción del ciclo de absorción básico

Los sistemas de absorción utilizan la afinidad de los líquidos o sales para absorber el vapor del fluido de trabajo. Los pares de trabajo más comunes para los sistemas de absorción son: agua (refrigerante) y bromuro de litio (absorbente), y amoníaco (refrigerante) y agua (absorbente).

En lugar de utilizar energía eléctrica para el accionamiento del motor del compresor de la enfriadora, las enfriadoras de absorción se activan con energía térmica, de forma que el compresor mecánico está reemplazado por un circuito que conforma un “compresor térmico”, responsable de realizar los procesos de absorción, circulación y desorción o separación del vapor del refrigerante de la solución, lo que permite a esta retornar al absorbedor, y al vapor del refrigerante condensar en el condensador y de aquí pasar al evaporador en donde se produce el efecto frigorífico. En la Figura 1.1, aparecen los principales componentes del ciclo sobre un diagrama presión-temperatura-concentración de la mezcla refrigerante/absorbente. El esquema del ciclo representado

en la Figura 1.1 permite describir el ciclo de refrigeración absorción básico, que por sencillez corresponde a la mezcla agua/bromuro de litio.

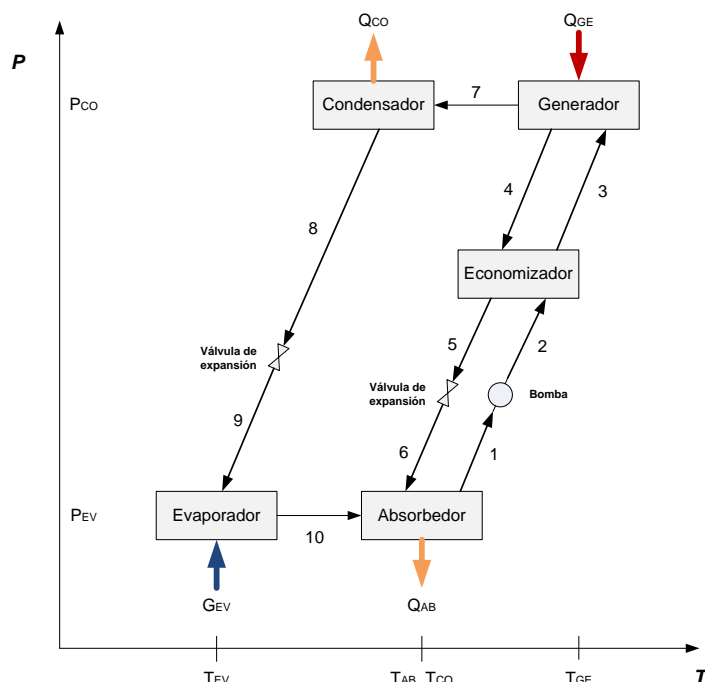


Figura 1.1. Diagrama esquemático de Ciclo de enfriamiento por absorción

La disolución acuosa de bromuro de litio procedente del absorbedor se bombea hasta el generador o desorbedor, que opera aproximadamente a la misma presión que el condensador. En el generador se transfiere calor, Q_{EV} , por medio del cual la disolución alcanza la temperatura de ebullición separándose el refrigerante en forma de vapor. La disolución restante rica en absorbente, cierra el circuito al retornar al absorbedor, para absorber nuevamente vapor de refrigerante, mientras que el refrigerante lo hace a través del condensador y el evaporador, de igual forma que en una máquina de compresión mecánica. El refrigerante se evapora en el evaporador, a baja presión y temperatura, para ser absorbido en el absorbedor por la disolución concentrada, procedente del generador. Este proceso de absorción tiene lugar con liberación de calor que es disipado mediante una corriente de agua de enfriamiento.

El refrigerante circula sucesivamente a través del condensador, de la válvula de expansión, del evaporador y del absorbedor. En el condensador el refrigerante vapor se transforma en refrigerante líquido a la temperatura de condensación cediendo el calor de condensación, Q_{CO} al medio de disipación. A continuación pasa a través de la válvula de expansión en un proceso isoentálpico en el cual reduce su presión evaporándose parcialmente y reduciendo su temperatura hasta la de evaporación. En estas condiciones el refrigerante llega al evaporador donde recibe el calor del medio a enfriar, Q_{EV} , que provoca su completa evaporación a la temperatura T_{EV} . En estado de vapor saturado el refrigerante accede al absorbedor, donde se pone en contacto con la disolución concentrada en absorbente procedente del generador, que absorbe el vapor y

lo transforma en estado líquido (calor de condensación), al mismo tiempo que diluye la disolución de bromuro de litio (calor de dilución). El calor de absorción, Q_{AB} , que es la suma del calor de condensación y de dilución, se transfiere a la temperatura T_{AB} al medio de disipación.

La energía eléctrica consumida por la bomba de la disolución es despreciable frente a la que se necesita en la compresión de vapor, debido al menor volumen específico de la disolución, pero a cambio es preciso un aporte de calor para separar el refrigerante del absorbente en la disolución, puesto que media una ebullición.

El economizador es un recuperador de calor que transfiere calor sensible de la disolución pobre procedente del generador a la rica en refrigerante que es bombeada del absorbedor al generador, con lo cual esta corriente es precalentada convenientemente, reduciendo así la carga térmica del generador, y mejorando la eficiencia del ciclo.

En la máquina de refrigeración de absorción existen dos procesos: el del refrigerante y el de la disolución. El proceso del refrigerante se inicia en el generador y termina en el absorbedor. Por su parte, el de la disolución transcurre entre el absorbedor y el generador en el conocido como circuito de solución. En el absorbedor la disolución proveniente del generador se diluye al absorber el refrigerante y en el generador se concentra. El generador y el condensador constituyen las zonas de alta presión de la máquina, mientras que el evaporador y el absorbedor los de baja presión.

Para evaluar la eficiencia del ciclo se utiliza el Coeficiente de Operación COP del ciclo definido como la relación entre el frío obtenido Q_{EV} en el evaporador y el calor aportado al ciclo Q_G (generador):

$$COP = Q_{EV}/Q_G \quad (1.1)$$

También existen ciclos de doble o triple efecto que aprovechan el calor residual de la compresión térmica para realizar una segunda/tercera etapa de compresión, a temperatura menor, aumentando así la eficiencia del ciclo. La Tabla 1.1 indica los valores de COP de referencia para los diferentes ciclos de simple, doble y triple efecto, así como la temperatura de activación requerida.

Tabla 1.1 Valores del COP y de la temperatura de activación para distintos ciclos de absorción de simple, doble y triple efecto.

Sistema de absorción	COP (temperatura de agua fría > 0° C)	Temperatura de Activación (°C)
Simple Efecto	0.6 – 0.7	> 80
Doble Efecto	0.9 – 1.2	> 140
Triple Efecto	1.5-1.7	> 180

Las presiones de vapor en función de la temperatura de las soluciones refrigerante/absorbente para distintas concentraciones pueden mostrarse gráficamente en el diagrama de Dühring (Figura 1.2). Este tipo de gráfica es útil para la representación del ciclo de absorción y visualizar las presiones, temperaturas y composiciones de operación del ciclo. También es útil para verificar si puede tener lugar la cristalización. En esta gráfica, la temperatura de la solución se traza a lo largo del eje horizontal y la presión del vapor en el eje vertical. La concentración de la solución se muestra por las líneas inclinadas. La línea de cristalización con inclinación acentuada a la derecha del diagrama, indica las condiciones restrictivas bajo las cuales tiene lugar la cristalización.

En la Figura 1.2 se muestra el ciclo de la solución correspondiente a una combinación de condiciones, mediante las líneas 1-3-4-5-6-1. Esto muestra los cambios en la temperatura y concentración de la solución conforme circula entre el absorbedor y el generador.

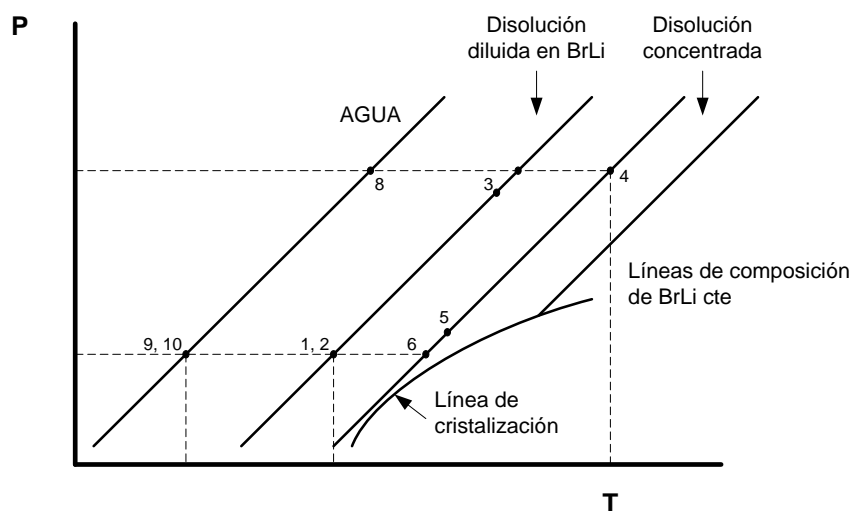


Figura 1.2 Diagrama de Dühring

La solución débil deja el absorbedor en el punto 1. La línea 1-3 es el aumento de la temperatura en el intercambiador de calor, y la línea 3-4 representa el aumento de la concentración en el generador a medida que el refrigerante se evapora. La línea 4-5-6 representa el enfriamiento de la solución fuerte en el intercambiador de calor y válvula de expansión. La línea 6-1 representa la dilución de la solución a medida que absorbe el vapor de agua refrigerante.

Como lo muestra la gráfica de equilibrio, existe peligro de cristalización cuando la temperatura de absorción baja demasiado o cuando la temperatura del generador sube demasiado. Es por tanto importante el control de estas dos etapas para evitar que el

fluido llegue a cristalizar, lo que inutilizaría la máquina por la obstrucción de los conductos y el bloqueo de las bombas.

1.4 Características deseables en el par refrigerante /absorbente

Las sustancias que forman el par refrigerante/absorbente han de cumplir algunas condiciones para su uso en ciclos de refrigeración por absorción. Estas características son:

- Estabilidad química y térmica: las sustancias no deben descomponerse en las condiciones de servicio a lo largo de los años.
- Seguridad: El fluido de trabajo no debe ser tóxico, inflamable, ni explosivo y debe ser fácil la detección de fugas.
- Corrosión: no debe atacar a los materiales del circuito; en ocasiones se añaden inhibidores de corrosión.
- Ausencia de fase sólida en el campo de temperaturas y concentraciones en las que va a ser utilizado; de lo contrario se produciría interrupción del flujo.
- Elevada volatilidad relativa: el refrigerante debe ser mucho más volátil que el absorbente para su fácil separación; de otro modo las exigencias de aportación de calor pueden hacer el proceso prohibitivo.
- Afinidad: el absorbente debe tener una fuerte afinidad por el refrigerante en las condiciones de absorción; ello reduce el caudal de absorbente a circular y el tamaño del intercambiador entre el absorbedor y generador; sin embargo una afinidad excesiva se asocia a un gran calor de dilución, lo que significa mayor energía a aportar al generador.
- Propiedades termodinámicas y de transporte: las propiedades de transporte importantes son la conductividad térmica, la tensión superficial y la viscosidad. Entre las propiedades termodinámicas se encuentran la presión de vapor, solubilidad, la densidad, la entalpía, la entropía, etc.
- Finalmente, tanto el refrigerante como el absorbente han de ser de costo reducido y de fácil disponibilidad.

Los dos pares refrigerante/absorbente más empleados en las máquinas de absorción son $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$, el primero de ellos utilizado sobre todo en aplicaciones de refrigeración industrial, y el segundo, en climatización de espacios y en bombas de calor en general.

El par amoníaco/agua cumple con la mayoría de los requisitos mencionados anteriormente, excepto que requiere presiones de trabajo elevadas en la parte de alta, y que la volatilidad relativa es demasiado baja, lo que obliga a acudir a una unidad de rectificación para conseguir la separación casi completa del agua y que por el circuito externo circule exclusivamente amoníaco. El amoníaco por su toxicidad está restringido su uso en locales habitados.

El agua como refrigerante y el bromuro de litio como absorbente es una combinación de sustancias de elevada seguridad, bajo precio, gran estabilidad y afinidad, el calor latente más elevado de las sustancias usuales; además el ciclo es más simple que el del $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ por la mayor facilidad de separación del refrigerante.

El mayor inconveniente es la tendencia a la formación de sólidos, tanto porque el agua se hiela por debajo de 0°C , lo que limita las aplicaciones a temperaturas de evaporación no inferiores a unos 4°C , y como porque el LiBr cristaliza incluso en concentraciones moderadas, especialmente cuando el enfriamiento del absorbedor es por aire, por lo que usualmente se utiliza agua para la disipación de calor en el absorbedor.

A pesar de que los sistemas de refrigeración por absorción ofrecen ventajas importantes, los sistemas de compresión de vapor convencionales siguen dominando el mercado. En los últimos años, un gran número de investigaciones se han enfocado en el desarrollo de sistemas de absorción para aplicaciones de climatización con el fin de promover el uso de sistemas de refrigeración por absorción, sin embargo se requiere un desarrollo adicional que mejore su rendimiento, reduzca su costo y finalmente permita conseguir su viabilidad económica frente a los equipos eléctricos convencionales.

Las configuraciones de ciclo más avanzadas suponen una mejora del ciclo de simple y doble-efecto, alcanzando valores de COP superiores, sin embargo, requieren de condiciones de operación inusuales: temperaturas por encima de 140°C , mayores rangos de solubilidad y de presión, al trabajar a temperaturas de accionamiento en el generador más elevadas. Por otra parte, se reconoce que el fluido convencional $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ en enfriadoras de absorción no puede alcanzar satisfactoriamente estas altas temperaturas de operación, por problemas de estabilidad térmica y alta corrosividad y viscosidad de las disoluciones acuosas de sal. Por lo cual, numerosas investigaciones se han realizado para identificar posibles absorbentes capaces de operar a altas temperaturas.

Los nuevos desarrollos en enfriadoras de agua de absorción comerciales consisten en tecnologías de $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ de doble-efecto, las cuales obtienen valores de coeficiente de operación (COP) no muy elevados, del orden de 1 y 1.3 y no permiten aprovechar el potencial térmico de la fuente de energía de alta temperatura debido a las limitaciones derivadas de los problemas de corrosión e inestabilidad térmica del absorbente convencional a temperaturas superiores a 140°C .

De la exposición precedente se puede concluir que el estado actual de desarrollo tecnológico de los equipos de absorción responde casi exclusivamente a las tecnologías de los pares $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ y $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. La mejora de la eficiencia energética y las prestaciones de los equipos de refrigeración por absorción va asociada al desarrollo, entre otros factores de nuevos fluidos de trabajo. En los nuevos desarrollos y aplicaciones la elección de la mezcla de fluidos tiene una importancia decisiva.

1.5 Estado del arte de las soluciones acuosas de nitratos y nitritos como fluidos de trabajo

En 1981 la empresa norteamericana Energy Concepts Company identificó los nitratos y nitritos alcalinos como absorbentes adecuados para aplicaciones de sistemas de absorción a altas temperaturas. Entre los distintos nitratos y nitritos alcalinos destaca el nitrato de litio (LiNO_3), cuya disolución acuosa presenta una gran desviación negativa de la ley de Raoult, lo cual es beneficioso para la absorción del refrigerante. Aunque dicha desviación no es tan favorable como la del LiBr , tienen la ventaja de ser térmicamente más estable y presentar menor corrosividad a alta temperatura. Para mejorar la solubilidad y ampliar así el intervalo de trabajo, se propuso la adición de otras sales en menor proporción, como son los nitratos de sodio (NaNO_3) o de potasio (KNO_3), o el nitrito de sodio (NaNO_2). Esta compañía con la ayuda del Departamento de Energía de Estados Unidos solicitó dos patentes (Erickson, 1982, 1984) y en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge (ORNL) se llevó a cabo varios estudios de sus propiedades termodinámicas y de transporte.

Davidson y Erickson (1986) propusieron, a partir de algunos estudios previos, la disolución acuosa de $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ en la relación másica 53:28:19¹, como la mezcla de mejor solubilidad, no corrosiva y estable térmicamente. Ally (1987) realizó un primer estudio de las presiones de vapor, calores específicos y de las viscosidades de las soluciones másicas de la mezcla ternaria, en un rango de composiciones comprendidas entre 50 % y 92 %, hasta la temperatura de 260°C. Erickson (1987) advirtió el perjuicio del uso de nitritos en la mezcla, debido a la posible descomposición de la misma al formarse nitrito de litio. Por encargo del Departamento de Energía de EE.UU, Ally (1988) estudió la mezcla acuosa de los nitratos de litio, sodio y potasio para un ciclo de absorción de un transformador de calor (200 - 260)°C, obteniendo mejores resultados de COP, nivel de temperatura de revalorización y capacidad de absorción que para la mezcla agua/bromuro de litio.

A principios de la siguiente década, Howe y Erickson (1990) denominaron a la mezcla utilizada anteriormente por Davidson y Erickson (1986) con el nombre de *Alkirate*, y resumieron los resultados obtenidos de la caracterización realizada a dicha mezcla, así como las distintas pruebas de corrosividad y estabilidad térmica, llevadas a cabo en planta piloto y confirmaron que los *Alkirate* eran óptimos fluidos de trabajo para absorción a alta temperatura (<260 °C). Un año más tarde, Ally *et al.* (1991) determinaron experimentalmente las densidades e índices de refracción de los *Alkirate* a diversas concentraciones en agua entre 50°C y 260 ° C. Zaltash y Ally (1992) describieron un método de predicción de viscosidades para estas mezclas.

En cuanto a las aplicaciones, Erickson *et al.* (1996) propusieron el uso de estas mezclas en ciclos de triple efecto, concluyendo que dichas soluciones eran apropiadas para estas aplicaciones, pero advirtieron del riesgo de cristalización que puede suceder en casos de caídas de temperatura o largos períodos de inactividad de los equipos. Ese mismo año, Zhuo *et al* (1996) determinaron por medio de simulaciones las prestaciones de varias

¹ En adelante, la relación de composición entre las mezclas de sales estará siempre referida en base másica.

configuraciones de un transformador de calor utilizando *Alkitrade* como mezcla absorbente. Estos autores destacaron que estas mezclas son interesantes para operar a altas temperaturas (hasta 260°C), permitiendo conseguir saltos térmicos entre la fuente de calor y el nivel de revalorización, mayores que los de la mezcla convencional agua-bromuro de litio, con COPs similares, pero también advirtieron del riesgo de cristalización a temperaturas inferiores a 50°C.

Andersen *et al.* (2000) presentaron una serie de resultados experimentales para diversas propiedades termofísicas de la mezcla *Alkitrade*, prestando especial atención a la cristalización. Más recientemente, Álvarez (2013) realizó un estudio teórico-experimental de la solución acuosa de nitratos de litio, sodio y potasio como fluido de trabajo en enfriadoras de agua de absorción con accionamiento a alta temperatura. Los resultados obtenidos muestran que el ciclo de triple-efecto con etapa de alta temperatura con la mezcla *Alkitrade* acoplado a un ciclo doble efecto de agua/bromuro de litio, permite obtener valores del coeficiente de operación (COP) del orden de 1.73, mejorando la eficiencia de los ciclos de doble-efecto convencionales (COP=1.26) y consecuentemente obteniendo un mayor aprovechamiento de las fuentes de calor de alta temperatura. El ciclo de triple-efecto con etapa de alta temperatura con *Alkitrade* muestra una eficiencia ligeramente superior en comparación con el ciclo de triple-efecto con H₂O/LiBr a temperaturas del generador mayores que 180 °C.

Recientemente, Fito (2014) determinó experimentalmente la capacidad calorífica isobárica de la disolución acuosa de LiNO₃+KNO₃+NaNO₂ (53:35:12) en un amplio rango de fracción másica 0.5-0.85 y temperaturas desde 333.15 K hasta 473.15 K. Además, realizó una simulación de un transformador de calor utilizando dicha disolución y la conocida como *Alkitrade*, obteniendo un COP un 5 % mayor con la primera.

1.6. Justificación y objetivos de la tesis

El conocimiento de las propiedades termofísicas de los fluidos de trabajo es esencial para evaluar la eficiencia de los sistemas de refrigeración y bombas de calor por absorción. De especial importancia son la presión de vapor y la solubilidad ya que determinan las prestaciones y características de los ciclos de trabajo. Por ello, es de gran interés disponer del conocimiento tanto experimental como teórico de estas propiedades termodinámicas, así como de modelos que permitan evaluarlas en distintas condiciones de temperatura, presión o composición. Por otra parte, otras propiedades como son la densidad, entalpía, viscosidad, etc., también son importantes para la realización del cálculo de las prestaciones, fenómenos de transferencia de masa y calor; por lo que es necesario disponer de correlaciones adecuadas, en cuanto al rango de aplicación y exactitud, de manera de obtener resultados óptimos en las simulaciones y análisis de prestaciones del ciclo termodinámico.

En este contexto, el objetivo principal de esta tesis es realizar un estudio teórico-experimental de la presión de vapor y solubilidad de disoluciones acuosas de nitratos y

nitritos alcalinos, con nitrato de litio como componente principal, para aplicaciones de refrigeración y bombas de calor por absorción a alta temperatura. Las sales seleccionadas en este estudio como aditivos para mejorar la solubilidad de la disolución $\text{H}_2\text{O}/\text{LiNO}_3$ son el nitrato de sodio (NaNO_3), el nitrato de potasio (KNO_3) y el nitrito de sodio (NaNO_2), ya que fueron las que presentaron mejores resultados en cuanto a solubilidad en el estudio de Davidson y Erickson, 1986..

Los objetivos específicos de este trabajo son:

- 1) Seleccionar las disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos con mejor solubilidad que la mezcla *Alkitrade*, mediante la determinación aproximada de la temperatura de disolución salina por un método politérmico.
- 2) Determinar experimentalmente la temperatura de disolución salina y la presión de vapor de las disoluciones propuestas.
- 3) Desarrollar y aplicar una metodología para la identificación de la fase sólida en la cristalización de las disoluciones estudiadas.
- 4) Modeliza el equilibrio líquido-vapor de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos con el modelo termodinámico Electrolyte-NRTL.
- 5) Modelizarla solubilidad y la presión de vapor de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos con un modelo predictivo BET, de aplicación a las mezclas multi-componentes de sales.
- 6) Proponer nuevas correlaciones de las propiedades termodinámicas y de transporte de las disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos seleccionadas.

1.7 Estructura de la tesis

Esta tesis se ha estructurado en los siguientes capítulos:

En el capítulo 1 se presenta una breve introducción de los ciclos de absorción y del diagrama de Dühring, útil para establecer los rangos de operación de las máquinas de refrigeración y bombas de calor por absorción. A continuación, se detallan las características deseables de los fluidos de trabajo y el estado del arte de las soluciones acuosas de nitratos y nitritos como fluidos de trabajo para aplicaciones a alta temperatura. Finalmente se presenta la justificación, objetivo general y objetivos específicos de la tesis.

En el capítulo 2 se aborda el estudio teórico-experimental de la solubilidad de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos. En primer lugar se describen los fundamentos de la cristalización de disoluciones acuosas y las distintas representaciones para sistemas binarios, ternarios y cuaternarios de sales en agua. A continuación se detalla la metodología desarrollada para la determinación de la solubilidad y la composición de la fase sólida en la cristalización, para sistemas binarios y ternarios. Se presenta la selección realizada a partir de 21 muestras de mezclas cuaternarias de nitratos y nitritos alcalinos en agua, para proponer 3 disoluciones que presentaron mejor solubilidad que la mezcla *Alkitrade*. A continuación, se describe la determinación de la

solubilidad de las mezclas seleccionadas por medio de la técnica calorimétrica de barrido diferencial, y se presentan los resultados obtenidos. Finalmente, se muestran los resultados obtenidos de una serie de experimentos realizados para determinar la composición de la fase sólida en la cristalización de las mezclas cuaternarias.

En el capítulo 3 se trata la presión de vapor de las disoluciones seleccionadas, presentando los valores experimentales obtenidos por el método estático. Además, se presenta la modelización termodinámica realizada con el modelo Electrolyte-NRTL, y la comparación con la información experimental presentada así como con otros datos bibliográficos, con el fin de obtener la validación de dicho modelo.

En el capítulo 4 se describe el modelo de absorción de gas multicapa de Brunauer, Emmett y Teller (BET), utilizado para predecir la solubilidad y la presión de vapor de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos. Tras la descripción del modelo, se presenta la modelización realizada para dos de las disoluciones seleccionadas y la comparación con los valores experimentales.

En el capítulo 5, se proponen nuevas correlaciones para la presión de vapor, solubilidad, capacidad calorífica isobárica, densidad y viscosidad de las disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos seleccionadas, obtenidas a partir de los valores experimentales presentados en este estudio así como otros reportados en la literatura.

Finalmente, en el capítulo 6 se recogen las principales conclusiones y trabajos futuros.

1.7 Referencias

- Abdelmassih G. Prediction and experimental determination of density and viscosity of mixtures of Alktrate. Master Dissertation Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Spain, 2009.
- Ally M. R. Final Report, ORNL/TM-10258, 1987.
- Ally M. R., Klatt L.N., Zaltash A., Linkous R. L. J.Chem.Eng.Data 1991, 36, 209–213.
- Álvarez M., Bourouis M., Esteve X. J.Chem.Eng.Data 56, pp. 491-496, 2011.
- Andersen J. M., Costa A., Ziegler F. AMSE, Advanced Energy Systems Division, 2000, vol. 40, pp 21-26.
- Aseyev G. Electrolytes - Properties of solutions methods for calculation of multicomponent systems, and experimental data on thermal conductivity and surface tension. Begell House Publishers, New York, 1998.
- Davidson W.F., Erickson D.C. Newsletter IEA Heat Pump Center 1986, 4 (3) 29–31.
- Erickson D.C. U.S. Patent 4,454,724, 1984.
- Erickson D.C. U.S. Patent 4,563,295, 1986.
- Erickson D.C., Potnis, S., Tang J. Energy Conversion Engineering Conference IECEC 96, Proceedings of the 31st Intersociety, 1996; pp 1072–1077.
- Galleguillos H., Salavera D., Vargas P., Coronas A. Fluid Phase Equilib. 291 (2010) 208–211.
- Herold K., Radermacher R., Klein, S. Absorption chillers and heat pumps. CRC Press, New York, 1996.
- Howe L.A., Erickson D.C. News. IEA Heat Pump Center 1990, 8 (4) 7–9.
- Laliberté M.A. Journal of Chemical and Engineering Data, 54, pp. 1725-1760, 2009
- Vargas, P.; Salavera, D.; Galleguillos, H.; Coronas, A. J.Chem.Eng.Data 2008, 53, 403-406.
- Zaltash A., Ally M.R. ASME 1992, 28, 49–52.
- Zhuo C.Z., Machielsen C.H.M. Appl. Therm. Eng. 1996, 16 (3), 255–262.
- Wagner W., Pruß A. J.Phys.Chem.Ref. Data 31, 387 (2002).

Capítulo 2

SOLUBILIDADES DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS Y NITRITOS ALCALINOS. DIAGRAMAS DE FASES Y CRISTALIZACIÓN

2.1 Introducción.....	2-1
2.2 Representación de la solubilidad: diagramas de fase sólido-líquido.....	2-3
2.2.1 Representación de la solubilidad de sistemas binarios	2-3
2.2.2 Representación de la solubilidad de sistemas ternarios. Método de Schreinemakers.....	2-4
2.2.3 Representación de la solubilidad de sistemas cuaternarios.	2-7
2.3 Solubilidad de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos	2-9
2.4 Determinación experimental de la solubilidad por el método de residuos húmedos.2-10	
2.4.1 Descripción del dispositivo y procedimiento experimental.....	2-10
2.4.2 Resultados de la solubilidad de disoluciones acuosas ternarias de nitratos alcalinos por medio del método de residuos húmedos.....	2-11
2.4.3 Resultados de la solubilidad de disoluciones acuosas cuaternarias de nitratos alcalinos por medio del método de residuos húmedos.....	2-15
2.5 Determinación experimental de la solubilidad por calorimetría de barrido diferencial	2-17
2.5.1 Selección previa de las disoluciones más solubles	2-18
2.5.2 Descripción del dispositivo experimental.....	2-19
2.5.3 Procedimiento de medida.....	2-20
2.5.4 Validación del procedimiento de medida	2-22
2.5.5 Resultados y discusión.....	2-22
2.6 Identificación de las fases sólidas en las disoluciones ternarias acuosas por cristalización.....	2-23
2.6.1 Procedimiento experimental	2-23
2.6.2 Método de cristalización por enfriamiento	2-24
2.6.3 Método de disolución isotérmica.....	2-25
2.6.4 Resultados experimentales.....	2-26
2.7 Conclusiones.....	2-27
2.8 Referencias	2-29
Anexo	2-31

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD Y LA PRESION DE VAPOR DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS Y
NITRITOS ALCALINOS PARA SISTEMAS DE ABSORCIÓN DE ALTA TEMPERATURA.
Pedro Vargas Lira
Dipòsit Legal: T 1345-2015

En este capítulo se estudia la solubilidad de disoluciones acuosas binarias, ternarias y cuaternarias de nitratos y nitritos alcalinos.

En primer lugar se introducen los fundamentos de la cristalización de una disolución acuosa, y las distintas representaciones por medio de diagramas de fase sólido-líquido. A continuación se describe el método de los residuos húmedos, empleado para la determinación experimental de la solubilidad y composición de la fase sólida, tanto para sistemas binarios como ternarios, a la temperatura de 25°C, y se muestran los resultados obtenidos y los diagramas de fase. Más adelante, se describe la medida de solubilidad realizada sobre 21 muestras de disoluciones acuosas cuaternarias, con distintos componentes y composiciones, y la selección final de cuatro de ellas como las más solubles, para a continuación determinar experimentalmente la solubilidad en un amplio rango de composición por medio de una técnica calorimétrica de barrido diferencial. Finalmente, se describe la metodología para la identificación en las disoluciones cuaternarias de la fase sólida que cristalizan durante su enfriamiento, por medio de dos métodos: de enfriamiento y de disolución isotérmica, y se aplican al a mezcla $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:35:12),.

2.1 Introducción.

Cuando una o más especies sólidas se encuentran en equilibrio termodinámico con una o más especies líquidas, se dice que el sistema se encuentra en equilibrio sólido-líquido. En dicho equilibrio, la solubilidad del sólido en el líquido se refiere a la cantidad del compuesto sólido (solute) que se puede disolver, a una temperatura y presión determinadas, en el disolvente líquido.

Por otro lado, la cristalización es un fenómeno en el cual, a una presión y temperatura determinadas, se produce la formación de un cristal a partir de un líquido o una disolución, por la formación de enlaces entre los átomos y/o moléculas. En el caso de una sustancia pura, la cristalización se consigue enfriando ésta por debajo de su punto de fusión. En el caso de una disolución, la cristalización se produce cuando se alcanza una concentración de soluto superior a la de saturación, la cual depende de la temperatura y de la naturaleza del soluto y del disolvente. En la mayor parte de los casos, la solubilidad disminuye con la temperatura, y la cristalización se puede conseguir por enfriamiento o por evaporación del disolvente, empleándose frecuentemente ambos medios.

Tanto si se trata de una sustancia pura (sistema de un solo componente) como de una disolución (al menos dos componentes), existe un estado de equilibrio para el cual la fase sólida y la líquida pueden permanecer en contacto sin que haya intercambio aparente de materia entre ellas. Dicho estado se denomina saturación, o de solubilidad máxima, y es función de la temperatura y de la naturaleza de los componentes, mientras que la influencia de la presión es despreciable y por tanto no se considera.

Como ejemplo, en la Figura 2.1 se analiza la solubilidad de una sal en agua. La línea sólida es la curva de solubilidad, la cual representa el equilibrio sólido-líquido. Por debajo de dicha curva existe una sola fase líquida o solución no saturada, estable de acuerdo con la regla de las fases de Gibbs (1992).

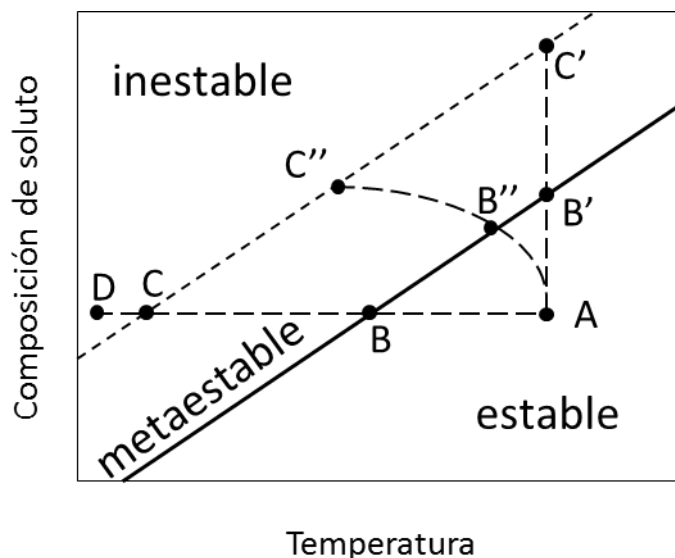


Figura 2.1 Solubilidad y nucleación primaria.

El diagrama está dividido en tres zonas, una muy bien definida y las otras dos en un grado variable: la zona de disolución no saturada (estable) donde la cristalización no puede ocurrir; la zona de disolución metaestable, entre las curvas de solubilidad y sobresaturación, donde la cristalización espontánea es improbable que ocurra, pero que sin embargo, si fuese colocado un cristal semilla en el seno de la disolución éste podría crecer; y finalmente, la zona inestable o lábil, donde la cristalización espontánea es probable, pero no evitable.

Si una solución representada por el punto A (Figura 2.1) es enfriada sin perder disolvente (línea ABC) la cristalización espontánea no ocurre hasta que no se alcanza el punto C (curva de sobresaturación). En este punto la cristalización podría ser espontánea o podría ser inducida por siembra, agitación o un golpe mecánico. La sobresaturación también puede generarse si se evapora el disolvente a temperatura constante (línea AB'C'). En ambos casos, o en los intermedios que pueden seguirse, la cristalización no se produce al llegar a la curva de saturación, sino a la de sobresaturación. Para que comience la cristalización es preciso alcanzar una cierta sobresaturación, que suele medirse por la diferencia entre la concentración real y la de equilibrio a la misma temperatura. Esta sobresaturación es necesaria porque cuando el sistema está simplemente saturado su tendencia a evolucionar es nula; es preciso que exista un potencial o fuerza impulsora que, venciendo la inercia del sistema, lo haga transformarse tendiendo a alcanzar el equilibrio; este potencial lo suministra la sobresaturación.

En la práctica para cristalizar una solución puede emplearse una combinación de enfriamiento y evaporación, la que está representada por la línea AB''C'' en la Figura 2.1. Para estudiar la cinética de cristalización, es necesario distinguir dos procesos que se realizan con cierta independencia uno del otro: la formación de núcleos cristalinos y el crecimiento de los cristales. Ambos fenómenos dependen de la sobresaturación, pero responden a mecanismos distintos. Cada uno de estos mecanismos tiene velocidades específicas distintas, llamadas velocidades de nucleación y crecimiento.

Según Miers (1995) existe una curva de sobresaturación CC' (Figura 2.1), paralela a la de saturación BB'; solamente en la región inferior a la de la zona de sobresaturación tiene lugar la formación de núcleos. La zona comprendida entre las dos curvas corresponde a estados metaestables de la disolución; en ella no es posible la formación de núcleos, sino solamente el crecimiento de los núcleos ya formados.

2.2 Representación de la solubilidad: diagramas de fase sólido-líquido

La representación típica de los sistemas formados por dos componentes en equilibrio sólido-líquido, donde uno de los componentes es agua y el otro es una sal hipotética cualquiera, es un diagrama rectangular en el que se representa la temperatura en el eje de ordenadas y la concentración en el de abscisas.

En el caso de sistemas de tres componentes, generalmente dos sales y agua, en los que la temperatura y la presión se mantienen constantes, las relaciones entre las posibles fases se representan habitualmente utilizando diagramas triangulares (diagramas ternarios). Para los sistemas de cuatro componentes se recurre a modelos espaciales y las proyecciones de estos constituyen los diagramas de fases. A continuación se describen los diagramas de fases para los sistemas binarios, ternarios y cuaternarios.

2.2.1 Representación de la solubilidad de sistemas binarios

Como ejemplo, se ha considerado la disolución acuosa de nitrato de litio, a partir de los datos de solubilidad reportados por Zeng et al. (2008) se representados en la Figura 2.2. En esta figura, la curva ABC representa las condiciones de saturación de una disolución de nitrato de litio en agua con el hidrato sólido, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Cuando se aumentan la concentración y la temperatura de una disolución saturada a lo largo de la curva AB, se alcanza una concentración que corresponde al punto B, correspondiente al hidrato puro, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. En este punto todo el sistema es hidrato sólido en equilibrio con la disolución de la misma composición. Si se enfría una disolución de esta composición, cuando su temperatura alcanza el punto B solidificará completamente en $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sin variar la temperatura. El punto C representa el punto eutéctico de este sistema en el cual coexisten las fases sólidas $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y LiNO_3 y la solución. El tramo CD de la curva de solubilidad, representa las condiciones de equilibrio entre los cristales puros de LiNO_3 y una disolución saturada de nitrato de litio.

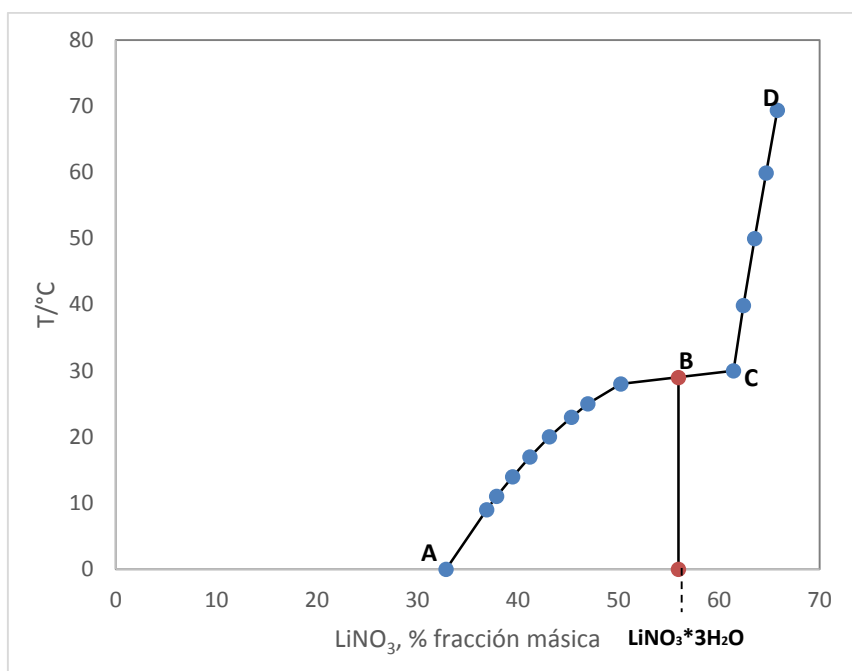


Figura 2.2 Solubilidad del sistema binario ($\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$), valores obtenidos de Zeng *et al.* (2008)

2.2.2 Representación de la solubilidad de sistemas ternarios. Método de Schreinemakers.

Como primer ejemplo, se analiza el problema de la recuperación máxima por cristalización de un componente en sistemas constituidos por dos sales con un ion común y el solvente agua. El producto importante es A y B la especie no deseada. Los experimentos de laboratorio indican que no hay formación de compuestos entre los componentes, y se asume la formación de un punto eutéctico simple.

El diagrama de fases espacial de este sistema ternario toma la forma de un prisma triangular tridimensional representado por la Figura 2.3 (a) (Wibowo *et al.*, 2005). Las tres caras rectangulares representan los pares binarios. En el interior del prisma se observan tres superficies de solubilidad que conectan los eutécticos binarios (AB, AD, BD) con el eutéctico ternario (ABD). Estas superficies representan las condiciones de equilibrio entre los sólidos indicados y las disoluciones saturadas. La línea formada por la intersección de dos de estas superficies representa condiciones de equilibrio entre una mezcla de dos sustancias sólidas y la disolución saturada. Un diagrama de este tipo permite una visión de las relaciones que existen en tales sistemas de tres componentes. El diagrama espacial puede ser proyectado paralelo al eje de las temperaturas en la base, dando lugar a una proyección politérmica (Figura 2.3 (b)). En ella las superficies aparecen como compartimentos que indican el rango de composiciones en el que el componente puro, A, puede obtenerse por cristalización.

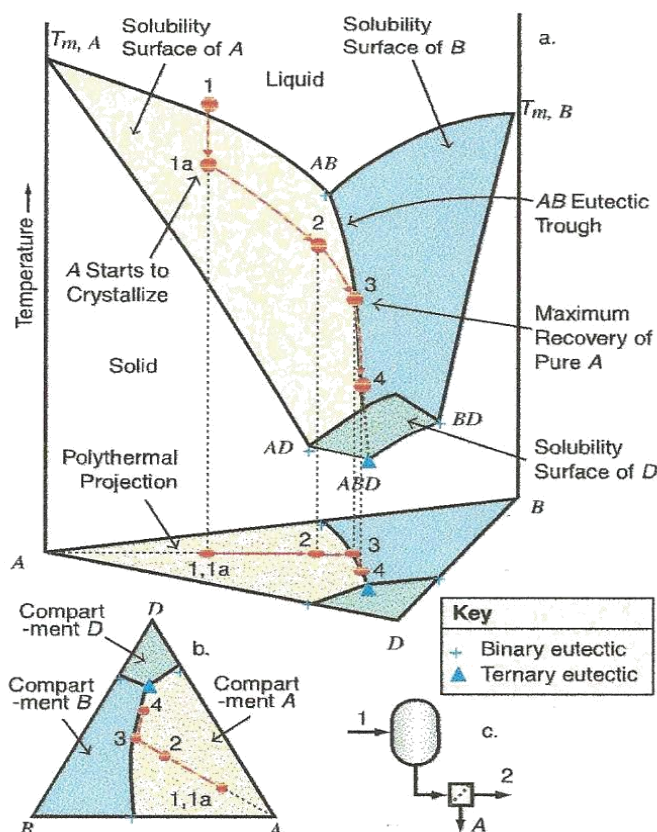


Figura 2.3. (a) Diagrama de fases ternario espacial. (b) Proyección politérmica.
 (c) Recuperación de A en cristalizador por enfriamiento (Wibowo *et al.*, 2005)

Supongamos que un producto puro se ha de obtener a través de la cristalización de una alimentación a la temperatura T_1 (punto 1 en la Figura 2.3, a). Por razones económicas se busca la máxima recuperación de A. El enfriamiento de la solución desde el punto 1 está representado por un movimiento vertical hacia abajo del eje de la temperatura. Cuando se alcanza el punto 1a la solución se satura en A. Después de un enfriamiento adicional, la solución se sobresatura, causando la cristalización de A. La composición del líquido se mueve a lo largo de la superficie de solubilidad de A como resultado del enfriamiento y de la transferencia de A desde la solución a la fase sólida. En la proyección politérmica, esto está representado por un movimiento que se aleja desde el vértice de A, producto de la transferencia de iones de A desde el seno de la solución hacia la fase sólida A que se está depositando o cuerpo de fondo.

Si el cristalizador opera a la temperatura T_2 , la composición de la solución madre está representada por el punto 2, en la cual continúa cristalizando solo A, hasta cuando se alcanza la temperatura T_3 ; a esta temperatura se obtiene la máxima recuperación de A por cristalización. Un enfriamiento posterior provoca la cristalización simultánea de las especies A y B, ya que tales soluciones están saturadas con ambas sustancias (cristalización bisalina).

Como se ha visto cuando se enfría una solución salina inicialmente saturada, se observa en general la separación de una o varias fases, y se puede establecer la naturaleza y la importancia de la fase sólida para una caída de temperatura comprendida entre límites dados, conociendo el diagrama espacial o diagrama de solubilidades en función de la temperatura.

Como segundo ejemplo, la determinación experimental de las solubilidades para los sistemas ternarios se puede llevar a cabo utilizando el método de Schreinemakers o de los “residuos húmedos” (Nývlt, 1977), en referencia a los residuos formados por la fase sólida impregnada por la solución en equilibrio con ellos. Este método se basa en la regla de la línea recta o de la palanca, según la cual, en un diagrama triangular, los puntos que representan la composición de la fase líquida, la de los residuos húmedos y la de la fase sólida pertenecen a una misma recta. Si se trazan líneas que conecten los puntos de la fase líquida y su residuo húmedo para dos composiciones diferentes de partida, y si las fases sólidas de equilibrio formadas son en ambos casos idénticas, entonces las líneas intersectarán en el punto correspondiente a la composición de la fase sólida pura.

En la Figura 2.4 se muestra la aplicación del método de Schreinemakers. En este caso A y B representan los dos solutos y C representa el solvente. Los círculos negros marcan la composición de las fases líquidas, mientras que los círculos blancos corresponden a los residuos húmedos. Las líneas 1 y 2 se cortan en el punto A_xC_y que corresponde a un hidrato, en el caso que el solvente sea agua. Las líneas 4,5 y 6 se cortan en el punto D, que constituye una nueva fase sólida, sal doble hidratada. Finalmente, la línea 8,8' se cortan en el punto B.

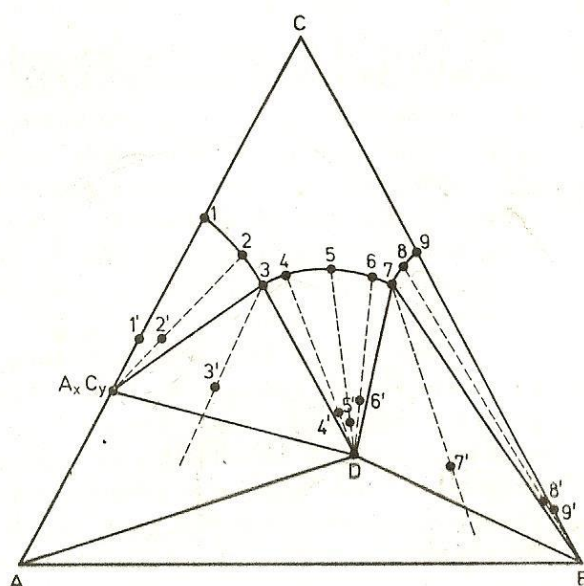


Figura 2.4. Principio del método de Schreinemakers

Para la construcción de diagramas de fases la técnica experimental más recomendada es la de los residuos húmedos. En esencia, la determinación de curvas de solubilidad por este método, consiste en agitar una mezcla de agua o solución con un exceso de sal a temperatura constante, hasta lograr la saturación. Las mezclas así preparadas deben tener el tiempo necesario para que puedan alcanzar un real equilibrio, que es la etapa más larga del método. Este equilibrio final se confirma con el seguimiento de la densidad u otra propiedad del sistema. Una vez confirmada la constancia de la variable de seguimiento del equilibrio, se procede al análisis químico correspondiente de las fases presentes, es decir, solución y residuo húmedo. Se debe tener la precaución de filtrar el residuo húmedo sin pretender eliminar toda la solución de impregnación

2.2.3 Representación de la solubilidad de sistemas cuaternarios.

En el caso de sistemas cuaternarios, la representación por medio de un diagrama de fases es más compleja, ya que requiere una representación espacial. A pesar de que esto es posible, es complicado también desde el punto de vista experimental, ya que la cantidad de medidas necesarias es muy grande, puesto que son muchas variables (composición de tres componentes o más y temperatura). Por este motivo, lo que habitualmente se hace es fijar la relación en la composición de todas las sales, mientras que la del disolvente es variable. De esta forma se obtiene un diagrama similar al de un sistema binario, en el que la relación entre las concentraciones de las sales es siempre constante.

Como ejemplo, se muestra el caso de la cristalización politérmica en sistemas cuaternarios simples, constituido por tres sales anhidras que no forman asociación molecular, como es el caso del sistema denominado *Alkitrate*, nitratos de litio, sodio y potasio, motivo de esta tesis. El diagrama espacial a considerar en la cristalización politérmica entre dos temperaturas t y T se ha representado por la Figura 2.5 (Berthon, 1962). Se observan la superficie poliédrica de la isoterma a T y la superficie poliédrica de la isoterma a t , definido por planos y trazados con líneas segmentadas. Los ejes ortogonales representan a las soluciones binarias de las sales X,Y,Z. El disolvente agua está representado por el punto común O. Para efectos de simplicidad se ha considerado que las superficies de saturación son planas. Así la superficie FTGTETCT representa condiciones de equilibrio entre el sólido Z y las disoluciones saturadas a la temperatura T. Es decir, que en esta superficie solo puede cristalizar la especie Z. Las rectas FTCT, GTET representan soluciones saturadas de dos sales. El punto GT corresponde a una solución saturada en las tres sales a la temperatura T y Gt, su homólogo a la temperatura menor t. Consideremos una solución saturada en la especie Z a la temperatura T representada por el punto MT. Por enfriamiento, esta solución deja depositar la sal Z y mientras el punto que representa la solución de equilibrio no salga del volumen de saturación de la sal Z, que es aquí el poliedro CTFTGTET, CtFtGtEt, ésta se deposita sola. Como las cantidades de los constituyentes X e Y en la solución no cambian, el punto que representa la solución se debe desplazar sobre una paralela al eje

Oz. Si la paralela trazada por MT se encuentra todavía en la zona de la sal Z, tal como es el caso en Mt, a la temperatura del enfriamiento, esta sal se depositará sola de T a t.

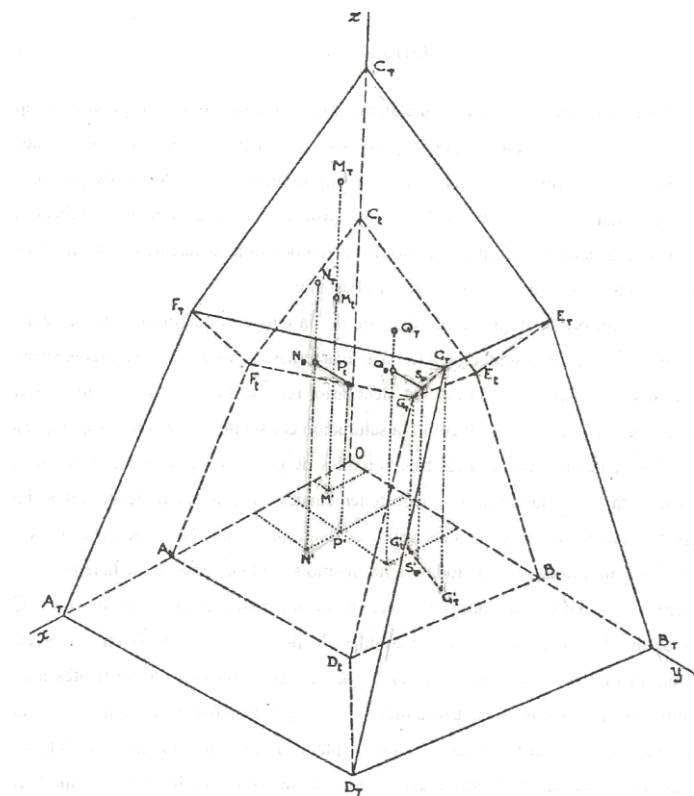


Figura 2.5. Modelo espacial sistema cuaternario a dos temperaturas
 (Berthon, 1962)

Ahora se considera el caso de una solución NT, saturada a T, siempre en la zona de saturación de la sal Z, pero cuya paralela al eje Oz atraviesa entremedio en N_0 , a una temperatura θ . Cuando el punto figurativo de la solución de equilibrio está en N_0 , no puede continuar descendiendo más sobre una paralela al eje Oz puesto que entraría en el volumen de saturación de la sal X. Se deposita ahora una mezcla de sales X y Z, y como la concentración en sal Y permanece constante, el punto figurativo de la solución se desplaza dentro de la superficie politérmica de dos sales X + Z, permaneciendo constante en un plano paralelo al plano Oxz, o dicho de otro modo, siguiendo una línea N_0Pt , estando el punto Pt en la temperatura límite de enfriamiento t, situado sobre la línea de dos sales FtGt.

Finalmente, si se considera a una solución como QT, siempre saturada en la sal Z, a T. Se deposita la sal Z de QT a Q_0 , luego una mezcla de sales Z y X de Q_0 a S_0 , siendo el punto S_0 , la intersección del camino de cristalización en la superficie politérmica de dos sales X + Z con la línea de tres sales GTGt. En S_0 , comienza una cristalización simultánea de de tres sales X + Y + Z que prosigue hasta el final del enfriamiento a t, momento en que la solución de equilibrio alcanza el punto Gt.

Los casos analizados anteriormente demuestran que los procesos de cristalización por enfriamiento, producen cristales puros de una sustancia u otra, dependiendo de la composición inicial de las soluciones, por lo que se deben controlar cuidadosamente las concentraciones y temperaturas de las distintas corrientes del proceso. Lo anterior será posible de realizar en la medida en que se disponga información sobre las solubilidades del sistema o su diagrama de fases.

En este capítulo se ha explicado y presentado las solubilidades de las disoluciones acuosas del sistema cuaternario constituido por las sales alcalinas $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$, a la temperatura de 298.15 K, con lo que se construyó su respectivo diagrama de fases. El diagrama de fases demuestra que a esta temperatura hay tres zonas de cristalización correspondientes a las sales $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 y KNO_3 . Además no se ha encontrado soluciones sólidas ni sales dobles.

Por otra parte, Yin *et al.* (2013) obtuvieron algunos datos experimentales de solubilidades de este sistema cuaternario, por el método de desaparición de la fase sólida. También ellos realizaron una predicción de las solubilidades, utilizando el modelo termodinámico de Pitzer-Simonson-Clegg (1992), a las temperaturas de 298.1 K y 308.5 K. Sus resultados demuestran que no hay formación de nuevas fases sólidas, solamente están presentes las sales ya citadas anteriormente.

Como puede apreciarse de la literatura abierta y nuestros datos experimentales sobre los equilibrios de fases del sistema cuaternario de los nitratos alcalinos, están disponibles, a temperaturas relativamente superiores a la temperatura ambiente.

En virtud de lo anterior, nos encontramos con serias limitaciones sobre la disponibilidad de datos experimentales de las solubilidades del sistema acuoso $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$, lo que impide construir, ya sea el diagrama espacial o una proyección politérmica y, así poder visualizar la ocurrencia de fases sólidas que podrían cristalizar en una máquina de absorción por enfriamiento durante su operación. Por lo tanto, para explorar temperaturas más altas de este sistema, se opta por diseñar pruebas de cristalización por enfriamiento y de equilibrios de fases, que permitan establecer: qué fases sólidas podrían cristalizar durante un proceso de enfriamiento controlado, a partir de una solución saturada a alta temperatura.

2.3 Solubilidad de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos

En el caso de los sistemas binarios compuesto por un nitrato o nitrito alcalino, no fue necesario realizar su estudio experimental ya que pueden encontrarse numerosos valores en la literatura, así como diagramas de fase de todos ellos. Una extensa compilación de datos de solubilidad están dadas por Linke y Seidell (1965). Para el sistema binario $\text{LiNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, los datos experimentales reportados por Zeng *et al.* (2008) están en su mayor parte de acuerdo a los datos publicados por Campbell y Bailey (1958).

En el caso de los sistemas ternarios, se seleccionaron dos de las posibles disoluciones para estudiar sus equilibrios de fases sólido-líquido. Los sistemas estudiados fueron $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ y $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$, a 25°C , por medio del método de residuos húmedos. Para las mezclas cuaternarias, se utilizaron dos métodos: el método de residuos húmedos para determinar la solubilidad a 25°C de la disolución acuosa de $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$, y el método calorimétrico para determinar la temperatura de disolución de distintas mezclas de nitratos y nitritos alcalinos (Vargas *et al.*, 2008).

2.4 Determinación experimental de la solubilidad por el método de residuos húmedos.

A continuación se describen los procedimientos empleados para la determinación de la solubilidad de disoluciones ternarias y cuaternarias de nitratos y nitritos alcalinos.

2.4.1 Descripción del dispositivo y procedimiento experimental

La determinación de las isoterms de solubilidad por el método de residuos húmedos considera las siguientes etapas: preparación de mezclas saturadas con dos fases (disolución y sólida), control del estado de equilibrio de fases, extracción de muestras, y análisis químico de las soluciones saturadas y de los residuos húmedos.

Los reactivos sólidos se secado previamente en un horno a 105°C durante 24 h y luego se enfrían hasta temperatura ambiente en un desecador conteniendo silica-gel. Todas las disoluciones fueron preparadas con agua desionizada. Se preparan varias mezclas de sales en distintas proporciones y agua en frascos de 250 cm^3 , considerando una masa total de 60 g a 100 g. Los frascos se cerraron con tapones de goma. Para la estimación de las mezclas de partida se consideraron las solubilidades de las sales puras reportadas en la literatura. Los frascos se introducen en un baño termostatzado que tiene un dispositivo giratorio en el cual se pueden colocar y sacar con facilidad los frascos con las soluciones en las que se desea establecer el equilibrio (Figura 2.6).



Figura 2.6 Aparato experimental para la determinación de los equilibrios de fases

El equipo cuenta con un calefactor que permite mantener el medio a la temperatura deseada (25.0 ± 0.1 °C) y un sistema de control que mantenga la temperatura constante. La capacidad del sistema giratorio es para 14 frascos. Una vez puesto en marcha el dispositivo, se deja en funcionamiento con una rotación continua para facilitar la homogeneización de la disolución, hasta alcanzar el equilibrio entre las fases.

La velocidad de formación del equilibrio depende de la naturaleza de las sales que se estudian. Puede durar desde unas pocas horas hasta tres a cuatro días. El equilibrio se controla con medidas periódicas de alguna propiedad que pueda relacionarse directamente con la composición, como es la densidad, índice de refracción o conductividad iónica.

En este estudio, la densidad fue la propiedad determinada para controlar el equilibrio, y el procedimiento fue el siguiente: cada 24 horas se detiene el sistema de agitación del baño y se sacan los frascos colocándolos en otra canastilla de modo que todo el cuerpo de los frascos quede sumergido en el agua del baño, sobresaliendo únicamente el tapón del frasco. Después de que haya sedimentado las partículas sólidas, se extrae una porción clara de 3 ml con una jeringa que en su extremo está comunicado a un filtro mili-poro, para evitar el posible arrastre de sólidos. Se mide la densidad de la solución en un densímetro Mettler Toledo DE50 con una incertidumbre de $5 \cdot 10^{-5}$ g/cm³. El sistema alcanza el equilibrio cuando la densidad de las soluciones se mantiene constantes hasta la cuarta cifra decimal.

Alcanzado el estado de equilibrio, se procede a extraer muestras de solución clara y de residuo húmedo para su posterior análisis químico. El residuo húmedo se extrae desde el interior del frasco con una espátula y se filtra al vacío. La solución saturada y el residuo húmedo filtrado se analizan químicamente. El litio y el potasio se analizan en un espectrofotómetro de Absorción Atómica Varian 220 FS de incertidumbre < 0.5 % RSD, y el nitrato por absorción molecular Unicam UV2.

2.4.2 Resultados de la solubilidad de disoluciones acuosas ternarias de nitratos alcalinos por medio del método de residuos húmedos

Se determinó la solubilidad de las disoluciones $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ y $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C por medio del método de residuos húmedos. En la Tabla 2.1 se muestran los datos experimentales obtenidos por el método de Schreinemakers para la construcción del diagrama ternario $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$. Las composiciones de la soluciones en equilibrio y de los residuos húmedos se han expresado en fracción másica. Para cada par solución-residuo húmedo se indican las fases sólidas en equilibrio. En la Figura 2.7 se representa el diagrama triangular rectangular $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ a 25°C, distinguiéndose dos regiones de cristalización correspondiente a las sales $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y KNO_3 : la curva ABC representa la isoterma de solubilidad de este sistema ternario mientras que el tramo AB indica la disminución de la solubilidad del KNO_3 en presencia del LiNO_3 . El punto B indica el punto invariante de este sistema,

en el cual coexisten las dos fases sólidas en equilibrio con una solución saturada. Finalmente, se observa que el tramo CB, muestra que la solubilidad del $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, prácticamente no cambia en presencia del nitrato de potasio.

Tabla 2.1. Sistema $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C

Solución (% fracción másica)			Residuos húmedos (% fracción másica)			Fase sólida
LiNO_3	KNO_3	H_2O	LiNO_3	KNO_3	H_2O	
0.00	27.62	72.38	0.00	-	-	KNO_3
3.57	23.68	72.75	0.59	86.78	12.63	KNO_3
6.95	20.89	72.16	0.49	95.26	4.24	KNO_3
10.73	18.70	70.57	2.08	89.67	5.29	KNO_3
19.77	14.95	65.28	9.50	58.54	31.96	KNO_3
28.90	14.09	57.01	13.75	58.59	27.65	KNO_3
37.84	14.43	47.73	17.11	58.64	24.24	KNO_3
41.01	16.62	42.37	3.36	93.45	3.19	KNO_3
44.22	16.44	39.34	12.17	72.55	5.19	$\text{KNO}_3 + \text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
46.29	10.50	43.3	53.32	0.54	46.13	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
46.20	8.27	45.53	54.41	0.44	45.15	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
46.79	6.15	47.06	55.10	0.75	39.14	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
45.80	0.00	54.20	-	0.00	-	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

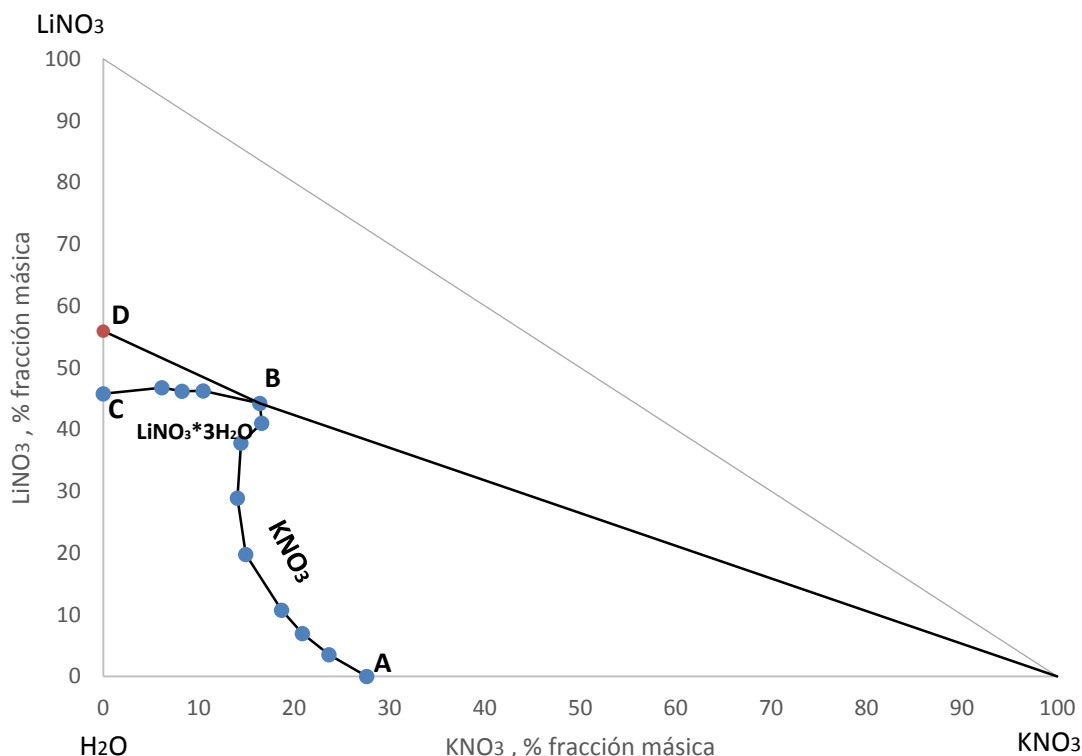


Figura 2.7 Diagrama de fases del sistema $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ a 25 °C

La Tabla 2.2 muestra los datos experimentales obtenidos por el método de Schreinemakers, a 25 °C, para la construcción del diagrama ternario $\text{LiNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$. Las composiciones de la soluciones en equilibrio y de los residuos húmedos se han expresado en porcentaje en masa. Para cada par solución-residuo húmedo se indican las fases sólidas en equilibrio.

La Figura 2.8 muestra la representación triangular para el sistema $\text{LiNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$. Al igual que en el sistema $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ existen dos regiones de cristalización correspondientes a las fases sólidas $\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y NaNO_3 . Asimismo, el punto C representa el punto invariante de este sistema. Como puede apreciarse, el campo de cristalización correspondientes a las soluciones saturadas, con respecto al nitrato de sodio, es de mayor extensión que el del nitrato de litio trihidratado. Este comportamiento también se observa en el diagrama de fases anteriormente analizado. Este diagrama muestra, claramente una fuerte disminución de la solubilidad del nitrato de sodio, cuando aumenta la concentración del nitrato de litio en la solución, como consecuencia de la presencia del ión común y a la fuerza iónica del sistema.

Tabla 2.2 Sistema $\text{LiNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ a 25 °C

Solución, % fracción másica			Residuos húmedos, % fracción másica			Fase sólida
LiNO_3	NaNO_3	H_2O	LiNO_3	NaNO_3	H_2O	
0.00	47.90	52.10	-	-	-	NaNO_3
3.28	42.00	54.72	0.2	91.7	8.1	NaNO_3
12.17	34.21	53.62	1.0	92.0	7.0	NaNO_3
9.85	26.95	53.20	1.8	91.1	7.1	NaNO_3
26.11	20.71	53.18	2.1	91.1	6.8	NaNO_3
32.51	15.07	52.42	2.5	91.5	6.0	NaNO_3
41.93	10.83	47.24	-	-	-	NaNO_3
43.02	10.43	46.55	-	-	-	$\text{NaNO}_3+\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
43.12	9.09	47.79	52.3	0.9	46.8	$\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
43.22	8.73	48.05	53.1	1.1	45.8	$\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
43.92	7.28	48.80	54.4	0.7	44.9	$\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
44.11	7.25	48.64	-	-	-	$\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
44.31	5.69	50.00	53.7	0.6	45.7	$\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
44.58	4.88	50.54	52.8	0.9	46.3	$\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
44.21	4.07	51.72	53.1	0.5	46.4	$\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
44.01	3.07	52.92	52.2	0.6	47.2	$\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
44.91	2.51	2.58	52.3	0.3	47.4	$\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
45.10	1.40	53.50	-	-	-	$\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
45.80	0.00	54.20	-	-	-	$\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

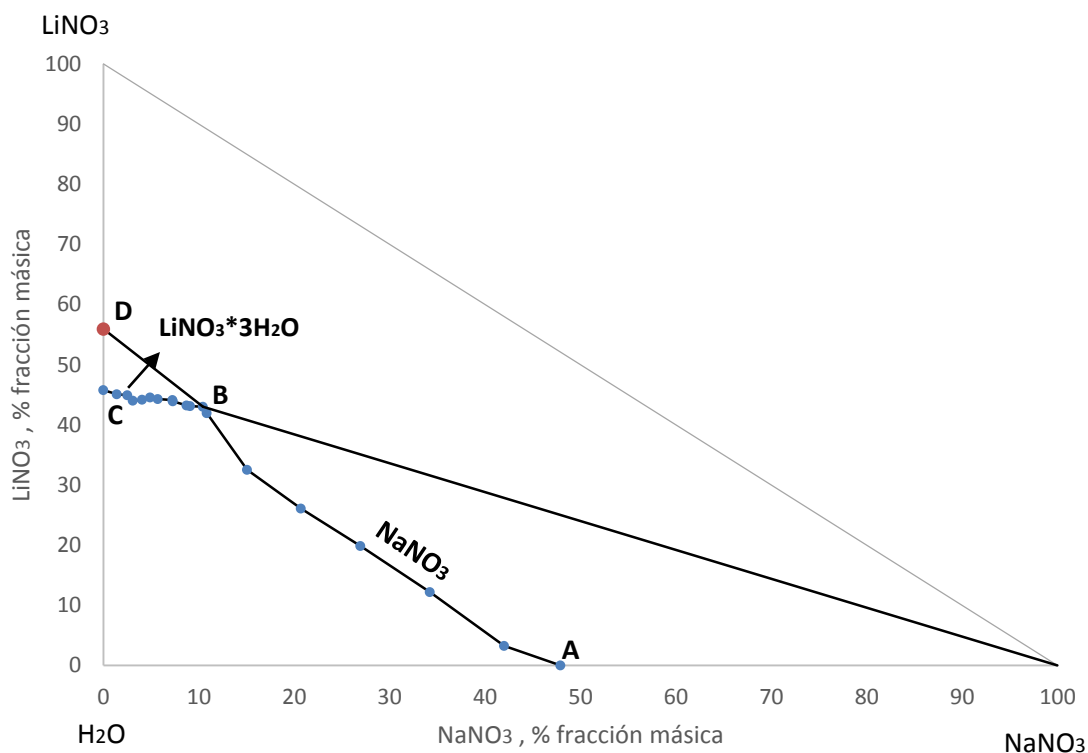


Figura 2.8 Diagrama de fases del sistema $\text{LiNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ a 25 °C

2.4.3 Resultados de la solubilidad de disoluciones acuosas cuaternarias de nitratos alcalinos por medio del método de residuos húmedos.

Se determinó la solubilidad a 25 °C y las fases sólidas del sistema $\text{LiNO}_3+\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, por medio del método de residuos húmedos.

En la Tabla 2.3 se muestran los datos experimentales obtenidos por el método de Schreinemakers para la construcción del diagrama de fases cuaternario $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$. La composición total de la solución y en base libre de agua, se han expresado en porcentaje en masa.

Aunque se necesita un método tridimensional de representación para dar una imagen completa de las condiciones isotérmicas en un sistema cuaternario, es conveniente para propósitos prácticos, hacer uso de un diagrama plano triangular o proyección de Janecke (1977). Por esta razón la composición de las soluciones del sistema cuaternario, se expresa en una base libre de agua o base seca, representado en nuestro caso, por la Figura 2.9.

Tabla 2.3 Sistema $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C.

Solución saturada (% fracción másica)				Solución base seca (% fracción másica)			Fase sólida
LiNO_3	KNO_3	NaNO_3	H_2O	LiNO_3	KNO_3	NaNO_3	
0.00	19.1	40.3	40.60	0.00	32.15	67.85	$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$
7.41	18.33	32.75	41.49	12.68	31.33	55.99	$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$
16.61	17.19	25.02	41.15	28.24	29.22	42.54	$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$
24.23	16.83	17.52	41.40	41.36	28.73	29.91	$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$
29.77	16.92	13.56	39.69	49.37	28.13	22.49	$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$
34.22	16.75	10.09	38.92	56.04	27.43	16.53	$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
41.54	13.65	9.76	35.04	63.96	21.02	15.03	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$
42.33	9.33	9.57	38.75	69.13	15.24	15.63	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$
49.95	5.66	10.79	33.58	75.22	8.52	16.25	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$
43.02	0.00	10.43	46.55	80.49	0.00	19.51	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$
42.23	16.91	0.00	40.85	71.41	28.59	0.00	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$
63.99	17.45	8.46	37.08	71.18	19.41	9.41	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$
39.86	16.85	3.17	40.09	66.57	28.14	5.29	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$

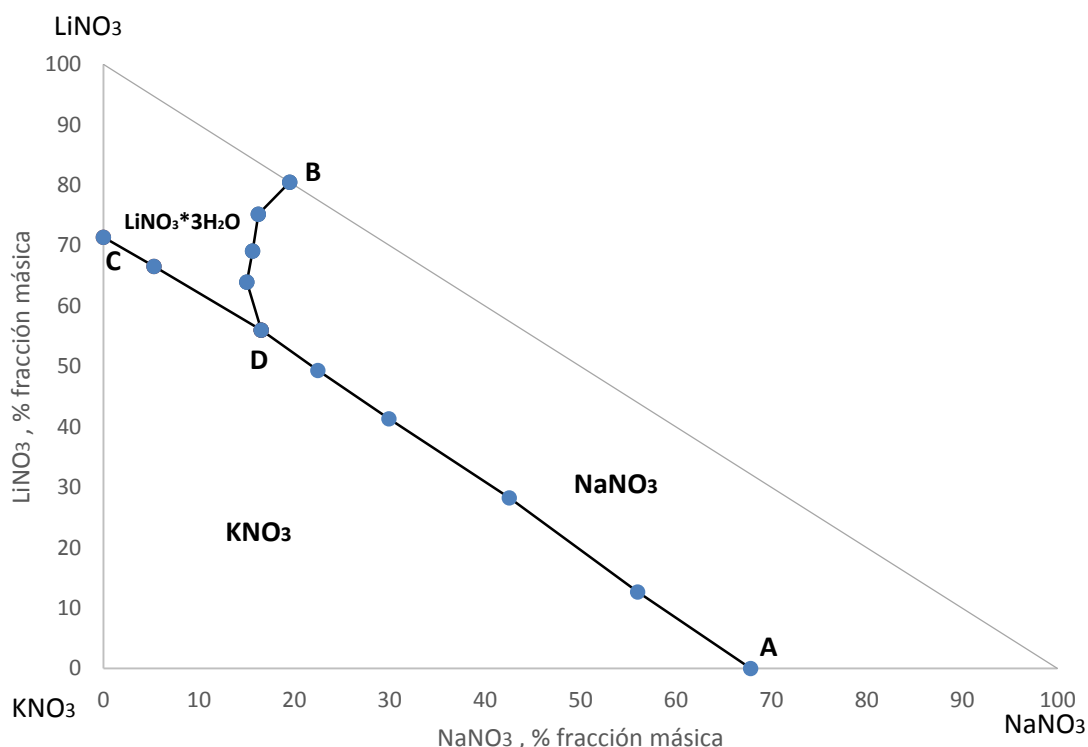


Figura 2.9 Diagrama de fases del sistema $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 25°C .

Las fases sólidas del diagrama de la Figura 2.9, presentes en este sistema corresponden a las sales: KNO_3 , NaNO_3 y $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Las áreas de cristalización de los nitratos de sodio y potasio, son notablemente mayores que la correspondiente al del nitrato de litio trihidratado. Esto da cuenta de la alta solubilidad que exhibe el nitrato de litio en soluciones que contienen sodio y potasio.

Las líneas bi-salinas AD, CD y BD, representan las soluciones saturadas en los nitratos correspondientes. Todas estas líneas convergen en el punto D, el cual es el punto invariante cuaternario. El invariante indica el equilibrio de fases entre las tres sales y una solución saturada.

2.5 Determinación experimental de la solubilidad por calorimetría de barrido diferencial

En este trabajo se han seleccionado las siguientes mezclas cuaternarias a investigar con el propósito de identificar desde un punto de vista de la solubilidad, cuales son más adecuadas para su posible uso como fluidos de trabajo en ciclos de absorción: $(\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O})$, $(\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{O})$ y $(\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{O})$.

Para la determinación de las mezclas más adecuadas el estudio se desarrolló en dos pasos: 1º) selección de las composiciones más solubles, por medio de la determinación

aproximada de la solubilidad, usando un método politérmico-visual; 2º) determinación exacta de la solubilidad de las muestras seleccionadas por medio de una técnica calorimétrica.

La selección previa, el procedimiento de medida, la validación y los resultados fueron publicados en el artículo, que puede encontrarse en el anexo de este capítulo:

Pedro Vargas, Daniel Salavera, Héctor R. Galleguillos and Alberto Coronas.
Solubility of Aqueous Mixtures of Alkaline Nitrates and Nitrites determined by Differential Scanning Calorimetry. J. Chem. Eng. Data 2008, 53, 403–406

A continuación, se describe con detalle los procedimientos de medida y dispositivos experimentales utilizados, y se comentan los resultados y conclusiones obtenidos en dicho trabajo.

2.5.1 Selección previa de las disoluciones más solubles

Teniendo en cuenta las numerosas combinaciones posibles que pueden darse al mezclar las cuatro sales LiNO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 y KNO_3 y las distintas relaciones molares entre ellas, se realizó en primer lugar una determinación aproximada de la solubilidad de algunas mezclas, por medio de un método rápido y simple. Dicho método consistió en la preparación de 21 muestras cuaternarias (disoluciones acuosas de 3 sales) combinando las distintas sales, partiendo siempre de que el LiNO_3 fuese el componente que estuviese en mayor proporción, y variando la relación másica entre. Las mezclas estudiadas fueron ($\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$), ($\text{LiNO}_3+\text{NaNO}_3+\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{O}$) y ($\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{O}$). La primera de las muestras preparadas fue considerada como muestra de referencia, y fue la propuesta por Davidson y Erickson (1986).

Para la determinación aproximada de la solubilidad, se prepararon las distintas muestras en tubos de ensayo que se introdujeron en un baño termostático Haake C35 con agua. La temperatura inicial del baño fue de 80°C , en la cual la muestra de referencia es completamente soluble. A esta temperatura, 8 de las 21 muestras no eran solubles por lo que fueron descartadas al ser menos solubles que la de referencia. La temperatura del baño se fue bajando a intervalos de 5°C . y tras cada descenso las muestras se agitaban manualmente y se observaba la existencia o no de cristales, determinando así la temperatura de cristalización con una incertidumbre estimada de $\pm 3^\circ\text{C}$.

El resultado de este análisis permitió seleccionar cuatro muestras, la de referencia $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:19:28) y tres que presentaron mayor solubilidad: $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (53:35:12) y $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (60:36:04). La primera mostró una mejora en la solubilidad de aproximadamente 20°C , mientras que en las otras dos fue de aproximadamente 30°C .

Más detalles del procedimiento y de los resultados obtenidos pueden encontrarse en el artículo Vargas *et al.* (2008) que se encuentra en el anexo de este capítulo.

Una vez seleccionadas estas cuatro muestras, se procedió a la determinación exacta de la temperatura de disolución de las sales en un amplio rango de composición por medio de la técnica calorimétrica de barrido diferencial.

2.5.2 Descripción del dispositivo experimental

El dispositivo empleado consiste en un calorímetro de barrido diferencial, tipo Calvet, SETARAM modelo C80II. El calorímetro consta de un bloque calorimétrico y base rectangular, que puede ser fijado a un mecanismo para invertir verticalmente su posición, que puede servir para la agitación de la muestra. El interior del bloque calorimétrico está diseñado para poder alojar dos celdas de medida situadas en dos cavidades simétricas del bloque (Figura 2.10).

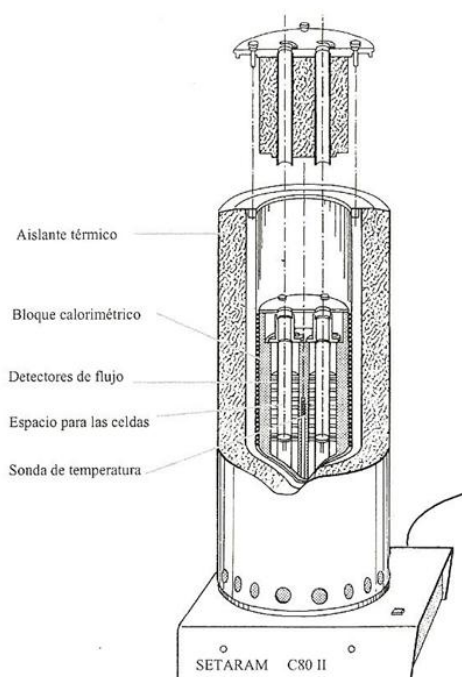


Figura 2.10 Esquema del interior del calorímetro C80 (Fuente: User manual Setaram C80)

Este tipo de disposición se denomina de tipo-Calvet, y consiste en el uso de dos celdas idénticas, con la única diferencia el compuesto que se introduce en su interior. En una se introduce la muestra a estudiar, conocida como celda de medida, mientras que la otra es utilizada para detectar los efectos de perturbación no deseados, siendo llamada por tanto celda de referencia. La señal resultante estará compuesta por la diferencia entre la señal obtenida en la celda de medida y la de referencia, por lo que dicha señal corresponderá únicamente a la muestra introducida, y no a otro tipo de efectos como los materiales de las celdas, contactos, etc. Las celdas se introducen en sus respectivas cavidades del bloque calorimétrico por dos accesos superiores, quedando situadas a media altura del bloque donde se encuentran los medidores de flujo calorífico. Estos medidores de flujo recogen cualquier transferencia de calor entre el bloque y las celdas, ya sea endotérmica

(del bloque a las celdas) como exotérmica (de las celdas al bloque). Esta transferencia de calor modifica la señal eléctrica (μV) quedando registrada para que pueda ser analizada posteriormente

La temperatura del bloque se ajusta al valor programado mediante unas resistencias eléctricas gobernadas por la unidad de control CS32, que sigue el diseño programado por el computador. La toma de la temperatura del bloque se realiza a través de dos termoresistencias Pt100, situadas en el centro del bloque y cerca de la celda de medida. El calorímetro Setaram C80 puede operar a temperatura que van de la ambiente hasta los 300°C .

En la Figura 2.11 puede apreciarse el bloque calorimétrico, la fuente de alimentación, la unidad de control CS32 y el sistema de adquisición de datos del calorímetro asistido por un computador, disponible en la Universidad de Antofagasta.



Figura 2.11 Calorímetro SETARAM C80

En cuanto a las celdas utilizadas, se usaron unas celdas comerciales denominadas “Reversal Mixing Vessels”, cuya función es el estudio de mezclas tanto sólido-líquido como líquido-líquido. La principal ventaja de estas celdas es la posibilidad de desmontarlas completamente, facilitando la limpieza y preparación de las muestras.

La celda tiene un volumen aproximado de 4 cm^3 . El calorímetro dispone de un software especial para diseñar los experimentos (perfiles de temperatura) y para analizar los resultados.

2.5.3 Procedimiento de medida

El procedimiento utilizado está basado en el que desarrollaron Mohan *et al.* (2002) para investigar las relaciones termodinámicas de materiales polimórficos. Salavera *et al.*

(2005) emplearon este método para la determinación de las solubilidades de las disoluciones acuosas de LiBr y de la mezcla LiBr+LiNO₃+LiI+LiCl.

El método utilizado es del tipo politérmico. Tras preparar la muestra directamente en la celda de medida del calorímetro (y la misma cantidad de agua en la celda de referencia) la determinación de la temperatura de disolución de las sales se realiza calentando la muestra, que inicialmente se encuentra saturada con dos fases presentes (disolución y fase sólida), a velocidad constante. Conforme la muestra se va calentando la sal se va disolviendo, lo cual va acompañado de un efecto exotérmico. En el momento en que se disuelve el último cristal de sal sucede un cambio brusco en la entalpía de la solución, el cual queda reflejado como un “salto” en la señal calorimétrica. El punto inicial de dicho salto puede determinarse por medio del software, obteniéndose la temperatura a la que se inicia, correspondiendo dicho valor a la temperatura de disolución (Figura 2.12).

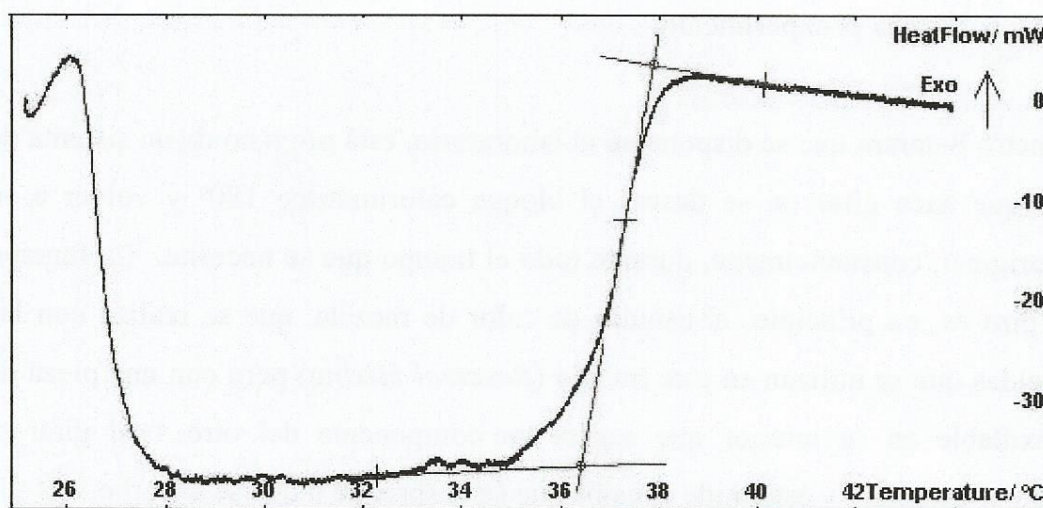


Figura 2.12 Temperatura de disolución de una sal o mezcla salina con calorímetro C80 SETARAM

El diseño de cada experimento es el siguiente: una vez preparado el calorímetro se programa el experimento utilizando un software específico del calorímetro: Thermal Analysis de SETARAM. Este software consta principalmente de dos programas: Collection (programación del experimento y adquisición de datos) y Processing (tratamiento de datos). El programa Collection permite controlar todos los parámetros del calorímetro, así como el programa de temperatura, que suele constar de: a) una isoterma a 30°C, durante 12-14 horas con el objeto de conseguir una señal de flujo calorimétrico lo más estable posible; b) una rampa de calentamiento, desde 30°C hasta 10°C por encima de la temperatura prevista de saturación, con una velocidad de calentamiento de 0.1 K/min; y c) una rampa de enfriamiento, hasta 30°C, con una velocidad de enfriamiento de 1 K/min, ayudado por un ventilador incluido en el dispositivo.

Una vez terminado el experimento se procede al análisis de los resultados, ejecutando el programa *Processing*. Para ello, se selecciona la zona donde aparece la señal debida a la disolución del último cristal de sal (Figura 2.13). Por medio de una herramienta diseñada para la determinación de transiciones vítreas (*Glass transition*) se seleccionan las temperaturas inicial y final (antes y después de la señal, respectivamente) y automáticamente se obtiene la temperatura que corresponde al cambio de estado, y por tanto la temperatura de disolución de la sal.

Finalizado un experimento, se extrae la celda de medida del interior del calorímetro una vez que la temperatura se encuentre por debajo de los 35 °C, ya que la dilatación de la celda metálica puede provocar daños en los termopares si se intenta forzar la extracción de ella. Una vez fuera se desmontan se limpian todas las partes con agua destilada caliente. Antes de realizar un nuevo experimento, hay que cerciorarse de que todas las partes de la celda están perfectamente secas, por lo que se introduce en una estufa y se seca a 80 °C durante un mínimo de 2 h.

2.5.4 Validación del procedimiento de medida

El procedimiento de medida fue validado utilizando disoluciones acuosas de nitrato de litio como muestra de referencia, ya que es una disolución bien conocida y con suficientes datos en la literatura para comparar. Se eligieron los datos reportados por Archer (2000) por ser suficientemente extensos y de calidad. Al comparar los datos experimentales de este trabajo con los de Archer (2000) se obtuvieron desviaciones relativas inferiores al 0.15 %, por lo que se consideró validado el procedimiento experimental.

Más detalles de la validación del procedimiento pueden encontrarse en el artículo Vargas *et al.* (2008) que se encuentra en el anexo de este capítulo.

2.5.5 Resultados y discusión

Se determinó la temperatura de disolución de las sales de las 4 muestras seleccionadas, por medio de la técnica calorimétrica de barrido diferencial, en un rango de fracción másica total de sales entre 0.68 y 0.94. En total se estudiaron más de 50 muestras. Los resultados experimentales de temperatura de disolución y composición, de cada una de las 4 disoluciones, fueron correlacionados con ecuaciones polinómicas de segundo grado en dos tramos, ya que todas ellas presentaron un punto de inflexión.

Los resultados obtenidos para cada una de las cuatro mezclas pueden resumirse como:

- $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:19:28), disolución propuesta por Davidson y Erickson (1986), denominada *Alkitrane*, fue considerada como la disolución de referencia.

- $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:05:42), presentó una mejora en la solubilidad entre 10 °C y 20 °C, respecto al *Alkitrato*, para fracción másicas de sal superiores a 0.70.
- $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (53:35:12), la que mejor solubilidad presentó, con un descenso entre 10 °C y 25 °C en la temperatura de disolución de las sales, respecto al *Alkitrato*, en todo el rango de fracción másica estudiado.
- $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (60:36:04): presentó una mejora en la solubilidad entre 10 °C y 30 °C pero sólo para fracciones másicas de sal inferiores a 0.81, siendo peor la solubilidad por encima de este valor.

A raíz de los resultados obtenidos, se puede concluir que las tres primeras disoluciones, incluyendo la de referencia, tienen una buena solubilidad, siendo mejor entre 10 °C y 20 °C en el caso de las dos propuestas en este estudio. Por otro lado, la última disolución puede descartarse ya que presenta peor solubilidad que el *Alkitrato* en un rango de fracción másica que está dentro del rango de composiciones utilizados en las aplicaciones de refrigeración por absorción a alta temperatura.

Los resultados experimentales, correlaciones y figuras pueden encontrarse en el artículo Vargas *et al.* (2008) que se encuentra en el anexo de este capítulo.

2.6 Identificación de las fases sólidas en las disoluciones ternarias acuosas por cristalización

El método calorimétrico de barrido diferencial permite la determinación de la temperatura de disolución a distintas composiciones de sal, tanto para sales puras como para mezclas. Sin embargo, no es posible conocer la composición de la fase sólida, ni qué especies la componen. Por este motivo, se estudiaron otros procedimientos con el fin de determinarla. La disolución acuosa seleccionada para este análisis fue la compuesta por $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:35:12) al ser una de las que mejor solubilidad presentó.

A continuación se describen dos metodologías utilizadas en este trabajo para la identificación de las fases sólidas en disoluciones ternarias acuosas: cristalización por enfriamiento y de disolución isotérmica.

2.6.1 Procedimiento experimental

Materiales. Las sales utilizadas en los ensayos fueron de grado analítico y suministradas por Merck Co.: nitrato de litio (LiNO_3 , de pureza 98.0 % masa), nitrato de potasio (KNO_3 , de pureza 99.0 % masa), y nitrato de sodio (NaNO_3 , de pureza 99.0 % masa). Todas las sales fueron secadas en una estufa durante 24 h a 100 °C antes de su uso. El agua utilizada en todos las pruebas experimentales fue previamente desionizada hasta alcanzar un valor de conductividad menor que $1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Dispositivos experimentales. Una balanza analítica de *Denver Instrument* modelo AA-200, con incertidumbre de 1· mg, fue utilizada para determinar la masa de los reactivos en la preparación de las disoluciones acuosas. Un cristalizador cilíndrico y enchaquetado de volumen 250 ml, con base apoyada a un agitador magnético, fue utilizado para las pruebas de cristalización de las soluciones preparadas. Al cristalizador se conectó un baño externo de agua, con control de 0.1 K, para mantener constante la temperatura, que fue determinada por medio de un termopar introducido en el reactor.

Un baño termostático conteniendo agua y un canastillo giratorio para fijar frascos de vidrio *pyrex* de capacidad 20 cm³, los que en su interior contienen la mezcla experimental, y un controlador automático de la temperatura, fue utilizado para la identificación de la fase sólida por el método de disolución isotérmica.

2.6.2 Método de cristalización por enfriamiento

El método de cristalización por enfriamiento es similar al método de residuos húmedos descrito anteriormente.

En primer lugar se preparó una mezcla de sales $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (59:35:12) y se disolvió en agua en el reactor para obtener 250 gramos de solución saturada. Para una completa disolución de las sales el sistema se agitó durante 90 min a temperatura constante (72.0 ± 0.1)°C. A continuación, se detuvo la agitación y se enfrió el baño hasta una temperatura de (62.0 ± 0.1) °C, obteniéndose una cristalización de sal. El sistema se dejó en reposo 1 h a dicha temperatura, permitiendo la separación de fases sólida y líquida antes del muestreo. Una vez separadas, se extrajo una muestra pequeña de solución con una jeringa, la cual porta un filtro miliporo de 0.2 μm para evitar el arrastre de sólido. La mezcla restante fue sometida a filtración al vacío a (62.0 ± 0.1) °C para separar la fase sólida de la solución saturada, consecuentemente se tomó una muestra de la fase sólida. Ambas muestras, líquida y sólida, fueron analizadas por análisis químico. La solución filtrada se retornó al cristalizador a (62.0 ± 0.1) °C y se repitió el procedimiento de cristalización por enfriamiento y la toma de muestras, esta vez a la temperatura de (52.0 ± 0.1) °C. En la Figura 2.13 se muestra el equipo utilizado para la cristalización por enfriamiento.



Figura 2.13 Aparato experimental para el estudio de la cristalización por enfriamiento

2.6.3 Método de disolución isotérmica

Este método consiste en preparar una mezcla de sales de nitratos de litio, sodio y potasio con una razón másica igual a la descrita en el método anterior. Luego la mezcla salina se disuelve en agua para obtener 20 gramos de solución saturada a 52 °C. A continuación, a la solución saturada se agregó NaNO_3 , determinando la cantidad añadida por medio de la balanza, hasta obtener una solución saturada con dos fases (disolución y fase sólida). El sistema se agita hasta alcanzar el equilibrio de fases, a una temperatura constante de (52.0 ± 0.1) °C. A continuación se detiene la agitación y se deja en reposo durante 12 h para lograr una buena separación sólido-líquido. La fase sólida de cada frasco se separa de su disolución saturada por filtración al vacío a 52 °C. Las sales y la solución se analizan químicamente. Este procedimiento se repite a la temperatura de 62 °C.

Respecto al análisis de las fases líquida y sólida, las concentraciones de los iones litio, sodio y potasio en ambas fases, fueron determinados por espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa. La composición del nitrato fueron analizados por el método de espectrofotometría molecular. La incertidumbre de los análisis fue menor que 1 %.

A partir de la información de la composición química de la solución y de las sales cristalizadas se determinó por la metodología de la mineralización, basada en balances de masa y en la electroneutralidad de la solución, la naturaleza y la composición de la fase sólida cristalizada.

Para aplicar la metodología de la mineralización de sales que resultan de procesos de cristalización por enfriamiento, evaporación, u otras técnicas, se requiere de datos de las composiciones químicas, tanto de la solución madre como de las fases sólidas húmedas o en base seca, resultado de su equilibrio de fases o termodinámico sólido-líquido. Las composiciones se pueden expresar tanto en fracción másica como molar. Por otra parte, dado que ambas fases están en equilibrio y luego se separan, habitualmente por una filtración al vacío; el sólido filtrado retiene solución de impregnación. Esta solución retenida por el sólido, tiene prácticamente la misma composición que la solución madre.

En el proceso de cálculo de la mineralización para identificar cualitativamente y cuantitativamente las especies que han cristalizado, se comienza con un valor inicial de impregnación, del orden de un 10 %, ya que este es un proceso de cálculo iterativo. Con esto se calcula el contenido de cada ion presente en la impregnación de líquido. Se descuenta la impregnación del sólido húmedo, resultado así la composición, por elemento del sólido seco. Este sólido seco se mineraliza; es decir cada elemento se expresa como compuesto, utilizando los respectivos pesos atómicos de los elementos y pesos moleculares de los compuestos presentes en la fase sólida cristalizada. A modo de ejemplo, en la Tabla 2.4 de resultados, la mineralización muestra que todo el sodio presente en la sal cristalizada, está presente como nitrato de sodio. Del mismo modo,

tanto el litio como el potasio, se encuentran presentes como nitrato de litio y nitrato de potasio.

2.6.4 Resultados experimentales

Los resultados experimentales de las pruebas de cristalización para la mezcla *Alkitate*, se resumen en las Tablas 2.4 y 2.5 para la mineralización de la fase sólida por el método de enfriamiento a 62 °C y por el método de disolución isotérmica a 52 °C.

De acuerdo a los resultados obtenidos por ambos métodos puede verse que la fase sólida que cristaliza es mayoritariamente es NaNO_3 . La composición química, expresada en base seca libre de líquido, supera el 99 % de este nitrato. Puede concluirse así que la solución acuosa de $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:35:12), inicialmente a la temperatura de 72 °C, por un enfriamiento, producirá preferentemente la cristalización de NaNO_3 .

Para una confirmación de estos resultados se recomienda utilizar la difracción de rayos X. Tanto la difracción como la mineralización se pueden complementar, por lo que es recomendable usar ambas técnicas para la identificación y cuantificación de las fases sólidas, en la cristalización de disoluciones acuosas ternarias de nitratos y nitritos alcalinos.

Tabla 2.4. Mineralización de disolución acuosa de $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:35:12) a 62°C por el método de enfriamiento. Contenido de cada ion en fracción másica (%)

		Li	Na	K	NO_3	H_2O	Impreg.
Sólido húmedo		0.251	4.22	0.466	14.54	80.523	
Solución		3.55	2.81	6.97	51.92	34.75	
Impreg.		0.23714	0.18771	0.46560	3.46826	2.32130	6.68
Sólido seco		0.01386	4.03229	0.00040	11.07174	78.20170	
Sales cristalizadas	%						Composi- ción Base seca, %
NaNO_3	14.906		4.03229		10.87335		99.08
KNO_3	0.001			0.00040	0.00064		0.01
LiNO_3	0.138	0.01386			0.12383		0.92
H_2O	78.202						
Impreg.	6.68						
total	99.926	100.00	100.00	100.00	99.33		

Tabla 2.5. Mineralización de disolución acuosa de $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:35:12) a 52°C por el método de disolución isotérmica. Contenido de cada ion en fracción másica (%)

		Li	Na	K	NO_3	H_2O	Impreg.
Sólido húmedo		0.14	7.97	0.22	24.07	67.60	
Solución		4.45	2.76	8.69	62.18	21.92	
Impreg.		0.1126	0.0698	0.2199	1.5732	0.5546	2.53
Sólido seco		0.0274	7.9002	0.0001	22.4968	67.0454	
Sales cristalizadas	%						Composi- ción base seca %
NaNO_3	29.204		7.9002		21.3034		99.08
KNO_3	0.000						
LiNO_3	0.272	0.0274			0.2449		0.92
H_2O	67.045						
Impreg.	2.53						
total	99.051	100.00	100.00		95.78		

2.7 Conclusiones

Las conclusiones de este capítulo son las siguientes:

- Se ha determinado la solubilidad de los sistemas $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ y $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ a la temperatura de 298.15 K , usando el método de los residuos húmedos o saturación isotérmica.
- La solubilidad del sistema $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ presenta dos ramas correspondientes a las fases sólidas $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y NaNO_3 . El nitrato de sodio es menos soluble que el nitrato de litio trihidratado, ya que ocupa la mayor parte del diagrama de fases.
- La isoterma de solubilidad del sistema $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ indica que tiene dos ramas correspondientes a la formación de las fases sólidas $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y KNO_3 . El nitrato de potasio es menos soluble que el nitrato de litio trihidratado, ya que la mayor parte del diagrama de fases está dominada por la sal sódica de nitrato.
- Se ha determinado experimentalmente la solubilidad del sistema $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ a la temperatura de 298.15 K por el método de saturación isotérmica.

- La solubilidad del sistema solubilidad del sistema $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ muestra que tiene tres ramas correspondientes a la formación de las fases sólidas $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 y NaNO_3 , presentando un único punto invariante en el cual coexisten las tres fases sólidas en equilibrio.
- El diagrama de fases del sistema $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ demuestra la alta solubilidad del nitrato de litio en presencia de los nitratos de sodio y potasio. La composición másica de la solución en base seca en el punto invariantes es ($\text{LiNO}_3:\text{KNO}_3:\text{NaNO}_3 = 56.04:16.59:27.37$).
- Se ha implementado una técnica calorimétrica para el estudio de la solubilidad de mezclas de nitratos y nitritos alcalinos, y seleccionado las mezclas cuaternarias a investigar con el propósito de identificar desde un punto de vista de la solubilidad, cuales son más adecuadas para su posible uso como fluidos de trabajo en ciclos de absorción. Estas mezclas son: $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$, ($\text{LiNO}_3+\text{NaNO}_3+\text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$) y ($\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+ \text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$).
- Para la validación del método calorimétrico se realizaron una serie de experimentos usando nitrato de sodio como sal de referencia. Los resultados se comparan con la literatura (Archer, 2000) obteniéndose una diferencia relativa menor que 0.15 %.
- Se realizó un estudio de la temperatura de disolución de 21 mezclas de nitratos y nitritos alcalinos con el método politérmico, a partir del cual se seleccionaron tres disoluciones más solubles que una de referencia, propuesta por Davidson y Erickson (1986).
- Las disoluciones $\text{LiNO}_3+\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:05:42) y $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (53:35:12), $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (60:36:04) presentaron una temperatura de disolución menor, del orden de 10 °C a 20 °C, que la disolución *Alkitrade*, por lo que junto a ésta fueron seleccionadas para la determinación exacta de la temperatura de disolución de sales por calorimetría.
- La determinación calorimétrica de la temperatura de disolución de las mezclas $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3$ (53:05:42) y $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2$ (53:35:12) demuestra que estas soluciones presentan una mejor solubilidad (entre 10 °C y 30 °C) que la propuesta por Davidson y Erickson (1986), constituyéndose en potenciales fluidos de trabajo en ciclos de absorción a alta temperatura. La disolución $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (60:36:04) presentó mejor solubilidad hasta una fracción másica de 0.81, pero peor por encima de este valor, por lo que fue descartada.
- La técnica de mineralización de especies demuestra que la solución acuosa de $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3$ (53:35:12), inicialmente a la temperatura de 72 °C, por un enfriamiento, producirá preferentemente la cristalización de NaNO_3 .

2.8 Referencias

- Archer D. G. J. Phys. Chem. Ref. Data 2000, 29 (5), 1141–1155.
- Campbell A.N., Bailey R.A. Can.J.Chem. 1958, Vol. 36, pp.518-536.
- Davidson W.F., Erickson D.C. Newsletter IEA Heat Pump Center 1986, 4 (3), 29–31.
- Guo Y.F., Yin H.J., Wu X.H., Deng T.L. J.Chem.Eng.Data 2010, Vol.55, N°10, pp.4216-4220.
- Kwok K.S., Chan H.C., Chan C.K., Ng K.M. Ind.Eng.Chem.Res., 2005, Vol.44, N°10 , 3788-3798.
- Linke W.F., Seidell A. Am.Chem.Soc. Washington, D.C, 1965.
- Mohan R., Lorenz H., Myerson A.S. Ind.Eng.Chem.Res. 2002, 41(19), pp.4854-4862.
- Mullin J.M, *Crystallization* , Third edition, Butterworth-Heinemann, 1993.
- Nývlt J. Solid-Liquid Phase Equilibria. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Scientific, 1977.
- Berthon R. *Représentation des équilibres de solubilités et utilisation des diagrammes. Monographies de Chimie Minerale*. Hier-Villars Editeur(1962).
- Clegg S.L., Pitzer K.S. J. Phys.Chem.Thermodynamics 96 (1992)3513-3520.
- Salavera D.S., *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*. 2005. Tesis doctoral. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona. España.
- Tavare N.S. *Industrial Crystallization. Process Simulation Analysis and Design*, Plenum Press, New York, 1995.
- Vargas P., Salavera D., Galleguillos H., Coronas A.J. Chem. Eng. Data, 2008, Vol.53, 403-406.
- Wibowo C., O'Young L., Ng K.M. Chem.Eng.Prog. 2004, 100, 30.
- Zeng D., Ming J., Voigt W. J.Chem.Thermodyn. 40 (2008) 232-239.

Anexo

Pedro Vargas, Daniel Salavera, Héctor R. Galleguillos and Alberto Coronas. *Solubility of Aqueous Mixtures of Alkaline Nitrates and Nitrites determined by Differential Scanning Calorimetry*. J. Chem. Eng. Data 2008, 53, 403–406

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD Y LA PRESION DE VAPOR DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS Y
NITRITOS ALCALINOS PARA SISTEMAS DE ABSORCIÓN DE ALTA TEMPERATURA.
Pedro Vargas Lira
Dipòsit Legal: T 1345-2015

Capítulo 3

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL Y MODELIZACIÓN DE LA PRESION DE VAPOR DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS ALCALINAS DE NITRATOS Y NITRITOS SELECCIONADAS

Capítulo 3	3-1
3.1 Introducción.....	3-1
3.2 Descripción del dispositivo experimental.....	3-3
3.3 Procedimiento de medida.	3-5
3.3.1 Preparación de las muestras.	3-5
3.3.2 Medida de la presión de vapor	3-6
3.3.3 Validación del procedimiento de medida	3-6
3.4 Resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor.	3-7
3.5 Modelización con el modelo termodinámico Electrolyte-NRTL	3-7
3.5.1 Modelo Electrolyte-NRTL.....	3-7
3.5.2 Modelización de las disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos con el modelo Electrolyte-NRTL.	3-10
3.5.3 Comparación de los datos experimentales y bibliográficos con los calculados por el modelo.	3-11
3.6 Conclusiones.....	3-13
3.7 Referencias	3-15
Anexo	3-17

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD Y LA PRESION DE VAPOR DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS Y
NITRITOS ALCALINOS PARA SISTEMAS DE ABSORCIÓN DE ALTA TEMPERATURA.
Pedro Vargas Lira
Dipòsit Legal: T 1345-2015

En este capítulo se describe procedimiento de medida y el dispositivo experimental utilizado para la determinación de la presión de vapor de disoluciones acuosas de mezclas de nitratos y nitritos alcalinos a bajas concentraciones salinas. Además, se describe el modelo termodinámico de coeficientes de actividad Electrolyte-NRTL utilizado para la estimación de la presión de vapor de dichas disoluciones de nitratos y nitritos alcalinos, y la comparación de los valores estimados con los experimentales, así como con valores para disoluciones más concentradas publicados en la literatura.

3.1 Introducción

Un conocimiento exhaustivo de las propiedades termofísicas de los fluidos de trabajo es esencial para el correcto diseño de los equipos de refrigeración por absorción y bombas de calor. El funcionamiento de estas máquinas está a menudo limitado por la cristalización del absorbente, la cual es una función de la concentración y de la presión en el absorbedor. De aquí la importancia de disponer de datos precisos y confiables de solubilidad, temperatura de cristalización y de presiones de vapor para los fluidos de trabajo en un amplio rango de concentraciones y de temperatura.

En el estudio de solubilidades realizado en el capítulo anterior, se seleccionaron dos nuevas mezclas de fluidos de trabajo como prometedoras para ser utilizadas en ciclos de refrigeración, a saber, las disoluciones acuosas de $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3(53:5:42)$ y $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2(53:35:12)$.

El objetivo de este capítulo es la determinación del equilibrio líquido-vapor de dichas mezclas, a distintas temperaturas y composiciones. Además, también se presenta la modelización de las presiones de vapor de las soluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos, con el fin de disponer de una herramienta fiable para la estimación de estas propiedades que podrá ser más adelante usada para la simulación del ciclo termodinámico. La gran cantidad de datos experimentales que sería necesario obtener para tener una adecuada representación del equilibrio líquido-vapor requeriría de un laborioso y costoso trabajo experimental; por lo que el uso de modelos termodinámicos, semi-empíricos en su mayoría, que permitan estimar la presión de vapor de las disoluciones a partir de la temperatura y la composición es muy valioso.

Antes de utilizar un modelo termodinámico para la estimación de cualquier propiedad, es importante y conveniente que dicho cálculo sea confiable para el sistema y las condiciones bajo las cuales se estudia. Para esto será necesario evaluar el modelo y los parámetros involucrados, a través de una adecuada validación del cálculo de presiones de vapor de distintos sistemas y comparar los resultados con valores de referencia disponibles en la literatura. Un primer paso es la validación con cada uno de los componente individuales con el disolvente, ya continuación con mezclas multicomponentes disponibles.

En este trabajo los sistemas acuosos de interés más simples lo constituyen las disoluciones acuosas individuales de nitrato de litio, nitrato de sodio, nitrato de potasio y nitrito de sodio.

Las presiones de vapor y las propiedades termodinámicas derivadas de las disoluciones de $\text{H}_2\text{O}+\text{LiNO}_3$ han sido previamente estudiadas por varios investigadores. Patil *et al.*(1992) reportaron valores de presión de vapor de esta mezcla a las temperaturas de 303.15 K a 373.15 K y a fracción másicas comprendidas entre 0.10 y 0.55 . Ilmutdin *et al.* (2004) obtuvieron datos experimentales de presiones de vapor para este sistema en un rango de molalidades de 0.181 hasta 5.250 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y temperaturas entre 423.15 K y 623.15 K.

Para las disoluciones de nitrato de sodio se encuentran valores de presiones de vapor desde 273.15 K hasta 398.15K y hasta la saturación en International Critical Tables (1928). Apelblat *et al.*(1998) reportaron valores de presión de vapor de soluciones saturadas de NaNO_3 y de NaNO_2 , a temperaturas comprendidas entre 227 K y 323 K. Además, estos investigadores también han publicado valores de presiones de vapor de las disoluciones saturadas de KNO_3 a temperaturas que cubren el intervalo 278 K a 323 K.

Para mezclas multicomponentes de nitratos y nitritos alcalinos, la información experimental se limita a los trabajos de Davidson y Erickson (1986) y Álvarez *et al.* (2011). Los primeros determinaron la presión de vapor de la disolución acuosa de $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3$ (53:28:19), mientras que los segundos midieron la presión de vapor de esa misma disolución y de la compuesta por $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2$ (53:35:12). Por ello, se decidió realizar algunas medidas experimentales de dos de las mezclas de nitratos y nitritos alcalinos seleccionadas previamente en el capítulo anterior, $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (53:5:42) y $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3+\text{NaNO}_2$ (53:35:12) en agua, pero a bajas concentraciones de sal, con el fin de evaluar la modelización del equilibrio líquido-vapor en un rango más amplio de composición. También se determinó la presión de vapor de disoluciones acuosas de nitrato y de nitrito de litio con el fin de validar el dispositivo. Estos resultados, junto a la modelización del equilibrio líquido-vapor, fueron publicados en el siguiente artículo:

Galleguillos, H., Salavera, D., Vargas, P., Coronas, A., 2010. *Experimental determination and prediction of the vapor pressure of some binary and quaternary aqueous solutions of alkaline nitrites and nitrates*. Fluid Phase Equilibria, 291, pp. 208–211.

A continuación se presenta una descripción del dispositivo experimental y de los procedimientos utilizados para la obtención de la presión de vapor de mezclas binarias y cuaternarias, su validación, correlación con la temperatura y su comparación con los datos existentes en la literatura.

3.2 Descripción del dispositivo experimental

La determinación de la presión de vapor de las disoluciones binarias y cuaternarias fueron medidas mediante el método estático, para lo cual se ha empleado un equipo experimental ubicado en el Laboratorio de Propiedades Termofísicas del CREVER (Universitat Rovira i Virgili). El equipo y el procedimiento experimental han sido descritos anteriormente por Conesa (2000), Salavera (2005), Libotean (2008) y Álvarez (2011).

En la Figura 3.1 se muestra un esquema del equipo experimental utilizado que consiste en una celda de medida (A), un transductor diferencial de presión Ruska modelo 2439-702 (B), un indicador de cero Ruska modelo 2416-7111 (C), tres sensores de presión Ruska modelo 6200 con diferentes rangos de presión (D), un calefactor termostático Haake F6 de 2000 W de potencia (E), un agitador magnético (F), una bomba de vacío Telstar (I), termómetro de precisión Anton Paar modelo MKT100 y una termo-resistencia de platino.

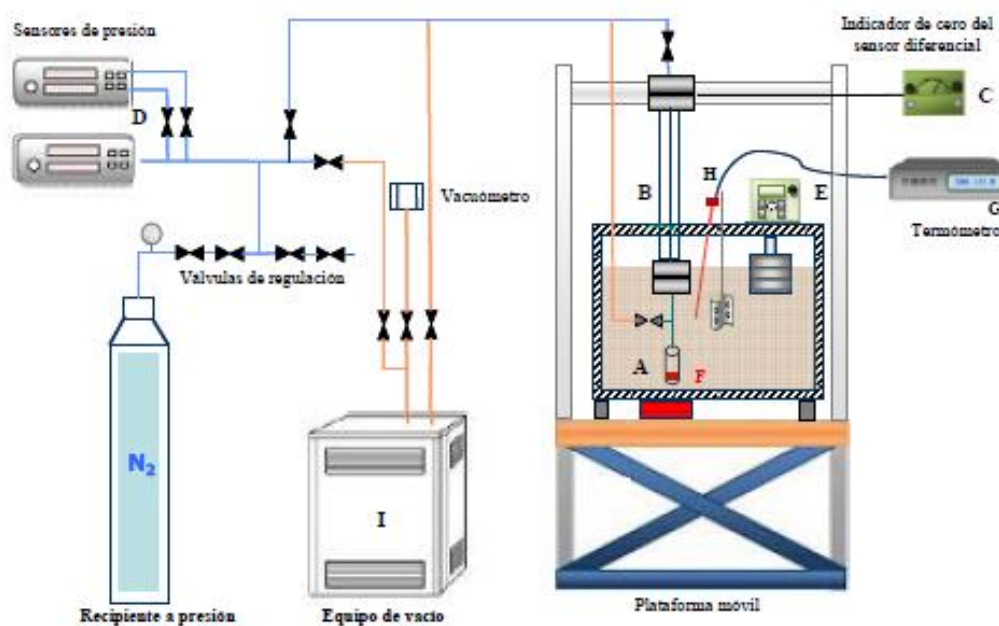


Figura 3.1 Equipo para la medición de presión de vapor por el método estático

El indicador de cero tiene una incertidumbre de $\pm 0.07 \text{ kPa}$, el calefactor termostático tiene una resolución de 0.01 K y el termómetro una resolución de 1 mK . Los tres sensores de presión tienen diferentes rangos de presión y precisiones:

- $3.5 - 130 \text{ kPa}$, incertidumbre $\pm 0.01 \text{ kPa}$.
- $10 - 1034 \text{ kPa}$, incertidumbre $\pm 0.05 \text{ kPa}$.
- $35 - 5000 \text{ kPa}$, incertidumbre $\pm 0.6 \text{ kPa}$.

Otros equipos auxiliares utilizados son: una balanza Mettler PR2003 de resolución $\pm 1 \text{ mg}$ y un horno Mermet, modelo UE2000. A continuación se describen los componentes

principales del equipo experimental: celda de equilibrio, equipo de medida de la presión de vapor y la unidad que controla y mide la temperatura.

Celda de equilibrio. La celda de equilibrio consiste en un recipiente de acero inoxidable diseñado y fabricado para soportar presiones superiores a 2 MPa (Figura 3.2a). En su parte superior se encuentra un orificio que permite la introducción de la muestra y también la conexión de la celda con dos sistemas, el transductor de presión a la bomba de vacío cuando sea necesario.

Equipo de medida de la presión de vapor. El sistema de medida de presión diferencial está compuesto de un transductor de presión diferencial que es el componente principal del equipo de medida y un indicador de cero. En la Figura 3.2b se muestra el transductor de presión que puede soportar temperaturas entre 5°C y 260°C, fabricado en Monel K-500 y consta de dos cámaras separadas por un diafragma delgado flexible de acero inoxidable SS-302. El sistema electrónico de detección se encuentra separado del diafragma, de forma que se mantiene a la temperatura ambiente para que las elevadas temperaturas experimentales no afecten a la electrónica del dispositivo. Una diferencia de presión entre las dos cámaras produce una deformación del diafragma, que queda registrada por el indicador de cero (Figura 3.2c). Se trata de un dispositivo calibrado que permite establecer la relación del desplazamiento del diafragma con la diferencia de presión entre las cámaras. Así, la aguja situada en una escala semicircular, se mueve hacia una u otra dirección cuando existe diferencia de presión entre las cámaras, y que por tanto, se mantiene en la posición cero, cuando la presión en ambas cámaras es la misma.

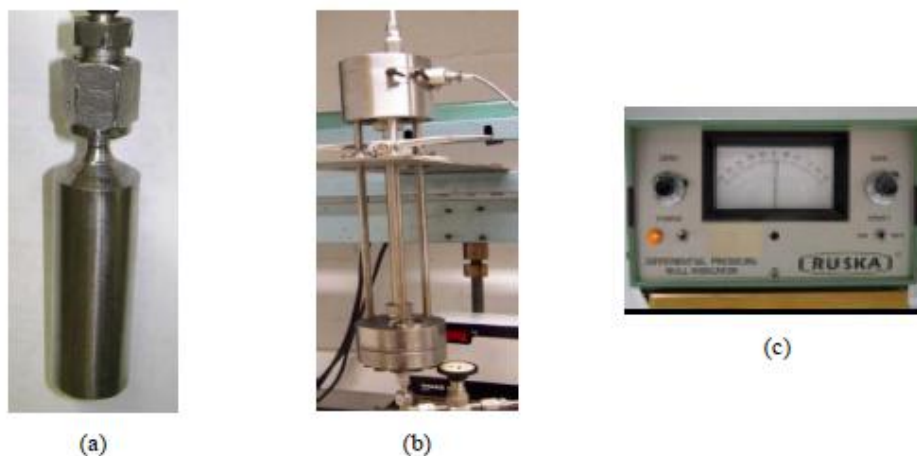


Figura 3.2 Componentes del equipo de medida depresiones de vapor: a)Celda de equilibrio; b)Transductor de presión; c)Indicador de cero.

La cámara inferior del transductor se conecta directamente a la celda de equilibrio, mientras que la cámara superior está conectada a una línea de presión dotada de válvulas de regulación Whitey, con las cuales se puede regular la presión de una atmósfera del gas nitrógeno seco y compensar la presión existente en la celda de equilibrio, ejercida sobre el diafragma. Para medir la presión de la línea se dispone de

tres manómetros de presión absoluta que abarcan diferentes rangos. Cuando las dos cámaras 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.

La cámara inferior, también está conectada al sistema de vacío, lo cual permite poner en funcionamiento la bomba de vacío, cuando se requiera realizar las desgasificaciones de la muestra.

Equipo de control y medida de la temperatura. Para mantener constante la temperatura de la celda de equilibrio y de la membrana del transductor se utiliza un baño termostático Haake F6 con un calefactor de 2 kW de potencia. Para evitar problemas de condensación se sumergen en el baño termostático las líneas que están en contacto con el líquido y el vapor de la muestra. El fluido termostatizador es un aceite cuyas propiedades permiten controlar la temperatura de manera estable en el rango de trabajo, sin degradarse, ni evaporarse.

La medida de la temperatura del baño se realiza mediante una termo-resistencia de platino (Pt-100), conectada a un termómetro de precisión previamente calibrada.

3.3 Procedimiento de medida.

A continuación se describe el procedimiento de medida de las presiones de vapor de las disoluciones acuosas individuales de nitrato de sodio y nitrito de sodio, y de las mezclas de nitratos de litio, sodio y potasio: $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3(53:5:42)$ y $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2(53:35:12)$ en agua.

3.3.1 Preparación de las muestras.

La celda de equilibrio debe estar perfectamente limpia y seca, para lo cual previamente se realizó esta operación y se mantiene en una mufla a 120°C. A continuación se deja enfriar hasta que su temperatura se equilibra con la del ambiente en el interior de un desecador. Posteriormente se introduce la cantidad de cada una de las sales, previamente calculadas para mantener las proporciones deseadas. La masa de cada una de las sales se determinó en una balanza electrónica Mettler Toledo, modelo PR2003DR, con una precisión de ± 1 mg.

A continuación se añade la cantidad de agua deseada, determinando la masa por medio de la balanza. Una vez preparada la muestra en el interior de la celda de equilibrio, se conecta ésta directamente a la parte inferior del transductor de presión diferencial. La parte superior del transductor está conectada a la línea de presión que contiene una atmósfera controlada de nitrógeno seco. El nitrógeno está conectado a un manómetro de presión absoluta. Cuando el transductor diferencial logra equilibrar la presión en la celda con la presión del gas inerte, la presión de la atmósfera de nitrógeno, medida por el sensor de presión absoluta, corresponderá a la presión de la muestra problema.

Con la celda colocada en el transductor de presión, se inicia el proceso de desgasificación de la muestra. Este proceso consiste en la realización de una serie de ciclos secuenciales de tratamiento: congelar la solución sumergiendo la celda en nitrógeno líquido, eliminar los gases incondensables del interior de la celda mediante vacío, y licuar la mezcla calentando de nuevo. El proceso de desgasificación se repite hasta que no se detecta presión residual, lo cual es señal de que se ha extraído todos los gases incondensables que contiene la celda. Para las mezclas utilizadas en este trabajo se realizaron al menos cinco ciclos cada vez, antes de proceder a la medición de la presión de vapor.

3.3.2 Medida de la presión de vapor

Una vez desgasificada la muestra, la celda se sumerge en el baño termostático. Como la celda está conectada al transductor de presión, la parte que contiene la membrana queda también sumergida en el interior del baño. Para realizar esta operación se dispone de una plataforma elevadora, que permite subir o bajar el baño térmico, por lo que el conjunto formado por la celda de equilibrio, transductor de presión diferencial y línea de presión se mantiene fijos.

A continuación se programa el termorregulador del baño termostático a la temperatura deseada hasta lograr su estabilización. Conforme la muestra contenida en la celda se aproxima a la temperatura del baño, la presión de vapor cambia, lo cual queda reflejado en el indicador de cero. Dicha variación se compensa controlando la presión de la atmósfera de nitrógeno, introduciendo o extrayendo gas, según se requiera. Cuando la temperatura y la presión se estabilizan, se procede al registro de dichos valores. Para realizar una nueva medida de la presión de vapor de la mezcla, a otra temperatura, se programa el calefactor del baño y se repite el proceso. Una vez medida la presión a la última temperatura, se procede al vaciado y limpieza de la celda para posteriormente, preparar una muestra con una nueva composición.

3.3.3 Validación del procedimiento de medida

Para validar el procedimiento implementado se realizaron medidas de la presión de vapor para de agua pura a distintas temperaturas entre 303.15 K y 353.15 K. Los resultados obtenidos se compararon con datos bibliográficos del NBS/NCR Steam Tables (Haar *et al.*, 1984), obteniendo desviaciones inferiores a 0.6 %. También se determinó la presión de vapor de disoluciones acuosa de nitrato de sodio y de nitrito de sodio, en un rango de fracción másica entre 0.05 y 0.5, y temperaturas entre 298.15 K y 353.15 K. Los resultados experimentales se compararon con los reportados en el International Critical Table (1928) obteniendo muy buena concordancia, con desviaciones inferiores a 0.7 %, por lo que se consideró validado el procedimiento.

3.4 Resultados experimentales del equilibrio líquido-vapor.

Se determinó la presión de vapor de las disoluciones de $\text{LiNO}_3+\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:5:42) y $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (53:35:12) desde 313.15K hasta 353.15K y fracciones másicas de 0.30, 0.40 y 0.50. Los resultados mostraron valores de presión de vapor muy similares para las dos mezclas, a las mismas temperaturas y composiciones. Todos los valores de presión de vapor fueron correlacionados con la temperatura y composición por medio de una ecuación de tipo-Antoine. Los valores experimentales, así como los coeficientes de las correlaciones se encuentran en el artículo Galleguillos *et al.* (2010), que se encuentra en el anexo de este capítulo.

3.5 Modelización con el modelo termodinámico Electrolyte-NRTL

En primer lugar se describe el modelo termodinámico Electrolyte-NRTL y después se detalla la modelización realizada para las disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos estudiados. Finalmente se muestra la comparación de los resultados calculados con los valores experimentales.

3.5.1 Modelo Electrolyte-NRTL.

El equilibrio líquido-vapor de disoluciones electrolíticas puede ser modelizado utilizando algún modelo termodinámico apropiado. El interés de la modelización de equilibrios de fase es doble: por un lado se puede reducir el laborioso trabajo experimental de determinar algunas propiedades de interés, ya que pueden estimarse, y por otro lado permite la determinación de otras propiedades como la entalpía o el volumen molar de exceso. En el caso de las disoluciones electrolíticas, el número de modelos termodinámicos existentes es más reducido que el caso de disoluciones no-electrolíticas; ello se debe principalmente a dos motivos: en primer lugar, la mayor complejidad provocada por la presencia de especies cargadas, por lo que aparecen interacciones coulombicas; y en segundo lugar, porque siempre existen al menos tres especies (disolvente molecular, catión y anión).

En el caso de disoluciones muy diluidas, la ley límite de Debye-Hückel (Robinson y Stokes, 1970) determina con gran exactitud los coeficientes de actividad de electrolitos. Sin embargo, el límite de concentración es tan bajo (aproximadamente para disoluciones con fuerza iónica inferior a $0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) que esta ley es de escasa aplicación en situaciones reales. Esto se debe a diversas causas como la repulsión entre iones debido al tamaño finito de estos, fuerzas atractivas de corto alcance (fuerzas de Van der Waals), interacciones debidas a fuerzas de dispersión, y al efecto de solvatación que producen las moléculas de disolvente sobre los iones, especialmente sobre los cationes. Por ello, para aplicaciones reales se requieren modelos más complejos, aunque todos ellos basados en la ley de Debye-Hückel. En ocasiones, estos modelos son simples correcciones de la ley límite, pero en otras se trata de modelos más complejos que incorporan nuevos términos que se suman a dicha ley (Prausnitz *et al.*, 2000).

En la actualidad, la física-química trabaja en la búsqueda de una teoría para disoluciones electrolíticas, similar a la ley de Debye-Hückel pero adecuada para disoluciones iónicas concentradas. En este sentido, se han desarrollado modelos basados en la teoría de perturbaciones (Hendelson *et al.*, 1986), en ecuaciones de estado (Jin y Donohue, 1988, 1991) o en la solvatación (Stokes y Robinson, 1973; Schönert, 1986). Sin embargo, el éxito de este tipo de modelos no es total, por lo que habitualmente se recurre al uso de modelos semiempíricos para correlacionar los coeficientes de actividad de los electrolitos. Entre este tipo se encuentran: a) los modelos físicos, que consideran las desviaciones de la ley de Debye-Hückel debidas a interacciones físicas entre iones; b) los modelos químicos, que consideran las desviaciones provocadas por reacciones químicas como la solvatación; y c) los modelos de composición local, utilizados para describir la no-aleatoriedad de una disolución.

Entre los modelos semiempíricos de tipo físico, uno de los más utilizados ha sido el modelo de Pitzer (1973). Se ha venido aplicando en diversos sistemas geoquímicos como equilibrios de salmueras con fases sólidas, solubilidades de gases en agua de mar, etc. Sin embargo, la principal limitación de este modelo es que sólo puede utilizarse para disoluciones con una concentración salina 6 molal, muy inferior a las estudiadas en este trabajo.

En cuanto a los modelos semiempíricos de composición local, por lo general parten de ecuaciones desarrolladas para sistemas no-electrolíticos, como el modelo NRTL (Non-Random-Two-Liquids) propuesto por Renon y Prausnitz (1968), la ecuación de Wilson, o la ecuación de UNIQUAC. Partiendo del modelo NRTL, Cruz y Renon (1978) postularon que la composición local de cationes alrededor de otro catión es nula, igual que en el caso de aniones alrededor de un catión. También supusieron que para un electrolito completamente disociado los iones están siempre solvatados por moléculas de disolvente, y en el caso de disoluciones concentradas también por iones de signo contrario. Para las interacciones de largo alcance utilizaron la ecuación de Debye-Hückel, mientras que para las de corto alcance propusieron el uso de la ecuación NRTL.

Posteriormente, Chen *et al.* (1982) mejoraron el modelo considerando dos hipótesis: 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 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. Más tarde, Chen et al. (1986) ampliaron el modelo para disoluciones electrolíticas concentradas y Mock et al. (1986) incluyeron mezclas de disolventes.

La expresión de la energía de exceso de Gibbs para el modelo Electrolyte-NRTL está constituida por dos contribuciones: una para interacciones ion-ion de largo alcance, que va más allá de las especies que rodean a un ion 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-ion). 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 3.1) y la corrección de Born que se utiliza para transformar el estado de referencia de iones desde una mezcla de solventes a una solución acuosa de dilución infinita.

$$\frac{G^{\text{ex,PDH}}}{nRT} = -\frac{4A_{\varphi}I_x}{\rho} \ln \left[\frac{1 + \rho I_x^{1/2}}{1 + \rho(I_x^0)^{1/2}} \right] \quad (3.1)$$

Donde $G^{\text{ex,PDH}}$ es la contribución del modelo Pitzer-Debye-Hückel a la energía libre de Gibbs de exceso, A_{φ} es el parámetro de Debye-Hückel, I_x es la fuerza iónica y ρ es un parámetro que representa la distancia de máxima aproximación entre iones.

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. Este modelo se normaliza posteriormente a un modelo asimétrico a través de los coeficientes de actividad a dilución infinita (ecuación 3.2)

$$\begin{aligned} \frac{G^{\text{ex,lc}}}{nRT} = & \sum_m n_m \left(\frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im}}{\sum_i X_i G_{im}} \right) + \sum_c z_c n_c \left(\frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \right) \\ & + \sum_a z_a n_c \left(\frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

donde los subíndices m, c y a representan al disolvente molecular, al catión y al anión, respectivamente; z_c y z_a son la carga del catión y del anión, τ_{ij} es el parámetro de interacción binaria entre las especies i,j (donde i,j = m, c, o a) y G_{ij} un parámetro que depende de τ_{ij} y del factor de no-aleatoriedad α_{ij} (ecuación 3.3).

$$G_{ij} = \exp(-\tau_{ij} \alpha_{ij}) \quad (3.3)$$

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

$$G^{\text{ex}} = G^{\text{ex,PDH}} + G^{\text{ex,lc}} \quad (3.4)$$

Este modelo no utiliza expresiones viriales y es aplicable para mezclas de electrolitos, mezclas de disolventes, electrolitos parcialmente disociados, así como para sistemas con precipitación de sal, fases líquidas inmiscibles y soluciones de sal diluidas. Recientemente, Chen *et al.* (2009) reestructuraron el modelo posibilitando el uso de un sistema de referencia simétrico, con el fin de mejorar los cálculos en el caso del uso de disolventes no acuosos.

3.5.2 Modelización de las disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos con el modelo Electrolyte-NRTL.

Para la modelización del equilibrio líquido-vapor se ha utilizado el software Aspen Properties®. Los parámetros de interacción binaria (τ_{ij} , τ_{ji}) y de no-aleatoriedad (α_{ij}) para cada par electrolito/disolvente utilizados son los que están integrados en Aspen, que son los mismos que los presentados en Galleguillos *et al.* (2010) y en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Parámetros de interacción binaria y de no-aleatoriedad del modelo Electrolyte-NRTL para algunas sales alcalinas (Aspen Properties)

Componente i	Componente j	τ_{ij}	τ_{ji}	α_{ij}
H ₂ O	NaNO ₃	7.167	-3.645	0.2
H ₂ O	NaNO ₂	7.997	-4.054	0.2
H ₂ O	LiNO ₃	9.071	-4.630	0.2
H ₂ O	KNO ₃	7.568	-3.424	0.2

La capacidad del modelo para estimar la presión de vapor de las disoluciones acuosas de NaNO₃, NaNO₂, LiNO₃+KNO₃+NaNO₃(53:42:5) y LiNO₃+KNO₃+NaNO₂ (53:35:12) fue validado comparando con los resultados experimentales obtenidos. El resultado mostró desviaciones inferiores al 6 % entre los valores experimentales y los calculados por el modelo. Estas bajas desviaciones validan el modelo empleado en el rango de temperatura (313.15– 353.15)K y de fracción másica estudiado (0.3 - 0.5), haciendo hincapié en que los parámetros (Tabla 3.1) son binarios e independientes de la temperatura.

Más detalles de la comparación, incluyendo gráficos y desviaciones, están reportados en Galleguillos *et al.* (2010), que se encuentra en el anexo del capítulo.

3.5.3 Comparación de los datos experimentales y bibliográficos con los calculados por el modelo.

Para ampliar el rango de validez del modelo, se realizó la misma comparación para los valores presentados por Álvarez *et al.* (2011), los cuales corresponden a concentraciones más elevadas que los presentados en este trabajo y reportados por Galleguillos *et al.* (2010), y que son del orden de los necesarios para la aplicación de interés: hasta el 0.95 en fracción másica de sal y 473.15 K.

En la Figura 3.3a se muestra la presión de vapor frente a la fracción másica de sal para diversas temperaturas, de la mezcla *Alkitrate* $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:28:19), propuesta por Davidson y Erickson (1986). En la Figura 3.3b se muestra la misma gráfica pero con la presión en escala logarítmica, $\ln(p/\text{kPa})$, para apreciar mejor las diferencias. En la Figura 3.4 se presenta la desviación entre los valores experimentales y calculados con el modelo Electrolyte-NRTL, en función de la fracción másica (Fig. 3.4a) y de la temperatura (Fig. 3.4b). La desviación máxima es del 25 %, con un RMSD del 11 %. Aunque el error máximo parece grande, debe destacarse que sólo 6 de los 50 pares de valores comparados presentan desviaciones mayores del 10 %.

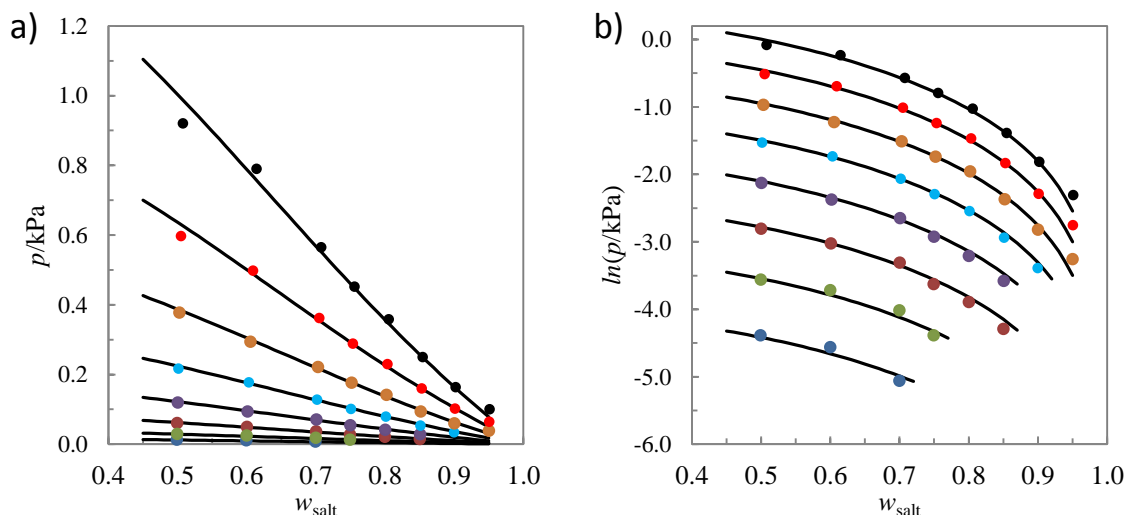


Figura 3.3. Presión de vapor con la fracción másica de la mezcla $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:28:19). Los símbolos corresponden a los datos experimentales de Álvarez *et al.* (2011), y las líneas a los calculados utilizando el modelo Electrolyte-NRTL, para varias temperaturas: ●, 333.15 K; ●, 353.15 K; ●, 373.15 K; ●, 393.15 K; ●, 413.15 K; ●, 433.15 K; ●, 453.15 K; ●, 473.15 K.

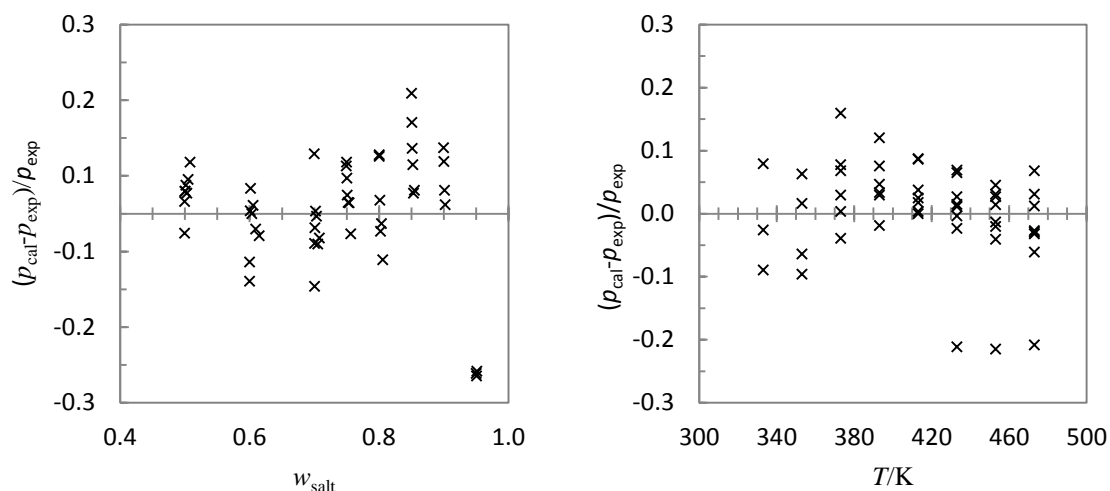


Figura 3.4. Desviación entre los valores experimentales y estimados con Electrolyte-NRTL, para la mezcla $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:28:19), en función de: a) la fracción másica de sal; b) de la temperatura.

Para la mezcla $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12), propuesta en este trabajo y reportada por Vargas *et al.* (2008), en las Figuras 3.5 y 3.6 se muestran los valores experimentales y los calculados, así como las desviaciones obtenidas en la comparación, respectivamente.

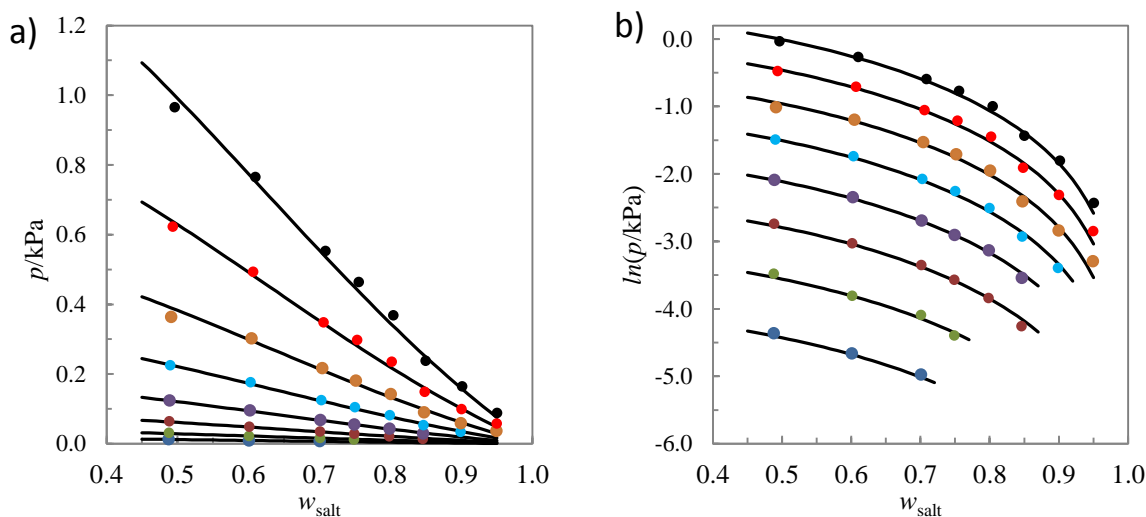


Figura 3.5. Comparación de los valores experimentales y calculados de la presión de vapor con la fracción másica de la mezcla $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12) propuesta en este trabajo. Los símbolos corresponden a los datos experimentales de Álvarez *et al.* (2011), y las líneas a los calculados utilizando el modelo Electrolyte-NRTL, a varias temperaturas: ● 333.15 K; ● 353.15 K; ● 373.15 K; ● 393.15 K; ● 413.15 K; ● 433.15 K; ● 453.15 K; ● 473.15 K.

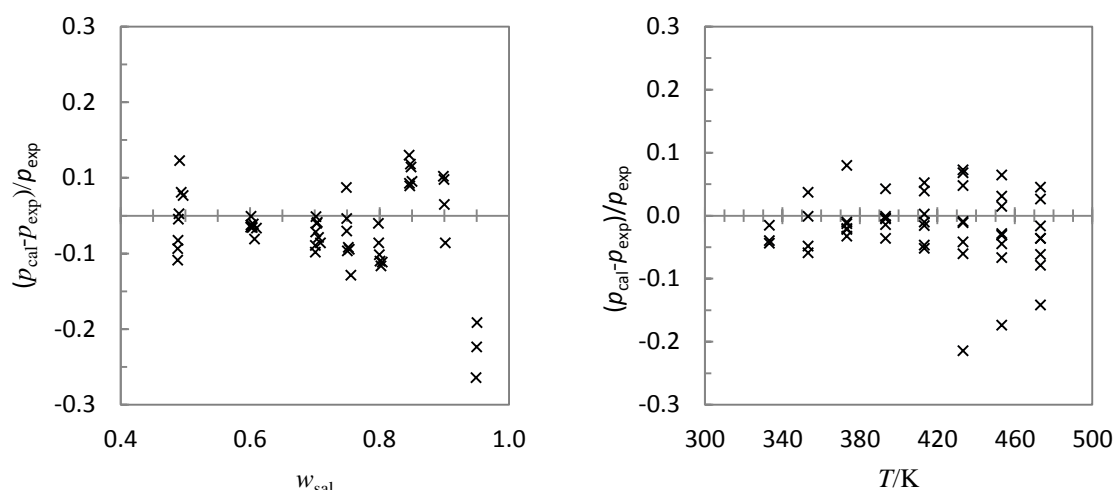


Figura 3.6. Desviación entre los valores experimentales y estimados con Electrolyte-NRTL, para la mezcla $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2$ (53:35:12), en función de:
 a) fracción másica de sal; b) temperatura.

En este caso, la desviación máxima entre los valores experimentales y calculados es del 21 %, con un RMSD del 6.0 %. Como puede apreciarse en la Figura 3.6, sólo 3 de los 50 pares de valores comparados se desvían más del 10 %; los tres a la máxima concentración medida de 0.95, que corresponde a los valores de presión más pequeños, por lo que la incertidumbre asociada a la medida experimental es mayor.

A la vista de los resultados obtenidos puede concluirse que el modelo Electrolyte-NRTL estima adecuadamente la presión de vapor de mezclas acuosas ternarias de LiNO_3 , KNO_3 y NaNO_3 o NaNO_2 , a temperaturas entre 293K y 473K, y fracciones másicas de sales entre 0.30 y 0.95. El modelo podría utilizarse para estimar la presión de vapor de este tipo de disoluciones acuosas, desde binarias hasta cuaternarias, incluso variando la relación másica entre las sales. La desviación estimada es mejor del 10 %, con algunas excepciones especialmente a valores muy bajos de presión, esto es, para elevadas composiciones salinas y bajas temperaturas.

3.6 Conclusiones

Las conclusiones más relevantes de este capítulo son las siguientes:

- Se ha determinado la presión de vapor de las disoluciones de $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:42:5) y $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (53:35:12) desde 313.15 K hasta 353.15 K y fracciones másicas de 0.30, 0.40 y 0.50 por medio del método estático.

- El procedimiento de medida fue previamente validado por medio de la medida de la presión de vapor de agua pura y de las disoluciones binarias $\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{O}$, para temperaturas comprendidas entre 298.15 K y 353.15 K y fracción másica de sal comprendidas entre 0.05 y 0.50. Se obtuvieron desviaciones inferiores al

0.6 % para el agua y del 0.7 % para las disoluciones acuosas, al compararlo con datos bibliográficos.

-Los datos experimentales de presión de vapor obtenidos para las disoluciones acuosas de NaNO_3 y NaNO_2 , $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3$ (53:42:5) y $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2$ (53:35:12) se han comparado con valores estimados con el modelo termodinámico Electrolyte-NRTL, utilizando únicamente parámetros de interacción binaria de las disoluciones individuales (agua+sal) e independientes de la temperatura. Las desviaciones observadas entre los valores experimentales y calculados fueron inferiores al 6%, indicando que el modelo Electrolyte-NRTL es muy adecuado para la estimación del equilibrio líquido-vapor, en el rango de temperatura (313.15-353.15)K y fracción másica (0.3-0.5) considerados.

-Adicionalmente, se ha validó la capacidad del modelo Electrolyte-NRTL para estimar la presión de vapor de las mezclas acuosas de $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3$ (53:28:19) y $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2$ (53:35:12) en un amplio rango de temperatura (293-473) K y fracción másica total de sales (0.30-0.95). Al comparar con los datos de la literatura, las desviaciones son inferiores al 10 %, con algunas excepciones especialmente a valores muy bajos de presión, esto es, para elevadas composiciones salinas y baja temperatura.

3.7 Referencias

- Abdulagatov I.M, Azizov N.D. J. Solution Chem. 2004, 12, 1517-1536.
- Álvarez M.E., Bourouis M., Esteve X.J. Chem. Eng. Data 2011 56 (3) 491-496.
- Apelblat A., Korin E.J. Chem. Thermodynamics 1998, 30, 459-471.
- Chen C.C., Britt H.I., Boston J.F., Evans L.B. AIChE Journal 1982, 28(4) 588.
- Chen C.C., Evans L. AIChE J. 1986, 32(3) 444-454.
- Cruz J., Renon H. AIChE J. 1978, 24, 817-830.
- Davidson W.F., Erickson D C. Newsletter IEA Heat Pump Center 1986, 4 (3), 29-31.
- Galleguillos H., Salavera D., Vargas P., Coronas A. Fluid Phase Equilib. 2010, 291, 208-211.
- Haar L., Gallagher J., Kell G. NBS/NCR Steam Tables, Hemisphere, Publishing Corporation, New York, 1984.
- International Critical Table, McGraw-Hill, New York, 1928.
- International Critical Table. McGraw-Hill. New York, 1928.
- Jin G., Donohue M. D. Ind. Eng. Chem. Res. 1988, 27, 1073-1086.
- Jin G., Donohue M.D. Ind. Eng. Chem. Res. 1988a 27, 1737-1743.
- Jin, G. Donohue, M.D. Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 240-248.
- Mock B., Evans L.B., Chen C.C. AIChE Journal 1986, 32, 1655-1664.
- Patil K., Chaudari S., Katti S. J. Chem. Eng. Data 1992, 37, 136-138.
- Pitzer K.S. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 2902-2906.
- Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., Gomes de Azevedo E. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. Prentice Hall Ptr, 3rd ed., 2000.
- Renon H., Prausnitz J. AIChE J. 1968, 14(1), 135-144.
- Robinson R.A., Stokes R.H. Electrolyte Solutions, 2nd ed., Butterworth: London, 1970.
- Schönet H. Z. Phys. Chem 1986, 150, pp. 163.
- Stokes R.H., Robinson R.A. J. Sol. Chem. 1973 2, pp. 173-191.

Anexo

Galleguillos, H., Salavera, D., Vargas, P., Coronas, A., 2010. Experimental determination and prediction of the vapor pressure of some binary and quaternary aqueous solutions of alkaline nitrites and nitrates. *Fluid PhaseEquilibria*, 291, pp. 208–211.

Capítulo 4

PREDICCIÓN DE LA TEMPERATURA DE DISOLUCIÓN SALINA Y DE LA PRESIÓN DE VAPOR DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS ALCALINOS CON EL MODELO BET MODIFICADO

4.1 Introducción.....	4-1
4.2 Descripción del modelo BET extendido.....	4-1
4.3 Modelización termodinámica	4-3
4.3.1 Cálculo de la presión de vapor por el modelo BET	4-4
4.3.2 Cálculo de la solubilidad por el modelo BET	4-4
4.4 Construcción del diagrama termodinámico presión-temperatura- concentración...	4-6
4.5 Resultados y discusión	4-6
4.5.1 Parámetros del modelo BET modificado.....	4-6
4.5.2 Resultados de la predicción de la presión de vapor.	4-9
4.5.3 Resultados de la predicción de la solubilidad.	4-11
4.5.4 Diagrama presión-temperatura-composición.....	4-14
4.6 Conclusiones.....	4-15
4.7 Referencias	4-17

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD Y LA PRESION DE VAPOR DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS Y
NITRITOS ALCALINOS PARA SISTEMAS DE ABSORCIÓN DE ALTA TEMPERATURA.
Pedro Vargas Lira
Dipòsit Legal: T 1345-2015

En el presente capítulo se describe el uso del modelo BET, extendido para sistemas multi-componentes, para predecir la presión de vapor y la temperatura de disolución de la mezclas acuosas de nitratos y nitritos alcalinos. En este caso, el estudio se limitó a la mezcla $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ para dos composiciones distintas con relaciones másicas 53:28:19 y 53:42:5, aunque el estudio es extensible al resto de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos. Las disoluciones acuosas con NaNO_2 no se modelizaron al no encontrarse en la literatura parámetros del modelo para este compuesto.

A continuación se describe el modelo BET modificado, y a continuación se detalla la modelización llevada a cabo para las disoluciones acuosas de nitratos alcalinos. Finalmente se muestran los resultados obtenidos y la discusión de los mismos.

4.1 Introducción

En las disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos, debido al gran número de combinaciones posibles entre las distintas sales y relaciones másicas que pueden darse, disponer de suficientes datos experimentales de presión de vapor y solubilidad, fundamentales para la construcción de los diagramas presión-temperatura-composición necesarios para establecer los intervalos de operación de los ciclos termodinámicos de refrigeración por absorción, es una tarea ardua, que requiere un importante esfuerzo. Por ello, disponer de un modelo termodinámico fiable, que requiera de un reducido número de parámetros, y que ninguno de ellos se obtenga a partir de mezclas multicomponentes sino de las disoluciones binarias, es de gran interés porque permitiría utilizar dicho modelo como herramienta para predecir valores de presión de vapor y solubilidad de cualquier mezcla que contenga dichos componentes.

En el capítulo anterior se presentó la modelización del equilibrio líquido-vapor con el modelo Electrolyte-NRTL. Dicho modelo, a pesar de ser sencillo y representar adecuadamente la presión de vapor, no es lo suficientemente consistente como para ser capaz de predecir la solubilidad, ya que para ello se requieren valores de actividad de los electrolitos y del agua muy precisos. Por este motivo, para este estudio se propone el uso del modelo BET, ampliamente utilizado desde hace más de 50 años para la determinación de la actividad del agua y otras propiedades de disoluciones electrolíticas, y que ha sido utilizado anteriormente para disoluciones binarias y multi-componentes de nitratos alcalinos.

4.2 Descripción del modelo BET extendido

El modelo de adsorción de gas multicapa de Brunauer, Emmett y Teller (BET), modificado para sistemas binarios sal-agua por Stokes y Robinson (1948), ha sido empleado con buenos resultados en la correlación de datos de actividad del agua (o datos de presión de vapor), e incluso el mismo modelo ha sido aplicado para sistemas multi-

componentes. Este modelo relaciona la actividad del agua a_H y la molalidad m de la sal, mediante la siguiente ecuación:

$$m \cdot \frac{a_H}{55.51(1 - a_H)} = \frac{1}{c \cdot r} + \frac{(c - 1)}{c \cdot r} a_H \quad (4.1)$$

donde r es un parámetro entrópico, y c una constante energética que depende de la temperatura, dada por la relación $c = \exp(-\varepsilon/RT)$, con $(\varepsilon = E_L - E)$, siendo E el calor de adsorción del agua sobre la sal y E_L el calor de condensación del vapor de agua pura. El modelo es adecuado para sistemas donde la sal es altamente soluble, con actividades de agua inferiores a 0.5 (Stokes y Robinson 1948; Marcus, 2005). Los parámetros r y ε tienen una dependencia débil con la temperatura y en la mayoría de los casos guardan una relación lineal (Marcus, 2005; Voigt y Zeng, 2002; Zeng y Voigt, 2003).

Abraham (1981), a través de la mecánica estadística, extendió la aplicación del modelo BET modificado para el cálculo de la actividad de la sal a_s en mezclas binarias, cuya ecuación es:

$$\frac{55.51}{m} \frac{\lambda}{1 - \lambda} = \frac{r}{c} + \frac{r(c - 1)}{c} \lambda \quad (4.2)$$

donde $\lambda = a_s^{1/r}$. Los parámetros r y c , y la molalidad m son los mismos que aparecen en la ecuación (4.1). De hecho, ambas ecuaciones están relacionadas y obedecen la ecuación de Gibbs-Duhem.

Ally y Braunstein (1993) utilizaron el modelo BET modificado para representar datos de presión de vapor del sistema llamado *Alkitrate* $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$, a partir de los datos experimentales de Davidson y Erickson (1986), para fracciones máscas de sal total de 0.7, 0.88 y 0.924 en un rango de temperaturas desde 325 K hasta 473 K. La mezcla multi-componente fue considerada como un sistema pseudobinario (considerando la mezcla de sales como si fuese un solo componente) obteniendo los parámetros del modelo mediante una adecuada regla de mezclas. Los resultados obtenidos mostraron una buena coincidencia con los datos de Davidson y Erickson (1986) representados en un diagrama de presión-temperatura-composición (diagrama de Dühring). Sin embargo, la curva de cristalización experimental que aparece en dicho diagrama no fue bien representada con el modelo termodinámico. Esto podría deberse a que el modelo BET modificado de Abraham (1981), para el cálculo de actividades de la sal, es únicamente válido para sistemas binarios, y no para multicomponentes.

En un trabajo posterior, Ally y Braunstein (1998), mediante un procedimiento similar al de Abraham (1981), modificaron de nuevo el modelo BET para su aplicación a sistemas ternarios (dos sales y agua) y luego por inducción matemática generalizaron el modelo para disoluciones acuosas de cualquier número de componentes. El modelo fue probado con buenos resultados en el cálculo de presiones de vapor de la mezcla $\text{LiCl} + \text{LiNO}_3 /$

H₂O, siendo consistente con la información experimental presentada por Iyoki (1993). El cálculo es independiente de los datos experimentales de la mezcla ternaria, partiendo únicamente de las disoluciones binarias de agua con cada una de las sales. Isotermas de solubilidad de una serie de sistemas acuosos ternarios y cuaternarios (dos sales y tres sales con ion común, respectivamente) han sido también modelados satisfactoriamente con el modelo multicomponente por varios autores (Voigt y Zeng, 2002; Zeng y Voigt, 2003; Zeng y Ming, 1998; Zeng y Fan, 2004, Li *et al.*, 2010).

Sin embargo, la mayoría de estos estudios han sido llevados a cabo a temperaturas por debajo de 325 K (límite inferior de operación de las máquinas de absorción), debido a que la modelización de los diagramas de fase sólido-líquido estaba enfocada en estos estudios al almacenamiento de energía para sistemas de aire acondicionado, con mezclas de sales hidratadas fundidas como material de cambio de fase (PCM). Es altamente deseable que el punto de fusión del PCM esté alrededor de la temperatura ambiente (Zeng y Fan, 2004, Li *et al.*, 2010; Yin *et al.*, 2011; Yin *et al.*, 2013).

Respecto a la solubilidad del sistema cuaternario LiNO₃+KNO₃+NaNO₃/ H₂O, éstas han sido medidas y predichas por Zeng y Zhou (2006) a las temperaturas de 298.1 K y 308.5 K, pero utilizando el modelo termodinámico de Pitzer-Simonson-Cleg (PSC). Este modelo reproduce con exactitud los datos experimentales, sin embargo requiere un gran número de parámetros. Para este sistema cuaternario de nitratos se necesitaron 21 parámetros para cada temperatura.

En el presente trabajo, se utiliza el modelo BET extendido para soluciones multicomponentes de Ally y Braunstein (1998), para predecir datos de presión de vapor y curvas de saturación del sistema LiNO₃+KNO₃+NaNO₃/ H₂O para altas temperaturas, (325 a 473) K, y fracciones máscas de sal total desde 0.3 hasta 0.95. Los resultados del modelo se comparan con los datos experimentales de Davidson y Erickson (1986) y de este trabajo (Vargas *et al.*, 2008). Como se trata de una predicción, el método de cálculo de ambas propiedades no utilizó ningún dato experimental del sistema cuaternario, únicamente de los sistemas binarios y de información de la termodinámica estadística.

4.3 Modelización termodinámica

De acuerdo al modelo BET, extendido por Ally y Braunstein (1998) para sistemas formados por dos sales o más en agua, las actividades de una sal cualquiera a_i y del agua a_H pueden expresarse mediante las siguientes ecuaciones:

$$a_i = \left(\frac{n_i}{\sum_i n_i} \right) \left(1 - \frac{w_i}{r_i n_i} \right)^{r_i} \quad (4.3)$$

$$a_H = 1 - \sum_i w_i / n_H \quad (4.4)$$

donde n_i y r_i son el número de moles y el parámetro entrópico de la sal i , respectivamente. n_H denota el número de moles del agua y w_i representa el número de coordinación del agua sobre la sal i . Además, los términos w_i están relacionados mediante la siguiente ecuación de restricción:

$$\frac{w_i \sum_i w_i}{(r_i n_i - w_i)(n_H - \sum_i w_i)} = \exp(-\varepsilon_i/RT) \quad (4.5)$$

El parámetro energético ε_i de la sal i tiene el mismo significado habitual. Por lo general r_i y ε_i son expresadas como una función lineal de la temperatura absoluta T (Marcus, 2005; Zeng y Voigt, 2003; Li et al., 2010; Zeng y Zhou, 2006).

4.3.1 Cálculo de la presión de vapor por el modelo BET

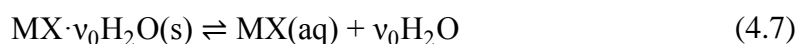
Para calcular las actividades del agua de un sistema multi-componente sólo se requiere utilizar las ecuaciones (4.4) y (4.5). Los parámetros r_i y ε_i se encuentran habitualmente en la literatura para un gran número de sales. Estos, junto con la temperatura y la composición química de la mezcla (n_i y n_H), permiten resolver las ecuaciones (4.4) y (4.5) por un método numérico para obtener los valores de los términos w_i . Una vez seleccionadas sólo las soluciones positivas de w_i , se sustituyen en la ecuación (4.4) para obtener a_H . Finalmente se calculan las presiones de vapor p aplicando la relación termodinámica siguiente

$$a_H = \frac{p}{p^0} \quad (4.6)$$

donde p^0 es la presión de vapor de agua pura a la temperatura T .

4.3.2 Cálculo de la solubilidad por el modelo BET

La predicción de solubilidades de una determinada sal en una mezcla acuosa multi-componente requiere considerar, además de las ecuaciones (4.4) y (4.5), la ecuación (4.3) de las actividades de la sal (o sales) que cristaliza y las ecuaciones del equilibrio de fases sólido-líquido. Esta última relación ha sido formulada convenientemente para ser combinada con el modelo BET (Zeng y Voigt, 2003). Así, la reacción de disociación de una sal hidratada en agua es escrita de manera diferente, respecto al procedimiento habitual:



donde $\text{MX} \cdot v_0 \text{H}_2\text{O(s)}$ corresponde a la sal hidratada, con un índice de hidratación v_0 . A partir de la ecuación (4.7) y las ecuaciones para los potenciales químicos de los componentes que participan en dicha reacción, el producto de solubilidad, definido en términos de actividad, puede representarse como:

$$k = a_{MX(aq)} \cdot a_{H_2O}^{v_0} \quad (4.8)$$

Esto es cierto sí y sólo sí los potenciales químicos estándar de $MX(aq)$ y H_2O son cero. Esta conveniencia es diferente a los estados de referencia adoptados por los modelos extendidos de la teoría de la nube iónica para disoluciones de electrolitos (Pitzer, 1973; Chen y Evans, 1986, Sander *et al.*, 1986; Clegg y Pitzer, 1992).

La constante de solubilidad k depende de la temperatura de la disolución y puede representarse de acuerdo a la siguiente forma funcional (Davidson y Erickson, 1986; Li *et al.*, 2010; Zeng *et al.*, 2008):

$$\ln(k) = A + \frac{B}{T} + C \cdot T + D \cdot \ln T \quad (4.9)$$

donde A , B , C y D son parámetros ajustables a partir de datos experimentales de solubilidad. Es necesario aclarar que esta constante de equilibrio es numéricamente diferente de las utilizadas en la predicción de solubilidades de sales con los modelos de interacción iónica para sistemas acuosos, como el modelo de Pitzer, UNIQUAC, NRTL, entre otros (Pitzer, 1973; Chen y Evans, 1986; Sander *et al.*, 1986). Varios investigadores han publicado en la literatura valores de los coeficientes de la ecuación (4.9), ya sea en esa forma o en una versión más simplificada, para una moderada cantidad de sales inorgánicas. Entre estos se encuentran los coeficientes para los nitratos de litio y sodio (Voigt y Zeng, 2002; Zeng y Voigt, 2003; Davidson y Erickson, 1986; Yin *et al.*, 2013; Ally, 1987), aunque no han sido encontrados para el KNO_3 .

Sustituyendo las ecuaciones (4.3), (4.4) y (4.9) en la ecuación (4.8) se obtiene una función no lineal respecto a la temperatura y composición de equilibrio del sistema $(T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_H)$, lo cual se puede escribirse de manera abreviada como:

$$F_i(T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_H) = 0 \quad (4.10)$$

sujeta a la restricción de la ecuación (4.5). Conociendo todos los parámetros del modelo, la ecuación 4.10 se puede resolver por el método de Newton-Raphson para cada valor dado de composición del sistema y la temperatura de disolución salina T . El conjunto de valores obtenidos genera la correspondiente curva de solubilidad de la sal i . Análogamente, se genera otra curva de solubilidad para la sal j (con $j \neq i$). Las intersecciones entre ambas curvas de solubilidad proveen puntos invariantes donde la solución está saturada de ambas sales.

El método de cálculo explicado anteriormente requiere conocer las fases sólidas que cristalizan en el sistema, para poder conocer la constante de solubilidad k . Estas pueden determinarse experimentalmente, tal y como se describió en el capítulo 2. En el caso de que las fases sólidas sean desconocidas, se puede calcular por un procedimiento alternativo que consiste en la determinación del índice de sobresaturación (SI) de cada

una de las sales presentes en la disolución. El índice de sobresaturación de la sal i está definido como el cociente entre la actividad de sal i en el sistema multi-componente y el producto de solubilidad de la misma, es decir $SI = a_i/k_i$. El procedimiento de cálculo es similar al descrito para el caso de que se conozcan las sales que precipitan: conocido todos los parámetros del modelo BET se evalúan las funciones de actividad de las sales para las diferentes concentraciones experimentales de la mezcla ($T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_H$). Luego, la ecuación (4.9) es usada para determinar k a la temperatura de la solución saturada para cada una de las fases sólidas posibles. Finalmente se dividen la actividad de cada sal por su correspondiente contante de equilibrio, obteniendo así el valor del índice de sobresaturación. Las fases sólidas que tienen valores del índice de sobresaturación SI cercanos a la unidad son los que están en equilibrio con las soluciones saturadas.

4.4 Construcción del diagrama termodinámico presión-temperatura-concentración

A partir de la información de temperaturas de saturación calculadas y composiciones dadas de la mezcla, se recurre al procedimiento del cálculo de presiones de vapor, explicado en la sección 4.3.1. Por otro lado, los resultados obtenidos de presión de vapor para la temperatura y composición, la zona saturada, obtenida en el cálculo descrito en la sección 4.3.2, representa geoméricamente la curva de cristalización que es mencionada en los diagramas de Dühring (Ally y Braunstein, 1993; Ally, 1987).

4.5 Resultados y discusión

En primer lugar se muestra la parametrización del modelo BET utilizado en la predicción. A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la predicción de la presión de vapor y de la solubilidad de las disoluciones acuosas de nitratos alcalinos. Finalmente, como ejemplo se muestra el diagrama presión-temperatura-composición (diagrama de Dühring) del sistema $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:28:19) obtenido íntegramente por medio del modelo BET modificado.

4.5.1 Parámetros del modelo BET modificado

Los parámetros binarios del modelo BET extendido, r_i y ε_i , para las sales LiNO_3 , KNO_3 y NaNO_3 son conocidos y publicados en la literatura (Zeng *et al.*, 2008; Zeng y Voigt, 2003; Ally, 2000). Para el NaNO_2 no se encontraron parámetros por lo que no pudo utilizarse el modelo para las mezclas que contenían esta sal. Los parámetros utilizados se encuentran recopilados en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Parámetros binarios del modelo BET para LiNO_3 , KNO_3 y NaNO_3 .					
Sal	$r = a + b \cdot (T/K)$		$\varepsilon (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = c + d \cdot (T/K)$		Referencia
	a	$b \cdot 1000$	c	$d \cdot 100$	
LiNO_3	2.766	0.143	-6.5836	0.5491	Zeng et al. (2008)
KNO_3	-0.121	3.2	2.041	0.112	Zeng y Voigt (2003)
NaNO_3	1.8	0	-1	0	Zeng y Voigt (2003) Ally (2000)

Para una mejor comprensión, en la Figura 4.1, se comparan gráficamente los valores de los parámetros energéticos ε_i en función de la temperatura para cada una de las sales. En este gráfico, se puede observar que existe una distribución decreciente de los parámetros en el orden $K^+ > Na^+ > Li^+$, que puede ser atribuido a la disminución de los radios iónicos de los cationes. Otra observación es que la variación de ε_i con la temperatura es débil para el KNO_3 , constante (o independiente de T) para el $NaNO_3$, y moderadamente creciente para el $LiNO_3$, en el rango de temperatura desde 298.15 K hasta 428.15 K.

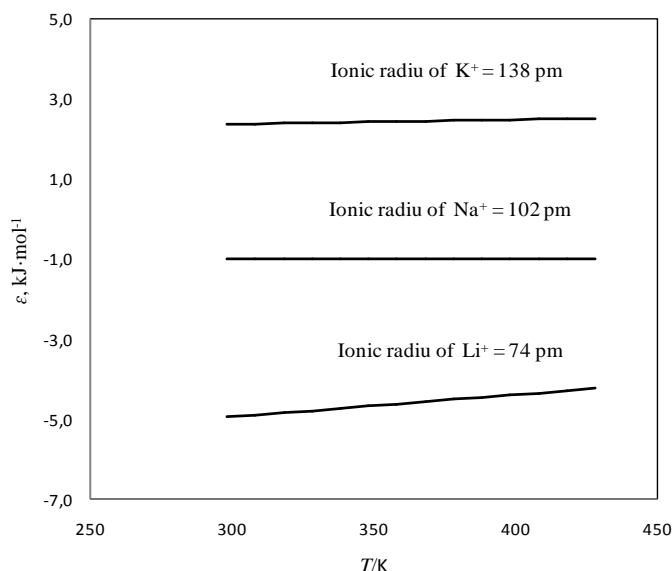


Figura 4.1 Parámetros energéticos ε_i de $LiNO_3$, KNO_3 y $NaNO_3$ frente a la temperatura.

Por otro lado, la constante de solubilidad para el sólido anhidro KNO_3 no está disponible en la literatura de acuerdo a la ecuación (4.9) utilizada por el modelo BET modificado. Aplicando las ecuaciones (4.7) y (4.8) para el equilibrio sólido-líquido del sistema binario (KNO_3+H_2O), se obtiene la siguiente ecuación:

$$k = a_{KNO_3} \quad (4.11)$$

con los parámetros (r , ε) de la Tabla 4.1 y los datos experimentales de solubilidad del sistema binario KNO_3+H_2O reportados por Linke y Seidell (1965) se obtuvieron valores experimentales de k en función de la temperatura por medio de la ecuación (4.11). Estos valores se ajustaron al modelo de la constante de equilibrio (ec. 4.9) usando el método de mínimos cuadrados.

Los valores óptimos de los coeficientes A , B , C y D para el KNO_3 se muestran en la Tabla 4.2, junto con los parámetros extraídos de la literatura para los otros sólidos anhidros, $LiNO_3$ y $NaNO_3$. La Figura 4.2 muestra la buena calidad del ajuste de la constante de solubilidad del KNO_3 con la temperatura, ya que se observa un buen acuerdo entre los

valores obtenidos a partir de la literatura (Linke y Seidell, 1965) y los calculados por medio de la ecuación (4.9).

Table 4.2. Solubility constant of some alkali nitrates.

Sal	$\ln k = A + B/T + CT + D\ln T$				Referencia
	A	B	C	D	
LiNO ₃	-25.212400	-596.96295	0	4.2167597	Zeng <i>et al.</i> (2008)
KNO ₃	-30.284335	-1001.0763	-0.01739405	6.5149015	Este trabajo
NaNO ₃	3.238	-1884.7			Zeng y Voigt (2003) Linke y Seidell (1995)

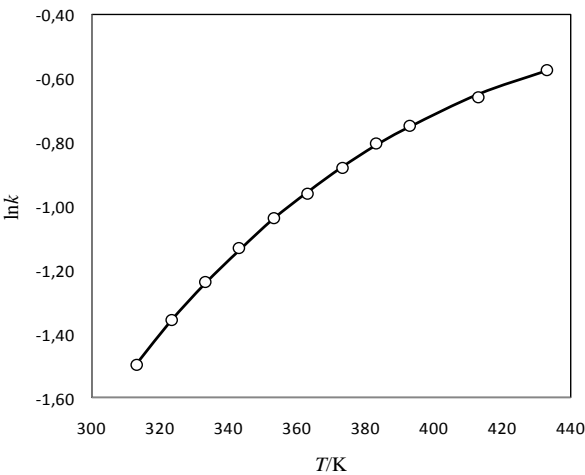


Figura 4.2 Constante de solubilidad $\ln(k)$ del KNO_3 anhidro frente a la temperatura: (o) datos experimentales (Linke y Seidell, 1965); (—) calculado a partir de la ec. (4-9).

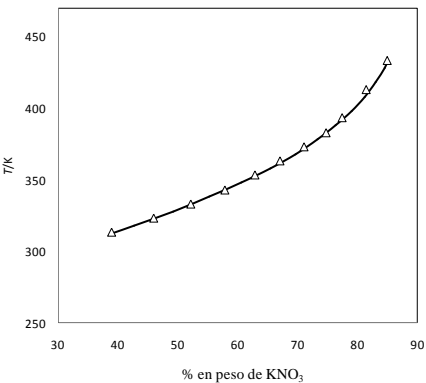


Figura 4.3. Curva de saturación del sistema $\text{KNO}_3+\text{H}_2\text{O}$: (Δ) datos experimentales (Linke y Seidell, 1965); (—) calculados con el modelo BET.

Conocida la ecuación particular de $\ln(k)$ en función de la temperatura, se han determinado las solubilidades usando el procedimiento de cálculo expuesto en la sección 4.3.2, pero esta vez aplicado para un sistema binario $\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{O}$. En la Figura 4.3 se comparan los

resultados obtenidos con el modelo BET extendido y los experimentales (Linke y Seidell, 1965); como se observa el modelo reproduce exactamente los valores experimentales.

4.5.2 Resultados de la predicción de la presión de vapor.

De acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.3.1, y los parámetros de la Tabla 4.1, se han predicho valores de presión de vapor para el sistema $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:28:19). Con el propósito de comparar los valores calculados en este trabajo con los de la literatura (Davidson y Erickson, 1986), la predicción se ha tenido que realizar en distintos rangos de temperaturas y composiciones de sal de acuerdo a la disponibilidad de datos experimentales o estimados por correlaciones empíricas. En todos los casos se ha utilizado la correlación de W. Wagner y A. Pruss (1993) para el cálculo de la presión de vapor del agua pura.

En la Figura 4.4 se comparan los resultados calculados con el modelo BET multi-componente, para la mezcla $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:42:5), con los datos experimentales de Davidson y Erickson (1986). Además, a modo comparativo se han incluido también los resultados estimados utilizando el formalismo de Abraham (1981), es decir, utilizando el modelo BET para sistemas binarios y considerando la disolución cuaternaria como un sistema pseudobinario. Los parámetros promedios usados en la estimación fueron los mismos que utilizaron Ally y Braunstein (1998): $r = 2.0$ y $\varepsilon = 4.255 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Como era de esperar, el modelo BET extendido para multi-componentes reproduce ligeramente mejor los resultados experimentales que el modelo BET pseudobinario.

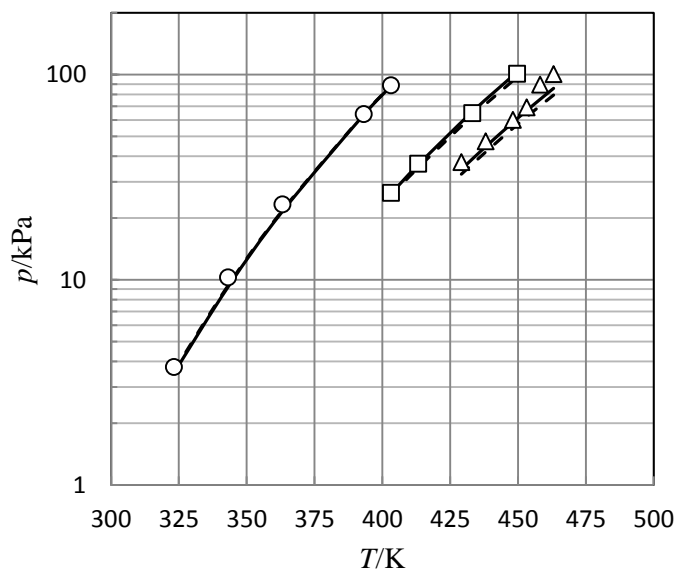


Figura 4.4. Presión de vapor del sistema $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (relación másica 53:28:19) en función de la temperatura y la fracción másica total de sal: (o) 0.7; (□) 0.88; (Δ) 0.924 (Davidson y Erickson, 1986); (- -) calculados usando el modelo BET considerando un sistemas pseudobinario; (—) calculados del modelo BET extendido para sistemas multicomponentes.

En la Figura 4.5 se muestra los valores experimentales de la mezcla $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:42:5) de este estudio, y reportados por Galleguillos et al. (2010), junto con los valores calculados a partir del modelo BET extendido para multi-componentes, en el rango del estudio experimental, desde 313.1 K hasta 353.1 K y fracciones másicas de sal de 0.3, 0.4 y 0.5.

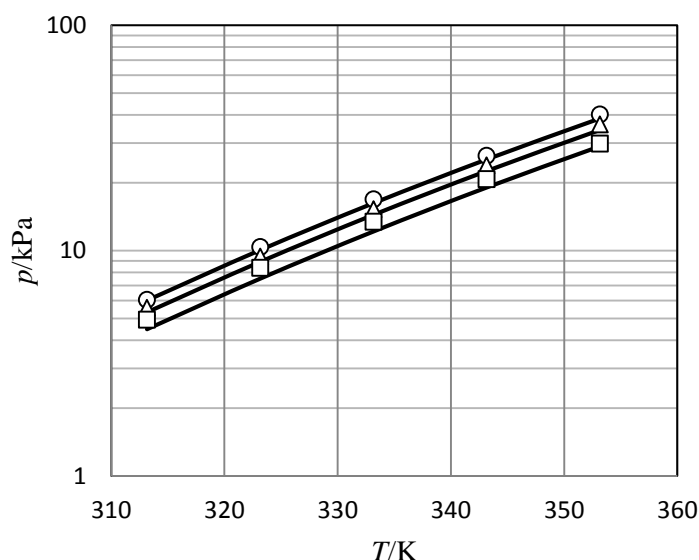


Fig. 4.5. Presión de vapor del sistema $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (relación másica 53:28:19) en función de la temperatura y la fracción másica total de sal: (o) 0.3; (Δ) 0.4 ; (\square) 0.5 valores experimentales de este trabajo (Galleguillos *et al.*, 2010): (—) calculados por el modelo BET modificado para sistemas multi-componentes.

Como puede verse en la Figura 4.5, para las dos fracciones másicas inferiores (0.3 y 0.4) el modelo predice correctamente la presión de vapor, mientras que para la composición de 0.5 el modelo subestima los valores. Debe tenerse en cuenta que el rango de la actividad del agua abarca desde 0.610 hasta 0.814, prácticamente fuera del límite de validez del modelo BET para algunas soluciones binarias.

Para composiciones y temperaturas más elevadas, los resultados obtenidos con el modelo BET extendido son consistentes con la información experimental de Álvarez *et al.* (2011) y los datos interpolados desde la correlación de Ally (1998). Los valores predichos por el modelo BET extendido son algo más bajos que los de Álvarez et al. (2011) y ligeramente más altos que los datos de Davidson y Erickson (1986). La desviación entre las tres fuentes de datos aumenta por encima de 0.85 en fracción másica total de sal, siendo el intervalo de actividad del agua de 0.044 a 0.588, prácticamente dentro de lo recomendado para la aplicación del modelo BET extendido.

4.5.3 Resultados de la predicción de la solubilidad.

Los resultados experimentales de las pruebas de cristalización por enfriamiento y el método de disolución isotérmica, descritas en el capítulo 2, para el sistema $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:28:19) se resumen en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Composición de la fase sólida que cristaliza en la disolución $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (relación másica 53:28:19)		
T/K	Fase sólida	Método experimental
325.15	99.07 % NaNO_3 +0.93 % LiNO_3	Cristalización por enfriamiento
335.15	99.08 % NaNO_3 +0.92 % LiNO_3	Cristalización por enfriamiento
325.15	99.08 % NaNO_3 +0.92 % LiNO_3	Disolución isotérmica
335.15	99.20 % NaNO_3 +0.80 % LiNO_3	Disolución isotérmica

De esta tabla se deduce que la fase sólida en equilibrio con la solución saturada a 325.15 K es NaNO_3 , con trazas despreciables de LiNO_3 . Esta evidencia se repite a la temperatura de 335.15 K para los dos métodos empleados. En la Figura 4.6 se muestra un esquema de la trayectoria de la cristalización a partir de los valores de solubilidad medidos en este trabajo, y presentados en Vargas *et al.* (2008). El punto B de quiebre de la tendencia de los datos de solubilidad podría considerarse como una aproximación experimental del invariante del sistema, cuya fracción másica de sal total es aproximadamente 0.826 a 352.56 K. Este punto invariante aparente divide en dos tendencias claras el conjunto de datos experimentales.

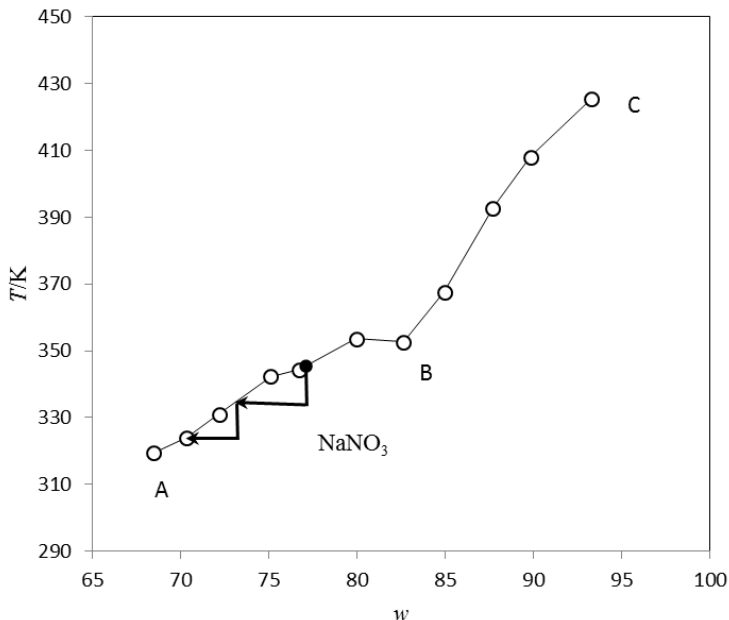


Figura 4.6 Solubilidad del Sistema $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (relación másica 53:28:19) y trayectoria del proceso de cristalización: o, datos experimentales obtenidos por calorimetría de barrido diferencia (Vargas et al., 2008); (●) datos experimentales obtenidos por cristalización por enfriamiento y por disolución isotérmica.

En primer lugar, se ha aplicado el modelo BET extendido para la predicción de las fases sólidas que cristalizan de las soluciones saturadas de $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:28:19 y 53:42:5). A continuación, se calculó con el modelo las temperaturas de saturación de los sistemas de forma independiente (sin usar los datos experimentales disponibles en la literatura). Los parámetros de la Tablas 4.1 y 4.2 han sido utilizados para este cálculo.

En las Tablas 4.4 y 4.5 se dan los resultados de los índices de saturación de todas las sales de la solución saturada $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:28:19 y 53:42:5), respectivamente, calculados a partir de la evaluación de la actividades de las sales del modelo BET extendido y las constantes de solubilidad correspondiente.

Tabla 4.4 Índices de saturación (SI) para la solución saturada $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:28:19) evaluados con los datos de solubilidad experimental de este trabajo (Vargas *et al.*, 2008) y el modelo de BET extendido.

T/K	Fracción másica total (%)	SI_1	SI_2	SI_3
319.36	68.47	0.240	0.764	1.035
324.05	70.37	0.307	0.736	1.042
330.97	72.19	0.374	0.692	0.998
342.31	75.11	0.494	0.629	0.926
344.39	76.73	0.599	0.624	0.954
353.65	79.95	0.796	0.583	0.920
352.56	82.62	1.109	0.599	1.021
352.56	82.62	1.109	0.599	1.021
367.58	84.95	1.153	0.530	0.865
392.79	87.70	1.064	0.439	0.656
408.07	89.83	1.050	0.397	0.573
425.56	93.29	1.111	0.361	0.509

* Componente 1 = LiNO_3 , Componente 2 = KNO_3 , Componente 3 = NaNO_3

Para la primera disolución (Tabla 4.4) se puede observar que los índice de saturación son cercanos a 1.00 para el sólido NaNO_3 (en el rango de 68.47 % a 82.62 % en fracción másica total), igualmente para el anhidro LiNO_3 (en el rango de 82.62 % a 93.29 % en fracción másica total). La predicción del sólido anhidro (NaNO_3) con el modelo teórico coincide con la determinación experimental (Tabla 4.3), por consiguiente se puede decir que la rama de solubilidad AB (Figura 4.6) corresponde al nitrato anhidro.

Tabla 4.5 Índices de saturación (SI) para la solución saturada $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:42:5) evaluados con datos de solubilidad experimental de este trabajo (Vargas *et al.*, 2008) y el modelo de BET extendido.

T/K	Fracción másica total (%)	SI_1	SI_2	SI_3
327.80	68.62	0.193	1.037	0.223
328.05	71.93	0.322	1.072	0.265
329.15	74.07	0.443	1.079	0.289
329.21	75.07	0.515	1.088	0.302
331.49	77.34	0.700	1.077	0.320
330.08	78.04	0.790	1.102	0.338
335.24	79.37	0.885	1.045	0.324
341.23	82.41	1.210	0.996	0.323
341.23	82.41	1.210	0.996	0.323
358.20	84.81	1.251	0.852	0.263
382.02	87.31	1.159	0.714	0.199
397.77	89.54	1.157	0.655	0.172
415.65	93.33	1.268	0.613	0.152

* Componente 1 = LiNO_3 , Componente 2 = KNO_3 , Componente 3 = NaNO_3

En la segunda disolución (Tabla 4.5) los índices de saturación fueron cercanos a 1.00 para las fases sólidas KNO_3 y LiNO_3 , en los rangos de concentración de sal total (68.62 - 82.41) % y (82.41 - 93.33) % en fracción másica total, respectivamente. En general para cada uno de los sistemas definidos se establece dos ramas de solubilidad y un solo punto invariante; cada rama de solubilidad corresponde a una sola fase sólida anhidra.

Una vez determinados los índices de sobresaturación, se procedió a la predicción de las temperaturas de saturación. En las Figuras 4.7 y 4.8 se muestran las respectivas curvas de saturación para el sistema $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:28:19 y 53:42:5), respectivamente. En este cálculo se ha utilizado solamente la información de parámetros dados en las Tablas 4.1 y 4.2, es decir, no se ha utilizado ningún dato experimental de solubilidad de las mezclas.

Como puede verse en las figuras, los datos experimentales y predichos siguen una misma tendencia, aunque en el caso de la disolución con relación másica 53:42:5 las desviaciones son algo mayores. Esto se podría atribuir a fuertes interacciones sal-sal entre LiNO_3 y KNO_3 , ya que al ser significativas hace que la mezcla de sales $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3$ tenga un comportamiento no ideal. Este hecho va en contra de la naturaleza del modelo BET extendido, el cual en su formulación se ha supuesto que la mezcla es ideal (Zeng *et al.*, 2008; Clegg y Simonson, 2001; Zenf y Liu, 2007). Esto tiene un efecto en los valores calculados de las actividades de las sales, de ahí que Abraham y Abraham (2001) formulen otra versión modificada del modelo BET extendido, el cual sólo corrige la ecuación de las actividades de las sales y no la del agua. Sin embargo se menciona que esta corrección al modelo no es correcta desde un punto de vista de la mecánica estadística. Por otro lado, parece ser que las interacciones $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ son débiles y se pueden despreciar. Una clara evidencia de esto último, es la sorprendente coincidencia

los valores predichos y los experimentales para el sistema ternario $\text{LiNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, utilizando el modelo BET extendido reportado por Zeng y Voigt (2003) y Li *et al.* (2010).

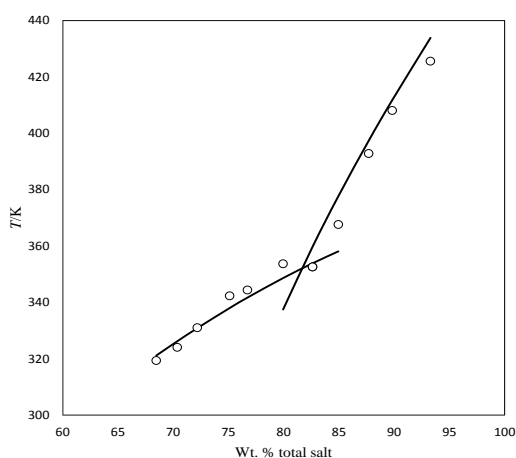


Figura 4.7 Solubilidad de la disolución $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:28:19): (o), datos experimentales de este estudio (Vargas *et al.* (2008); (—) predicción usando el modelo BET modificado.

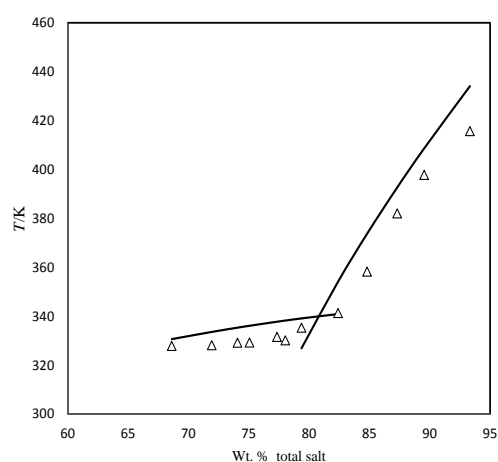


Figura 4.8 Solubilidad de la disolución $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:42:5): (o), datos experimentales de este estudio (Vargas *et al.* (2008); (—) predicción usando el modelo BET modificado.

4.5.4 Diagrama presión-temperatura-composición

Una vez obtenidos los valores de presión de vapor y solubilidad de las disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos, ya se está en disposición de construir los diagramas presión-composición-temperatura (diagramas de Dühring) únicamente a partir de los datos predichos con el modelo BET, muy útiles para establecer los rangos de operación de los ciclos termodinámicos de las máquinas de absorción. El procedimiento ya ha sido descrito en una sección anterior. Como ejemplo, en la Figura 4.10 se muestra el Diagrama de Dühring del sistema $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:28:19) obtenido directamente de valores predichos con el modelo BET modificado.

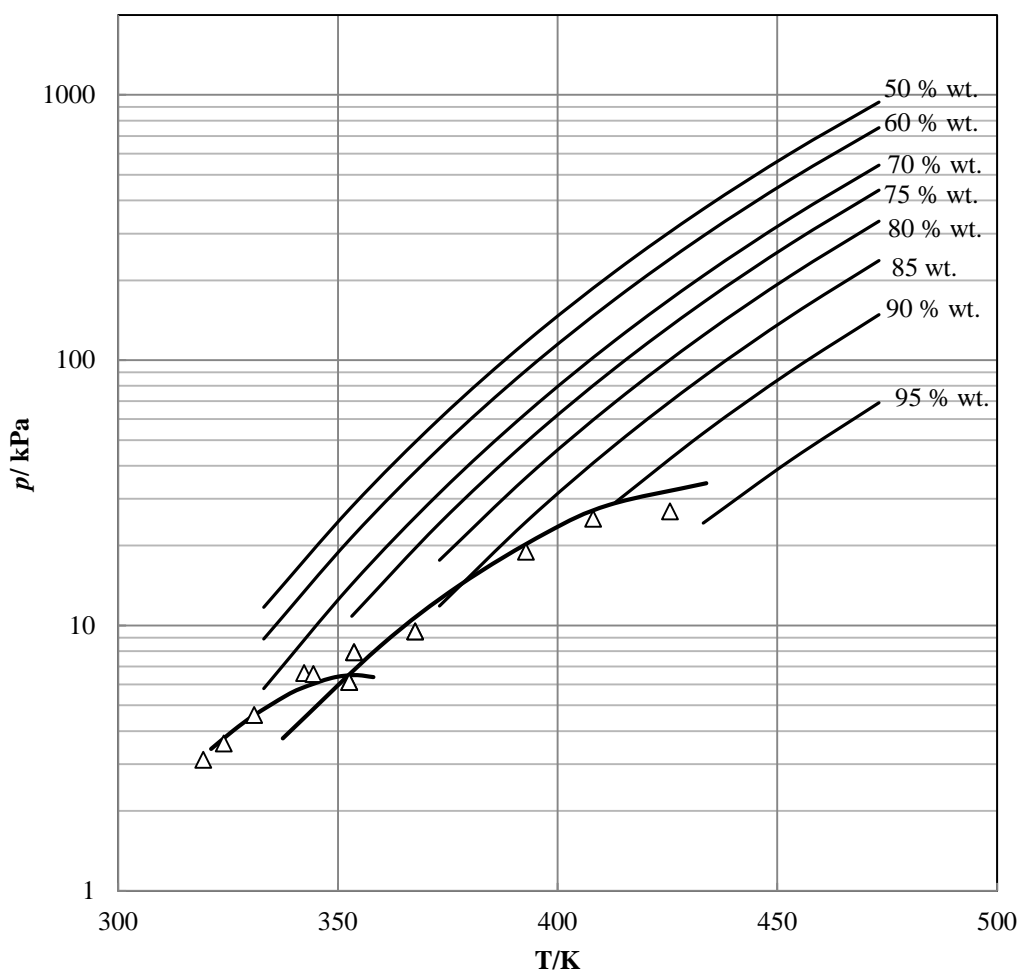


Figura 4.10. Diagrama de Dühring (p - T - X) del sistema $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:28:19): (—), valores de presión de vapor predichos por el modelo BET modificado; (Δ) valores experimentales de solubilidad (Vargas et al., 2008); (—) curva de saturación predicha por el modelo BET modificado.

4.6 Conclusiones

Las principales conclusiones de este capítulo son las siguientes:

- Se ha implementado el modelo de adsorción de gas multicapa de Brunauer, Emmett y Teller (BET) modificado por Stokes y Robinson (1948) y extendido a sistemas multicomponentes por Ally y Braunstein (1993), para predecir la presión de vapor y la solubilidad de dos de las disoluciones acuosas seleccionadas: $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3$ (53:28:19) y $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3$ (53:42:5).
- Los parámetros necesarios para el modelo han sido tomados de la literatura, a excepción del producto de solubilidad en función de la temperatura para el KNO_3 , que ha sido obtenido por regresión de datos experimentales de la literatura. No se encontró en la literatura parámetros del modelo BET para el NaNO_2 , por lo que no

se pudieron considerar las disoluciones que contienen esta sal. Ningún valor experimental de presión de vapor o solubilidad de las mezclas cuaternarias ha sido utilizado para la modelización.

- Se ha predicho la presión de vapor de las dos disoluciones anteriormente indicadas, por medio del modelo BET, y se ha comparado con valores experimentales, obteniéndose resultados satisfactorios.
- Se ha predicho la solubilidad de las dos disoluciones por medio del modelo BET y se han comparado con valores experimentales. Previamente se han estimado las sales que precipitan a determinadas temperaturas a partir del producto de solubilidad. El resultado es muy satisfactorio para la mezcla $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:28:19), y algo menos para $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:42:5), probablemente debido a las fuertes interacciones sal-sal entre LiNO_3 y KNO_3 .
- Los resultados obtenidos por el modelo BET permiten afirmar que éste es adecuado para la estimación de la presión de vapor y solubilidad de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos.

4.7 Referencias

- Abraham M. J. *Chim. Phys.* 78 (1981) 57-59.
- Abraham M., Abraham M.C. *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1457-1472.
- Ally M. *Thermodynamic Properties of Aqueous Ternary Solutions Relevant to Chemical Heat Pumps*, Final Report, ORNL/TM-10258. 1987.
- Ally M.R. *Monatshefte für Chemie* 131 (2000) 341-344.
- Ally M.R., Braunstein J. *J. Chem. Thermodynamics* 30 (1998) 49-58.
- Ally M.R., Braunstein J., *Fluid Phase Equilibria* 87 (1993) 213-236.
- Álvarez M.E., Bourouis M., Esteve X. *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 491-496.
- Andersen J., Costa A., Ziegler F., *American Society of Mechanical Engineers* 40 (2000) 21-27.
- Chen C.C., Evans L. *AIChE J.* 32 (1986) 444-454.
- Clegg S.L., Pitzer K.S. *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 3513-3520.
- Clegg S.L., Simonson J.M. *J. Chem. Thermodynamics* 33 (2001) 1457-1472.
- Davidson W.F., Erickson D.C. *New High Temperature Absorbent for Absorption Heat Pumps*, Final Report, ORNL/Sub/85-22013/1, Oak Ridge National Laboratory, TN. 1986.
- Erikson D.C. U.S. Patent 4,454,724, *Aqueous Absorbent for absorption Cycle Heat Pump*, 1984.
- Galleguillos H., Salavera D., Vargas P., Coronas A. *Fluid Phase Equilibria* 291 (2010) 208-211.
- Howe L.A., Erikson D.C. *IEA Heat Pump Center* 8 (1990) 7-9.
- Iyoki S., Iwasaki S., Kuriyama Y., Uemura T. *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 396-398.
- Larraín T., Escobar R., *Renewable Energy* 41(2012) 123-133.
- Li B., Zeng D., Yin X., Chen Q. *J. Therm. Anal. Calorim.* 100 (2010) 685-693.
- Linke W.F., Seidell A. *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, fourth ed., Amer. Chem. Soc., vol. 1-2, 1965.
- Marcus Y. *Journal of Solution Chemistry* 34 (2005) 297-306.
- Pitzer K.S. *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 268-277.
- Sander B., Fredenslund A., Rasmussen P. *Chem. Eng. Sci.* 41 (1986) 1197-1202.
- Stokes R.H., Robinson R.A. *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 1870-1878.
- Vargas P., Salavera D., Galleguillos H.R., Coronas A. *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 403-406.
- Voigt W., Zeng D. *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 1909-1920.
- Wagner W., Pruss A. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22 (1993) 783-787.
- Weber C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4422-4426.
- Yin X., Chen Q., Zeng D., Wang W., *Computer Couplin of Phase Diagrams and Thermochemistry* 35 (2011) 463-472.
- Yin X., Yu X., Wu X., Fu X., Wu H., Zeng D. *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 1839-1844.
- Zeng D., Fan S., Chen S., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 14 (2004) 1192-1198.
- Zeng D., Liu H., Chen Q. *Hydrometallurgy* 89 (2007) 21-31.
- Zeng D., Ming J., Voigt W. *J. Chem. Thermodynamic* 40 (2008) 232-239.

Zeng D., Voigt W. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 27
(2003) 243-251.

Zeng D., Xu W., Voigt W., Yin X. J. Chem Thermodynamics 40 (2008) 1157-1165

Zeng D., Zhou J. J. Chem. Data. 51 (2006) 315-321.

Capítulo 5

PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE SOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS Y NITRITOS ALCALINOS PARA REFRIGERACIÓN POR ABSORCIÓN Y BOMBAS DE CALOR IMPULSADAS A ALTA TEMPERATURA

5.1 Propiedades Termofísicas: revisión bibliográfica	5-1
5.1.1 Presión de vapor	5-1
5.1.2 Capacidad calorífica específica	5-3
5.1.3 Entalpía específica.....	5-4
5.1.4 Solubilidad.....	5-5
5.1.5 Densidad	5-6
5.1.6 Viscosidad	5-6
5.2 Propiedades termofísicas. Nuevas Correlaciones	5-7
5.2.1 Presión de vapor	5-7
5.2.2 Capacidad calorífica específica	5-12
5.2.3 Entalpía específica.....	5-12
5.2.4 Solubilidad.....	5-15
5.2.5 Densidad	5-15
5.2.6 Viscosidad	5-16
5.3 Conclusiones.....	5-17
5.4 Referencias	5-19

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD Y LA PRESION DE VAPOR DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS Y
NITRITOS ALCALINOS PARA SISTEMAS DE ABSORCIÓN DE ALTA TEMPERATURA.
Pedro Vargas Lira
Dipòsit Legal: T 1345-2015

En este capítulo se presentan las nuevas correlaciones obtenidas para calcular algunas de las más importantes propiedades termofísicas, como presión de vapor, entalpía, solubilidad, densidad y la viscosidad, de las soluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos seleccionadas en este trabajo: $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3$ (53:28:19) conocida como *Alkitrato* (Davidson y Erickson, 1986), $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2$ (53:35:12), $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2$ (60:36:4) y $\text{LiNO}_3+\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ (53:5:42), propuestos como absorbentes adecuados para los sistemas de refrigeración y bombas de calor por absorción a alta temperatura. También se presentan los diagramas de presión-temperatura-composición y entalpía-temperatura-composición obtenidos para las disoluciones acuosas $\text{LiNO}_3+\text{NaNO}_3+\text{KNO}_3$ (53:19:28) y $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2$ (53:35:12).

Diferentes conjuntos de datos se pueden encontrar en la literatura para las mismas propiedades y disoluciones, y en algunos casos, los datos y las correlaciones son cuestionables. Por esta razón, un objetivo de este trabajo fue evaluar los datos experimentales de la literatura, junto con los presentados en este trabajo, para diferentes soluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos, y proponer correlaciones adecuadas para el cálculo de las mismas.

5.1 Propiedades Termofísicas: revisión bibliográfica

En primer lugar se describen detalladamente las propiedades termofísicas encontradas en la literatura, incluyendo las obtenidas en este trabajo, de las mezclas de nitratos y nitritos alcalinos propuestos como absorbentes adecuados para los sistemas de refrigeración y bombas de calor por absorción a alta temperatura. Las propiedades termofísicas que se analizan son presión de vapor, capacidad calorífica isobárica específica, entalpía específica, densidad y viscosidad. También se comentan las técnicas y métodos de medida empleados.

5.1.1 Presión de vapor

Davidson y Erickson (1986) midieron la presión de vapor, capacidad calorífica específica, densidad y viscosidad a diferentes fracciones másicas de sal en la mezcla llamada *Alkitrato*. Para la medición de la presión de vapor, utilizaron dos dispositivos diferentes, para presiones por debajo y sobre la presión atmosférica, respectivamente. Para las mediciones inferiores a la presión atmosférica, se usó un simple vaso en el que la muestra se sumerge en un baño para el control de la temperatura. De este modo, se pudieron observar diferentes fases (sólido, líquido y vapor) y la ebullición. La temperatura se midió con un termómetro de mercurio y la presión con un manómetro de vacío Heise (precisión 0.2% FS - 760 mmHg). El rango de temperatura medido era de 313.2 K a 479.8 K, y la fracción de masa de la sal de 0.50 a 0.941. Para alta presión, se utilizó un recipiente de acero inoxidable. Para la medición de la temperatura, se utilizó un termopar tipo K controlado eléctricamente. La presión fue medida utilizando dos manómetros de tubo Bourdon, para llegar hasta presiones de 100 psig y superior,

respectivamente. Se reportaron incertidumbres del 2%. El rango de temperatura medida fue de 436.2 K a 585.2 K, y la fracción de masa de sal varió de 0.80 hasta 0.897. Las presiones de vapor experimentales obtenidos con ambos dispositivos no coinciden cuando la temperatura y composición son la misma. No se obtuvieron correlaciones, sino tan sólo datos experimentales.

Ally (1987) propuso correlaciones para la presión de vapor de los datos obtenidos por Davidson y Erickson (1986). A pesar de que se midió la presión de vapor utilizando dos técnicas para presiones por debajo y sobre la atmosférica, Ally (1987) sólo consideró la primera. Este autor propone la siguiente correlación con la temperatura y la composición

$$\log(p) = C + \frac{D}{(t' + 459.67)} + \frac{E}{(t' + 459.67)^2} \quad (5.1)$$

$$t = A \cdot t' + B \quad (5.2)$$

$$A = -1.06427 + 0.102088 \cdot (100 \cdot w) - 1.62660 \cdot 10^{-3} \cdot (100 \cdot w)^2 + 8.93054 \cdot 10^{-6} \cdot (100 \cdot w)^3 \quad (5.3)$$

$$B = 291.113 - 13.0305 \cdot (100 \cdot w) + 0.187146 \cdot (100 \cdot w)^2 - 7.87688 \cdot 10^{-4} \cdot (100 \cdot w)^3 \quad (5.4)$$

$$C = 6.211 ; D = -2886.37 ; E = -337269.46 \quad (5.5)$$

donde p es la presión de vapor (psig), t' es la temperatura de saturación del refrigerante puro (°F), t es la temperatura de la solución (°F) y w es la fracción de masa de sal. Esta correlación es válida para un rango de fracción de masa de sal desde 0.70 a 0.941 y de 273.15 K a 505.37 K. De acuerdo con el autor, la máxima desviación entre los valores calculados y los datos experimentales es del 3%, pero calculando con esta ecuación y comparando con los datos experimentales reportados en el rango válido de temperatura y de fracción másica, se obtiene una desviación máxima de 27 %, siendo la desviación media de un 6 %.

En el presente estudio se ha medido la presión de vapor de dos disoluciones acuosas $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12) y $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (53:5:42), ambas en concentraciones de 0.3, 0.4 y 0.5 en un rango de temperaturas comprendidos entre 313.15 K y 353.15 K, utilizando el método estático. La incertidumbre expandida estimada ($k = 2$) para la presión fue de 0.06 kPa. Por otro lado, los datos experimentales se compararon con los datos calculados utilizando el modelo termodinámico de Electrolyte-NRTL, obteniéndose desviaciones inferiores al 4.1%. Estos resultados han sido presentados en el capítulo 3. Los resultados experimentales se han publicado en Galleguillos *et al.* (2010).

Finalmente, Álvarez *et al.* (2011) midieron la presión de vapor de la mezcla propuesta por Davidson y Erickson (1986) y de una de las disoluciones acuosas propuestas en este trabajo y publicada por Vargas *et al.* (2008), $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12),

entre 0.50 y 0.95 fracción de masa de la sal y a las temperaturas de (473,15-333,15) K, utilizando el método estático. Los resultados se correlacionaron con la temperatura y la fracción de masa por una ecuación de tipo-Antoine (ecuación 5.6). Los parámetros de la ecuación se recogen en la Tabla 5.1 para cada una de las mezclas.

$$\ln(p/\text{kPa}) = \sum_{i=0}^2 a_i \cdot w_{\text{salt}}^i + \frac{\sum_{i=0}^2 b_i \cdot w_{\text{salt}}^i}{T/\text{K}} \quad (5.6)$$

Tabla5.1. Parámetros de la ec.(5.6) para la presión de vapor de dos mezclas acuosas alcalinas de nitratos y nitrito (Alvarez *et al.*, 2011)

	LiNO ₃ + KNO ₃ + NaNO ₃ (53:28:19)	LiNO ₃ + KNO ₃ + NaNO ₂ (53:35:12)
a_0	8.7369	9.1810
a_1	27.0375	27.1205
a_2	-21.4172	-22.5826
b_0	-2432.1378	-2527.5165
b_1	-6955.3785	-7205.5897
b_2	4525.9568	5133.6024
RMSD %	3.8	4.5
Max. error %	11	17

5.1.2 Capacidad calorífica específica

Para la capacidad calorífica, Davidson y Erickson (1986) utilizaron un calorímetro isotérmico. Sólo se midieron soluciones a dos fracciones de masa de sal (0.8 y 0.9) a temperaturas desde 373.0 K hasta 438.9 K. No hay información acerca de la exactitud. Los datos correspondientes a la fracción másica de 0.8 se correlacionaron con la temperatura (ec.5.7) para la construcción de la tabla de entalpía.

$$C_p/\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 3.164 - 0.007707 \cdot t/^{\circ}\text{C} \quad (5.7)$$

Los valores reportados disminuyen con la temperatura, siendo éste un comportamiento no habitual. Los autores destacan este problema y que lo justifican como una cierta excepción que ocurre con soluciones acuosas de bromuro de sodio o bromuro de litio.

Álvarez *et al.* (2011) estimaron la capacidad calorífica isobárica de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos usando un modelo propuesto por Laliberté (2009), obteniendo valores del orden a los reportados por Davidson y Erickson (1986), pero con un comportamiento inverso, es decir, aumento de la capacidad calorífica con la temperatura.

Fitó (2014) midió la capacidad calorífica específica de la solución acuosa propuesta en este trabajo y publicada por Vargas *et al.* (2008), con la composición $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12), en un rango de fracción másica de sal de 0.50 a 0.85 y de 353.15 K a 473.15 K, a presión atmosférica. El dispositivo experimental usado fue un calorímetro tipo Calvet Setaram C80, por medio del método incremental. Los resultados obtenidos fueron del mismo orden que los de Davidson y Erickson (1986), pero el comportamiento es diferente: en los datos obtenidos por Fito (2014) la capacidad calorífica isobárica aumenta con la temperatura. Los valores fueron más altos que los estimados por Álvarez *et al.* (2011). Los valores de capacidad calorífica se correlacionaron con la temperatura y la composición (ec. 5.8). Los parámetros se muestran en la Tabla 5.2.

$$\ln(C_p/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}) = \sum_{i=0}^2 a_i \cdot w_{\text{salt}}^i + T \cdot \sum_{i=0}^2 b_i \cdot w_{\text{salt}}^i + T^2 \cdot \sum_{i=0}^2 c_i \cdot w_{\text{salt}}^i \quad (5.8)$$

Tabla 5.2 Parámetros de la ec.(5.8) para la capacidad calorífica de la disolución acuosa de $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12), determinada por Fitó (2014)

Subíndice\Parametro	a_i	b_i	c_i
0	5.672	-9.1×10^{-3}	1.392×10^{-5}
1	5.1	-4.73×10^{-2}	7.730×10^{-5}
2	-2.85	2.04×10^{-2}	-4.0×10^{-5}
RMSD %		1.5	
Desv. max. %		4.3	

5.1.3 Entalpía específica

Davidson y Erickson(1986) calcularon la entalpía específica utilizando el método propuesto por McNeely (1979) para la mezcla de agua /bromuro de litio. Los datos experimentales de presión de vapor y capacidad calorífica se utilizaron para construir el diagrama de la entalpía específica en función de la composición y para distintas temperaturas.

Los estados de referencia seleccionados fueron $h = 0$ J/g para el agua pura a 273.15 K y $h = 419.06$ J/g para la disolución acuosa con una fracción másica de la sal de 0.5a 373.15 K. Los resultados se representaron en un gráfico que muestra la entalpía específica con la temperatura a cuatro temperaturas (398.15 K, 448.15 K, 498.15 K y 548.15 K).

Ally (1987) propuso para la entalpía una correlación con la temperatura y fracción másica (ecuaciones 5.9-5.11), a partir de los datos experimentales de Davidson y Erickson (1986).

$$H = \alpha(w) + \beta(w) \quad (5.9)$$

$$\alpha = 394.516 - 8.64994 \cdot (100 \cdot w) + 6.2878 \times 10^{-2} \cdot (100 \cdot w)^2 \quad (5.10)$$

$$\beta = 0.388691 + 3.02719 \cdot 10^{-3} \cdot (100 \cdot w) - 3.80068 \cdot (100 \cdot w)^2 \quad (5.11)$$

5.1.4 Solubilidad

Davidson y Erickson (1986) midieron la temperatura de cristalización de la disolución reportada, pero no presentaron datos experimentales o correlaciones.

Vargas *et al.* (2008) recoge los datos de solubilidad determinados en este trabajo, y presentados en el capítulo 2, para cuatro mezclas entre 0.67 y 0.95 en fracción de masa de sal de 310 K a 430 K. Las soluciones acuosas fueron: $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:28:19), $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12), $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (60:36:4) y $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (53:5:42). Los valores experimentales fueron correlacionados para la solubilidad de estas mezclas. La ecuación utilizada para hacer la correlación fue la siguiente (ec. 5.12):

$$T/\text{K} = \sum_{i=0}^2 a_i \cdot (100 \cdot w)^i \quad (5.12)$$

donde T es la temperatura absoluta, w la fracción de masa de sal y a_i los parámetros correspondientes para cada una de mezclas. Estos parámetros se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Parámetros de la ec.(5.12) para la temperatura de disolución de mezclas acuosas alcalinas de nitratos y nitritos alcalinos (Vargas et al., 2008)

Mezcla	w	a_0/K	a_1/K	a_2/K	RMSD
$\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:28:19)	0.68 - 0.83	-594.653	22.241	-0.130	0.46
	0.83 - 0.93	-1628.292	38.911	-0.181	0.52
$\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (53:5:42)	0.68 - 0.82	882.606	-15.562	0.109	0.29
	0.82 - 0.93	-2089.92	49.318	-0.241	0.50
$\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (60:36:04)	0.72 - 0.85	160.058	1.668	0.006	0.30
	0.85 - 0.94	-797.374	18.626	-0.061	0.36
$\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12)	0.70 - 0.77	576.076	-6.909	0.046	0.08
	0.77 - 0.90	-794.599	19.632	-0.068	0.42

5.1.5 Densidad

Davidson y Erickson (1986) midieron la densidad de la disolución reportada determinando la masa de diferentes muestras en un cilindro sumergido en un baño a diferentes temperaturas. Los resultados fueron 13 mediciones entre 0.58 y 0.80 en fracción de masa de sal y las temperaturas comprendidas entre 373 K y 433 K. No se informaron de correlaciones de esta propiedad.

Ally *et al.* (1991) midieron la densidad de 9 muestras con fracciones de masa de sal 0.19 a 0.90 y temperaturas entre 298.15 K y 473.15 K, por medio de un densímetro de tubo vibrante. Los resultados experimentales fueron correlacionados linealmente con la temperatura (ecuación 5.13) para cada composición. Los parámetros se muestran en la Tabla 5.4.

$$\rho = A + B \cdot (t/^{\circ}\text{C}) \quad (5.13)$$

Tabla 5.4. Parámetros de la ec.(5.13) para la densidad de la disolución acuosa de $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (53:19:28) (Ally *et al.*, 1991)

w	$A/\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	$-B\cdot 10^4/\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$
0.1890	1.1683	10.6508
0.3540	1.2811	10.3408
0.5454	1.4473	9.2808
0.6391	1.5829	9.9594
0.7137	1.6443	8.9103
0.7518	1.6993	9.8287
0.8028	1.7445	8.5467
0.8284	1.8272	10.0243
0.9050	1.9404	10.9261

Abdelmassih (2009) midió la densidad de las cuatro mezclas propuestas por Vargas *et al.* (2008) utilizando un densímetro de tubo vibrante (mod. DMA60/512P) en un rango de fracción de masa de sal 0.50 a 0.80 y a las temperatura desde 303.15 K a 423.15 K. La comparación de los datos experimentales entre las diferentes fuentes, se encontró muy satisfactoria presentando una desviación media (RMSD) de 0.6% y una desviación máxima de 1.9%.

5.1.6 Viscosidad

Davidson y Erickson (1986) midieron para la disolución reportada 13 datos de viscosidad cinemática desde 0.58 hasta 0.90 en fracción másica de sal, en un rango de temperatura de (372.7 -438.5) K, utilizando un viscosímetro Canon Fenske. No hay información sobre la exactitud de los resultados. La viscosidad dinámica se obtiene

como el producto entre la viscosidad cinemática y la densidad. Las correlaciones de estas propiedades no fueron reportadas.

Zaltash y Ally (1992) propusieron ecuaciones (ecuaciones 5.14 y 5.15) para calcular la viscosidad dinámica de la disolución propuesta por Davidson y Erickson (1986), a partir de los valores reportados.

$$\eta = 0.01327 \cdot \exp\left(\frac{E_{\mu}}{RT}\right) \quad (5.14)$$

$$\frac{E_{\mu}}{R} = 1185.64 + 2.0677 \cdot (100 \cdot w_{salt}) + 0.1605 \cdot (100 \cdot w_{salt})^2 \quad (5.15)$$

Abdelmassih (2009) midió la viscosidad de las cuatro disoluciones propuestas por Vargas et al. (2008) utilizando un viscosímetro de tipo pistón (SPL 372, Cambridge) en un rango de fracción másica de sal 0.50 a 0.80 y a las temperaturas desde 303.15 K hasta 423.15 K. Comparando estos resultados con los de Davidson y Erickson (1986), se estima una desviación media de 24%.

5.2 Propiedades termofísicas. Nuevas Correlaciones

A partir de la información recogida en la literatura, se recomiendan algunas nuevas correlaciones para las propiedades de las disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos. Las nuevas correlaciones se han obtenido a partir de los datos experimentales reportados en la literatura, así como de este trabajo, considerando únicamente aquellos que mostraron ser fiables. Además, se incluye información acerca de la desviación de las correlaciones respecto a los datos experimentales.

Como información adicional, se han incluido los diagramas presión-temperatura-composición y entalpía-temperatura-composición, de gran interés para establecer los rangos de operación de los ciclos termodinámicos de las máquinas de absorción. A continuación se muestran las correlaciones recomendadas.

5.2.1 Presión de vapor

En este trabajo, se propone una nueva correlación para las presiones de vapor basada en la ecuación extendida de Antoine (ecuación 5.16). Los datos de presión de vapor, temperatura y fracción másica se correlacionaron por el método de mínimos cuadrados para dos tipos de mezclas.

$$\ln(p/\text{Pa}) = \sum_{i=0}^3 a_i \cdot w^i + \frac{\sum_{i=0}^3 b_i \cdot w^i}{T/K} + C \cdot \ln(T/K) + D \cdot (T/K)^E \quad (5.16)$$

donde p es la presión de vapor (Pa), w la fracción de masa de la sal, T la temperatura absoluta y los parámetros, a_i , b_i , C , D y E . En esta ecuación, los parámetros de composición independientes, a_0, b_0 , C , D y E , son los parámetros característicos para el agua pura, obtenidos a partir de Wagner y Pruss (2002). Esta ecuación se utilizó para

correlacionar las disoluciones acuosas de $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (53:19:28) y $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12). Para la primera se usaron los datos reportados por Álvarez *et al.* (2011), mientras que para la segunda se consideraron los datos reportados por Álvarez *et al.* (2011) y Galleguillos *et al.* (2010). Los parámetros de ambas mezclas se encuentran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5 Parámetros de la ec.(5.16) para la presión de vapor de dos mezclas acuosas de nitratos y nitrito alcalinos

Parámetros	$\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:28:19)	$\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12)
a_0^*	7.3649×10^1	7.3649×10^1
a_1	-4.5271×10^0	-9.4687×10^0
a_2	1.0433×10^1	2.7326×10^1
a_3	-7.6837×10^0	-2.1758×10^1
b_0^*	-7.2582×10^3	-7.2582×10^3
b_1	5.3021×10^2	2.7744×10^3
b_2	-5.5386×10^2	-8.0993×10^3
b_3	-6.7913×10^2	5.5330×10^3
C^*	-7.3037×10^0	-7.3037×10^0
D^*	4.1653×10^{-6}	4.1653×10^{-6}
E^*	2	2
RMSD %	3.1	4.5
Max. error %	10	17

*Parámetros para agua pura

En las Figuras 5.1 y 5.2 se pueden observar las desviaciones entre los valores experimentales y los calculados de las presiones de vapor en función de la composición másica, para las dos mezclas, empleando la ecuación 15. Las desviaciones máximas obtenidas fueron 10% y 17%, respectivamente, y las desviaciones medias (RMSD) fueron 3.1% y 4.5%, respectivamente.

Los diagramas de equilibrio presión-temperatura-composición de las disoluciones acuosas de $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (53:19:28) y $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12) se construyeron a partir de los datos obtenidos de la ecuación 5.16, y se muestran en las Figuras 5.3 y 5.4, respectivamente.

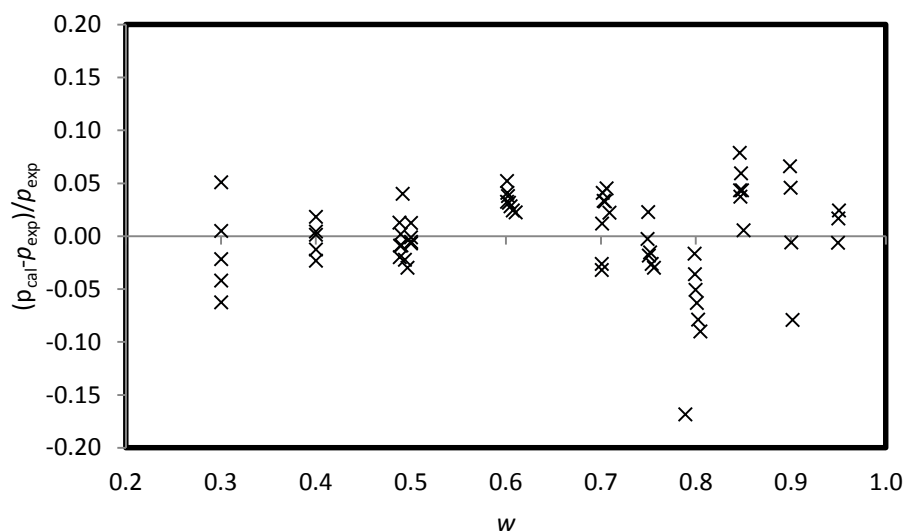


Figura 5.1. Desviaciones entre los valores experimentales de la presión de vapor (Álvarez *et al.*, 2011) y calculados usando la ec.(5.16) para la disolución acuosa de $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3$ (53:28:19).

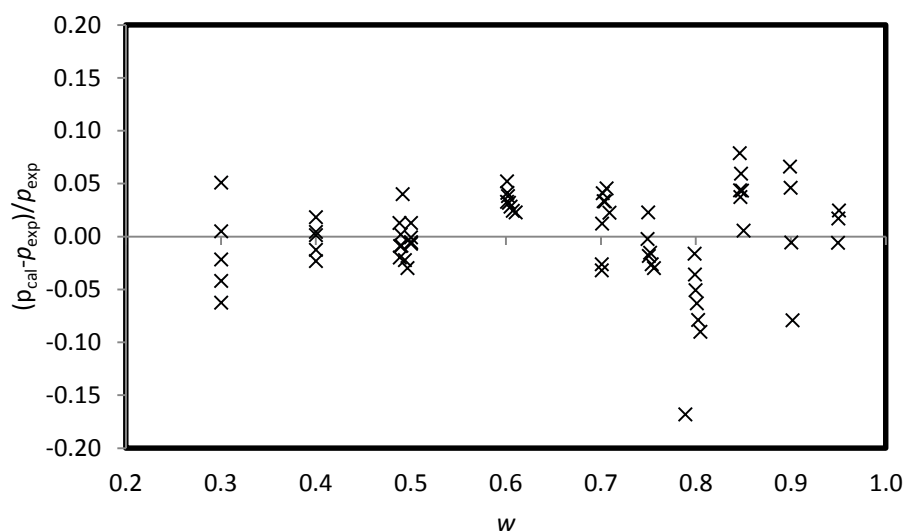


Figura 5.2. Desviaciones entre los valores experimentales de la presión de vapor (Álvarez *et al.*, 2011 y Galleguillos *et al.*, 2010) y los calculados usando la ec.(5.16) para la mezcla $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2$ (53:35:12).

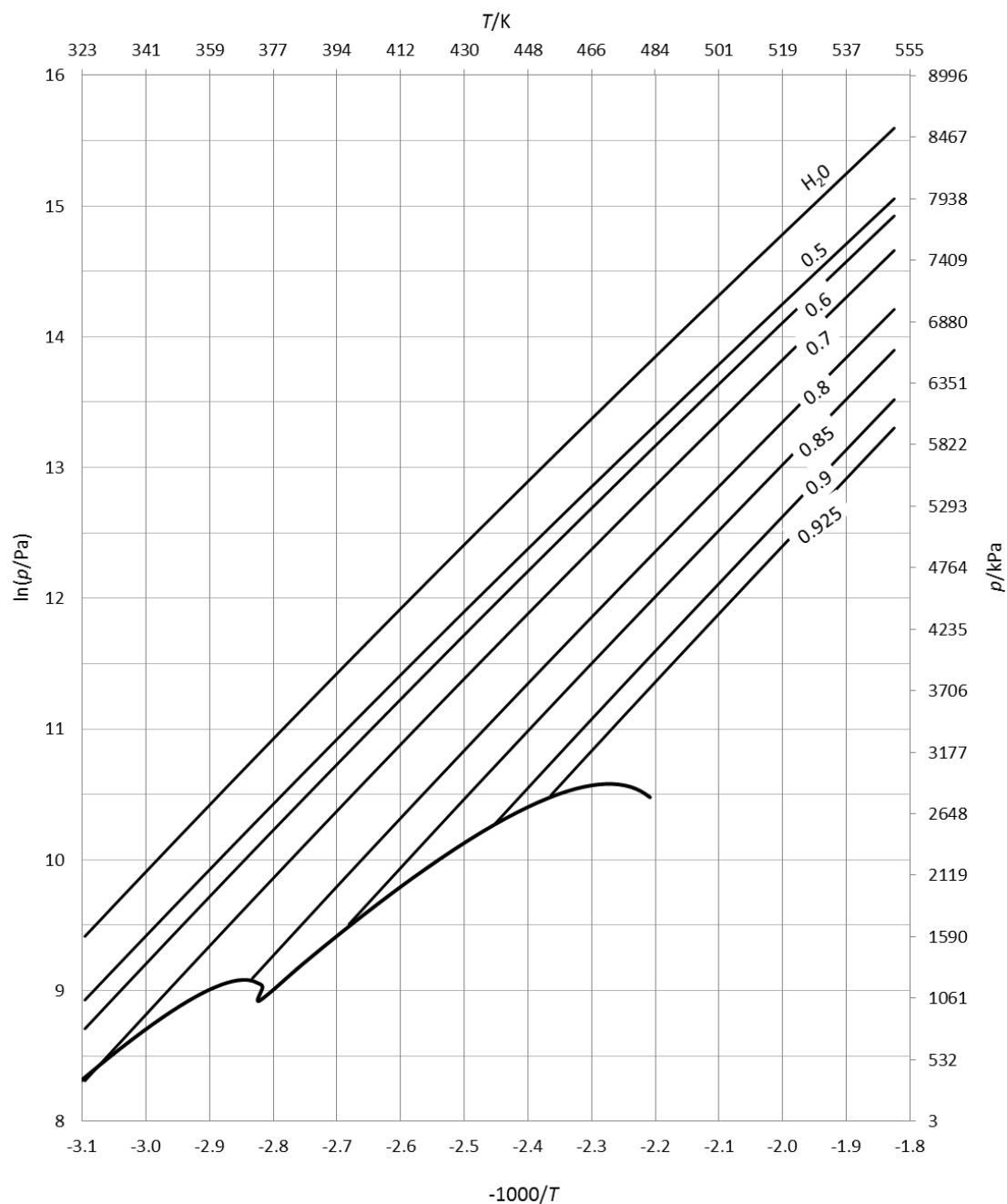


Figura 5.3. Diagrama presión-temperatura-composición para la mezcla acuosa $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3$ (53:28:19).

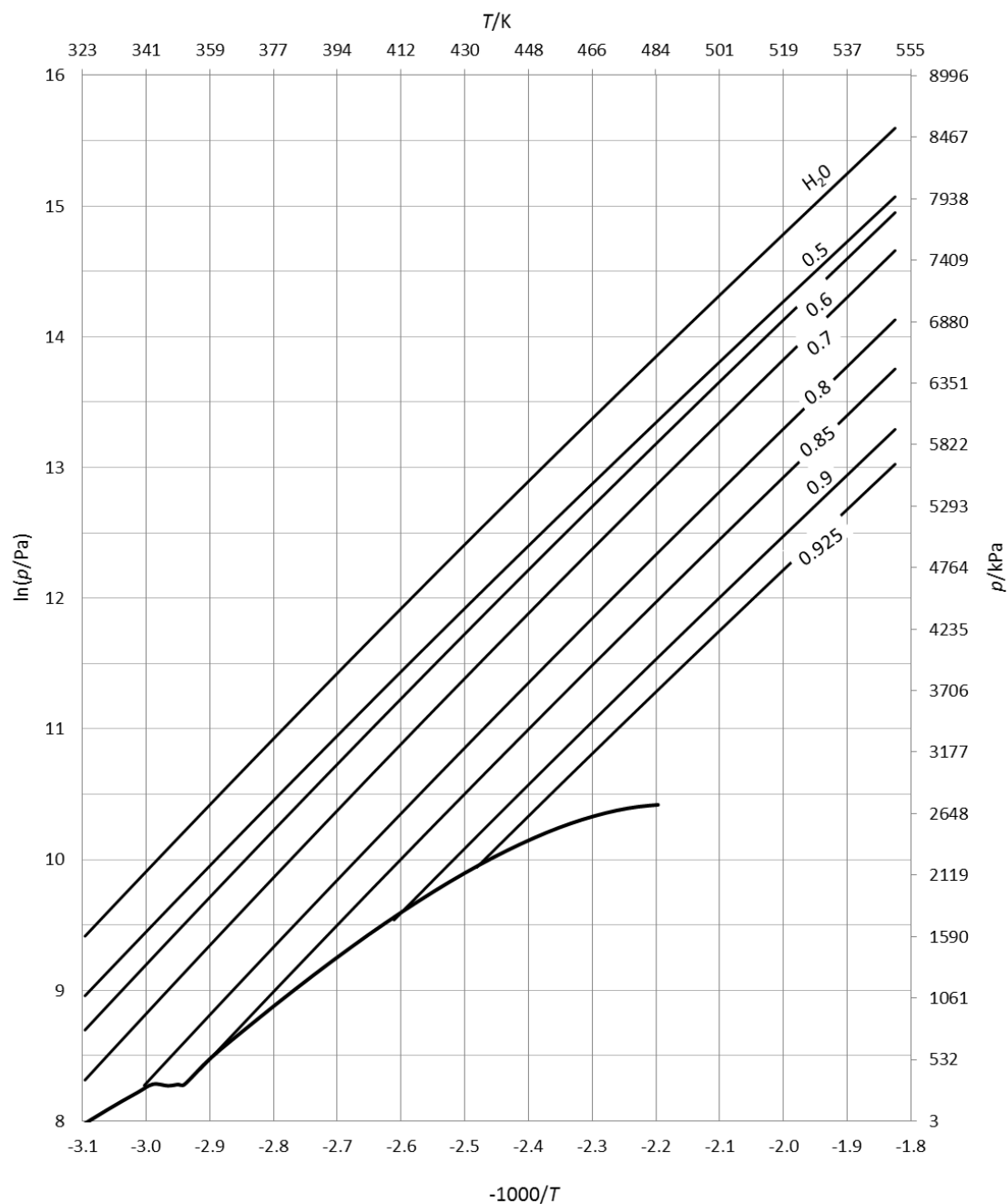


Figura 5.4. Diagrama presión-temperatura-composición para la mezcla acuosa $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2$ (53:35:12).

5.2.2 Capacidad calorífica específica

En el caso de la capacidad calorífica de la disolución acuosa $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (53:19:28) puede utilizarse la ecuación (5.7), propuesta por Davidson y Erickson (1986), aunque los resultados, tal y como los propios autores afirman, y que confirman los valores estimados por Álvarez *et al.* (2011), muestran la tendencia con la temperatura opuesta a la esperada.

En el caso de la disolución de $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12), puede utilizarse la ecuación (5.2), junto con los parámetros recogidos en la Tabla 5.2.

5.2.3 Entalpía específica

La entalpía se estimó mediante el método de McNeely (1979) para las disoluciones acuosas de $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (53:19:28) y $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12). Se calculó utilizando la presión de vapor (ec. 5.16) y la capacidad calorífica usando las ecuaciones (5.7) y (5.8), respectivamente. Para el refrigerante, la entalpía en los estados saturado y sobrecalentado, y la presión de vapor, fueron tomadas de Wagner y Pruß (1995). Los resultados se correlacionaron con la temperatura y la composición (ec. 5.18).

$$h/\text{J} \cdot \text{g}^{-1} = \sum_{i=0}^2 a_i \cdot w_{\text{salt}}^i + \left(\sum_{i=0}^2 b_i \cdot w^i \right) \cdot T/\text{K} + \left(\sum_{i=0}^2 c_i \cdot w^i \right) \cdot (T/\text{K})^2 \quad (5.18)$$

Donde h es la entalpía específica, w es la fracción de masa de la sal, T es la temperatura (K), a_i , b_i y c_i son los parámetros ajustables que se muestran en la Tabla 5.7 para ambas mezclas.

Tabla 5.8. Parámetros de la ec.(5.18) para calcular la entalpía de dos mezclas acuosas de nitratos y nitrito alcalinos.

Parámetro	$\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:28:19)	$\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12)
a_0	2.0422×10^3	2.3258×10^3
a_1	-4.1962×10^3	-5.2061×10^3
a_2	3.6323×10^3	4.8894×10^3
a_3	-1.5004×10^3	-1.9844×10^3
b_0	-2.4044×10^1	-2.8380×10^1
b_1	6.5791×10^1	8.0577×10^1
b_2	-5.4237×10^1	-7.2294×10^1
b_3	1.5068×10^1	2.1637×10^1
c_0	9.7669×10^{-2}	1.1388×10^{-1}
c_1	-2.5741×10^{-1}	-3.0992×10^{-1}
c_2	2.2108×10^{-1}	2.8572×10^{-1}
c_3	-6.1298×10^{-2}	-8.3816×10^{-2}

Los diagramas de entalpía-temperatura-composición se construyeron empleando la ecuación (5.18) y se presentan en las Figuras 5.5 y 5.6.

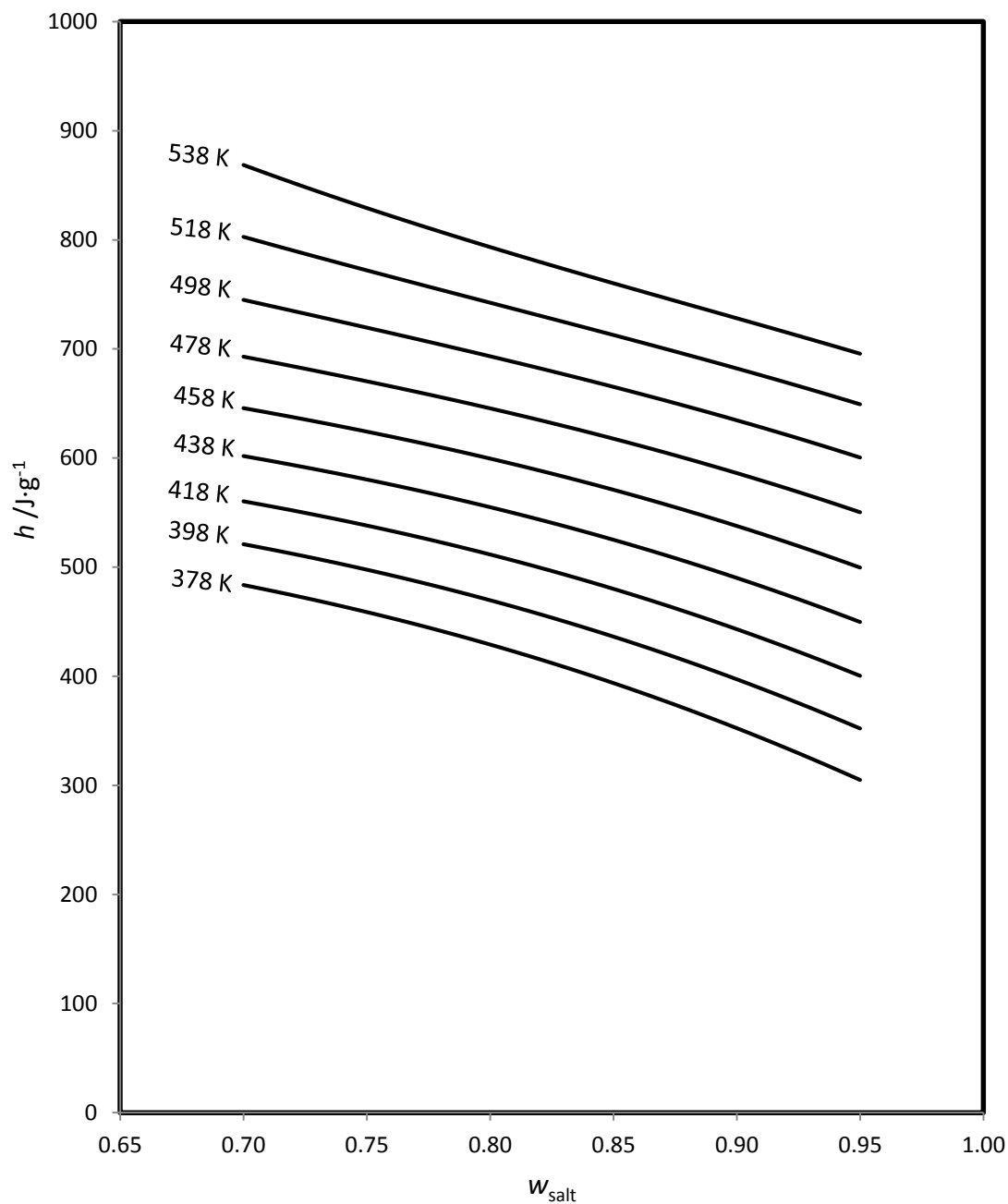


Figura 5.4. Diagrama entalpía-temperatura-composición para la disolución acuosa de $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (53:19:28).

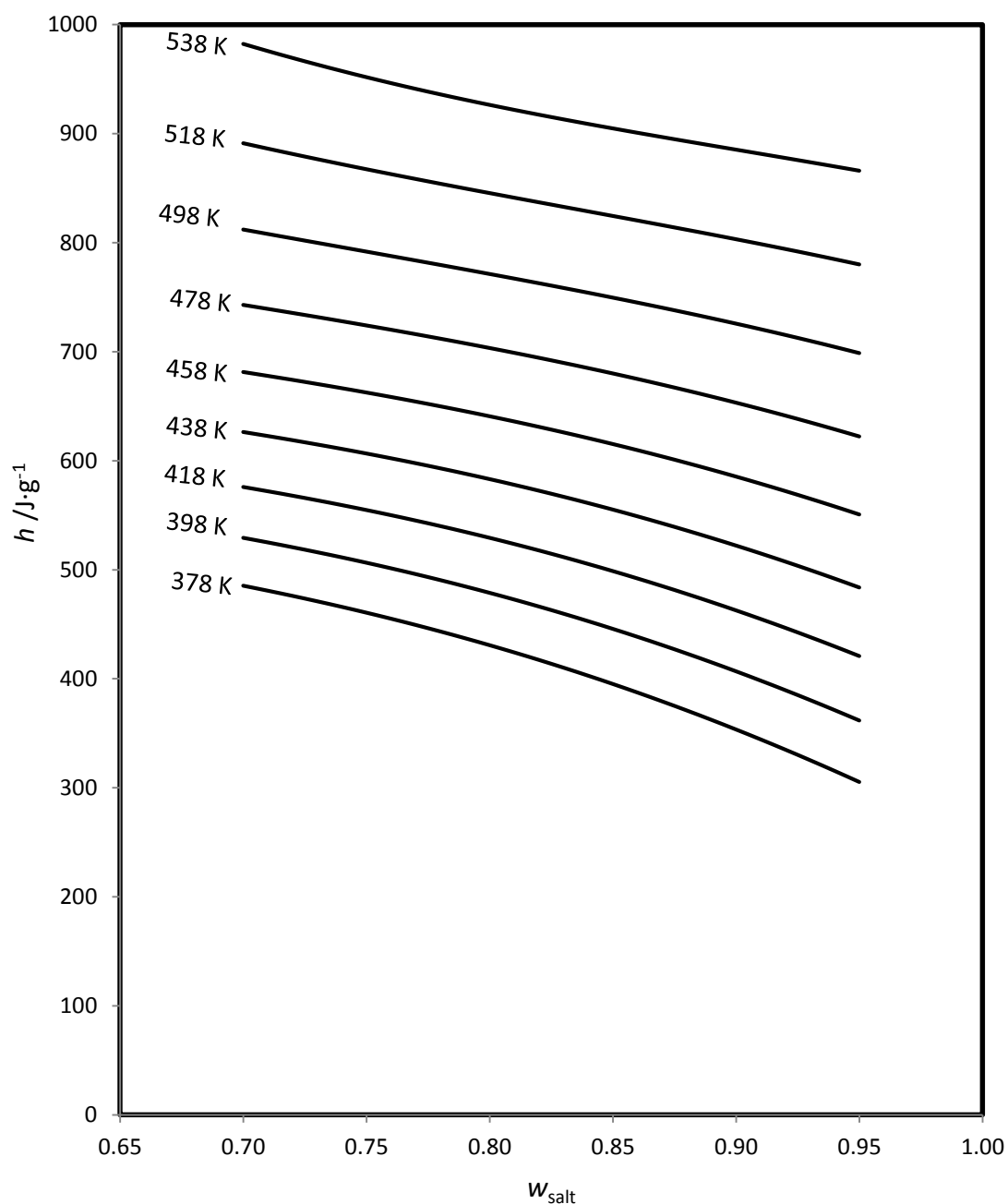


Figura 5.5. Diagrama entalpía-temperatura-composición para la mezcla acuosa $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2$ (53:35:12).

5.2.4 Solubilidad

La correlación propuesta en este trabajo y reportada por Vargas *et al.* (2008) para cuatro disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos, entre ellas las propuestos por Davidson y Erickson (1986), se consideran adecuadas. La correlación se muestra en la ecuación (5.12) y los parámetros se encuentran en la Tabla 5.3.

5.2.5 Densidad

Se propone una nueva correlación para calcular la densidad de dos mezclas de nitratos y nitritos alcalinos (ec.5.19). Para la disolución acuosa de $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (53:19:28) se tomaron en cuenta el conjunto de datos de Ally *et al.* (1992) y Abdelmassih (2009). Para las otras tres disoluciones se consideraron los datos reportados por Abdelmassih (2009).

$$\rho = \frac{A}{B[1+(1-T/C)^D]} \quad (5.19)$$

Donde ρ es la densidad (g/ml), T es la temperatura (K), y A , B , C , y D los parámetros ajustados que dependen linealmente con la composición: $X = x_0 + x_1 \cdot T$, donde X puede ser A , B , C o D . El parámetro independiente de la composición x_0 , correspondiente a los parámetros del agua fueron tomadas de Wagner y Pruß (2002). Los parámetros para todas las mezclas se muestran en la Tabla 5.9. En la Figura 5.7 se muestran las desviaciones observadas entre las densidades experimentales y las calculadas.

Tabla 5.9. Parámetros de la ec.(5.19) para calcular la densidad cuatro mezclas acuosas de nitratos y nitrito alcalinos.

Parámetros	$\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:28:19)	$\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (53:5:42)	$\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (60:36:04)	$\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12)
a_0	8.3139×10^1	8.3139×10^1	8.3139×10^1	8.3139×10^1
a_1	-2.1059×10^1	-1.4969×10^1	9.4629×10^{-1}	-5.5322×10^1
b_0	2.6214×10^{-1}	2.6214×10^{-1}	2.6214×10^{-1}	2.6214×10^{-1}
b_1	-9.4688×10^{-2}	-8.4477×10^{-2}	-5.8568×10^{-2}	-1.4576×10^{-1}
c_0	6.4729×10^2	6.4729×10^2	6.4729×10^2	6.4729×10^2
c_1	8.2333×10^1	1.73×10^2	-4.4945×10^1	1.1504×10^2
d_0	2.3072×10^{-1}	2.3072×10^{-1}	2.3072×10^{-1}	2.3072×10^{-1}
d_1	-1.4727×10^{-1}	-1.263×10^{-1}	-2.0568×10^{-1}	-1.8560×10^{-1}
RMSD	0.7	0.3	0.2	0.1
Desv. máx.	1.9	0.7	0.5	0.5

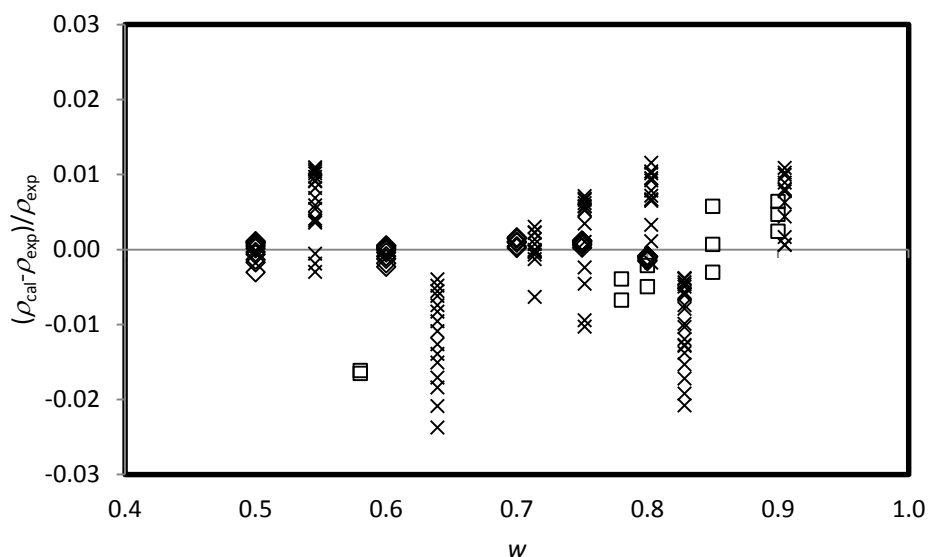


Figura 5.7. Desviaciones entre los valores experimentales y calculados de la densidad usando la ec. (5.19) para las mezclas $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (53:19:28): \diamond , Abdelmassih (2009); \times , Ally et al. (1992); \square , Davidson and Erickson (1986).

5.2.6 Viscosidad

Se propone una correlación para la viscosidad de las cuatro soluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos (ec.5.20) reportados por Abdelmassih (2009).

$$\ln(\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}) = \sum_{i=0}^3 a_i \cdot w_{\text{salt}}^i + \frac{\sum_{i=0}^3 b_i \cdot w_{\text{salt}}^i}{T/K} + C \cdot \ln(T/K) + D \cdot (T/K)^E \quad (5.20)$$

Donde η es la viscosidad dinámica, T es la temperatura absoluta, a_0 , b_0 , C , D y E son los parámetros característicos para el agua pura, tomada de Wagner y Pruß (2002) y a_i , b_i , donde $i = 1, 2, 3$, son los parámetros dependientes de la composición, presentados en la Tabla 5.10. En la figura 5.8, se muestran las desviaciones de la viscosidad calculadas con la ecuación (5.20) y los datos experimentales reportados por Abdelmassih (2009) y Davidson y Erickson (1986).

Tabla 5.10. Parámetros de la ec.(5.20) para calcular la viscosidad dinámica de cuatro mezclas acuosas de nitratos y nitrito alcalinos.

	$\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:28:19)	$\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (53:5:42)	$\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (60:36:04)	$\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12)
a_0^*	-4.5935×10^1	-4.5935×10^1	-4.5935×10^1	-4.5935×10^1
a_1	1.7590×10^1	-8.0776×10^0	1.1172×10^0	5.5442×10^1
a_2	-4.8454×10^1	2.7867×10^1	-2.2264×10^0	-8.0393×10^1
a_3	3.5895×10^1	-1.9938×10^1	4.1443×10^0	3.7483×10^1
b_0^*	3.7036×10^3	3.7036×10^3	3.7036×10^3	3.7036×10^3
b_1	-3.9379×10^3	3.6927×10^3	1.2735×10^2	-7.9965×10^3
b_2	1.2456×10^4	-1.0090×10^4	1.0142×10^3	1.0300×10^4
b_3	-8.3174×10^3	8.1349×10^3	-5.1937×10^2	-3.9438×10^3
C^*	5.8660×10^0	5.8660×10^0	5.8660×10^0	5.8660×10^0
D^*	-5.8790×10^{-29}	-5.8790×10^{-29}	-5.8790×10^{-29}	-5.8790×10^{-29}
E^*	10	10	10	10
RMSD %	2.4	4.1	1.8	2.0
Máx desv. %	5.7	9.6	3.4	5.0

*Parámetros agua pura

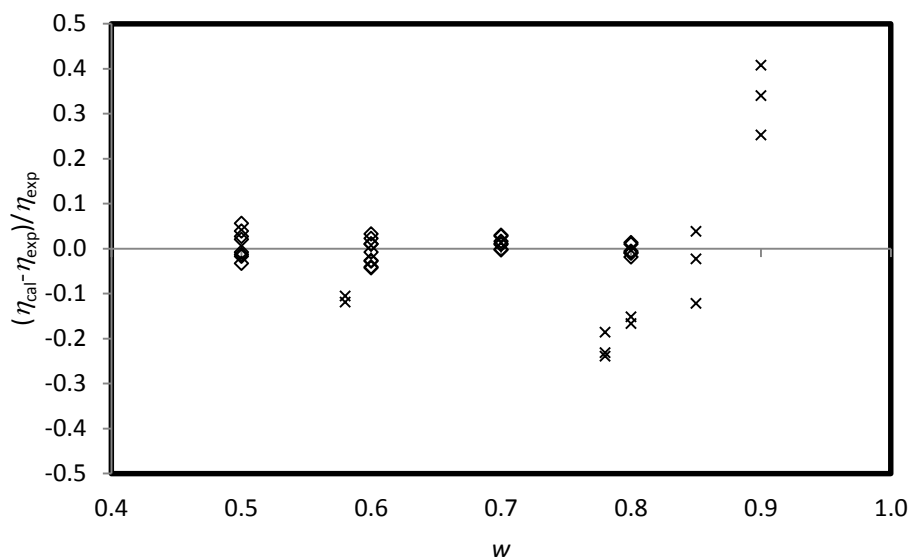


Figura 5.6. Desviaciones entre los valores experimentales y calculados de la viscosidad usando la ec.(5.19) para las mezclas $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ (53:19:28): ◇, Abdelmassih (2009); ×, Davidson and Erickson (1986).

5.3 Conclusiones

Se han revisado y propuesto nuevas correlaciones para el cálculo de la presión de vapor, entalpía, densidad y la viscosidad de las disoluciones acuosas de nitratos y nitritos

alcalinos, seleccionadas en este trabajo como fluidos de trabajo adecuadas para enfriadores de absorción y bombas de calor accionadas a alta temperatura.

Adicionalmente, se han presentado los diagramas presión-temperatura-composición y entalpía-temperatura-composición para las disoluciones acuosas $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:28:19) y $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12).

5.4 Referencias

- Abdelmassih G. Prediction and experimental determination of density and viscosity of mixtures of Alquitratos. Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Spain, 2009.
- Ally M. R. Final Report, ORNL/TM-10258, 1987.
- Ally M. R., Klatt L.N., Zaltash A., Linkous R. L. J.Chem.Eng.Data 1991, 36, 209–213.
- Álvarez M., Bourouis M., Esteve X. J.Chem.Eng.Data 56, pp. 491-496, 2011.
- Andersen J. M., Costa A., Ziegler F. AMSE, Advanced Energy Systems Division, 2000, vol. 40, pp 21-26.
- Aseyev G. Electrolytes - Properties of solutions methods for calculation of multicomponent systems, and experimental data on thermal conductivity and surface tension. Begell House Publishers, New York, 1998.
- Davidson W.F., Erickson D.C. Newsletter IEA Heat Pump Center 1986, 4 (3) 29–31.
- Erickson D.C. U.S. Patent 4,454,724, 1984.
- Erickson D.C. U.S. Patent 4,563,295, 1986.
- Erickson D.C., Potnis, S., Tang J. Energy Conversion Engineering Conference IECEC 96, Proceedings of the 31st Intersociety, 1996; pp 1072–1077.
- Galleguillos H., Salavera D., Vargas P., Coronas A. Fluid Phase Equilib. 291 (2010) 208–211.
- Herold K., Radermacher R., Klein, S. Absorption chillers and heat pumps. CRC Press, New York, 1996.
- Howe L.A., Erickson D.C. News. IEA Heat Pump Center 1990, 8 (4) 7–9.
- Laliberté M.A. Journal of Chemical and Engineering Data, 54, pp. 1725-1760, 2009
- Vargas, P.; Salavera, D.; Galleguillos, H.; Coronas, A. J.Chem.Eng.Data 2008, 53, 403-406.
- Zaltash A., Ally M.R. ASME 1992, 28, 49–52.
- Zhuo C.Z., Machielsen C.H.M. Appl. Therm. Eng. 1996, 16 (3), 255–262.
- Wagner W., Pruß A.J. Phys. Chem. Ref. Data 31, 387 (2002).

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD Y LA PRESION DE VAPOR DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS Y
NITRITOS ALCALINOS PARA SISTEMAS DE ABSORCIÓN DE ALTA TEMPERATURA.
Pedro Vargas Lira
Dipòsit Legal: T 1345-2015

Capítulo 6

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

CONCLUSIONS AND FUTURE TASKS

6.1 Conclusiones.....	6-1
6.2 Trabajos futuros.....	6-4
6.3 Conclusions	6-5
6.4 Future tasks.....	6-7

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD Y LA PRESION DE VAPOR DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS Y
NITRITOS ALCALINOS PARA SISTEMAS DE ABSORCIÓN DE ALTA TEMPERATURA.
Pedro Vargas Lira
Dipòsit Legal: T 1345-2015

6.1 Conclusiones

Se ha realizado un estudio teórico-experimental de la solubilidad y la presión de vapor de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos, propuestas como potenciales fluidos de trabajo para aplicaciones de refrigeración y bombas de calor por absorción activadas a alta temperatura.

Del estudio de la solubilidad se han obtenido las siguientes conclusiones más relevantes:

- ✓ Se ha descrito la metodología para la determinación experimental y la representación gráfica de la solubilidad, desde sistemas simples compuestos por una sal en agua, hasta sistemas cuaternarios compuestos por tres sales en agua.
- ✓ Se ha realizado un estudio de la temperatura de disolución salina de 21 mezclas de nitratos y nitritos alcalinos con el método politérmico, a partir del cual se han seleccionaron tres disoluciones más solubles que la muestra de referencia, propuesta por Davidson y Erickson (1986): $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:19:28). Las disoluciones seleccionadas fueron: $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:05:42), $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (53:35:12) y $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (60:36:04)
- ✓ Se ha implementado una técnica calorimétrica para el estudio de la solubilidad de mezclas de nitratos y nitritos alcalinos. Para la validación del procedimiento de medida se realizaron una serie de experimentos usando nitrato de sodio como sal de referencia. Los resultados se comparan con la literatura obteniéndose una diferencias relativa inferiores a 0.15 %.
- ✓ - La determinación calorimétrica de la temperatura de disolución de las mezclas $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:05:42) y $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12) demuestra que estas soluciones presentan una mejor solubilidad (entre 10 °C y 30 °C) que la propuesta por Davidson y Erickson (1986), constituyéndose en potenciales fluidos de trabajo en ciclos de absorción a alta temperatura. La disolución $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (60:36:04) presentó mejor solubilidad hasta una fracción másica de 0.81, pero peor por encima de este valor, por lo que fue descartada.
- ✓ La técnica de mineralización de especies demuestra que la solución acuosa de $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (59:35:12), inicialmente a la temperatura de 72 °C, por un enfriamiento, producirá preferentemente la cristalización de NaNO_3 .

Del estudio de la presión de vapor, se obtuvieron las siguientes conclusiones relevantes:

- ✓ Se ha determinado experimentalmente la presión de vapor de dos de las disoluciones previamente seleccionadas: $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:42:5) y $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (53:35:12) desde 313.15 K hasta 353.15 K y fracciones másicas de 0.30, 0.40 y 0.50 por medio del método estático.

- ✓ El procedimiento de medida fue previamente validado por medio de la medida de la presión de vapor de agua pura y de las disoluciones binarias $\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{O}$, para temperaturas comprendidas entre 298.15 K y 353.15 K y fracción másica de sal comprendidas entre 0.05 y 0.50. Se obtuvieron desviaciones inferiores al 0.6 % para el agua y de 0.7 % para las disoluciones acuosas, al compararlo con datos bibliográficos.
- ✓ Los datos experimentales de presión de vapor obtenidos para las disoluciones acuosas binarias y cuaternarias fueron comparados con valores estimados con el modelo termodinámico Electrolyte-NRTL, utilizando únicamente parámetros de interacción binaria de las disoluciones individuales (agua+sal) e independientes de la temperatura. Las desviaciones observadas entre los valores experimentales y calculados fueron inferiores al 6%, indicando que el modelo Electrolyte-NRTL es muy adecuado para la estimación del equilibrio líquido-vapor, en el rango de temperatura (313.15 K y 353.15 K) y fracción másica (0.3-0.5) considerados.
- ✓ Se validó la capacidad del modelo Electrolyte-NRTL para estimar la presión de vapor de las mezclas acuosas de $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3$ (53:28:19) y $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2$ (53:35:12) en un amplio rango de temperatura (293-473) K y fracción másica total de sales (0.30-0.95). La desviación estimada es mejor del 10 %, con algunas excepciones especialmente a valores muy bajos de presión, esto es, para elevadas composiciones salinas y baja temperatura. Estos resultados indican que el modelo Electrolyte-NRTL puede utilizarse para estimar la presión de vapor de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos, con diferentes composiciones y hasta elevadas temperaturas, con errores inferiores al 10 %.

De la modelización de la presión de vapor y solubilidad de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos se destaca lo siguiente:

- ✓ Se ha implementado el modelo de adsorción de gas multicapa de Brunauer, Emmett y Teller (BET) modificado por Stokes y Robinson (1948) y extendido a sistemas multicomponentes por Ally y Braunstein (1993), para la estimación de la presión de vapor y la solubilidad de dos de las disoluciones seleccionadas: $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3$ (53:28:19) y $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3$ (53:42:5).
- ✓ Los parámetros necesarios para el modelo han sido tomados de la literatura, a excepción del producto de solubilidad en función de la temperatura para el KNO_3 , que ha sido obtenido por regresión de datos experimentales reportados en la literatura. Ningún valor experimental de presión de vapor o solubilidad de las mezclas cuaternarias ha sido utilizado para la modelización.
- ✓ Se ha estimado la presión de vapor de las dos disoluciones seleccionadas, por medio del modelo BET, y se ha comparado con valores experimentales, obteniéndose resultados satisfactorios.
- ✓ Se ha estimado la solubilidad de las dos disoluciones por medio del modelo BET y se han comparado con valores experimentales. Previamente se han estimado las sales que precipitan a determinadas temperaturas a partir del producto de

solubilidad. El resultados en muy satisfactorio para la mezcla $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:28:19), y algo menos para $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:42:5), probablemente debido a las a fuertes interacciones sal-sal entre LiNO_3 y KNO_3 .

- ✓ Los resultados obtenidos por el modelo BET permiten afirmar que éste es adecuado para la estimación de la presión de vapor y solubilidad de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos.

Finalmente, en el capítulo de propiedades termofísicas de disoluciones acuosas de nitratos y nitritos alcalinos:

- ✓ Se ha recopilado toda la información existente en la literatura referente a las propiedades termofísicas de disoluciones acuosas cuaternarias de nitratos y nitritos alcalinos.
- ✓ Se han propuesto algunas nuevas correlaciones para algunas propiedades termofísicas a partir de la información existente en la literatura y de los valores experimentales de este trabajo. Las propiedades para las que se han propuesto correlaciones son: presión de vapor, capacidad calorífica, entalpía, solubilidad, densidad y viscosidad.
- ✓ Se han construido los diagramas presión-temperatura-composición y entalpía-temperatura-composición de dos de las disoluciones seleccionadas: $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:28:19), y $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (53:42:5).

El estudio realizado es de gran utilidad en la búsqueda de nuevos fluidos de trabajo para sistemas de absorción a alta temperatura, donde los fluidos convencionales no son operativos. La solubilidad y la presión de vapor son dos importantes propiedades en este tipo de fluidos. La primera porque es una limitación para el intervalo de operación de las disoluciones, en el que encuentra el absorbedor y el generador. La segunda, porque la presión de la disolución será clave en las prestaciones del ciclo ya que afecta directamente al proceso de absorción: cuanto menor sea la presión de vapor de la solución que llega al absorbedor, mayor absorción de refrigerante se producirá.

Por tanto, como resultado del estudio de la solubilidad, en este trabajo se han propuesto nuevos fluidos de trabajo para sistemas de absorción a alta temperatura, basados en el fluido propuesto por Davidson y Erickson (1986), pero mostrando una mayor solubilidad. Esto permitiría trabajar a composiciones de sal más elevadas, lo que debería mejorar las prestaciones del ciclo termodinámico. Así mismo, se ha modelizado, por un lado la presión de vapor utilizando el modelo Electrolyte-NRTL, y por otro la presión de vapor y la solubilidad con el modelo BET. Estos modelos nos permiten estimar la presión de vapor y la solubilidad (ésta únicamente por el modelo BET) con el fin de estudiar otras mezclas de nitratos y nitritos alcalinos, sin necesidad de realizar el laborioso trabajo experimental que se requeriría para medir estas propiedades. Además de ello, se ha realizado una recopilación de las propiedades termofísicas de este tipo de disoluciones, y se han propuesto algunas nuevas correlaciones que servirán para la simulación y análisis termodinámico de las

prestaciones de ciclos multi-efecto en sistemas de refrigeración y bombas de calor por absorción a alta temperatura.

6.2 Trabajos futuros

Como trabajos futuros se propone completar algunas de las propiedades termofísicas de las disoluciones acuosas de nitrato y nitritos alcalinos seleccionadas en este trabajos, como puede ser la presión de vapor de las mezclas $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (53:35:12) y $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (60:36:04), completar el estudio de las fases sólidas de las sales que precipitan en las distintas mezclas, la determinación experimental de las capacidades caloríficas de todas las mezclas necesario para el cálculo de la entalpía, así como la densidad y viscosidad.

Por otro lado, se propone realizar la simulación y análisis termodinámico de las prestaciones de ciclos multi-efecto con las disoluciones seleccionadas en este trabajo. Además, dicho estudio se completaría con un análisis sistemático, considerando otras disoluciones con distintos componentes y composiciones, utilizando los modelos Electrolyte-NRTL y BET utilizados en este trabajo, con el fin de estimar la presión de vapor y solubilidad. De este estudio, podrían surgir otras combinaciones de mezclas más óptimas para la aplicación, y que requerirían un posterior estudio más exhaustivo de sus propiedades.

6.3 Conclusions

It has been carried out a theoretical and experimental study of the solubility and vapor pressure of aqueous solutions of alkali nitrates and nitrites, proposed as potential working fluids for absorption refrigeration and heat pumps at high temperature activated

From the study of solubility were obtained the following main conclusions:

- ✓ The methodology for the experimental determination and the graphical representation of the solubility has been described, from binary to quaternary systems.
- ✓ A study of the solution temperature of 21 mixtures of alkali nitrates and nitrites by a polythermal method has been performed. Three mixtures were selected as more soluble than the reference sample, proposed by Davidson and Erickson (1986): $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:19:28). The selected solutions were: $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:05:42), $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (53:35:12) y $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (60:36:04).
- ✓ It has been implemented a calorimetric technique for the study of the solubility of mixtures of alkali nitrates and nitrites. For validate the measurement procedure a series of experiments using sodium nitrate as reference were made. The results were compared with literature obtaining relative deviations lower than 0.15%.
- ✓ The calorimetric determination of the solution temperature of the aqueous solutions $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:05:42) and $\text{KNO}_3 + \text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12) shows that these have improved the solubility (between 10 °C and 30 °C) than that proposed by Davidson and Erickson (1986), becoming potential working fluids in absorption cycles at high temperature. The $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (60:36:04) solution presented better solubility to a mass fraction of 0.81, but worse above this value, so it was discarded.
- ✓ The mineralization technique of species demonstrates that the aqueous solution of $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (59:35:12), initially at the temperature of 72 °C, by cooling, preferably crystallize NaNO_3 .

From the study of vapor pressure, the following main conclusions were obtained:

- ✓ The vapor pressure of the previously selected solutions has been experimentally determined: $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53: 42:5) and $\text{KNO}_3 + \text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (53:35:12) from 313.15 K to 353.15 K and mass fractions of 0.30, 0.40 and 0.50 by the static method.
- ✓ The measurement procedure was previously validated by measuring the vapor pressure of pure water and binary solutions $\text{NaNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$, for temperatures between 298.15 K and 353.15 K and salt mass fraction between 0.05 and 0.50. Deviations were less than 0.6% for water and 0.7% for aqueous solutions, when compared with literature data.
- ✓ Experimental data obtained for binary and quaternary aqueous solutions were compared with estimated with the thermodynamic model Electrolyte-NRTL

using only binary interaction parameters, independent of temperature, of binary solutions (water + salt). Deviations observed between the experimental and calculated values were less than 6%, indicating that the Electrolyte-NRTL model is well suited for estimating the vapor-liquid equilibrium in the temperature range (313.15 K and 353.15 K) and mass fraction (0.3-0.5) considered.

- ✓ The capacity of the Electrolyte-NRTL model to estimate the vapor pressure of the aqueous mixtures of $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:28:19) and $\text{KNO}_3 + \text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_2$ (53:35:12) was validated in a wide range temperature (293-473) and K salts total mass fraction (0.30-0.95). The estimated deviation is lower than 10%, with some exceptions especially at very low pressure values, that is, for low temperature and high salt content. These results indicate that the Electrolyte-NRTL model can be used to estimate the vapor pressure of aqueous solutions of alkali nitrates and nitrites, with different compositions up to high temperatures, with errors lower than 10%.

From the modeling of the vapor pressure and solubility in aqueous solutions of alkali nitrates and nitrites, highlight the following:

- ✓ The model of multilayer gas adsorption Brunauer, Emmett and Teller (BET) modified by Stokes and Robinson (1948) and extended to multicomponent systems by Ally and Braunstein (1993) has been implemented for estimating the vapor pressure and the solubility of the selected two solutions: $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53:28:19) and $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (53: 42: 5).
- ✓ The parameters needed for the model are taken from the literature except the product of solubility for KNO_3 , which was obtained by regression of experimental data reported in the literature. No experimental value of vapor pressure or solubility of the quaternary mixtures has been used for modeling.
- ✓ Vapor pressure of the two solutions selected was predicted with the BET model, and compared with experimental values, obtaining satisfactory results.
- ✓ Solubility of the two solutions were predicted by BET model and compared with experimental values. Previously, the salts which precipitate at certain temperatures were estimated from solubility product. The results are very satisfactory for the $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:28:19) mixture, and somewhat less for $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:42:5), probably due to the strong interactions salt-salt between LiNO_3 and KNO_3 .
- ✓ The results obtained by the BET method show that it is suitable for predicting the vapor pressure and solubility in aqueous solutions of alkali nitrates and nitrites.

Finally, in the last chapter on thermophysical properties of aqueous solutions of alkali nitrates and nitrites:

- ✓ It has been compiled all the information in the literature on the thermophysical properties of quaternary aqueous solutions of alkali nitrates and nitrites.
- ✓ Some new correlations have been proposed for some thermophysical properties alkali, obtained from the information obtained in the literature and the

experimental values of this work. The properties for which correlations have been proposed are: vapor pressure, isobaric heat capacity, enthalpy, solubility, density and viscosity.

- ✓ Pressure – temperature-composition and enthalpy – temperature-composition diagrams have been constructed for two of the selected solutions: $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53:28:19), and $\text{LiNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (53: 42: 5).

The study is useful in the search for new working fluids for absorption systems at high temperatures where conventional fluids are inoperative. The solubility and vapor pressure are two important properties for these fluids. The first, is a limitation for the operating range of the solutions, which find the absorber and generator. The second, because the pressure of the solution will be key in the performance of the cycle because directly affects the absorption process: the lower vapor pressure of the solution in the absorber, higher absorption of refrigerant occurs.

Therefore, as a result of studying the solubility, in this paper we have proposed new working fluids for absorption systems at high temperature, based on the fluid proposed by Davidson and Erickson (1986), but showing a greater solubility (10 °C - 30°C). This would allow working at higher salt compositions, which should improve the performance of the thermodynamic cycle. Also, it has been modeled on the one hand vapor pressure using Electrolyte NRTL-model, and other hand vapor pressure and solubility with the BET model. These models allow us to estimate the vapor pressure and solubility in order to study other mixtures of alkali nitrates and nitrites, without the need for laborious experimental work that would be required to measure these properties. Moreover, a compilation of thermophysical properties of such solutions has been collected, and proposed some new correlations that serve to thermodynamic simulation and performance analysis of absorption multi-effect cycle refrigeration systems and heat pumps at high temperature.

6.4 Future tasks

As future tasks we propose to complete the thermophysical properties of aqueous solutions of alkali nitrate and nitrite selected in this work, such as the vapor pressure of $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ mixtures (53:35:12) and $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (60:36:04), completing the study of solid phases salts precipitating in the different mixtures, the experimental determination of the heat capacities of all mixtures need to calculate the enthalpy as well as the density and viscosity.

Furthermore, it is proposed to make the thermodynamic simulation and the analysis of performance of multi-effect with the fluids selected in this work solutions. Furthermore, the study would be completed with a systematic analysis, considering other solutions with different components and compositions using the Electrolyte-NRTL and BET models, in order to estimate the vapor pressure and solubility. In this study, other combinations could emerge as more optimal working fluids for these applications, and require further more in-depth study of their properties.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD Y LA PRESION DE VAPOR DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE NITRATOS Y
NITRITOS ALCALINOS PARA SISTEMAS DE ABSORCIÓN DE ALTA TEMPERATURA.
Pedro Vargas Lira
Dipòsit Legal: T 1345-2015