



REFRIGERACIÓN POR ABSORCIÓN CON NH₃/H₂O/HIDRÓXIDOS

Marieta Simona Steiu

ISBN: 978-84-693-4054-7
Dipòsit Legal: T.991-2010

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
Departamento de Ingeniería Mecánica

TESIS DOCTORAL

**REFRIGERACIÓ PER ABSORCIÓ
CON NH₃/H₂O/HIDRÓXIDS**

AUTORA

MARIETA SIMONA STEIU

Dirigida per

Dr. Alberto Coronas

Dr. Joan Carles Bruno

Tarragona, 17 de Mayo de 2010



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
Departamento d'Enginyeria Mecànica

Av. Països Catalans, 26
43007 Tarragona
Tel. 977 257888
Fax. 977 559691

Los abajo firmantes, **Dr. Alberto Coronas**, Catedrático de Máquinas y Motores Térmicos del Departamento d'Enginyeria Mecànica de la Universitat Rovira i Virgili y y **Dr. Joan Carles Bruno**, Profesor Agregado del Departamento d'Enginyeria Mecànica de la Universitat Rovira i Virgili

HACEN CONSTAR:

Que el presente trabajo, titulado: **Refrigeración por absorción con NH₃/H₂O/hidróxidos**

que presenta la Sra. Marieta Simona Steiu para optar al grado de Doctor de la Universitat Rovira i Virgili, ha sido realizado bajo su dirección inmediata en el CREVER–Grup d'Enginyeria Térmica Aplicada del Departament d'Enginyeria Mecànica de la Universitat Rovira i Virgili, y que todos los resultados han sido obtenidos en las experiencias realizadas por dicha doctoranda.

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

Tarragona, 17 de Mayo de 2010.

Fdo. Dr. Alberto Coronas

Fdo. Dr. Joan Carles Bruno

Lista de publicaciones

Artículos en revistas científicas

Steiu, S.; Bruno, J. C.; Coronas, A.; San Roman, M. F.; Ortiz, I.; *Separation of Ammonia/Water/Sodium Hydroxide Mixtures Using Reverse Osmosis Membranes for Low Temperature Driven Absorption Chillers*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47, (24), 10020–10026.

Steiu, S.; Salavera, D.; Bruno, J.C.; Coronas, A.; *A basis for the development of new ammonia-water sodium hydroxide absorption chillers*. International Journal of Refrigeration, 2009, 32, (4), 577-587.

Steiu, S.; Salavera, D.; Martínez, D.E.; Bruno, J.C.; Coronas, A.; *Simulation and thermodynamic analysis of ammonia/water/hydroxide absorption chillers*. Industrial & Engineering Chemistry Research – enviado

Comunicaciones en congresos nacionales e internacionales

Steiu, S.; Libotean, S.; Bruno, J.C; Coronas, A.; *Implementation of Reverse Osmosis membranes in absorption chillers using ammonia/water/NaOH mixtures*. North American Membrane Society. Annual Meeting. Orlando, Florida (USA), 12-16 de mayo 2007.

Steiu, S.; Bruno, J. C.; Coronas, A.; San Roman, M. F.; Ortiz, I.; *Separación de mezclas de amoníaco/agua/NaOH mediante membranas de osmosis inversa para equipos de refrigeración por absorción*. IV Congresso Ibérico e II Congresso Iberoamericano. Ciencias e Técnicas do Frio. Porto (Portugal), 11 – 13 de noviembre 2007.

Steiu, S.; Salavera, D.; Bruno, J.C.; Coronas, A.; *Vapour-liquid equilibrium of the ammonia/water/lithium hydroxide mixture*. 18th International congress of Chemical and Process Engineering, Praga (República Checa), 24-28 de agosto 2008.

Steiu, S.; Altisent, O.; Bruno, J.C.; Coronas, A.; *A basis for the development new ammonia-water sodium hydroxide absorption chillers*. International Sorption Heat Pump Conference, Seoul (Korea), 23-26 de septiembre 2008.

Steiu, S.; Salavera, D.; Bruno, J.C.; Coronas, A.; *Determinación experimental del equilibrio liquido-vapor y de la capacidad calorífica a presión constante de la mezcla NH₃+H₂O+LiOH*. VI Jornadas Nacionales de Ingeniería Termodinámica. Córdoba (España), 3-5 de junio 2009.

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis Dr. Alberto Coronas y Dr. Joan Carles Bruno por su firme apoyo y colaboración para la elaboración de esta tesis.

A todos los miembros del CREVER – Grupo de Ingeniería Térmica Aplicada en especial a Jordi Ortiga y a los doctores Daniel Salavera y Simona Libotean por el apoyo prestado en todo momento.

A David E. Martínez por la ayuda en la parte de simulación de ciclos.

Al grupo de investigación PAS – Procesos Avanzados de Separación en especial a las doctoras Inmaculada Ortíz Uribe y María Fresnedo San Roman de la Universidad de Cantabria por la ayuda científica recibida durante mi estancia en Santander.

Al doctor Reinhard Radermacher de la Universitat de Maryland por su apoyo científico en el cálculo de las entalpías para mezclas ternarias.

Al Ministerio de Educación y Ciencia de España por la financiación del proyecto “Nuevos sistemas de refrigeración por absorción basados en mezclas amoníaco-agua-hidróxidos y accionados con energía solar térmica o calor residual (DIP2003-04752)”

Al Departament d'Universitat, Recerca i Societat de la Informació de la Generalitat de Catalunya y al Fons Europeu por la concesión de la beca de investigación, que me ha permitido realizar esta tesis doctoral.

Resumen

En esta tesis doctoral se estudia el uso de las mezclas ternarias NH₃/H₂O/XOH (X: NaOH, KOH, LiOH) en ciclos de refrigeración por absorción activados con energía solar térmica o calor residual. La mezcla NH₃/H₂O utilizada usualmente en equipos de refrigeración por absorción, presenta una serie de desventajas que limitan su aplicabilidad. Algunas de las desventajas son la mayor temperatura de activación requerida respecto a los ciclos de absorción con LiBr/H₂O o la necesidad de incluir un proceso de rectificación para una adecuada separación del NH₃. La adición de hidróxidos alcalinos NaOH, KOH o LiOH a la mezcla amoníaco/agua puede contribuir a paliar estos problemas ya que su presencia en el generador disminuye la temperatura de ebullición de la mezcla y favorece la separación del amoníaco al desplazar el equilibrio de disolución del amoníaco en agua hacia la separación del amoníaco en fase gas, con la consiguiente reducción de las etapas de rectificación y un aumento del COP y de la capacidad frigorífica del equipo. Sin embargo, la presencia del hidróxido en el absorbedor es perjudicial ya que reduce la capacidad de absorción del amoníaco por el absorbente. Este efecto puede contrarrestarse limitando la presencia del ion hidroxilo en el absorbedor para lo cual el ciclo básico ha de modificarse incluyendo una etapa de separación que confine el ion hidroxilo en el generador.

El objetivo de esta tesis es analizar y cuantificar el potencial del uso de las mezclas NH₃/H₂O/XOH (X: NaOH, KOH, LiOH) para mejorar las prestaciones de los equipos de refrigeración por absorción con NH₃/H₂O. Para ello en primer lugar se ha ampliado la base de datos de equilibrio líquido-vapor de las mezclas NH₃/H₂O/XOH (X: NaOH, KOH) existente hasta la fecha con el del NH₃/H₂O/LiOH, determinado a partir de las medidas de presiones de vapor realizadas por el método estático en un rango de fracciones másicas entre 10 y 40% de amoníaco y entre 3 y 11% de hidróxido de litio, entre 293.15 y 353.15 K. Asimismo, se ha determinado experimentalmente la capacidad calorífica de las disoluciones ternarias a la presión de 2 MPa en un calorímetro tipo Calvet para un intervalo de fracciones másicas comprendidas entre 10 y 40% de amoníaco y entre 2 y 10% de hidróxido de litio y temperaturas comprendidas entre 302.77 y 372.10 K. Se han obtenido sendas correlaciones de la presión de vapor y de la capacidad calorífica en función de la temperatura y composición de las mezclas.

Para evaluar las ventajas de la adición de los hidróxidos a la mezcla NH₃/H₂O se ha analizado su efecto en el equilibrio líquido-vapor y en particular en la temperatura de ebullición de las mezclas NH₃/H₂O/XOH (X: NaOH, KOH, LiOH). La simulación de los ciclos de refrigeración por absorción ha permitido identificar al NaOH como el más ventajoso en la reducción de la temperatura de accionamiento necesaria y mejora del COP. Los ensayos realizados con membranas de poliamida confirman la viabilidad técnica de este método de separación para el NaOH.

Las simulaciones realizadas del funcionamiento de los ciclos de refrigeración por absorción operando con la mezcla NH₃/H₂O/NaOH sin sistema de separación presenta una mejora en el COP del 12 %, para una fracción másica de 8% de NaOH, mientras que si se incluye el sistema de separación considerando un eficiencia de 99%, la temperatura de activación se puede reducir en 13 °C, el número de etapas en el rectificador se reducen de seis a tres y el COP aumentar un 37 %.

Resum

En aquesta tesi doctoral s'estudia l'ús de les mescles ternàries NH₃/H₂O/XOH (X: NaOH, KOH, LiOH) en cicles de refrigeració per absorció activats amb energia solar tèrmica o calor residual. La mescla NH₃/H₂O utilitzada usualment en equips de refrigeració per absorció, presenta una sèrie de desavantatges que limiten la seva aplicabilitat. Alguns dels desavantatges són la major temperatura d'activació necessària respecte a cicles d'absorció amb LiBr/H₂O o la necessitat d'incloure un procés de rectificació per una adient separació del NH₃. L'adició d'hidròxids alcalins NaOH, KOH o LiOH a la mescla amoníac/aigua pot contribuir a pal·liar aquests problemes ja que la seva presència en el generador disminueix la temperatura d'ebullició de la mescla i afavoreix la separació de l'amoníac al desplaçar el equilibri de dissolució de l'amoníac en l'aigua cap a la separació de l'amoníac en fase gas, amb la corresponent reducció de les etapes de rectificació i un augment del COP i de la capacitat frigorífica de l'equip. En canvi, la presència d'hidròxid en el absorbidor és perjudicial ja que redueix la capacitat d'absorció de l'amoníac per l'absorbent. Aquest efecte es pot contrarestar limitant la presència de l'ió hidroxil en el absorbidor pel que el cicle bàsic s'ha de modificar incloent una etapa de separació per confinar l'ió hidroxil en el generador.

L'objectiu d'aquesta tesi es analitzar i quantificar el potencial de l'ús de les mescles NH₃/H₂O/LiOH (X: NaOH, KOH, LiOH) per millorar les prestacions dels equips de refrigeració per absorció amb NH₃/H₂O. Per aquest motiu s'ha ampliat la base de dades de l'equilibri líquid-vapor de les mescles NH₃/H₂O/XOH (X: NaOH, KOH) existents fins a la data amb el de la mescla NH₃/H₂O/LiOH, determinat a partir de les mesures de pressió de vapor realitzades amb el mètode estàtic en un rang de fraccions màssiques entre 10 y 40 % d'amoníac i entre 3 y 11 % d'hidròxid de liti, entre 293.15 y 353.15 K. També s'ha determinat experimentalment la capacitat calorífica de les dissolucions ternàries a la pressió de 2 MPa en un calorímetre tipus Calvet para un interval de fraccions màssiques compreses entre 10 y 40 % d'amoníac i entre 2 i 10 % d'hidròxid de liti i temperatures entre 302.77 i 372.10 K. S'han obtingut les corresponents correlacions de la pressió de vapor i la capacitat calorífica en funció de la temperatura i la composició de les mescles.

Per avaluar els beneficis de l'adició dels hidròxids a la mescla NH₃/H₂O s'ha analitzat el seu efecte en el equilibri líquid-vapor i en particular en la temperatura d'ebullició de les mescles NH₃/H₂O/XOH (X:NaOH, KOH, LiOH). La simulació dels cicles de refrigeració per absorció ha permès identificar el NaOH com el més avantatjós en la reducció de la temperatura d'accionament necessària i millora del COP. Els assajos realitzats amb membranes de poliamida confirmen la viabilitat tècnica d'aquest mètode de separació per al NaOH.

Les simulacions realitzades del funcionament dels cicles de refrigeració per absorció operant amb la mescla NH₃/H₂O/NaOH sense sistema de separació presenta una millora del COP del 12 %, per una fracció màssica del 8 % de NaOH, mentre que si s'inclou el sistema de separació considerant una eficiència del 99%, la temperatura d'activació es pot reduir en 13 °C, el número d'etapes en el rectificador es redueix de sis a tres i el COP augmenta un 37 %.

Abstract

This Doctoral Thesis studies the use of the ternary mixtures NH₃/H₂O/XOH (X: NaOH, KOH, LiOH) in absorption refrigeration cycles activated by solar thermal energy or waste heat. The mixture NH₃/H₂O is a commonly used working fluid in thermal driven technologies but it has several drawbacks that limit its application. Some of these disadvantages are the high activation temperature required with respect to LiBr/H₂O absorption systems and the additional energy required in the rectifier to purify the NH₃ in the refrigeration stream. The addition of the alkaline hydroxides NaOH, KOH or LiOH to the ammonia/water mixture can reduce these disadvantages, as their presence in the desorber reduce the boiling temperature of the mixture, and facilitates the separation of the ammonia by modifying the equilibrium of the ammonia/water solution toward the separation of the ammonia gas, with the consequent reduction of rectification steps, the increase of the COP and the cooling capacity of the system. However, the presence of the hydroxide in the absorber is prejudicial as it reduces the absorption capacity of ammonia by the absorbent. To overcome this problem the presence of hydroxyl ion in the absorber could be reduced and therefore the basic cycle has to be modified by including a separation stage to hold the hydroxyl ion into the desorber.

The objective of this thesis is to analyze and quantify the potential of the mixtures NH₃/H₂O/XOH (X: NaOH, KOH, LiOH) to improve the performance of cooling absorption systems working with NH₃/H₂O. For this reason, the existing thermo physical properties database for the mixtures NH₃/H₂O/XOH (X: NaOH, KOH) has been completed for the NH₃/H₂O/LiOH mixture, determined from experimental data of vapor pressure, measured using the static method in the mass fraction range from 10 to 40% of ammonia and between 3 and 11% lithium hydroxide, from 293.15 to 353.15 K. Subsequently, the heat capacity of the ternary solutions were experimentally determined at 2 MPa using a Calvet type calorimeter in a ammonia mass fraction range from 10 to 40% , lithium hydroxide from 2 to 10% and temperatures between 302.77 and 372.10 K. Correlations were obtained for vapor pressure and heat capacity of the mixtures as functions of temperature and compositions.

In order to evaluate the advantages of the addition of hydroxides to the NH₃/H₂O mixture its effect on the vapor-liquid equilibrium and in particular on the boiling temperature of NH₃/H₂O/XOH (X: NaOH, KOH, LiOH) mixtures has been analyzed. The simulation of the absorption refrigeration cycle allowed to identify NaOH as the more suited for the reduction of the activating temperature and the increment of COP. The tests using polyamide membrane confirm the technical viability of this separation method for the NaOH.

The simulations made of the absorption refrigeration cycles, working with the mixture NH₃/H₂O/NaOH and without separation systems, state an increment of COP of 12% for an 8% of NaOH. If a separation system with 99% efficiency is included, the activation temperature can be reduced with 13 °C, the number of rectification steps is reduced from six to three and the COP increases with 37%.

Índice

Capítulo 1. Introducción, Antecedentes y Objetivos

1.1. Situación energética actual de la refrigeración en España.....	1-1
1.1.1. Política energética española y desarrollo sostenible.....	1-5
1.2. La sostenibilidad en la política energética europea.....	1-7
1.3. Situación de la climatización en edificios.....	1-9
1.3.1. Demanda de energía para refrigeración.....	1-9
1.3.2. Impacto de los equipos de aire acondicionado doméstico en la demanda de electricidad.....	1-12
1.3.3. Problemática de los refrigerantes en sistemas de refrigeración convencionales.....	1-12
1.4. Interés y situación de los sistemas de refrigeración por absorción.....	1-14
1.4.1. Fluidos de trabajo utilizados en sistemas de refrigeración por absorción ...	1-17
1.5. Estado del arte de las mezclas amoniaco/agua+aditivos.....	1-19
1.6. Objetivos.....	1-22
1.7. Estructura de la tesis.....	1-23

Capítulo 2. Propiedades termodinámicas de las mezclas NH₃/H₂O/LiOH. Equilibrio líquido-vapor, capacidad calorífica y densidad.

2.1. Introducción.....	2-1
2.2. determinación experimental del equilibrio de la mezcla NH ₃ /H ₂ O/LiOH.....	2-2
2.2.1.Principio de funcionamiento y descripción del dispositivo de medida de la presión de vapor.....	2-2
2.2.2. Procedimiento experimental.....	2-7
2.2.3. Cálculo de la composición de las fases.....	2-10
2.2.4. Validación del método.....	2-11
2.2.5. Resultados experimentales para la mezcla NH ₃ /H ₂ O/LiOH.....	2-14
2.2.6. Correlación de los datos experimentales de la presión de vapor del sistema NH ₃ /H ₂ O/LiOH.....	2-17
2.3. Determinación de las densidades de las disoluciones de NH ₃ /H ₂ O/LiOH.....	2-18
2.4. Determinación experimental de la capacidad calorífica presión constante de las disoluciones de NH ₃ /H ₂ O/LiOH	2-20
2.4.1. Principio de funcionamiento.....	2-20

2.4.2. Descripción del dispositivo experimental.....	2-21
2.4.3. Preparación de las muestras.....	2-21
2.4.4. Modo de operación.....	2-22
2.4.5. Procesamiento de los datos experimentales.....	2-23
2.4.6. Calibración del equipo y validación del método.....	2-24
2.4.7. Resultados experimentales.....	2-27
2.5. Conclusiones.....	2-31

Capítulo 3. Efecto de los hidróxidos en el equilibrio líquido-vapor de la mezcla NH₃/H₂O y selección de la mezcla de trabajo

3.1. Introducción.....	3-1
3.2. Equilibrio líquido vapor de las mezclas NH ₃ /H ₂ O/NaOH, NH ₃ /H ₂ O/KOH NH ₃ /H ₂ O/LiOH	3-2
3.3. Estudio del efecto de los hidróxidos sobre el equilibrio líquido-vapor de la mezcla NH ₃ /H ₂ O.....	3-3
3.4. Estudio sobre el efecto de los hidróxidos en los ciclos de refrigeración por absorción con NH ₃ /H ₂ O.....	3-8
3.4.1. Modelización.....	3-9
3.4.2. Resultados.....	3-12
3.5. Conclusiones.....	3-15

Capítulo 4. Viabilidad técnica del sistema de separación del NaOH mediante la tecnología de Ósmosis Inversa en equipos de refrigeración por absorción con NH₃/H₂O/NaOH

4.1. Introducción.....	4-1
4.2. Introducción a los procesos de separación con membranas	4-2
4.2.1. Proceso de ósmosis inversa.....	4-5
4.2.2. Fenómenos limitantes de la ósmosis inversa.....	4-6
4.2.3. Parámetros de operación.....	4-7
4.2.4. Módulos de membranas de Ósmosis Inversa.....	4-7
4.3. Sistema experimental de ósmosis inversa.....	4-7
4.3.1. Equipo experimental de ósmosis inversa.....	4-8
4.3.2. Reactivos y materiales empleados.....	4-13
4.3.3. Métodos de análisis empleados.....	4-13

4.3.4. Metodología experimental.....	4-15
4.3.5. Planificaci3n de los experimentos.....	4-17
4.4. Resultados experimentales.....	4-19
4.4.1. Obtenci3n del flujo m3ximo experimental.....	4-19
4.4.2. C3lculo de la presi3n osm3tica te3rica.....	4-20
4.4.3. Experimentos con disoluciones de NaOH/H ₂ O: disposici3n de membranas en serie.....	4-22
4.4.4. Experimentos con disoluciones de NH ₃ /H ₂ O/NaOH: disposici3n de membranas en serie.....	4-27
4.5. Actividad corrosiva de la mezcla NH ₃ /H ₂ O/NaOH	4-30
4.6. Conclusiones.....	4-31

Capítulo 5. Modelizaci3n y simulaci3n de los equipos de refrigeraci3n por absorci3n con NH₃/H₂O/NaOH

5.1. Introducci3n.....	5-1
5.2. Modelizaci3n y simulaci3n con el simulador de procesos Aspen Plus.....	5-2
5.2.1. Antecedentes.....	5-2
5.2.2. Configuraci3n del ciclo de refrigeraci3n por absorci3n con NH ₃ /H ₂ O/NaOH.....	5-4
5.2.3. Resultados	5-6
5.3. Estudio del efecto del NaOH sobre el rectificador del ciclo de refrigeraci3n por absorci3n.....	5-10
5.3.1. Descripci3n general.....	5-10
5.3.2. Modelizaci3n.....	5-11
5.3.3. Hip3tesis.....	5-12
5.3.4. Resultados.....	5-15
5.3.5. Recuperaci3n de energ3a.....	5-18
5.5. Conclusiones.....	5-18

Capítulo 6. Conclusiones y perspectivas de trabajo futuro

6.1. Conclusiones.....	6-1
6.2. Perspectivas de trabajo futuro.....	6-3

Capítulo 7. Referencias bibliograficas

7-1

Anexo A. Incertidumbres en las medidas experimentales de presión de vapor y capacidad calorífica.....	A-1
Anexo B. Tablas resultados cálculo incertidumbres.....	B-1
Anexo C. Experimentos realizados con la mezcla NaOH/H ₂ O y NH ₃ /H ₂ O/NaOH utilizando la tecnología de Ósmosis Inversa.....	C-1
Anexo D. Cálculo de entalpías para el sistema NH ₃ /H ₂ O/NaOH	D-1

Capítol 1

Introducció, Antecedents i Objectius

1.1 Situació energètica actual de la refrigeració en Espanya

El creixement en la economia mundial experimentat des de mitjans del segle XX ha venut acompanyat ineludiblement per un increment en la demanda energètica (Figura 1.1).

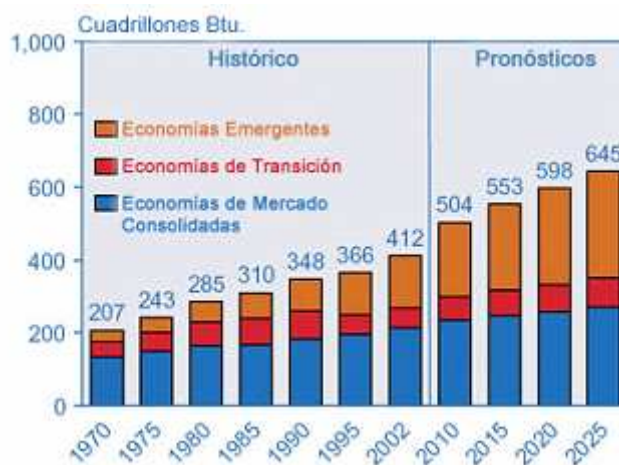


Figura 1.1. Mercat mundial del consum d'energia per regió, 1970 – 2025 (font: DOE/EIA-0219).

En l'any 2008, el consum d'energia primària en Espanya ascendí a 142.075 ktep, és a dir un 3.1 % inferior respecte al any anterior. Este descens consolida la tendència a la baixa iniciada en l'any 2005. Per fonts energètiques, el consum del gas natural registrà un augment del 10.1 %, impulsat per la seva demanda en la generació elèctrica tant en cogeneració com en les noves centrals de cicles combinats. Con ell, este combustible recupera el ritme de creixement d'anys anteriors. Les següents fonts que experimentaren una evolució favorable en el 2008 foren la nuclear, degut a la major disponibilitat de les centrals, i les energies renovables, cuyes produccions respectives creixerun un 7 i 9 %. Estas tres fonts contribuïren a compensar parcialment les menors produccions derivades dels productes petrolífers i, de manera més acusada del carbó, que respectivament en 2008 caïren un 3.9 % i 31.6 % (Figura 1.2).

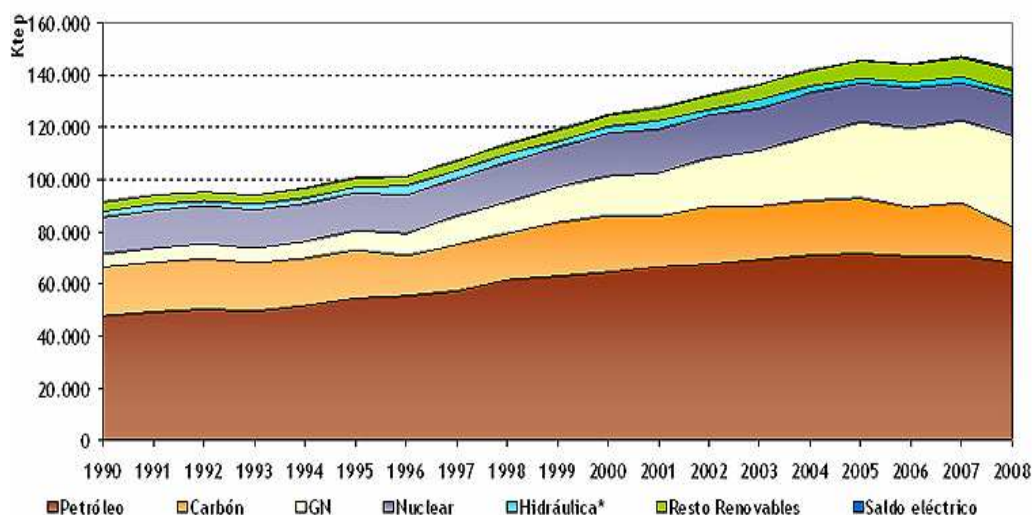


Figura 1.2. Evolució del consum d'energia primària per fonts en Espanya, 1990-2008.
(Fuente: MITYC/IDAE)

El consum d'energies renovables en l'any 2008 fou de 10.848 ktep, lo qual confirma la tendència favorable iniciada en anys anteriors, y especialmente evidente en el año 2005. La evolución de las renovables en 2008 supuso una contribución de estas fuentes a la demanda de energía primaria del 7.6 %, lo que a su vez se tradujo en un incremento del 12 % respecto año anterior. A ello han contribuido principalmente la energía eólica, solar y biocarburantes, cuyas producciones han aumentado respectivamente un 14.6%, 15.4% y 55.7 %. No obstante, la biomasa es el recurso renovable más relevante, cubriendo cerca del 50 % de toda la producción de energía primaria procedente de las energías renovables (Figura 1.3)

Un parámetro importante de medida del nivel de desarrollo de un país es la intensidad energética, definida como el consumo necesario para generar una unidad de Producto Interior Bruto (PIB). Todos los países cuentan con una curva de intensidad energética similar, inicialmente la intensidad energética crece mientras el país se desarrolla como consecuencia de la construcción de infraestructuras pesadas (carreteras, edificación...). A continuación, la intensidad energética se estabiliza y decrece una vez desarrollado el país (Tabla 1.1). España cuenta con una intensidad energética intermedia entre los países más desarrollados, y los emergentes, siendo la diferencia fundamental con el resto del mundo desarrollado la elevada intensidad energética con que contamos. Por lo tanto, se puede decir que España es un país muy consumidor para la riqueza que genera, es decir, un país en que la energía se emplea de un modo poco eficiente.

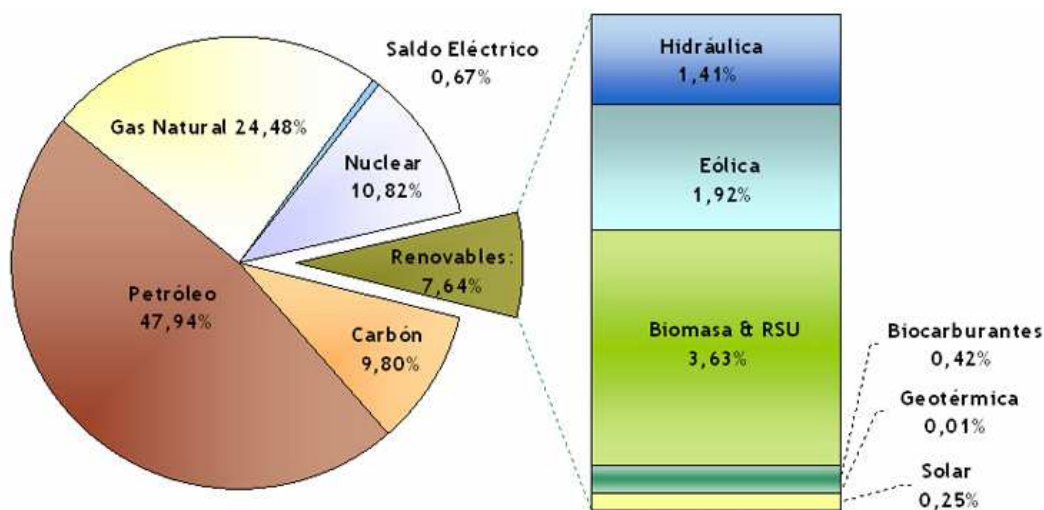


Figura 1.3. Consumo de energía primaria por fuentes en España, 2008.(Fuente: MITYC/IDAE)

Tabla 1.1. Intensidad energética de la economía por países (kg equivalentes de petróleo por 1000 euros)

	Alemania	Irlanda	España	Francia	Reino	EE.UU	Japon
2000	166.0	137.0	196.2	180.0	144.7	216.6	104.1
2001	169.2	135.1	194.8	182.0	141.8	210.7	102.3
2002	165.5	129.6	195.0	180.3	135.3	210.2	102.1
2003	167.2	121.8	195.6	181.4	134.1	204.5	99.8
2004	166.1	122.7	198.1	179.7	131.3	201.4	100.3
2005	163.4	110.1	195.4	177.0	128.8	196.8	97.9
2006	159.4	106.9	187.3	171.2	123.3	189.8	95.8
2007	151.5	103.1	184.2	165.4	115.5	189.7	92.7

La reducción de la intensidad energética contribuirá favorablemente los tres pilares básicos de la política energética comunitaria y española:

- Garantizar el suministro de energía en un escenario caracterizado por el alto grado de dependencia energética exterior de España.
- Mejorar la competitividad por la vía de la utilización eficiente de recursos energéticos. Esto contribuirá a incrementar la productividad en los distintos sectores económicos, intensificará la convergencia real con los países más avanzados de la UE y generará empleo.
- Fomentar la protección del medio ambiente, compatibilizando el progreso económico y el bienestar derivado de un entorno medioambiental más limpio.

El hecho de que la producción, el transporte y el uso de la energía lleve asociado algún tipo de impacto ambiental, implica que todas aquellas medidas dirigidas a mejorar el ahorro y la eficiencia energética tengan una repercusión positiva desde este punto de vista. Las razones que justifican la necesidad de establecer una Estrategia de Ahorro y Eficiencia Energética

determinada son la protecció del medi ambient, y en concret, el compliment de los compromisos assumits con respecto al Protocolo de Kyoto. La mejora del ahorro y la eficiencia energética en España supondrá disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero, fundamentalmente CO₂ y metano, en cumplimiento del objetivo establecido de no superar el 15% de incremento de emisiones de gases de efecto invernadero en 2008-2012, respecto a las emisiones de 1990.

En las Figuras 1.4 y 1.5 se muestra la distribución del suministro de energía primaria por fuentes de energía, en la que destaca: la creciente participación del petróleo; un crecimiento significativo y esperanzador de las renovables; y, por último, una caída continuada del carbón como combustible de uso final.

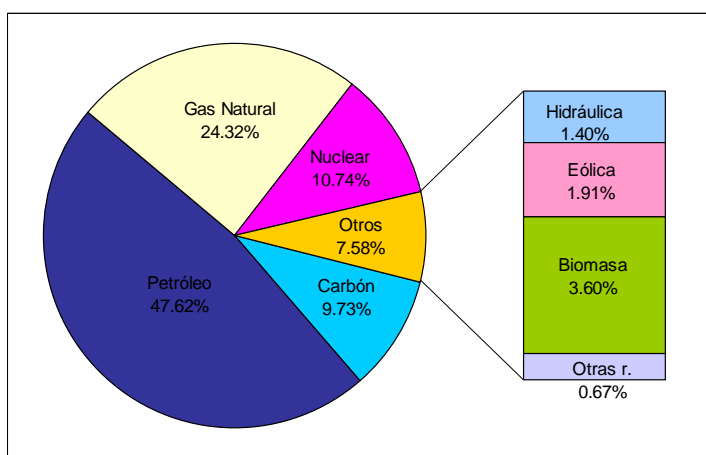


Figura 1.4. Suministro de energía primaria, por fuentes 2008 (Fuente: MITYC/IDAE)

En la Unión Europea el consumo de electricidad en el sector residencial ha aumentado un 10.8 % en el período 1999-2004, desde 690 tWh en el año 1999 a 765 TWh en el año 2004 y un 1.8 % en el período 2003-2004. La demanda de electricidad creciente es debido a muchos factores diferentes, incluyendo el empleo de secadoras eléctricas, aparatos de aire acondicionado, teléfonos inalámbricos, DVD, etc. En España el consumo de energía eléctrica bajó en 2009 un 4.3%, hasta 255.721 millones de kilovatios hora (kWh), debido a la menor actividad económica, según el avance estadístico publicado por la patronal Unesa. La producción total en 2009 se redujo en un 5.1%, hasta 300.684 millones de kWh.

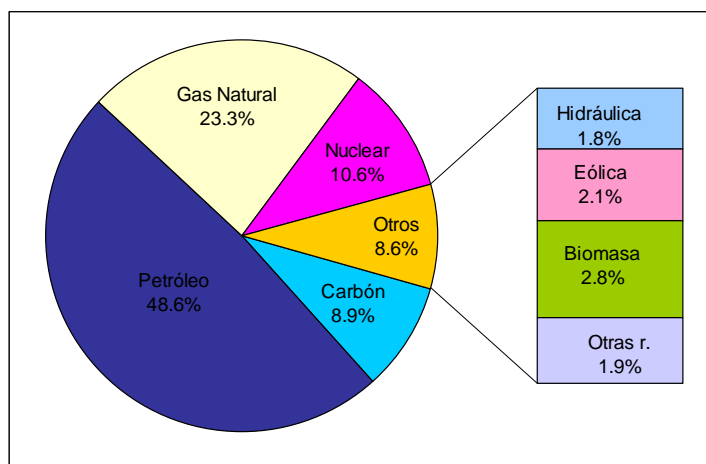


Figura 1.5. Suministro de energía primaria, por fuentes (enero-agosto) 2009(Fuente: IDEA)

Esta revisión de la actual situación energética en España pone de manifiesto la necesidad de nuestro país de racionalizar el sistema del consumo energético mediante la aplicación de medidas y tecnologías eficientes.

1.1.1 Política energética española y desarrollo sostenible

Actualmente, la integración de las consideraciones medioambientales se ha convertido en uno de los objetivos principales de la política energética de la Unión Europea. La política energética de la Unión Europea sitúa al medio ambiente, junto con la seguridad de abastecimiento y la competitividad industrial, como uno de los tres pilares en los que se basa la política energética de la Unión Europea, que a su vez debe formar parte de los objetivos generales de su política económica.

La política energética española, consciente de su papel en el establecimiento de un desarrollo sostenible, comparte plenamente estas directrices. Así por ejemplo, en la nueva ley del sector eléctrico se contempla el establecimiento de un Plan de Fomento de las Energías Renovables, con el fin de conseguir que la producción de energías renovables supere el 12% de la demanda de energía primaria en España en 2010. La estrategia española se basa en potenciar el empleo de las energías renovables, a fin de reducir las emisiones de CO₂ generadas por el consumo energético. Una buena prueba de ello son los acuerdos alcanzados en el Plan de Energías Renovables (PER) 2005-2010, según el cual se pretende conseguir que la producción de energías renovables de 2004 se duplique en 2010. En la Figura 1.6 se presenta la producción total y el reparto porcentual de las energías renovables en el año medio del Plan de Renovables (2004) y el objetivo para 2010.

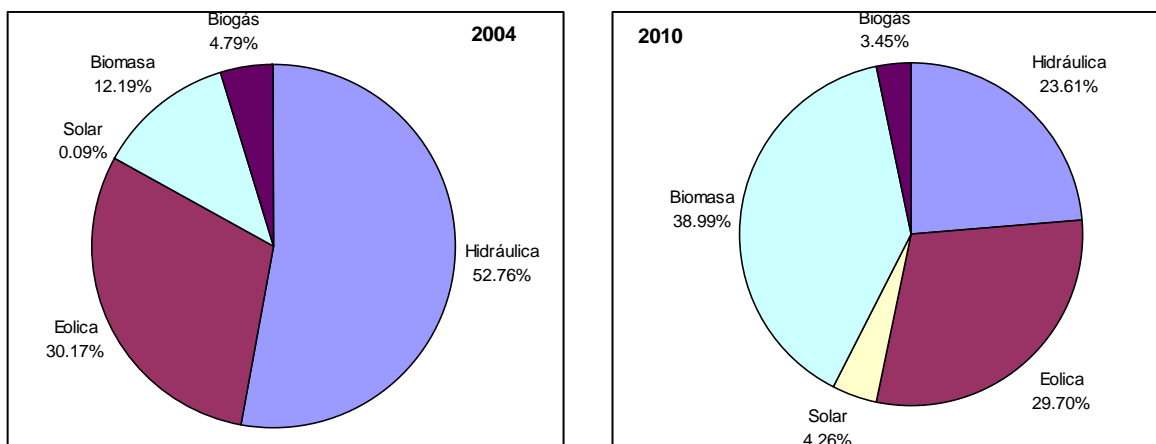


Figura 1.6. Objetivos del Plan de Energías renovables de 2005-2010.

Tal como se muestra en la Figura 1.6 se observa un aumento del porcentaje de biomasa y solar, en detrimento de la hidráulica. Ello se debe a que el PER persigue un aumento de la producción de cada tipo de energía renovable excepto de la hidráulica, cuyo nivel de producción habría de mantenerse constante, ya que ha alcanzado su grado de crecimiento máximo. El cumplimiento del Plan de Fomento de las Energías Renovables presenta unos inconvenientes, como su elevado coste y su baja densidad energética. Dichos inconvenientes han de solventarse alcanzando un grado de desarrollo mayor para las renovables, por lo que todos los esfuerzos dirigidos a investigar y desarrollar estas formas de energía están completamente justificados.

En cuanto a la eficiencia energética y aprovechamiento racional de la energía, el Plan de Ahorro y Eficiencia Energética (PAEE) del Ministerio de Industria y Energía constituye una herramienta eficaz con la que asegurar un menor consumo de energía para los mismos niveles de actividad económica y bienestar social. El PAEE tiene como objetivo promover el ahorro y la eficiencia energética e, indirectamente, garantizar el suministro de energía, por la reducción de las importaciones, incrementar la competitividad de los sectores productivos y contribuir al cumplimiento de los objetivos medioambientales. En el PAEE se analizan las posibilidades de ahorro y eficiencia energética en diversos sectores, como son el de edificación, transporte, servicios públicos, industria, terciario y residencial, el sector transformador de la energía (refino, producción eléctrica y cogeneración) y el sector agrícola.

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

El Ministerio de Industria, Turismo y Comercio ha elaborado un nuevo Plan de Acción, para el periodo 2008-2012, dentro de la Estrategia de Ahorro y Eficiencia Energética en España 2004-2012. El Plan fija como objetivo energético un ahorro de energía primaria de 24.776 ktep

en 2012. Por otra parte, como consecuencia directa del Plan, se estima alcanzar un volumen de reducción de emisiones de 270.592 kt CO₂ en el periodo 2004-2012.

1.2 La sostenibilidad en la política energética europea

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

A) Sistemas de energías sostenibles.

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

Los objetivos estratégicos de la Unión Europea es la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero y de contaminantes, la seguridad del abastecimiento de energía y el uso intensificado de las energías renovables. Por ello las energías renovables juegan un papel clave en la resolución de la problemática energética del país, ya que el uso de las mismas permite reducir la dependencia de los combustibles fósiles y del exterior, produciéndose un ahorro medioambiental, dado que las emisiones netas de CO₂ derivadas de la operación de estas fuentes de energía se consideran nulas. Además, un sistema de producción basado en las energías renovables resulta ser sostenible, por lo tanto pueden ser empleadas sin agotamiento de las fuentes.

Para alcanzar estos objetivos a corto plazo resulta necesario un gran esfuerzo de investigación para fomentar la implantación de las tecnologías que ya se están desarrollando y contribuir a transformar las pautas de demanda y los hábitos de consumo de energía mejorando la eficiencia energética e integrando la energía renovable en el sistema energético.

B) Actividades de investigación con efectos a corto y medio plazo

1. Energía limpia, en particular fuentes de energías renovables y su integración en el sistema energético, incluidos el almacenamiento, la distribución y la utilización. El objetivo es llevar al mercado tecnologías de energía renovable mejoradas e integrar la energía renovable en redes y cadenas de abastecimiento. La investigación se centra en: aumento de la eficacia en función de los costes, del rendimiento y de la fiabilidad de las principales fuentes de energías nuevas y

renovables; integració de la energia renovable y combinació efectiva de fuentes descentralizadas, así como la generación convencional a gran escala más limpia; validación de nuevos conceptos de almacenamiento, distribución y uso de energía.

2. Ahorro de energía y eficiencia energética. El objetivo global es reducir la demanda de energía en un 20 % en la Unión Europea para el año 2020 con el fin de cumplir los compromisos contraídos por la UE en relación con el cambio climático y de mejorar la seguridad del abastecimiento de energía. Las actividades de investigación se centrarán en particular en los “eco-edificios” para generar ahorros de energía y mejorar la calidad del medio ambiente, así como la calidad de vida de sus ocupantes. Las actividades de “poligeneración” contribuirán al logro del objetivo comunitario de duplicar la cuota de la cogeneración en la generación de electricidad, llevándola del 9 al 18 % hasta 2010, y a la mejora de la eficiencia de la producción combinada de servicios de electricidad, calefacción y refrigeración, utilizando tecnologías nuevas tales como las pilas de combustible e integrando las fuentes de energía renovables.

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

C) Actividades de investigación con efectos a medio y largo plazo

A medio y largo plazo, el objetivo es desarrollar fuentes de energías nuevas y renovables, así como nuevos vectores tales como el hidrógeno, que sean a la vez asequibles y limpios y puedan integrarse bien en un contexto de oferta y demanda de energía sostenible a largo plazo, tanto para aplicaciones estacionarias como para el transporte. Además el mantenimiento del uso de los combustibles fósiles en un futuro previsible exige contar con soluciones económicas para la eliminación del CO₂. El objetivo es seguir reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero una vez rebasada la fecha del 2010 establecida en Kyoto.

El futuro desarrollo a gran escala de estas tecnologías dependerá del logro de mejoras significativas en lo que se refiere a su coste y a otros aspectos de la competitividad frente a las fuentes de energía convencionales. A continuación se presenta una relación no exhaustiva de estas tecnologías.

1. Pilas de combustibles, incluidas sus aplicaciones.
2. Nuevas tecnologías para vectores/transporte y almacenamiento de energía, en particular hidrógeno.

3. Conceptos nuevos y avanzados en tecnologías de las energías renovables (energía fotovoltaica, solar térmica, biomasa, etc.).
4. Captura y retención de CO₂, asociada con unas instalaciones de combustibles fósiles más limpias.

1.3 Situación de la climatización en edificios

En este apartado se describe brevemente la situación actual de la demanda de refrigeración en la Unión Europea, el impacto de los equipos de aire acondicionado doméstico en la demanda de electricidad y la problemática de los refrigerantes en sistemas de refrigeración convencionales.

1.3.1 Demanda de energía para refrigeración

En los últimos años se ha producido un crecimiento evidente de las necesidades de refrigeración en los edificios por una mayor exigencia en las condiciones de confort. Habitualmente la demanda de refrigeración está cubierta con energía eléctrica, hecho que provoca puntas de consumo considerables en las redes de distribución eléctrica durante los meses estivales.

El consumo de energía eléctrica en los edificios de la Unión Europea alcanza aproximadamente 385.6 Mtep que representan aproximadamente 40 % del consumo de energía total. Este consumo de energía indica que el sector de edificación es responsable de aproximadamente un 20 % de las emisiones totales de CO₂, aunque en muchos países el consumo de energía primaria en los edificios ha empezado a reducirse debido a las medidas de conservación de energía implementadas. En Europa el consumo de energía primaria sigue aumentando, principalmente debido a los equipos de aire acondicionado. Esta demanda aumenta el efecto de isla de calor teniendo como resultado el incremento de la temperatura del aire en las zonas de las ciudades con densidad alta de edificios, aumentando la demanda de equipos de aire acondicionado en edificios comerciales y residenciales, y como consecuencia aumentando también el consumo de energía primaria.

Estudios realizados en el sur de Europa y en particular en Grecia, demostraron que, para un edificio representativo de Atenas, la demanda de refrigeración casi se dobla debido al efecto de isla de calor para temperaturas de interior de 26 °C. La demanda de electricidad puede triplicarse si la temperatura interior alcanzada es de 19 °C. Al mismo tiempo, el valor del COP de las unidades de aire acondicionado baja hasta un 25 % debido a las temperaturas ambientales más altas. El uso extensivo de equipos de aire acondicionado, principalmente de tipo “split”, aumenta el fenómeno de calle “cañón”, siendo el principal factor en el desarrollo del efecto de

isla de calor en las áreas urbanas densamente construidas. Las unidades de aire acondicionado por lo general, están suspendidas sobre las fachadas de los edificios, que constituyen los puntos de emisiones del calor residual. El calor residual aumenta (de orden de micro escala) el efecto de calle cañón incrementando aún más la demanda de refrigeración en los edificios y al mismo tiempo disminuyendo el COP de los equipos de aire acondicionado, creando así un círculo vicioso en la demanda de refrigeración y electricidad.

Con medidas realizadas tanto en el aire como en el suelo, en Thessaloniki, Grecia, se ha obtenido la distribución de las temperaturas impuestas por la isla de calor, indicando diferencias de temperaturas de un extremo al otro de la ciudad de hasta 8 °C, mientras que en algunos puntos “hot-spots” estas diferencias excedían los 10 °C. Como consecuencia de estos factores, las ventas de los equipos de aire acondicionado (tipo “split”), han aumentado drásticamente. En Grecia durante la década pasada, la venta de estos equipos aumento desde 76.000 unidades en 1990 a más de 200.000 unidades en 2000. Aproximadamente el 42 % de las ventas representan las unidades de 2.6 kW, el 31 % de 3.5 kW, el 15 % de 5 kW y el 12 % de 7 kW. Se estima que la capacidad total de los equipos de aire acondicionado de tipo “split” instalados es más de 3.500 MW, mientras que cada año se instalan aproximadamente 200 MW.

En España en los últimos dos años la industria de aire acondicionado ha crecido un 25 %. Los motivos para este aumento son el clima del país, la falta de aparatos de aire acondicionado en las casas y el creciente nivel de vida del país. En el 2006, el sector del aire acondicionado tenía un volumen de ventas de 1.600 millones de euros. Según la AFEC (Asociación de Fabricantes de Equipo de Climatización HVAC), la FEGECA (la Asociación de los Fabricantes de Generadores y Emisores de Calor por Agua Caliente) y la ANEFRYC (Asociación Nacional de Empresas de Frío y Climatización), el sector HVAC, que incluye a los fabricantes y los instaladores de equipos de aire acondicionado, de equipos de calefacción y equipos de refrigeración, tuvo durante el 2009, unas ventas de 6.000 millones de euros (Figura 1.7) (fuente HVAC).

El desarrollo del empleo de los equipos de aire acondicionado en el sur de Europa es similar al del ejemplo griego. La AIE (Agencia Internacional de la Energía) estima que para el año 2020 la superficie edificada climatizada crecerá un 12.5 %, debido a: altas cargas internas, mayor demanda de confort y cambios climáticos y micro climáticos (efectos de isla de calor en áreas urbanas). Un incremento como el estimado llevaría a una demanda de energía de los sistemas de aire acondicionado de más de 40 TWh y una emisión de 24 Tt de CO₂ en el 2020 (COOLSYS 2007). Teniendo en cuenta que el 30 % de esta demanda se utiliza en los equipos de aire acondicionado con una potencia de menos de 12 kW, una substitución de solamente el 30 % de estos equipos de compresión por equipos de refrigeración activados por energía solar reduciría en 1.6 Tera toneladas la emisión actual y en 2.0 Tera toneladas la emisión en el 2020.

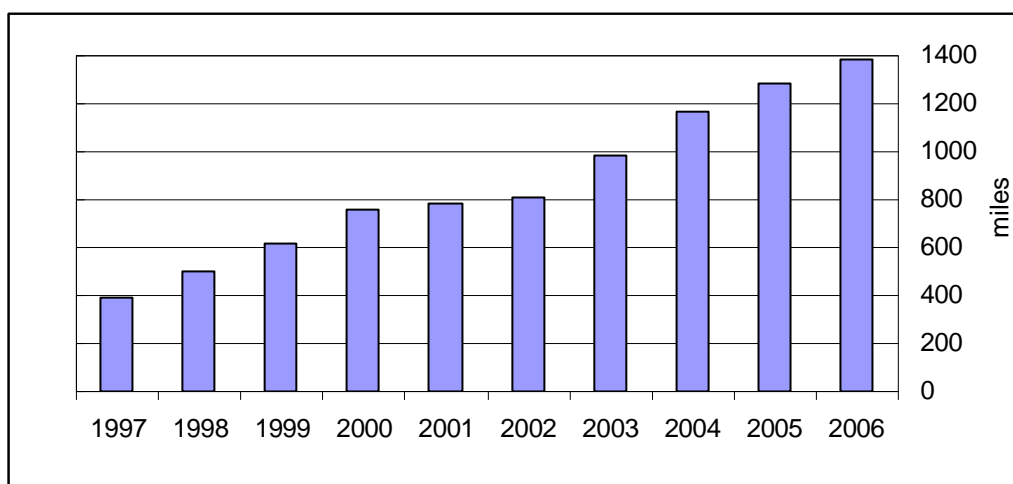


Figura 1.7. Equipos de aire acondicionado fabricados en España (fuente: HVAC)

Como se puede observar en la Figura 1.8, solo dos países (Italia y España) gastan aproximadamente 2/3 de la energía total de enfriamiento de Europa. Para reducir esta demanda, la refrigeración por absorción activada por energía solar o calor residual se presenta como una de las opciones más interesantes de cara al futuro.

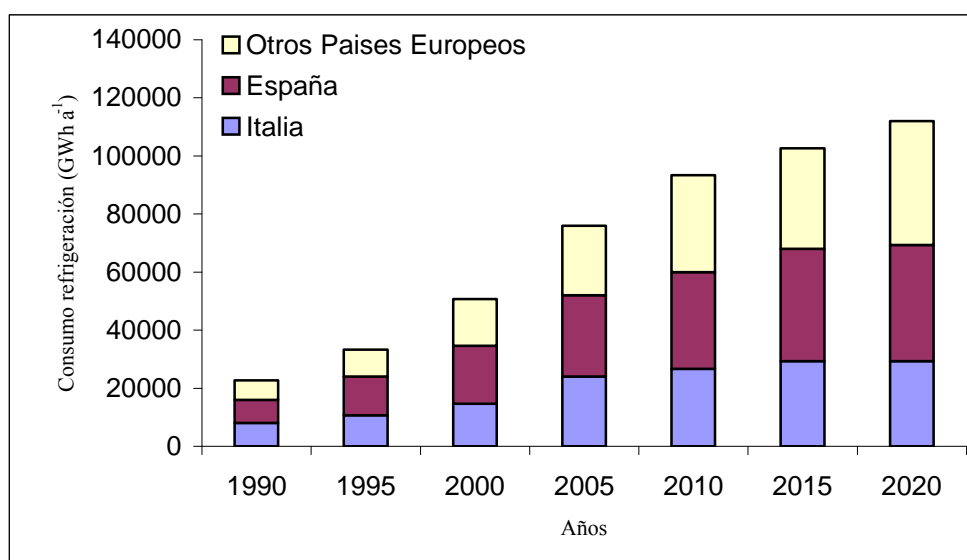


Figura 1.8. Demanda de energía para refrigeración en Europa (Fuente: COOLSYS 2007).

1.3.2 Impacto de los equipos de aire acondicionado domésticos en la demanda de electricidad

El aumento de la demanda de electricidad en los meses de verano, es un hecho evidente. Como ejemplo, durante los años 1999-2000, la demanda de energía eléctrica en verano, en Grecia, aumento un 16 % o 1.163 MW, mientras que durante los años 1995-2000 el aumento de la demanda de energía eléctrica alcanzó 3.500 MW.

En los últimos años, Grecia y Cataluña afrontaron varias veces, situaciones de apagón durante los días más calurosos de verano, debido a la sobrecarga de las redes de distribución eléctrica. Aunque estas sobrecargas ocurren sólo unas semanas al año, el coste para cubrir la demanda de electricidad es muy alto. Para afrontar la demanda de electricidad durante los meses de verano, sin afectar el sistema convencional de electricidad, se deberían construir nuevas plantas de generación de energía, cerca de los puntos de consumo de las áreas urbanas lo que significaría que el coste operacional para los equipos de aire acondicionado sería mucho más alto. La crisis energética de California de 2000 demuestra que existen unos límites claros en el consumo de energía que puede ser cubierto en un mercado de energía liberalizado.

En 2007, en Europa, los equipos de aire acondicionado de baja potencia (RAC-Room Air Conditioner) han consumido aproximadamente 25 TWh de energía eléctrica. Esta demanda de energía corresponde a una emisión de CO₂ de 15 Tt y tiene un gran impacto en la emisión europea de gases de efecto invernadero. Se espera que el mercado Europeo crezca rápidamente para los equipos de aire acondicionado de baja capacidad (COOLSYS 2007).

Hoy día, los costes totales del sistema refrigeración por absorción activado por energía solar a pequeña escala están en un rango de 8000 a 10000 €/kW. Se espera que utilizando sistemas de concentración de bajo coste y de refrigeración por absorción con amoníaco se puede alcanzar una reducción de 20 % del coste de los sistemas, comparado con los sistemas existentes de vacío o colectores planos (COOLSYS 2007).

1.3.3. Problemática de los refrigerantes en sistemas de refrigeración convencionales

Las mejoras en la eficiencia no pueden compensar la demanda creciente de energía de frío de la UE. Además, las unidades de refrigeración por compresión mejoradas aún gastarán una cantidad significativa de electricidad con los bien conocidos impactos ambientales negativos y sobrecarga de la red eléctrica. Para alcanzar las políticas europeas de reducción de emisiones de CO₂ se tiene que desarrollar y probar tecnologías de refrigeración sostenibles como son las tecnologías activadas con energía solar o calor residual.

Antes del Protocolo de Montreal, adoptado en 1987, el mercado de la refrigeración y de los equipos de aire acondicionado fue dominado por refrigerantes de tipo: CFC_s y HCFC_s. Solamente en aplicaciones específicas del sector industrial se empleaban otros tipos de refrigerantes.

La importancia de los fluorocarburos proviene sus excelentes propiedades: no son inflamables, son muy poco tóxicos y tienen buena afinidad con los materiales empleados en los equipos de aire acondicionado pero tiene un efecto negativo sobre la capa de ozono cuando son liberados a la atmósfera. Una nueva regulación de la UE sobre las sustancias con efecto

negativo sobre la capa de ozono, regulación 2037/2000, fue puesta en práctica el día 1 de octubre de 2000. Esta regulación trata el espectro entero de sustancias, estipulando las fechas de retirada de cada sustancia que tengan un efecto destructivo sobre la capa de ozono y empezar a utilizar refrigerantes y tecnologías alternativas. Esto ha motivado el uso de los HFC_s, que es más atractivo para las aplicaciones de refrigeración.

Estas exigencias han aumentado el coste y el mantenimiento de los sistemas de refrigeración que utilizan HCFCs y por lo tanto han abierto nuevos caminos para los refrigerantes y las tecnologías de refrigeración alternativas. Los nuevos refrigerantes desarrollados expresamente para sustituir los CFC_s y HCFC_s son:

- los hidrofluorocarburos (HFC_s, mezcla-HFC con 400 y 500 número de designación);
- el amoníaco (R-717);
- los hidrocarburos y mezclas (HC_s, ej. HC-290, HC-600, HC-600a etc.);
- O₂, (R-744);
- agua (R-718).

Ninguno de estos refrigerantes es perfecto. Por ejemplo, los HFC_s tiene un relativamente alto impacto sobre el calentamiento global (GWP), el amoníaco es tóxico, y tanto el amoníaco como los hidrocarburos son inflamables. Las medidas de seguridad implicaran un control riguroso de las emisiones tanto para el amoníaco como para los hidrocarburos.

Las propiedades adecuadas como por ejemplo: cero inflamabilidad y baja toxicidad, mostradas por la mayor parte de los HFC_s, los hacen una alternativa atractiva, tanto para los sistemas existentes como para los nuevos. Aunque el efecto sobre la capa de ozono es cero, los HFC_s tienen una contribución importante al calentamiento global (GWP). A partir de 1997, los HFC_s fueron incluidos en la lista de los seis gases con un gran impacto sobre el calentamiento global (GWP), con el propósito de reducir las emisiones.

Considerando las tecnologías de refrigeración alternativas, no se puede no mencionar la inferior eficiencia de los sistemas alternativas comparada con la eficiencia de los sistemas convencionales de compresión de vapor. El empleo de las tecnologías alternativas de refrigeración activadas con energía térmica procedente del sol o calor residual es una alternativa a las tecnologías convencionales, siendo la opción de refrigeración más “respetuosa” con el medio ambiente, (tanto desde el punto de vista del efecto sobre la capa de ozono, el calentamiento global, y el consumo de energía primaria). La tecnología mediante refrigeración térmica mas avanzada desde el punto de vista tecnológico es la refrigeración por absorción.

1.4 Interés y situación de los sistemas de refrigeración por absorción

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

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

Por lo general, los equipos de absorción son preferibles cuando se dispone de calor de cogeneración, residual o una fuente de energía renovable. Además es preferente cuando el lugar que se quiere acondicionar necesita más enfriamiento o refrigeración, pero que tiene una limitación de carga eléctrica y también cuando el lugar de instalación es particularmente sensible al ruido o la vibración.

Como regla, la absorción tendrá su aplicación cuando se disponga de una fuente de calor gratis o de bajo coste y/o si hay objeciones al uso de sistemas de compresión (disponibilidad de energía eléctrica, ruido, etc.). Es por ello que no es factible que la refrigeración por absorción desplace a gran escala a los sistemas de refrigeración convencionales, pero sí que existen un gran número de aplicaciones en las que es la mejor alternativa desde el punto de vista medioambiental y económico.

Los sistemas de refrigeración por absorción disponibles en el mercado y que pueden utilizar energía solar como fuente de activación son: el sistema agua/bromuro de litio y agua/amoníaco.

El sistema agua/bromuro de litio (LiBr) se viene empleando en los ciclos de refrigeración por absorción desde los años 1940. Básicamente un equipo de absorción con agua/LiBr está integrado por los siguientes componentes: generador, absorbedor, evaporador, condensador e intercambiador de calor solución/solución. Sus características claves vienen determinadas por el diagrama presión - temperatura – composición (pTx) en condiciones de equilibrio, el circuito de

la soluci3n, los componentes individuales y los aditivos qu3micos. Con estos sistemas se puede llegar a alcanzar temperaturas de hasta 6 °C.

Las m3quinas de absorci3n que utilizan el agua como refrigerante y el bromuro de litio como absorbente se pueden clasificar por la fuente de calor en el generador primario (m3todo de accionamiento), por el m3todo de evacuaci3n del calor a nivel intermedio de temperaturas y por si el ciclo de absorci3n es simple o multietapas. El coeficiente de operaci3n (COP) de estas m3quinas var3a entre 0.7 y 1.5 dependiendo de la configuraci3n del ciclo:

- ✓ Ciclo de simple efecto: COP = 0.7 (Temperatura de activaci3n superior a 85 °C).
- ✓ Ciclo de doble efecto: COP = 1 – 1.2 (Temperatura de activaci3n superior a 150 °C).
- ✓ Ciclo de triple efecto: COP = 1.5 (Temperatura de activaci3n superior a 200 °C).

En la Figura 1.9 se muestra el sistema de refrigeraci3n por absorci3n con agua/LiBr activado con energ3a solar de simple efecto. La mayor parte de los sistemas de absorci3n con agua/LiBr son sistemas de simple o doble efecto. Un sistema de simple efecto utiliza la entrada de calor solo una vez, mientras que un sistema de doble efecto utiliza la entrada de calor para una etapa de absorci3n y el vapor refrigerante generado como fuente de calor para una segunda etapa de desabsorci3n. La fuente de calor de un ciclo de doble efecto tiene que tener una temperatura de activaci3n m3s alta que una m3quina de simple efecto. En general, un sistema de doble efecto es preferible a uno de simple efecto cuando se dispone de una fuente de calor con temperaturas suficientemente altas, para activar una m3quina de doble efecto. Este hecho, junto con el coste inicial, que es m3s alto comparado con una m3quina de simple efecto, impone los l3mites para el empleo de sistemas de absorci3n con agua/LiBr activados por energ3a solar.

El segundo sistema de refrigeraci3n por absorci3n utilizado emplea amoniaco/agua como fluido de trabajo (Figura 1.10). Principalmente este sistema se utiliza en: aplicaciones industriales, en procesos qu3micos, en la industria alimentaria y en refrigeraci3n con llama directa para peque1a potencia. Actualmente tambi3n ha iniciado su uso para aplicaciones de refrigeraci3n solar. En el caso del sistema de refrigeraci3n por absorci3n con amoniaco/agua, el agua es el absorbente y el amoniaco es el refrigerante. Debido al hecho que el amoniaco es el refrigerante, la temperatura de refrigeraci3n que se puede alcanzar con este tipo de sistema puede llegar a - 55 °C. Si el sistema esta instalado en un espacio cerrado, las normas requieren la ventilaci3n del espacio, para minimizar el efecto de la presencia del amoniaco en el ambiente.

Los sistemas de refrigeraci3n por absorci3n con amoniaco/agua se pueden clasificar seg3n el n3mero de etapas del evaporador. Un sistema de una sola etapa tiene una etapa de evaporaci3n/absorci3n, y un sistema de dos etapas tiene dos etapas de evaporaci3n/absorci3n.

Las prestaciones dependen del ciclo utilizado:

- ✓ Ciclo simple: COP = 0.5 – 0.6 (temperatura de activaci3n superior a 90 °C).

✓ Ciclo GAX: COP = 1.0 (temperatura de activació superior a 160 °C).

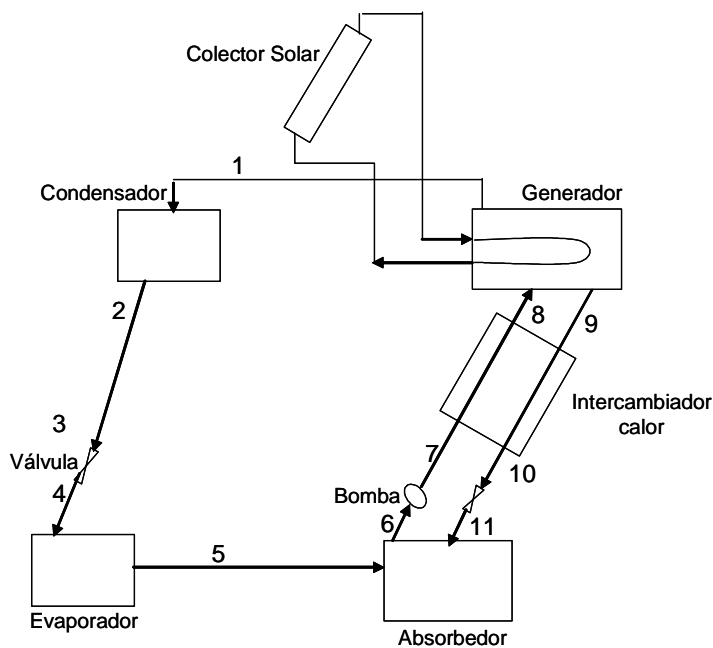


Figura.1.9. Sistema de refrigeració per absorció amb aigua/LiBr activat amb energia solar de simple efecte.

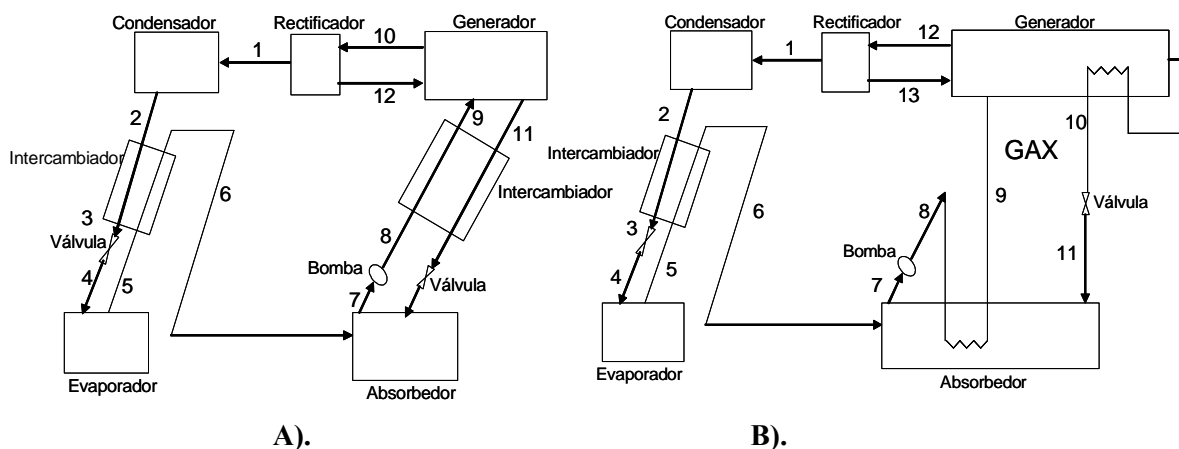


Figura 1.10. Sistema de refrigeració per absorció amb amoníac/aigua (A), GAX (B).

El cicle GAX conserva els elements essencials d'un cicle de simple efecte amb amoníac/aigua: el generador (GE), el rectificador (RE), l'absorbedor (AB), el condensador (CO), el pre-enfriador (PR), l'intercanviador de calor (EC), les vàlvules d'expansió (TV) i la bomba de solució (SP). La diferència entre un cicle de simple efecte i un cicle GAX és la recuperació de calor interna; el calor liberat en una part del absorbedor, la de més alta temperatura, se utilitza per calentar la part del generador de baixa temperatura, disminuint així el subministre d'energia necessari en el generador i augmentant el COP del sistema. En la

Figura 1.10 se muestra una comparación entre un ciclo de absorción con NH₃/H₂O de simple efecto con un ciclo GAX.

1.4.1 Fluidos de trabajo utilizados en sistemas de refrigeración por absorción

En la Tabla 1.2 se resumen las principales características requeridas para considerar adecuado un fluido de trabajo para equipos de refrigeración por absorción. Otras consideraciones que se debe tener en cuenta son: los fluidos deben ser física y químicamente compatibles, tener un bajo coste y una alta disponibilidad, no deben ser perjudiciales para el ser humano y el medioambiente y deben disponer de propiedades termodinámicas para intervalos concretos dependiendo del tipo de ciclo que se estudie (refrigeración, bomba de calor, etc.)

Tabla 1.2. Requerimientos de los componentes de un fluido de trabajo para equipos de refrigeración por absorción

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

Como se ha mencionado anteriormente, los fluidos de trabajo utilizados habitualmente en sistemas de refrigeración por absorción son las mezclas agua/bromuro de litio y amoníaco/agua. Sin embargo, ambas mezclas tienen una serie de desventajas relacionadas con las propiedades químicas y termofísicas, que además determinan las condiciones de operación a las que puede operar un equipo de absorción. A continuación se describe brevemente los inconvenientes de cada una de estas mezclas y cómo afecta a las condiciones de operación.

Agua/Bromuro de Litio.

El agua/ bromuro de litio es la mezcla más ampliamente utilizada por la mayor parte de los equipos de absorción en climatización. La temperatura inferior de operación del evaporador está próxima a unos 6 °C, debido al punto de congelación del agua, lo que impide que pueda enfriar por debajo de dicha temperatura. Por otro lado, la temperatura de operación de trabajo del absorbedor no puede ser excesivamente elevada a causa del riesgo de cristalización de la sal en la solución acuosa. Dichas limitaciones en la temperatura provocan que el salto térmico entre

el evaporador y el absorbedor sea como máximo de unos 30°C. Esto implica necesariamente el uso de torres de refrigeración con agua para la evacuación de calor en el absorbedor, o bien el uso de procesos especiales de intensificación del proceso de absorción.

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

Otro factor a tener en cuenta es la corrosión. La presencia de oxígeno disuelto convierte al bromuro de litio acuoso en un fluido altamente agresivo para muchos metales, incluyendo el acero y el cobre. Sin embargo, la cantidad de oxígeno en el interior de un equipo de absorción es muy pequeña, por lo que este efecto es muy leve aunque significativo en la vida de la máquina, por lo que se requiere su control (control del pH o uso de inhibidores).

A pesar del limitado margen de operación de dichos equipos, éstos son muy apreciados en el mercado de la climatización a causa de sus buenos rendimientos térmicos en modo refrigeración, así como por la nula toxicidad y carga medioambiental de la solución.

Amoníaco/Agua

Los equipos de refrigeración por absorción con amoníaco/agua suelen utilizarse para cubrir las demandas térmicas en el rango de temperaturas donde las unidades de agua/LiBr no son operativas.

En este caso el refrigerante es el amoníaco, mientras que el agua es el absorbente. El calor latente del refrigerante es apropiado para sistemas de absorción, aunque es algo inferior al del agua. Comparando con los sistemas que trabajan con agua/LiBr, no presenta problemas de congelación ya que la temperatura de fusión es de -77.7 °C y la viscosidad también es adecuada. Además, la elevada presión de vapor del amoníaco permite el uso de conductos con menor diámetro e intercambiadores de calor relativamente más compactos. Sin embargo, en este caso la presión de vapor del absorbente no es despreciable frente a la del refrigerante, algo que sí sucedía con la disolución agua/LiBr debido al carácter sólido del absorbente. Esto implica que el vapor generado en el generador contenga una cierta cantidad de agua, lo cual se traduce en un descenso en el coeficiente de operación del ciclo, ya que el agua tiende a acumularse en el evaporador y se necesita aumentar la temperatura de éste para evaporarla. Existen dos formas de evitar la acumulación de agua en el evaporador: drenar el evaporador o separar por rectificación

a la salida del generador. La primera opció implica la pérdida de eficiencia por dos vías: una por la pérdida de calor que se produce en la evaporación de agua en el generador, que posteriormente no se da en el evaporador, perdiéndose capacidad de enfriamiento, y otra por la considerable cantidad de amoníaco queda retenida como líquido en el generador.

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

Tanto para el caso de la mezcla agua/bromuro de litio como para la de amoníaco/agua existen diversas soluciones para paliar los efectos negativos ya mencionados que suponen algunas de las propiedades físicas y química de los componentes. Entre ellas, la adición de aditivos es una posibilidad muy considerada, y existe una extensa bibliografía en este sentido. En el caso del fluido agua/LiBr, por ejemplo, la adición de yoduro de litio mejora la solubilidad de la sal (Hensel y Harlow, 1972; Iyoki et al., 1993a) disminuyendo así el riesgo de cristalización. También puede disminuirse la actividad corrosiva del bromuro de litio añadiendo un inhibidor como el nitrato de litio (Iyoki et al., 1993b). En el caso del sistema NH₃/H₂O, la mayoría de los esfuerzos se han dirigido hacia la mejora en la separación del amoníaco y el agua en el desorbedor añadiendo un tercer componente que por medio de algún efecto facilite dicha separación, como puede ser el bromuro de litio (McLiden y Radermacher, ; Peters et al., 1993, 1995) aprovechando el carácter higroscópico de esta sal y por tanto su afinidad hacia el agua, o hidróxidos como el de sodio o potasio (Cacciola et al., 1990; Balamuru et al., 2000; Brass et al., 2000 y Salavera, 2005) que por medio del efecto de ion-común provocan la separación entre el amoníaco y el agua.

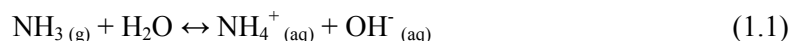
1.5 Estado del arte de las mezclas amoníaco/agua + aditivo

En 1985, McLinde y Radermacher propusieron el uso de sistemas NH₃/H₂O/LiBr, aprovechando la afinidad que muestra la sal por el agua. Obtuvieron una mejor separación del amoníaco y el agua, aunque el COP era algo menor, y presentaba inconvenientes por el aumento de la viscosidad y el riesgo de cristalización.

Reiner y Zaltash (1991, 1993) realizaron una serie de investigaciones con el objetivo de identificar los aditivos más convenientes para el fluido NH₃/H₂O, para reducir así las necesidades de rectificación. Analizaron 21 sales de las cuales, tras realizar distintos ensayos de corrosividad, toxicidad y reactividad, el número se redujo a cuatro: LiBr, LiNO₃, LiCl₃ y LiOH. Los resultados publicados muestran que el LiBr, LiCl₃ y LiNO₃ incrementan el punto de

ebullició de la mescla respecte a la binaria mentre que el LiOH la rebaja, tal i com es pot veure en la Taula 1.3.

El objectiu de la addició d'un compost iònic (OH⁻) a la mescla binaria NH₃ / H₂O, és desplaçar l'equilibri de dissolució (reacció 1.1) del amoníac en la direcció favorable a la separació del amoníac en fase gas per l'efecte del ió comú.



Taula 1.3. Punt de ebullició de mesclages ternaris amoníac/aigua/sal.

Fluido	Presió / mmHg	Temperatura / °C
4 % NH ₃ / 96 % H ₂ O	748.3	85.5
4 % NH ₃ / 57.5% LiBr / 38.5 % H ₂ O	748.4	131.9
4 % NH ₃ / 35.5% HNO ₃ / 60 % H ₂ O	750.1	92.9
4 % NH ₃ / 38.% LiCl ₃ / 57.5 % H ₂ O	747.2	115.8
4 % NH ₃ / 9.1% LiOH / 86.9 % H ₂ O	748.6	83.0
4 % NH ₃ / 47% LiBr / 49 % H ₂ O	747.9	79.9

Basant-se en les investigacions de Reiner i Zaltash, Ibrahim et al. (1997), van realitzar la simulació d'un cicle de refrigeració per absorció utilitzant com a fluids de treball mesclages de NH₃/H₂O amb un tercer component. Van trobar que certs hidròxids, tals com NaOH, KOH o LiOH provocaven el desplaçament d'amoníac en la dissolució ("salting out" o efecte salí). Aquests compostos són de naturalesa alcalina i en dissolució produeixen ions hidroxilo (OH⁻) que compiten amb els generats en la ionització del amoníac en aigua (reacció 1.1). Donat que l'amoníac és un electrolit molt més dèbil que aquests compostos iònics, l'efecte del ió comú tendeix a dirigir l'equilibri de ionització del amoníac cap a la formació de NH₃ amb la consegüent eliminació de vapor d'amoníac en la dissolució (reacció 1.2).



A més, Reiner i Zaltash (1991, 1993) van plantejar la possibilitat d'utilitzar membranes per separar el hidròxid de la corrent pobre en refrigerant, que circula des del generador fins al absorbent, ja que la presència del hidròxid en aquest perjudicaria la posterior absorció del refrigerant per part del absorbent, encara que no van realitzar cap estudi teòric i/o experimental que aportés dades sobre la viabilitat de la separació amb membranes.

Cacciola et al. (1990) van realitzar la simulació d'un cicle de refrigeració per absorció utilitzant un fluid de treball compost per la mescla NH₃ /H₂O/KOH, i anys més tard,

estos mismos autores (Cacciola et al., 1995) llevaron a cabo un estudio del equilibrio líquido-vapor de este sistema.

Por otra parte, Peters et al. (1994, 1995), estudiaron y desarrollaron un modelo experimental que correlacionaba los datos experimentales del equilibrio líquido - vapor de la mezcla NH₃/H₂O/LiBr. El modelo asumía la formación de grupos de iones Li⁺ y Br⁻ rodeados de moléculas de agua y amoníaco. Se concluyó que para obtener alguna ventaja del efecto que provoca el LiBr en el generador, éste debe operar a muy altas temperaturas, por lo que sólo tiene interés si se trabaja con fuentes de calor de baja temperatura.

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

Ese mismo año, Brass et al. (2000) llevaron a cabo un estudio del equilibrio líquido-vapor de los sistemas NH₃/H₂O/NaOH y NH₃/H₂O/KOH, a dos temperaturas (303 y 318 K y presiones entre 0.1 MPa y 1.3 MPa que confirmó que la concentración de amoníaco en la fase líquida decrece a medida que se añade hidróxido sódico o potásico. Esta disminución era mayor con el aumento de la temperatura y más el caso del hidróxido sódico.

Finalmente, Salavera (2005) realizó un estudio sistemático de algunas propiedades termofísicas de las mezclas ternarias NH₃/H₂O/NaOH y NH₃/H₂O/KOH, como son el equilibrio líquido-vapor, la capacidad calorífica y la densidad a una presión de 1.8 MPa y en un intervalo de temperaturas entre 273.15 y 353.15 K. De acuerdo a sus medidas experimentales, el NaOH tiene el efecto más beneficioso en el ciclo de refrigeración.

Como conclusiones de los resultados que se obtuvieron cabe destacar:

- ◆ La adición de hidróxidos disminuye significativamente la temperatura del generador (resultado del efecto salino “salting out”) y aumenta la capacidad de enfriamiento por parte del evaporado.
- ◆ La adición de hidróxidos aumenta la proporción de amoníaco a la salida del generador reduciendo las pérdidas en la rectificación.
- ◆ El efecto del hidróxido es negativo en la etapa de absorción, especialmente a altas temperaturas siendo necesario un sistema de separación que limite la sal a la sección del generador.

Otro tipo de aditivos que pueden ser de interés para mejorar las propiedades de la mezcla amoníaco/agua son las nanopartículas. Lee et al. (2010) estudiaron el efecto de la adición de Al₂O₃ con CNT (nanotubos de carbón) como dispersante, en un ciclo de refrigeración por

absorció que utilitza la mescla NH₃/H₂O com a fluid de treball, i van trobar que la transferència de calor millora un 29 % i la absorció un 18 % al afegir una dissolució de Al₂O₃/CNT a una dissolució de 20 %.

1.6 Objectius

El objectiu d'aquest treball és determinar el potencial del ús de les dissolucions aquoses de NH₃/H₂O/XOH (X: Na, K, Li) en equips de refrigeració per absorció de simple efecte accionats per energia solar tèrmica o calor residual a baixa temperatura per aplicacions de refrigeració. La incorporació dels hidròxids al fluid de treball pot reduir la temperatura d'activació i augmenta el COP del cicle.

Los objectius específics són els següents:

1. Completar les bases de dades existents de les propietats termodinàmiques de amoníac/aigua/hidròxids amb mesures experimentals de pressió de vapor i de capacitat calorífica específica a pressió constant per les mesclades ternàries de NH₃/H₂O/LiOH, en l'interval de temperatura d'interès per la seva aplicació a cicles de refrigeració per absorció així com la determinació de la densitat utilitzant mètodes predictius.
2. Identificar qual dels tres hidròxids considerats (NaOH, KOH, LiOH) té un efecte més beneficiós en les prestacions dels cicles de refrigeració per absorció en comparació amb les de la mescla convencional NH₃/H₂O.
3. Estudiar la viabilitat tècnica de la separació del hidròxid seleccionat en mesclades amoníac/aigua amb membranes utilitzades comunament per desalació amb òsmosis inversa.
4. Realitzar la modelització i simulacions del funcionament del cicle de refrigeració per absorció de simple efecte que utilitza com a fluid de treball la mescla ternària NH₃/H₂O/NaOH i que porta incorporat un sistema de separació del hidròxid, per quantificar l'efecte de la concentració del hidròxid en les prestacions del cicle.

1.7 Estructura de la tesi

La present tesi es compon de sis capítols. En el primer capítol es presenta la revisió bibliogràfica sobre les mesclades ternàries de amoníac/aigua i el seu interès per la millora de les prestacions dels cicles de refrigeració per absorció. En aquest capítol s'inclouen els objectius i l'abast de la tesi doctoral.

El capítol 2 està dedicat a la determinació experimental de l'equilibri líquid-vapor i la capacitat calorífica de la mescla ternària NH₃/H₂O/LiOH així com de la densitat utilitzant mètodes predictius. La determinació de l'equilibri líquid-vapor s'ha realitzat a partir de

medidas de presión de vapor de soluciones ternarias a distintas temperaturas y concentraciones, por medio del método estático. La densidad se determinó utilizando el método propuesto por Laliberté y Cooper y validado previamente para este tipo de mezclas ternarias. La capacidad calorífica específica de las soluciones ternarias se determinó experimentalmente a presión constante utilizando un calorímetro de tipo Calvet. Los resultados experimentales obtenidos para el equilibrio líquido vapor y la capacidad calorífica se han correlacionado empíricamente en función de la temperatura y composición de las mezclas.

En el capítulo 3 se identifica cuál de los tres hidróxidos considerados (NaOH, KOH, LiOH) tiene un efecto más beneficioso en las prestaciones de los ciclos de refrigeración por absorción en comparación con las de la mezcla convencional NH₃/H₂O. Para ello, se han construido los diagramas Duhring, en función del contenido en amoníaco y para una concentración constante de hidróxido para cada mezcla estudiada. Estos diagramas permiten visualizar de una forma sencilla el efecto que tiene la adición de una cierta cantidad de hidróxido en el equilibrio líquido-vapor de la mezcla amoníaco/agua. Finalmente se ha realizado la modelización y simulación de un ciclo de refrigeración por absorción de simple efecto modificado mediante la inclusión de un sistema para la separación del hidróxido y reducir de esta forma la presencia de este en el absorbedor. El estudio se ha realizado utilizando el simulador de procesos Aspen Plus para poder comparar de una forma simple la mejora en las prestaciones obtenidas al añadir una cierta cantidad de cada uno de los hidróxidos a la mezcla amoníaco/agua y así identificar el fluido más idóneo por lo que respecta a su uso en ciclos de refrigeración.

En el capítulo 4 se estudia la viabilidad técnica de la separación del NaOH de la mezcla NH₃/H₂O/NaOH mediante la tecnología de ósmosis inversa. Asimismo se incluye un pequeño estudio sobre su actividad corrosiva. También se incluye una pequeña introducción sobre los procesos de separación con membranas, se exponen los procesos de ósmosis inversa, sus ventajas e inconvenientes así como su posible aplicación en los ciclos de refrigeración por absorción utilizando NH₃/H₂O como fluido de trabajo.

En el capítulo 5 se presentan las simulaciones realizadas con la mezcla ternaria NH₃/H₂O/NaOH y se comparan con los resultados obtenidos con la mezcla NH₃/H₂O. Para aumentar el detalle de las simulaciones realizadas con ASPEN PLUS se han utilizado los parámetros de interacción binaria obtenidos a partir de datos experimentales de presión de vapor para la mezcla NH₃/NaOH y se ha analizado el efecto de la reducción en las etapas de separación. Para utilizar la presión de vapor y las entalpías obtenidas a partir de los datos experimentales, también se ha utilizado EES que permite utilizar librerías externas y funciones definidas por el usuario. Con EES se ha analizado la influencia en el rectificador con el uso de mezclas ternarias. Mediante las simulaciones con ASPEN PLUS y EES se pueden determinar las ventajas y desventajas en las prestaciones del ciclo en función de la concentración de

hidròxid. De la comparació de els resultats obtinguts respecte al cicle convencional con NH₃/H₂O se podrà avaluar el interès potencial del ús de les mesclades ternàries.

Finalment, les conclusions més rellevants i perspectives se recogen en el capítol 6, seguit de les referències bibliogràfiques i els annexos.

Capítol 2

Propiedades termodinámicas de las mezclas NH₃/H₂O/LiOH. Equilibrio líquido-vapor, capacidad calorífica y densidad.

2.1 Introducción

La modelización de un ciclo de refrigeración por absorción y el cálculo de sus prestaciones, así como la elección del fluido de trabajo idóneo, requiere un amplio conocimiento de algunas propiedades termofísicas, principalmente el equilibrio líquido-vapor de los componentes puros y de las mezclas que actúan como fluidos de trabajo. El objetivo de este capítulo es la determinación experimental del equilibrio líquido-vapor y la capacidad calorífica específica de las mezclas ternarias de NH₃/H₂O/LiOH, así como de la densidad utilizando métodos predictivos.

En primer lugar se describe en este capítulo el procedimiento experimental seguido para la determinación experimental de la presión de vapor y la estimación de las composiciones de las fases en equilibrio para las distintas temperaturas y concentraciones totales estudiadas. Las medidas obtenidas de presión de vapor se han correlacionado empíricamente con la temperatura y la composición.

Para el cálculo de la densidad de las mezclas ternarias se ha utilizado el método de Laliberté y Cooper (2004) por los buenos resultados obtenidos por Salavera et al. (2006) para las mezclas NH₃/H₂O/NaOH y NH₃/H₂O/KOH. Finalmente se presentan los resultados experimentales obtenidos para la capacidad calorífica específica a la presión de 2 MPa utilizando el calorímetro tipo Calvet, SETARAM C80 II, y los valores de densidad anteriormente calculados. Los resultados obtenidos se han correlacionado empíricamente con la temperatura y la composición de la mezcla.

2.2 Determinació experimental del equilibri líquid-vapor de la mescla NH₃/H₂O/LiOH

La determinació del equilibri líquid-vapor de les mesclades refrigerant/absorbent és fonamental per al estudi del funcionament, modelització, disseny i optimització de les màquines de refrigeració per absorció. El coneixement precís del equilibri líquid-vapor resulta determinant en els diferents components del equip, i en particular en el generador on es realitza la separació del refrigerant.

En lo que respecta a les mesclades ternaries de amoníac, aigua i hidròxid existeixen en la bibliografia dades experimentals de equilibri líquid-vapor per a NH₃/H₂O/NaOH i NH₃/H₂O/KOH (Sing et al. 1999, Cacciola et al. 1995, Brass et al, 2000 i Salavera et al, 2005). Al no haver trobat en la literatura dades del equilibri líquid-vapor per a la mescla NH₃/H₂O/LiOH, es procedí a la seva determinació experimental en un rang de temperatures compreses entre 293.15 i 353.15 K, per a mesclades ternaries amb fraccions màsiques de amoníac entre 10 i 40 % i del hidròxid de liti entre 2 i 11 %. Es ha treballat amb baixes concentracions de hidròxid de liti, en comparació amb les utilitzades per altres autors per al hidròxid de sodi o de potassi, ja que la solubilitat del hidròxid de liti és significativament menor.

La determinació del equilibri líquid-vapor de la mescla NH₃/H₂O/LiOH s'ha realitzat a partir de mesures de pressió de vapor a diferents concentracions i temperatures utilitzant el mètode estàtic, el seu principi de funcionament i descripció del equip experimental es detallen a continuació.

2.2.1 Principi de funcionament i descripció del dispositiu de mesura de la pressió de vapor.

El equip experimental utilitzat per a la mesura de pressió de vapor per mitjà del mètode estàtic va extensament descrit per Salavera (2005). Consisteix en la determinació de la pressió de saturació d'una mescla a temperatura i volum constants. Aquesta determinació es realitza de forma indirecta, mesurant la pressió de vapor d'un gas que es troba separat de la mostra per una membrana flexible. Controlant la pressió del gas, es pot aconseguir un equilibri en la membrana de tal forma que la pressió a ambdós costats sigui la mateixa. Aquest mètode permet la mesura de la pressió de vapor amb gran precisió en un ampli rang de temperatures.

En la Figura 2.1 es mostra un esquema del dispositiu experimental compost per els següents components:

- Indicador de zero RUSKA, model 2416-7111, precisió ± 0.7 kPa (A)

- Transductor diferencial de presión RUSKA, modelo 2439-702 (B, C)
- Celda de equilibrio (E)
- Agitador magnético SELECTA (F)
- Termo-resistencia de platino PT100, precisión ± 0.005 K (I)
- Calefactor JUBALO SE-Z, resolución 0.01 K (J)
- Termómetro de precisión F250 MKII (K)
- Tres sensores de presión RUSKA, modelo 6200, con diferentes rangos de presión:
 - rango 3.5 – 130 kPa, precisión ± 0.01 kPa (N)
 - rango 10 – 1034 kPa, precisión ± 0.05 kPa (N)
 - rango 35 – 5000 kPa, precisión ± 0.6 kPa (O)
- Controlador de presión RUSKA, modelo 3891- 801 (R)
- Bomba de vacío VACUUBRAND RZ2/HP 40B (T)

Otros equipos adicionales utilizados son:

- Refrigerador de inmersión (Haake EK90)
- Balanza Mettler PR2003
- Cilindro auxiliar SWAGELOK, de 149 cm³
- Desecador
- Bomba de vacío

La presión de vapor de un fluido contenido en la celda de equilibrio (Figura 2.1, E) que se encuentra a una cierta temperatura, se determina por medio de un transductor de presión diferencial (C) el cual mide la deformación que se produce en una membrana que se encuentra en su interior, y que separa dos cámaras. La cámara inferior está conectada a la celda de equilibrio, mientras que la cámara superior está conectada a un sistema que contiene una atmósfera de nitrógeno gas de presión controlable. Cuando la membrana se encuentra en equilibrio, en el punto nulo (no hay desplazamiento), la presión a ambos lados de la membrana es la misma. La presión se mide con una serie de sensores de presión (O).

A continuación se detallan brevemente cada una de las partes principales del dispositivo de medida que son la celda de equilibrio y el sistema de control y medida de temperatura y presión.



Figura 2.2. Aspecto de la celda de equilibrio y conexiones.

Celda de equilibrio. La celda de equilibrio ha sido diseñada en el Laboratorio de Propiedades Termofísicas del CREVER y está fabricada en acero inoxidable para soportar presiones y temperaturas elevadas. En la Figura 2.2 se muestra una imagen de la celda. En la parte superior posee dos conexiones, una para conectar la celda al transductor de presión mientras que la otra se utiliza para la introducción de algún componente sólido, líquido o gaseoso. En el interior hay una varilla magnética que facilita el mezclado y permite la homogeneización durante la medida. El volumen total de la celda es de 193.0 cm³.

Sistema de control y medida de presión. La medida de la presión de vapor no se realiza directamente sobre la muestra, sino que se determina por medio de un transductor de presión diferencial (Figura 2.1, B). Este transductor indica la diferencia de presión entre la celda de equilibrio y un sistema que contiene una atmósfera de nitrógeno cuya presión puede regularse por medio de un juego de válvulas (P, P', Q, Q') y un generador de alta presión (R). La diferencia de presiones entre ambos lados del transductor provoca la deformación de una fina y flexible membrana de acero inoxidable, cuyo desplazamiento queda registrado en un detector electrónico, que consiste en una aguja colocada en una escala semicircular denominado *Null Indicator* (A).

Por medio de la regulación de la presión de la cámara superior se puede equilibrar la membrana, consiguiendo así anular la diferencia de presión entre ambos lados de la misma. De esta forma, la presión que se mide es la de la atmósfera de nitrógeno y no la del fluido que se encuentra en el interior de la celda de medida. Esto permite la medida en un amplio rango de temperaturas, sin exponer el sensor de presión, y permitiendo que toda la fase vapor se encuentre en equilibrio termodinámico con la fase líquida. Además, también se dispone de una bomba de vacío (T) para medidas por debajo de la presión atmosférica.

Sistema de control y medida de temperatura. La termostatación de la membrana del transductor y de la celda de equilibrio se consigue utilizando un baño de agua destilada, dotado de un calefactor (Figura 2.1., J) para temperaturas superiores a la atmosférica y un refrigerador de inmersión (L) para temperaturas inferiores. La medida de la temperatura del baño se realiza con un termómetro de precisión digital (K) y una termo-resistencia de platino PT100 (I). Al operar en condiciones de equilibrio líquido-vapor existe el riesgo de condensación del vapor en las zonas que se encuentran subenfriadas. Por este motivo, es muy importante asegurar que todos los conductos y zonas que se encuentran en contacto con el líquido y el vapor están perfectamente sumergidos en el fluido termostatación.

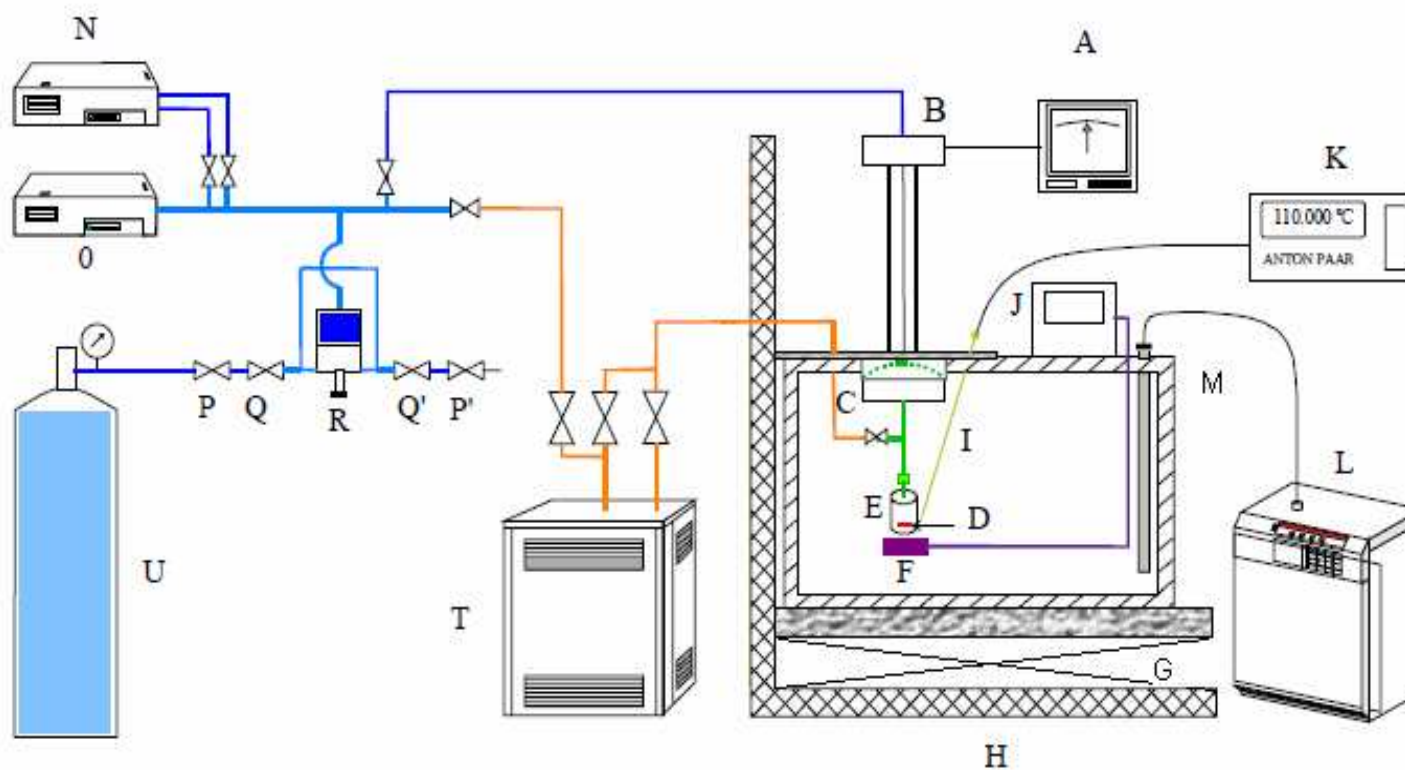


Figura 2.1. Esquema del dispositivo experimental de presión de vapor.

- | | | |
|-------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------|
| A: Indicador de cero | G: Plataforma móvil | M: Baño agua |
| B: Sensor de presión diferencial. | H: Estructura del sistema de elevación | N, O: Sensores de presión |
| C: Diafragma | I: Sonda de temperatura Pt100 | P, P': Válvulas de regulación |
| D: Imán | J: Termostato | Q, Q': Válvulas de regulación fina |
| E: Celda de medida | K: Termómetro de precisión | R: Regulador de presión |
| F: Sistema de agitación | L: Refrigerado de inmersión | T: Bomba de vacío |
| U: Recipiente a presión de nitrógeno seco | | |

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
REFRIGERACIÓ PER ABSORCIÓ CON NH₃/H₂O/HIDRÓXIDS
Marieta Simona Steiu
ISBN:978-84-693-4054-7/DL:T.991-2010

2.2.2 Procedimiento experimental

A continuaci3n se describe en detalle el procedimiento empleado para la preparaci3n de las muestras, la limpieza de la celda y la realizaci3n de las medidas de presi3n de vapor, as3 como el c3lculo de las composiciones de las fases en equilibrio.

Las medidas realizadas consisten en cuatro series de mezclas de NH₃/H₂O/LiOH con relaciones m3sicas NH₃/H₂O de 10/90, 20/80, 30/70 y 40/60. La primera muestra de cada una de estas series se prepara con una fracci3n m3sica del 2 % en LiOH. Para las sucesivas muestras se fueron a1nadiendo cantidades determinadas de hidr3xido hasta cubrir todo el rango de composiciones deseado (hasta 11 % fracci3n m3sica de LiOH). El rango de temperatura var3a entre 293.15 y 353.15 K con incrementos de 10 K.

Preparaci3n de las muestras. Para la primera muestra de cada serie se prepara en primer lugar la disoluci3n acuosa de hidr3xido de litio directamente en la celda de equilibrio. A continuaci3n se a1nade la cantidad necesaria de amon3aco para preparar la mezcla ternaria. Para las sucesivas muestras se adiciona la cantidad de hidr3xido necesaria hasta obtener las composiciones deseadas. Una vez completada cada serie la celda se vac3a y se limpia para la siguiente muestra.

Los pasos necesarios para la preparaci3n de las muestras se describen a continuaci3n:

1º) Preparaci3n de la disoluci3n acuosa de LiOH.

Antes de preparar la muestra, el hidr3xido de litio se mantuvo durante unas tres horas en un desecador para eliminar los restos de humedad existentes. La celda de equilibrio perfectamente limpia y seca, se coloc3 en una balanza Mettler Toledo y se tar3 a cero. A continuaci3n, a trav3s de un orificio especialmente dise1ado, se introdujo la cantidad de hidr3xido de litio correspondiente para preparar la mezcla con una fracci3n m3sica del 2 %. El siguiente paso es introducir el agua requerida con ayuda de una pipeta o jeringuilla. Una vez pesadas las cantidades de hidr3xido y agua deseadas se conect3 la celda a la parte inferior del transductor. Bajo la celda se coloc3 un agitador magn3tico manteni3ndose la agitaci3n durante un m3nimo de quince minutos para conseguir completa disoluci3n del hidr3xido.

2º) Adici3n del amon3aco a la mezcla

El amon3aco utilizado es del tipo anhidro comprimido (Carburos Met3licos, con una pureza de 99,98%). El transporte del amon3aco desde la l3nea de amon3aco hasta la celda de equilibrio, se realiz3 mediante un cilindro auxiliar de acero inoxidable. De esta manera, se pudo controlar adecuadamente la cantidad de amon3aco introducido en la celda de equilibrio, por diferencia de pesada en la balanza antes y despu3s del llenado del cilindro auxiliar. El cilindro auxiliar se conect3 a una l3nea que proviene de la botella de amon3aco gas comprimido mediante una conexi3n en forma de "T" (Figura 2.3). Una de las ramas esta conectada a la bomba de vac3o

para evacuar el aire y la humedad de todo el sistema, incluido el interior del cilindro, antes de iniciar el proceso de introducción de amoníaco en el mismo.

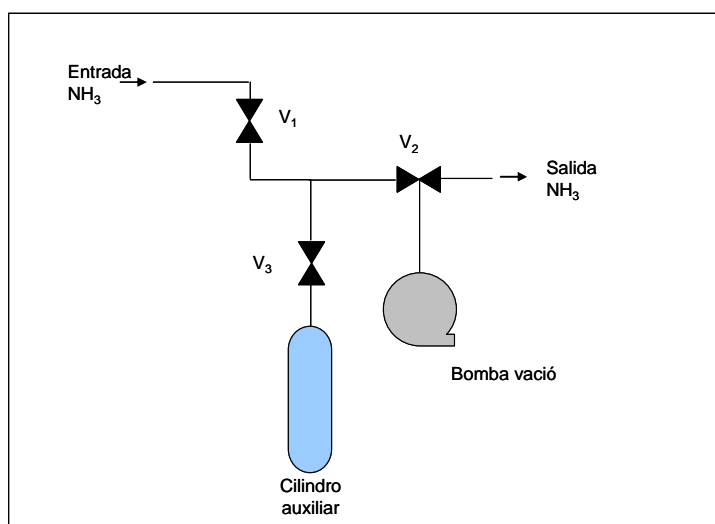


Figura 2.3. Esquema de la conexión del cilindro auxiliar con la línea de NH₃

Esta deshumidificación es necesaria para evitar la formación de hidróxido amónico altamente corrosivo. Una vez hecho el vacío en todo el sistema, el cilindro auxiliar se introdujo en un recipiente Dewar con nitrógeno líquido, y se procedió a llenarlo con amoníaco, el cual entra en el cilindro congelándose. Una vez lleno el cilindro el siguiente paso es desconectar el cilindro auxiliar y determinar por pesada la cantidad de amoníaco introducido. Se repitió la operación hasta alcanzar la masa de amoníaco necesaria para obtener la composición de amoníaco deseada.

Para pasar el amoníaco desde el cilindro auxiliar hasta la celda de equilibrio es aconsejable evacuar el aire del interior de la celda, lo cual se realiza congelándola con nitrógeno líquido y procediendo a desgasificar por medio de la bomba de vacío. A continuación se procede a conectar el cilindro auxiliar con la celda de equilibrio por medio de una válvula que una vez abierta deja que el amoníaco fluya a su interior. Este flujo se ve favorecido por el hecho de que la celda de equilibrio se encuentra en el interior de un vaso Dewar con nitrógeno líquido, de forma que el amoníaco se va congelando conforme entra en la celda. En apenas unos diez o quince segundos todo el amoníaco habrá pasado del cilindro a la celda de equilibrio, lo cual se puede comprobar volviendo a pesar el cilindro y confirmando que la masa es la inicial antes de comenzar la carga.

3º) Preparación de muestras sucesivas

Para la preparación de las sucesivas muestras de cada serie se añade una cantidad de hidróxido de litio determinada con el fin de obtener una nueva composición. Para realizar esta

operaci3n se congela con nitr3geno l3quido la muestra contenida en la celda para evitar el escape del amoniaco, y se introduce la cantidad requerida de hidr3xido directamente en la celda por medio de un embudo para pesar s3lidos. La cantidad de hidr3xido a1adida se determina por diferencia de pesada del embudo antes y despu3s de la carga. El siguiente paso consiste en la licuefacci3n de la muestra para su posterior agitaci3n y homogeneizaci3n.

4º) Desgasificaci3n de las muestras

Un paso fundamental antes de realizar las medidas de presi3n de vapor, es la desgasificaci3n de la muestra, es decir, la eliminaci3n de los gases incondensables del interior de la celda. Este proceso se basa en la realizaci3n de una serie de ciclos consistentes en la congelaci3n del fluido, evacuaci3n de los gases incondensables del interior de la celda de equilibrio mediante una bomba de vac3o, y licuefacci3n de la muestra. Estos ciclos deben repetirse tantas veces como sea necesario hasta no apreciar presi3n residual.

El procedimiento para desgasificar es el siguiente: se introduce la celda en el interior de un vaso Dewar que a continuaci3n se llena con nitr3geno l3quido. Una vez que la muestra se congela, aproximadamente en cinco minutos, comienza el proceso de desgasificaci3n por medio de una bomba de vac3o que aspira los gases incondensables durante treinta minutos. Cada 5 minutos se aplica aire caliente a todos los tubos del sistema con el fin de eliminar posibles trazas de humedad que impidiesen la correcta evacuaci3n de los gases de la celda. Antes de cerrar la v3lvula para finalizar la desgasificaci3n, se tara el indicador de cero, ya que durante la desgasificaci3n la presi3n a ambos lados de la membrana es la misma. Una vez desgasificada la muestra se procede a licuarla, para lo cual se retira el ba1o de nitr3geno l3quido y se aplica una corriente de aire caliente hasta que la superficie de la celda se descongela. A continuaci3n se sumerge en un ba1o de agua templada para que se caliente gradualmente. Esta manera de proceder evita saltos bruscos en la temperatura que puedan causar micro-fisuras en la celda, as3 como da1os en las soldaduras.

Medida de la presi3n de vapor. La celda con la muestra de NH₃/H₂O/LiOH conectada al transductor de presi3n diferencial se sumerge completamente en el ba1o termost3tico, de forma que la membrana tambi3n quede sumergida. La temperatura del ba1o se controla por medio de un termorregulador. La deformaci3n de la membrana del transductor, provocada por la diferencia de presi3n a ambos lados, se compensa controlando la presi3n de la atm3sfera de nitr3geno, introduciendo o extrayendo gas. Cuando la variaci3n de la presi3n es peque1a, se ajusta mediante un controlador de alta presi3n que permite aumentar o disminuir 3sta de una forma muy precisa. El sistema se considera estabilizado cuando la presi3n ya no var3a de forma apreciable y cuando la temperatura del ba1o permanece inalterable en las condiciones de homogeneidad y estabilidad del propio ba1o (aproximadamente ± 0.1 K). El tiempo necesario para conseguir estas condiciones suele ser treinta minutos como m3nimo. Una vez que el sistema

se ha estabilizado, se procede a la toma de datos de presión y temperatura durante un periodo aproximado de 15 minutos. A continuación, se modifica la temperatura del experimento y se repite el mismo proceso hasta completar el rango de temperaturas.

Vacío y limpieza de la celda. Una vez terminada una serie de medidas se procede al vaciado y limpieza de la celda para la preparación de la siguiente serie. En este paso deben considerarse una serie de precauciones a causa de la toxicidad del amoníaco. La primera operación para vaciar la celda de equilibrio consiste en congelar la muestra con nitrógeno líquido y desconectarla del transductor. Dentro de la campana extractora se intenta extraer la máxima cantidad posible de gas. Para ello se coloca un tubo de goma a una de las conexiones de la celda y se introduce el otro extremo en un recipiente con agua. Al abrir la válvula de la celda, el amoníaco, empujado por la propia presión de la muestra, sale al exterior quedando gran parte disuelto por el agua. A continuación se procede a vaciar el contenido líquido de la celda en otro recipiente con agua, que posteriormente se vierte con el anterior en un envase de residuos amoniacales para su posterior tratamiento. El interior de la celda de equilibrio se limpia con agua destilada caliente, este proceso se repite varias veces. Para comprobar que el interior esta perfectamente limpio se controla el pH del aclarado con un papel indicador para confirmar la no presencia de amoníaco. Finalmente se introduce la celda en una estufa a 100 °C para eliminar restos de agua.

2.2.3 Cálculo de la composición de las fases

La composición de las fases en equilibrio se calcula a partir de la composición total de la mezcla introducida en la celda y de los valores experimentales de presión y temperatura obtenidos. El procedimiento utilizado se basa en el método de Barker (1953) adaptado para sistemas ternarios por Fonseca y Lobo (1999), y utilizado por Salavera (2005). En dicho método, la energía Gibbs molar de exceso (g^E) se expresa en función de las composiciones de la fase líquida mediante la expresión polinómica del tipo Redlich-Kister del tipo:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{ij} x_i x_j \left[A_{ij} + B_{ij} (x_i - x_j) + C_{ij} (x_i - x_j)^2 \right] + x_1 x_2 x_3 (c_0 - c_1 x_1 - c_2 x_2) \quad (2.1)$$

siendo T la temperatura absoluta, R la constante de los gases ideales, y x_i , x_j las fracciones molares de amoníaco ($i,j=1$), agua ($i,j=2$) e hidróxido de litio ($i,j=3$) en la fase líquida. Los parámetros ajustables A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} , c_0 , c_1 y c_2 son función de la temperatura y se obtienen por medio de un proceso iterativo, consistente en la minimización de una función objetivo (ecuación 2.2)

$$OF = \sum \left(\frac{P_{calc} - P_{exp}}{P_{exp}} \right)_j^2 \quad (2.2)$$

donde p_{calc} y p_{exp} son los valores de la presión calculada y experimental. j es el número de experimentos realizados a cada temperatura. La presión calculada es el resultado de un modelo termodinámico en el que la fase líquida se expresa por medio de una función derivada de la ecuación de Redlich-Kister (ecuación 2.1) y la fase vapor por medio de una ecuación virial. Los cálculos se han realizado utilizando un programa informático programado en lenguaje FORTRAN.

2.2.4. Validación del método

Para validar el método experimental utilizado se ha medido la presión de vapor del amoníaco puro a varias temperaturas (Tabla 2.1). Para validar la metodología empleada en el cálculo de la composición de las fases se ha realizado una serie de medidas de la mezcla NH₃/H₂O. En la tabla 2.2 se presenta para cada temperatura considerada, los valores obtenidos de la presión y fracción molar de amoníaco. Los resultados de presión de vapor obtenidos para la mezcla NH₃/H₂O se han correlacionado empíricamente a través de una ecuación similar a la propuesta por Cacciola et al. (1995):

$$\ln(p/\text{kPa}) = A_0 + A_1 w_1 + A_2 w_1^2 + \frac{(B_0 + B_1 w_1 + B_2 w_1^2)}{T/\text{K}} \quad (2.3)$$

donde p es la presión de vapor (kPa), w_1 la fracción másica de amoníaco en % de la fase líquida, T la temperatura (K) y A_i y B_i los coeficientes obtenidos por regresión de los resultados experimentales, y que se muestran en la Tabla 2.3. La incertidumbre máxima relativa encontrada para la presión de vapor de la mezcla NH₃/H₂O ha sido de 0.49 %.

Tabla 2.1. Presión de vapor del NH₃ a distintas temperaturas

T / K	p / kPa
293.13	854.68
303.14	1161.7
313.14	1549.4
323.13	2026.91
333.14	2608.86

Tabla 2.2. Presión de vapor del sistema NH₃/H₂O a temperaturas entre 293.15 K y 353.15 K y composiciones entre 9 % y 40 % en fracción másica de amoníaco (w_1)

w_1	p / kPa	w_1	p / kPa
293.15 K		333.15 K	
9.675	12.36	9.657	70.913
30.085	70.989	30.027	303.071
39.751	138.113	39.671	539.77
303.15 K		343.15 K	
9.672	20.135	9.649	101.422
30.075	106.323	30.006	408.261
39.736	202.39	39.645	715.11
313.15 K		353.15 K	
9.668	31.164	9.640	142.591
30.061	155.071	29.984	537.748
39.718	287.048	39.617	929.418
323.15 K			
9.663	47.864		
30.046	219.614		
39.696	398.448		

Tabla 2.3. Valores de los coeficientes de la ecuación (2.3) para el sistema NH₃/H₂O

i	A_i / kPa	$B_i / \text{kPa}\cdot\text{K}$
0	17.46	-4667
1	-6.854×10^{-2}	51.61
2	9.275×10^{-4}	-4.349×10^{-1}

Los resultados obtenidos para el equilibrio líquido-vapor se han comparado con los valores calculados con la correlación propuesta por Tillner-Roth et al. (1993) para el caso del amoníaco puro, obteniéndose una desviación cuadrática media del 0.37 %. En la Figura 2.4 se representa gráficamente la variación de la presión de vapor del amoníaco puro con la temperatura obtenidos experimentalmente, así como los valores calculados con la correlación propuesta por Tillner-Roth et al. (1993).

Para el sistema NH₃/H₂O los resultados se han comparado con Smolen et al. (1991), Tillner-Roth et al. (1998) y Salavera et al. (2005). Las desviación cuadráticas medias son de 4.05 %, 3.82 % y 4.40 % respectivamente. En la Figura 2.5 se muestran las desviaciones

relatives obtingudes entre este treball i els valors bibliogràfics, en funció de la composició de l'amoniaco. En dicha figura es pot apreciar la gran dispersió resultant al comparar els valors d'equilibri líquid-vapor del sistema NH₃/H₂O.

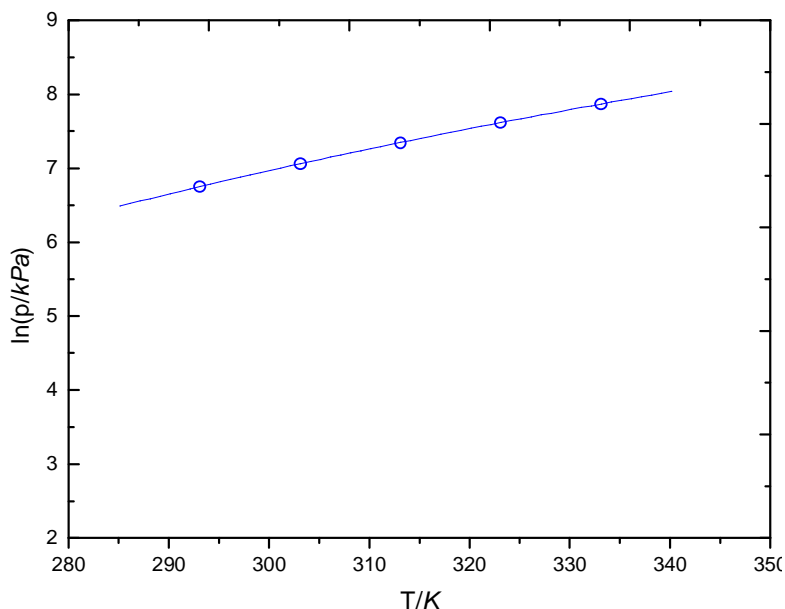


Figura 2.4 - Pressió de vapor del NH₃: (○), valors experimentals de este treball; (—) valors calculats amb la correlació de Tillner-Roth et al. (1993)

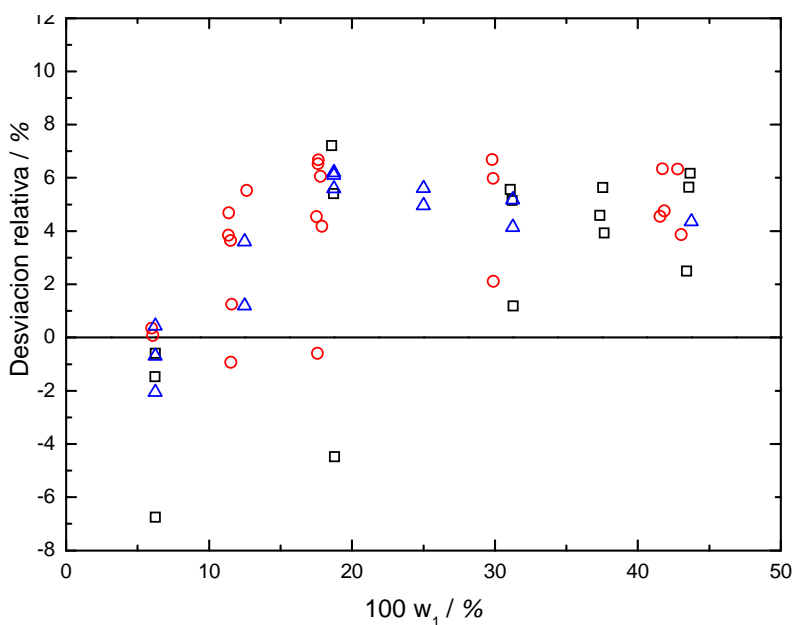


Figura 2.5. Desviacions relatives de la pressió de vapor del NH₃/H₂O de bibliografia (□)-Salavera, 2005; (○) - Smolen et al. (1991); (Δ) -Tillner Roth et al. (1998) i els calculats amb la correlació (2.3)

2.2.5 Resultados experimentales para la mezcla NH₃/H₂O/LiOH.

En la Tabla 2.4 se muestran los resultados obtenidos para la presión de vapor y composición del sistema NH₃/H₂O/LiOH en el intervalo de temperaturas comprendido entre 293.15 y 353.15 K. En el *Anexo B* (Tablas B-8 ÷ B-25) se muestra el cálculo de incertidumbre seguido, de acuerdo con las recomendaciones del NIST (1994). La incertidumbre máxima relativa encontrada para la presión de vapor ha sido del 0.60 %.

Tabla 2.4.Presiones de vapor del sistema NH₃(1)/H₂O(2)/LiOH(3) a distintas concentraciones de amoníaco e hidróxido y temperaturas comprendidas entre 293.15 K y 353.15 K.

$w_1/\%$	$w_3/\%$	p/kPa	$w_1/\%$	$w_3/\%$	p/kPa	$w_1/\%$	$w_3/\%$	p/kPa	$w_1/\%$	$w_3/\%$	p/kPa
293.15 / K			303.15 / K			313.15 / K			323.15 / K		
9.456	2.278	14.08	9.456	2.278	22.85	9.456	2.278	34.83	9.456	2.278	52.61
19.560	2.001	36.04	19.560	2.001	55.75	19.560	2.001	83.57	19.560	2.001	121.78
29.511	1.997	80.52	29.511	1.997	120.05	29.511	1.997	174.17	29.511	1.997	244.72
38.984	2.018	148.14	38.984	2.018	216.15	38.984	2.018	307.20	38.984	2.018	425.31
9.376	3.100	14.46	9.376	3.100	23.24	9.376	3.100	36.05	9.376	3.100	54.16
19.357	3.018	38.50	19.357	3.018	59.40	19.357	3.018	89.16	19.357	3.018	128.99
9.675	4.860	16.05	9.675	4.860	25.59	9.675	4.860	39.57	9.675	4.860	59.46
18.991	4.855	41.47	18.991	4.855	63.20	18.991	4.855	94.84	18.991	4.855	137.59
28.663	4.814	83.71	28.663	4.814	123.74	28.663	4.814	179.98	28.663	4.814	254.29
37.857	4.851	154.98	37.857	4.851	226.36	37.857	4.851	320.57	37.857	4.851	442.59
9.395	7.616	17.65	9.395	7.616	28.45	9.395	7.616	44.11	9.395	7.616	66.15
18.454	7.544	42.99	18.454	7.544	65.35	18.454	7.544	97.88	18.454	7.544	212.84
27.852	7.506	86.79	27.852	7.506	128.24	27.852	7.506	186.49	27.852	7.506	261.57
36.783	7.550	163.79	36.783	7.550	238.02	36.783	7.550	336.41	36.783	7.550	463.78
9.033	10.105	18.83	9.033	10.105	29.59	9.033	10.105	45.44	9.033	10.105	67.64
17.945	10.093	44.61	17.945	10.093	68.51	17.945	10.093	101.57	17.945	10.093	147.74
26.985	10.096	93.07	26.985	10.096	137.78	26.985	10.096	198.81	26.985	10.096	279.60
35.769	10.099	172.76	35.769	10.099	249.97	35.769	10.099	352.76	35.769	10.099	485.00

Capítulo 2: Propiedades del sistema ternario NH₃/H₂O/LiOH.

Tabla 2.4. (continuación) Presiones de vapor del sistema NH₃(1)/H₂O(2)/LiOH(3) a distintas concentraciones de amoníaco e hidróxido y temperaturas comprendidas entre 293.15 K y 353.15 K.

$w_1/\%$	$w_3/\%$	p/kPa	$w_1/\%$	$w_3/\%$	p/kPa	$w_1/\%$	$w_3/\%$	p/kPa
	333.15 / K			343.15 / K			353.15 / K	
9.456	2.278	75.62	9.456	2.278	108.76	9.456	2.278	153.80
19.560	2.001	172.52	19.560	2.001	238.74	19.560	2.001	322.18
29.511	1.997	335.76	29.511	1.997	449.74	29.511	1.997	589.24
38.984	2.018	574.68	38.984	2.018	760.76	38.984	2.018	981.71
9.376	3.100	79.05	9.376	3.100	115.32	9.376	3.100	159.87
19.357	3.018	181.69	19.357	3.018	250.90	19.357	3.018	337.81
9.675	4.860	87.14	9.675	4.860	124.72	9.675	4.860	174.37
18.991	4.855	193.66	18.991	4.855	266.51	18.991	4.855	358.10
28.663	4.814	350.66	28.663	4.814	470.23	28.663	4.814	619.44
37.857	4.851	597.25	37.857	4.851	788.42	37.857	4.851	1017.32
9.395	7.616	96.57	9.395	7.616	137.65	9.395	7.616	191.31
18.454	7.544	201.36	18.454	7.544	278.13	18.454	7.544	379.92
27.852	7.506	359.16	27.852	7.506	482.92	27.852	7.506	633.23
36.783	7.550	624.35	36.783	7.550	822.00	36.783	7.550	1053.51
9.033	10.105	98.37	9.033	10.105	139.10	9.033	10.105	191.91
17.945	10.093	209.50	17.945	10.093	289.75	17.945	10.093	390.62
26.985	10.096	381.85	26.985	10.096	512.44	26.985	10.096	668.82
35.769	10.099	651.50	35.769	10.099	855.47	35.769	10.099	1091.58

2.2.6 Correlaci3 de los datos experimentales de la presi3n de vapor del sistema NH₃/H₂O/LiOH.

Los valores de presi3n de vapor, temperatura y composici3n de las fases en equilibrio se han correlacionado empíricamente por medio de la ecuaci3n 2.3. En este caso los parámetros A_i y B_i dependen de la composici3n de hidróxido de litio (w_3) en porcentaje másico, según las ecuaciones 2.4 y 2.5, y cuyos valores se muestran en la Tabla 2.5.

$$A_i / kPa = A_{i0} + A_{i1}w_3 + A_{i2}w_3^2 \quad (2.4)$$

$$B_i / kPa \cdot K = B_{i0} + B_{i1}w_3 + B_{i2}w_3^2 \quad (2.5)$$

Tabla 2.5. Coeficientes ajustables de las ecuaciones 2.4 y 2.5 para el sistema NH₃/H₂O/LiOH

Coefficiente	Valor	Coefficiente	Valor
A_{00} / kPa	1.631×10^1	$B_{00} / kPa \cdot K$	-4.349×10^3
A_{01} / kPa	4.040×10^{-1}	$B_{01} / kPa \cdot K$	-1.047×10^2
A_{02} / kPa	-3.497×10^{-2}	$B_{02} / kPa \cdot K$	1.031×10^1
A_{10} / kPa	1.147×10^{-2}	$B_{10} / kPa \cdot K$	3.155×10^1
A_{11} / kPa	-2.824×10^{-2}	$B_{11} / kPa \cdot K$	8.623×10^0
A_{12} / kPa	2.586×10^{-3}	$B_{12} / kPa \cdot K$	-8.063×10^{-1}
A_{20} / kPa	-4.377×10^{-4}	$B_{20} / kPa \cdot K$	-9.523×10^{-2}
A_{21} / kPa	4.899×10^{-4}	$B_{21} / kPa \cdot K$	-1.573×10^{-1}
A_{22} / kPa	-4.734×10^{-5}	$B_{22} / kPa \cdot K$	1.543×10^{-2}

En las Figuras 2.6 y 2.7 se muestra la variaci3n de la presi3n de vapor del sistema NH₃/H₂O/LiOH respecto a la composici3n de NH₃, y a la temperatura, respectivamente, para distintas concentraciones de LiOH. Como se puede observar en las figuras, la presi3n de vapor de las mezclas aumenta con la concentraci3n del amoníaco y/o de hidróxido y con la temperatura. Los resultados experimentales obtenidos no se han comparado con datos bibliográficos debido a la falta de informaci3n para esta mezcla.

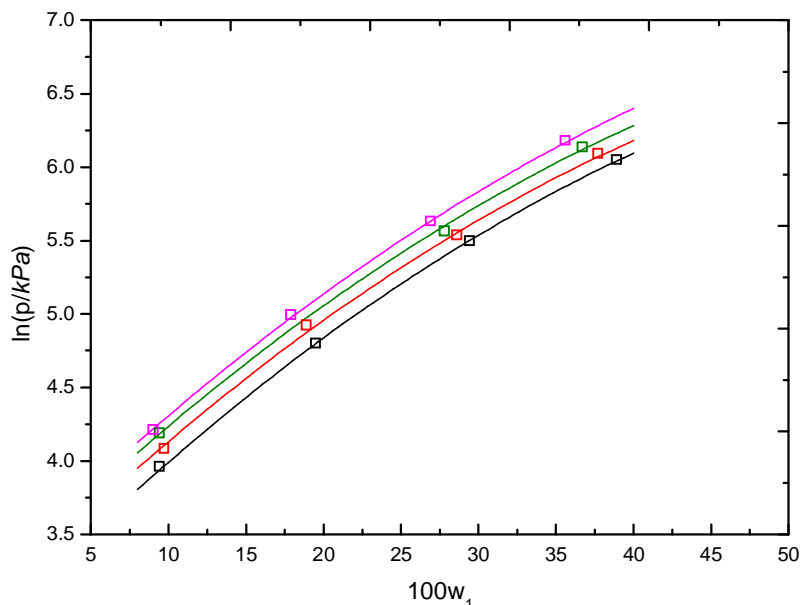


Figura 2.6. Presión de vapor experimental de la mezcla NH₃(1)/H₂O(2)/LiOH(3) a 323.15 K, (□), w₃≈2%; (◻), w₃≈4.8 %; (◻), w₃≈7.5 %; (◻), w₃≈10.1 %. (—) correlación (2.3).

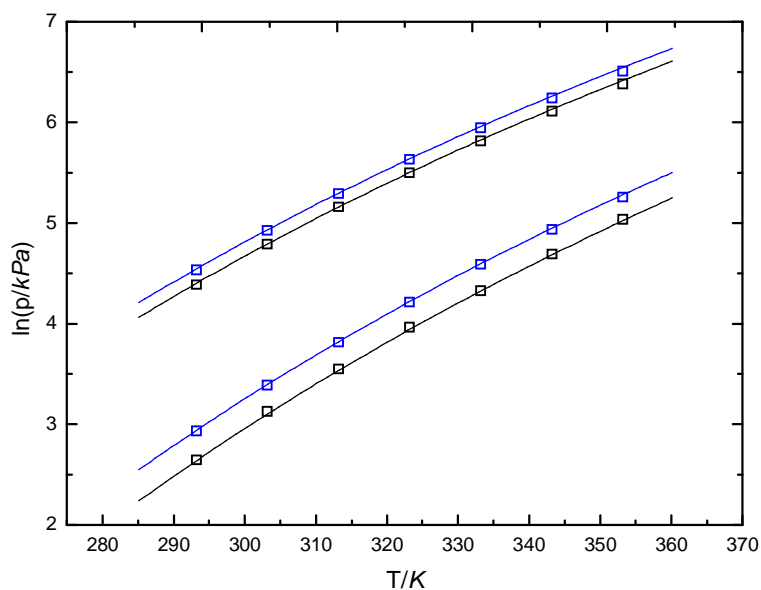


Figura 2.7 – Valores experimentales de la presión de vapor de la mezcla NH₃(1)/H₂O(2)/LiOH(3) (□), w₃≈2 %, (◻), w₃≈10.1%:(—), correlación (2.3). El color negro corresponde a w₁≈10%; el color azul a w₁≈30 %

2.3 Determinación de la densidad de las disoluciones de NH₃/H₂O/LiOH

La determinación experimental de cualquier propiedad termofísica es un buen método para tener información sobre la misma. Pero no siempre es posible disponer de datos experimentales, y por esta razón es conveniente poder utilizar algún método que permita estimar adecuadamente los valores de la propiedad requerida. En esta tesis se ha empleado el

método propuesto por Laliberté y Cooper (2004) para calcular la densidad de las disoluciones de NH₃/H₂O/LiOH. Este método fue validado por Salavera et al. (2006) mediante medidas experimentales de densidades para las mezclas NH₃/H₂O/NaOH y NH₃/H₂O/KOH, obteniéndose desviaciones cuadráticas medias inferiores al 1%, por lo que en este tesis no se han realizado medidas adicionales.

El método se basa en la estimación del volumen específico de una mezcla, como suma de los volúmenes específicos aparentes de cada uno de los componentes de la mezcla. Este volumen específico se expresa por medio de la siguiente ecuación:

$$v_{app,i} / m^3 \cdot kg^{-1} = \frac{w_i + c_2 + c_3 \cdot t}{(c_0 \cdot w_i + c_1) \exp(1 \times 10^{-6} \cdot (t - c_4)^4)} \quad (2.6)$$

donde $v_{app,i}$ es el volumen específico aparente de cada componente i , w_i es la fracción másica del componente i en la mezcla y t es la temperatura en °C. Finalmente c_i son los coeficientes empíricos obtenidos a partir de datos experimentales por medio de un método no-lineal de mínimos cuadrados. Los volúmenes aparentes de cada componente se suman para obtener la densidad de la mezcla a través de la siguiente correlación:

$$\rho_m / kg \cdot m^{-3} = \frac{1}{w_{H_2O} / \rho_{H_2O} + \sum_i w_i \cdot v_{app,i}} \quad (2.7)$$

donde ρ_m es la densidad de la mezcla (kg/m³), w_{H_2O} y ρ_{H_2O} la fracción másica y la densidad del agua a la temperatura y presión de la mezcla. Los coeficientes c_0 a c_4 para el amoníaco se recogen de la literatura (Laliberté et al.2004) mientras que para el hidróxido de litio ha sido necesario calcularlos a partir de valores experimentales de densidad encontrados en la bibliografía (Herrington et al., 1986). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Coeficientes empíricos de la ecuación (2.6) para la mezcla LiOH/H₂O

Coeficientes	Valores
$c_0 / kg \cdot m^{-3}$	124590.81
$c_1 / kg \cdot m^{-3}$	-87.28
c_2	117542.56
$c_3 / ^\circ C^{-1}$	100.54
$c_4 / ^\circ C$	140.28

2.4 Determinación experimental de la capacidad calorífica específica a presión constante de las disoluciones de NH₃/H₂O/LiOH

La capacidad calorífica es una propiedad termofísica importante para caracterizar un fluido, ya que está directamente relacionada con las derivadas de las funciones termodinámicas básicas respecto de la temperatura. La información que aporta es ampliamente utilizada en ingeniería para realizar balances de energía, y en termodinámica para obtener los valores de entropía y entalpía. En el estudio termodinámico de los ciclos de refrigeración por absorción, el conocimiento de esta propiedad es indispensable para obtener las potencias térmicas en los distintos componentes del ciclo, así como el coeficiente de operación (COP) del mismo.

En la bibliografía consultada no existe ningún trabajo experimental sobre la capacidad calorífica de la mezcla NH₃/H₂O/LiOH. Se ha realizado una serie de medidas experimentales de la capacidad calorífica a presión constante en un intervalo de temperaturas comprendido entre 303.15 y 373.15 K y una presión constante de 2 MPa para asegurar el estado líquido de la mezcla. La composición de la mezcla ha oscilado entre el 10 y el 40 % másico de amoníaco y entre el 2 y el 10% másico para el hidróxido de litio.

Para realizar estas medidas experimentales se ha utilizado un calorímetro Setaram C80 de tipo Calvet. El dispositivo experimental utilizado ha sido descrito detalladamente por Conesa (2000), Salavera (2005) y Libotean (2008), por lo que solamente se comenta brevemente el principio de funcionamiento y la descripción del equipo. Las celdas de medida de capacidad calorífica han sido diseñadas para trabajar en un amplio rango de temperatura y una presión superior a 2 MPa.

2.4.1 Principio de funcionamiento

La medida de capacidades caloríficas de líquidos a presión constante con el calorímetro SETARAM C80 II se basa en el principio de Calvet. Según este principio, dos celdas idénticas, contenedoras de sendos fluidos, colocadas simétricamente en el interior de un bloque calorimétrico, cuya temperatura es controlable con precisión, pueden ser calentadas, enfriadas o mantenidas isotérmicamente dependiendo del tipo de estudio que se realiza. Cada una de las celdas queda rodeada por decenas de termopares, que a su vez están en contacto con el bloque calorimétrico. Conforme a esta disposición, si entre el bloque y las celdas existe una diferencia de temperatura ΔT , se genera espontáneamente un flujo de calor para establecer el equilibrio térmico. Dicho flujo es conducido a su vez por los termopares, que también experimentan un ΔT generando así una fuerza electromotriz. De esta forma, se establece una relación entre el calor intercambiado (cedido o ganado) por cada celda del bloque, cuya relación se puede cuantificar mediante una calibración por el efecto Joule.

2.4.2 Descripción del dispositivo experimental

En la Figura 2.8 se presenta el esquema del dispositivo experimental utilizado, constituido por el calorímetro (L), una celda de referencia y otra de medida (K). El resto corresponde a la línea de presión, cuyo objetivo es crear una atmósfera de gas inerte que genera la presión constante necesaria para llevar a cabo el experimento.

Las celdas de medida utilizadas fueron construidas en acero inoxidable AISI 316. Tienen una forma cilíndrica con un volumen interior de aproximadamente 11 ml. La introducción, extracción y conexión con la línea de presión se lleva a cabo por medio de dos tubos concéntricos que facilitan el flujo del fluido, así como la limpieza de la celda. Puede consultarse los trabajos de Salavera (2005) y Libotean (2008) para conocer con más detalle las celdas y el procedimiento de llenado, vaciado y limpieza de las mismas.

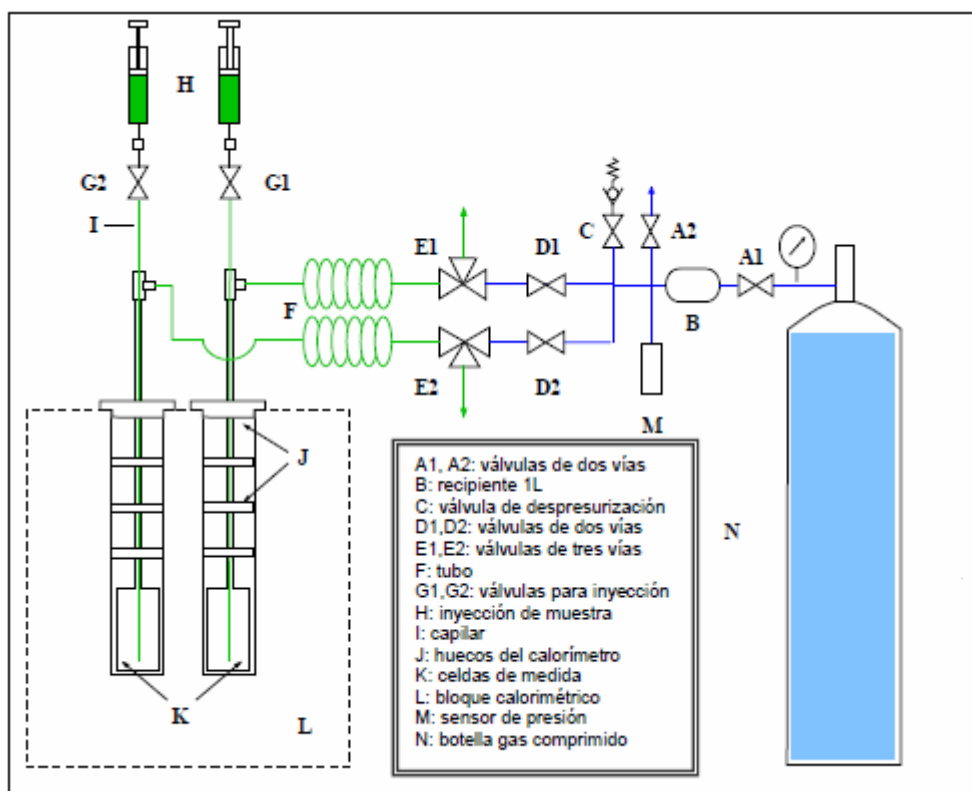


Figura 2.8 - Dispositivo experimental para la medida de capacidad calorífica.

2.4.3 Preparación de las muestras

La preparación de las muestras se realiza en un recipiente cerrado a presión, debido a la presencia de amoníaco en la mezcla. Además, la introducción de las muestras en el calorímetro se efectúa directamente desde el mismo recipiente de preparación. Este recipiente de preparación es similar a la celda de equilibrio utilizada para la determinación de la presión de

vapor, descrita anteriormente en este capítulo. El recipiente está fabricado en acero inoxidable y soporta elevadas presiones.

El proceso de preparación de una mezcla es muy similar al descrito para el caso de las medidas de presión de vapor, con la diferencia de que en este caso la celda no se fija en ningún momento al transductor de presión. El procedimiento de mezcla y desgasificación es idéntico al caso de la medida de presión de vapor y está descrito en este capítulo.

Para este trabajo, en la celda de referencia se decidió utilizar vacío, por lo que, previo a la introducción de la muestra en la celda de medida, se debe evacuar el aire de todo el sistema, incluidas las dos celdas por medio de la bomba de vacío TELSTAR 80/70, durante 30 minutos. A continuación, con la celda conectada al calorímetro se procede a impulsar el fluido al interior de la celda con ayuda de nitrógeno gas. En apenas 2 ó 3 segundos, la solución llena la celda, tras lo cual se cierran las válvulas de llenado y extracción (Figura 2.8, E2, G2 y D2). Una vez llena la celda de medida, y con vacío en la de referencia, se procede a generar la atmósfera de nitrógeno para obtener la presión deseada para el experimento.

2.4.4 Modo de operación

La determinación de la capacidad calorífica con el calorímetro tipo Calvet se basa en la medida del flujo térmico intercambiado entre el bloque calorimétrico y las celdas al someter a éstas a un cambio en su temperatura. De este modo, el perfil de temperaturas generado es característico del modo de operación seguido, pudiendo distinguirse entre dos tipos: modo dinámico y modo incremental. La elección dependerá del compromiso entre la precisión deseada y aspectos prácticos como la duración del experimento.

Modo dinámico

La determinación de la capacidad calorífica a presión constante según el método dinámico se caracteriza por variar la temperatura del fluido contenido en la celda a velocidad constante hasta el final del experimento. La propiedad queda determinada mediante el posterior análisis del flujo térmico generado. Es un modo rápido de determinar capacidades caloríficas de un fluido, pero poco preciso.

Modo incremental

A diferencia del modo dinámico, el incremental realiza medidas de la capacidad calorífica mediante consecutivos incrementos de temperatura finitos. De este modo, el flujo obtenido se utiliza para determinar la cantidad de calor invertida para provocar un salto térmico concreto, que junto con la masa de la sustancia proporciona los datos necesarios para determinar la capacidad calorífica. En el modo más preciso, pero únicamente se obtiene una medida por cada incremento de temperatura. Para este trabajo se ha utilizado el modo incremental, con

incrementos de temperatura de 10 K y una velocidad de calentamiento de 0.3 K/min, siguiendo las recomendaciones de Coxam (1988).

El rango de temperaturas estudiado varia desde 303 hasta 373K, aproximadamente, a intervalos de 10K, lo que supone 8 resultados de capacidad calorífica obtenidos por experimento. Para cada experimento la capacidad calorífica se calcula para la temperatura media correspondiente al valor inicial y final de cada incremento. La temperatura mínima de trabajo queda establecida por las limitaciones técnicas del calorímetro, ya que al no tener un sistema de refrigeración debe trabajar a una temperatura mínima de 5K por encima de la atmosférica. Por otro lado, la temperatura máxima queda limitada por la presión del fluido, ya que no conviene que supere los 2MPa.

2.4.5 Procesamiento de los datos experimentales

La programación de los experimentos y la adquisición de datos se realiza mediante un ordenador equipado con un software propio del calorímetro (SETSOFT). Tras la finalización de un experimento los datos en formato ASCII quedan recogidos en ficheros de texto y son tratados con un programa implementado en Matlab. El algoritmo utilizado es el mismo que el descrito por Salavera (2005). A continuación se describe brevemente el proceso de cálculo que realiza dicho algoritmo.

La capacidad calorífica a presión constante se obtiene a partir de la medida de calor (q) intercambiado entre el sistema y el bloque calorimétrico durante el calentamiento. El flujo de calor de una celda se puede definir como la suma del calor específico de la disolución ($Cp_{,d}$) y de la celda ($Cp_{,c}$). El calor total intercambiado se determina por integración de la señal en función del tiempo para los incrementos sucesivos de temperatura (dT).

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} (q_{disol.} - q_{celda}) = \int_{T_1}^T (m_{disol.} \cdot Cp_{,disol.} - m_c \cdot Cp_{,c}) \cdot dT \quad (2.8)$$

$$m_{disol.} = V_c \cdot \rho_{disol.} \quad (2.9)$$

donde $m_{disol.}$ es la masa de la disolución, m_c la masa de la celda, V_c el volumen interior de la celda, y $\rho_{disol.}$ la densidad de la disolución.

En los calorímetros de tipo Calvet, la señal medida está relacionada con la diferencia entre el flujo de calor de la celda que contiene la muestra q_m y la celda de referencia en condiciones de vacío q_r .

$$q = q_m - q_r = [V_{c,m} \cdot \rho_{disol.} \cdot Cp_{,disol.} + (V_c \cdot \rho_c \cdot Cp_{,c})_m - (V_c \cdot \rho_c \cdot Cp_{,c})_r] \cdot dT \quad (2.10)$$

Así, para obtener la capacidad calorífica de una muestra, es imprescindible realizar dos experimentos adicionales utilizando el mismo procedimiento aplicado para las muestras. Un primer experimento, llamado experimento de línea base o blanco, en el cual las dos celdas están en condiciones de vacío. Este experimento se realiza para poder caracterizar la diferencia de respuesta térmica de las dos celdas.

$$q_{blanco} = [(V_c \cdot \rho_c \cdot Cp_{,c})_m - (V_c \cdot \rho_c \cdot Cp_{,c})_r] \cdot dT \quad (2.11)$$

El segundo experimento es la calibración propia del equipo, y se efectúa con el fin de calcular el volumen de la celda de medida (ecuaciones 2.10 y 2.11). En este experimento la celda de medida se llena con un fluido de referencia (patrón), en nuestro caso el agua, ya que es un fluido muy bien caracterizado, mientras que la de referencia se mantiene en vacío. Finalmente la capacidad calorífica de la muestra se obtiene a partir de las ecuaciones (2.10) y (2.11).

$$Cp_{muestra} = \frac{q_{muestra} - q_{blanco}}{q_{patron} - q_{blanco}} \cdot \frac{\rho_{patron} \cdot Cp_{,patron} \cdot dT}{\rho_{muestra} \cdot dT} \quad (2.12)$$

Como puede verse en la ecuación 2.12, para el cálculo de la capacidad calorífica a presión constante de un fluido, es necesario conocer la densidad de dicho fluidos, en las mismas condiciones de presión, temperatura y composición (si se trata de una mezcla). Además, también es necesario conocer la densidad y capacidad calorífica a presión constante del fluido de referencia. La relación entre los flujos de calor viene dado por los tres experimentos realizados: línea base, calibración y medida.

2.4.6 Calibración del equipo y validación del método

La calibración del dispositivo experimental requiere la realización los dos experimentos, tal y como se ha mencionado en la sección anterior, el de la línea base y el del fluido patrón. Para el primero, se mantienen las dos celdas en vacío, mientras que para el segundo la celda de muestra se llena con la sustancia patrón (agua Millipore, de calidad MilliQ) y la de referencia se mantiene en vacío (y así se ha mantenido durante toda la experimentación).

Para la validación del método empleado se utiliza tolueno (Sigma-Aldrich, > 99.5 %), para lo que se han medido las capacidades caloríficas del mismo. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 2.7 y se han comparado con los valores calculados a partir de la correlación

propuesta por Záborský et al. (1996). En la Figura 2.9 se muestran los valores experimentales obtenidos, junto con los calculados mediante dicha correlación.

Tabla 2.7. Capacidades caloríficas del tolueno.

T / K	$C_p / \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
302.78	1.727
312.69	1.762
322.60	1.798
332.51	1.823
342.42	1.849
352.32	1.883
362.21	1.919
372.10	1.946

La máxima desviación relativa encontrada entre los valores experimentales y los bibliográficos ha sido de 0.85% y la desviación cuadrática relativa media de 0.50%, lo cual valida el método empleado.

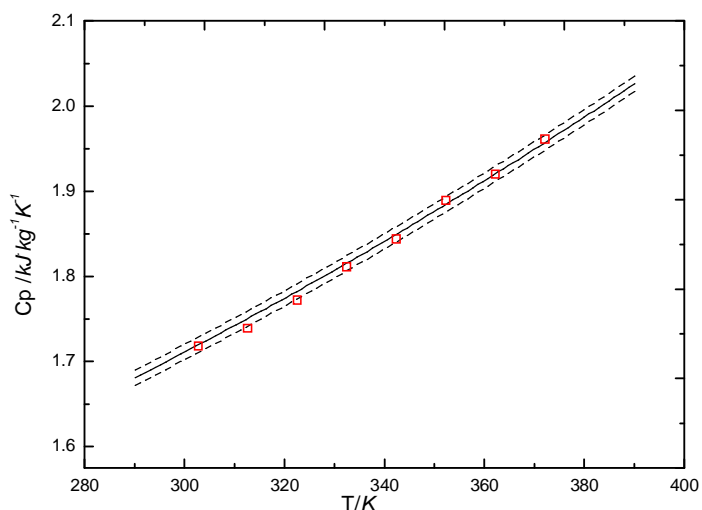


Figura. 2.9. Resultados experimentales de capacidad calorífica del tolueno (□) comparados con datos de la literatura (—) con su intervalo de incertidumbre (⋯).

Dado que las muestras estudiadas contienen amoníaco, también se ha validado el método midiendo la capacidad calorífica del NH₃/H₂O, a pesar de que apenas existen valores en la literatura para comparar. El rango de composición estudiado fue desde 9.29 hasta 39.9% en fracción másica de NH₃ a una presión de 2 MPa.

Los resultados obtenidos se han correlacionado a través de la siguiente expresión:

$$C_p / \text{kJ} / \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = A_0 + A_1 \cdot w_1 + T / K \cdot (B_0 + B_1 \cdot w_1) \quad (2.13)$$

en donde C_p es la capacidad calorífica específica a presión constante (kJ/kgK), T la temperatura (K), A_i y B_i son los parámetros de la ecuación y w_1 es la concentración de amoníaco en fracción másica (%). En la Tabla 2.8 se muestran los coeficientes de la ecuación (2.13), obtenidos por regresión a partir de los datos experimentales.

Tabla 2.8. Coeficientes ajustables de la correlación (2.13)

Coeficiente	Valor
A_0	3.769
A_1	-4.560×10^{-2}
B_0	1.100×10^{-3}
B_1	1.743×10^{-4}

La máxima desviación relativa encontrada entre los valores experimentales y los calculados con la ecuación 2.13 fue de 0.79% y la desviación cuadrática relativa media de 0.35%.

Los resultados obtenidos se han comparado con los escasos datos existentes en la bibliografía (Fujita et al. 2008 y Tillner-Roth et al. 1998). A pesar de ser distinta la presión empleada en este trabajo de la utilizada por Fujita et al. (2008), la capacidad calorífica varía muy poco para la presión de interés, tal como se puede ver en la Figura 2.10. Cuando la presión cambia en 1 MPa, la capacidad calorífica apenas cambia en 0.0002 kJ/kg·K, conforme la ecuación de estado propuesta por Tillner-Roth et al. (1998). En este caso se comparan valores a 2 MPa con valores a 5 MPa (Fujita et al. 2008), y para ello se calculan los valores de la capacidad calorífica correspondientes a las concentraciones propuestas en la bibliografía utilizando la ecuación (2.13).

En la Figura 2.11 se representan las desviaciones entre los valores experimentales obtenidos en este trabajo para el sistema NH₃/H₂O con una composición de 29.4 % en fracción másica de amoníaco, y los encontrados en la bibliografía (Fujita et al. 2008 y Tillner-Roth et al. 1998). Los valores representados por cuadros verdes en la Figura 2.11 corresponden a los valores experimentales obtenidos en este trabajo, mientras que la línea continua corresponde a los valores calculados mediante la expresión (2.13) cuyo rango de incertidumbre se representa por medio de líneas discontinuas. Los cuadros azules muestran los valores calculados mediante la ecuación de estado propuesta por Tillner-Roth et al. (1998) y los círculos rojos muestran los datos experimentales de Fujita et al. (2008) junto con las barras de error que presentan.

La máxima desviación relativa entre los datos experimentales y los calculados con la ecuación propuesta por Tillner-Roth es de 1.71% y la desviación cuadrática media de 1.22%.

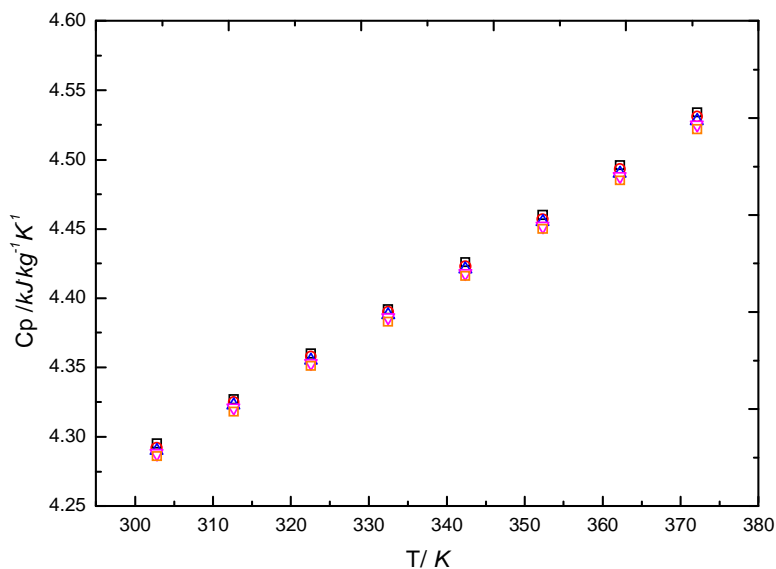


Figura 2.10. Capacidad calorífica de la mezcla NH₃ (1) /H₂O (2) a distintas presiones. (□) – 1MPa, (○) – 2 MPa, (Δ) – 3MPa, (▽) – 4 MPa (◇)–5 MPa (w₁=21.14 % másico)

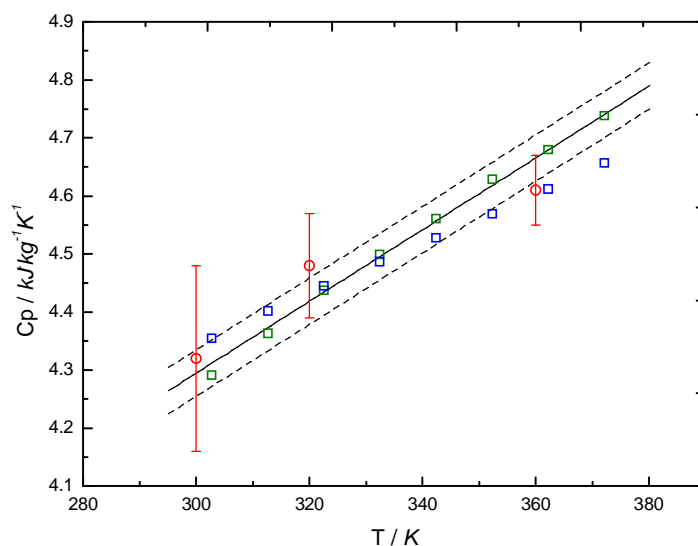


Figura 2.11. Resultados experimentales de capacidad calorífica de la mezcla NH₃ (1) /H₂O (2) (□) comparados con datos de la literatura (□) - Tillner-Roth, (○) – Fujita et al. (—) correlación (2.10) a 2 MPa. (w₁=30 %).

2.4.7 Resultados experimentales

En la Tabla 2.9 se presentan los valores experimentales de capacidad calorífica a presión constante para la mezcla NH₃/H₂O/LiOH a 2MPa. La incertidumbre expandida (factor de cobertura de 2) de los datos experimentales de capacidad calorífica es de ± 0.04 kJ/kgK (*Anexo A*).

Tabla 2.9. Capacidades caloríficas kJ/kgK de la mezcla NH₃/H₂O/LiOH a 2MPa para distintas concentraciones porcentuales máscas de NH₃(1) y LiOH (3).

$w_1/\%$	$w_3/\%$	T/K							
		302.77	312.66	322.56	332.47	342.37	352.29	362.2	372.1
9.45	3.00	3.855	3.899	3.921	3.955	3.972	3.982	3.993	
9.16	7.37	3.897	3.914	3.941	3.971	3.993	4.027		
8.77	9.86		3.920	3.945	3.984	4.003	4.035		
19.03	2.96	3.764	3.796	3.828	3.863		3.917	3.947	3.956
17.62	7.48	3.729	3.765	3.797	3.832	3.866	3.903	3.934	
17.56	9.93	3.706	3.741	3.773	3.808	3.843	3.881	3.915	3.924
28.81	2.92	3.681	3.720	3.760	3.797	3.838	3.879	3.910	
28.70	2.97		3.710	3.756	3.797	3.831	3.869	3.891	3.893
28.69	2.93	3.683	3.708	3.759	3.803	3.833	3.869	3.900	
27.26	7.53	3.622	3.672	3.714	3.764	3.803	3.838	3.854	
26.18	10.15	3.593	3.644	3.680	3.727	3.763		3.835	
36.52	7.47	3.561	3.602	3.645	3.684		3.753	3.781	
35.84	9.96	3.544	3.589	3.625				3.757	3.769

Los resultados experimentales se han correlacionado por medio de una ecuación polinómica del tipo:

$$C_p / \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = A + B \cdot T / K + C \cdot T^2 / K$$

$$A = \sum_0^1 a_i w_1^i \quad B = \sum_0^1 b_i w_1^i \quad C = \sum_0^1 c_i w_1^i \quad (2.14)$$

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

donde C_p es la capacidad calorífica (kJ/kgK), T es la temperatura (K), a_i , b_i , c_i son los coeficientes ajustables, w_1 es la fracción máscica en porcentaje de NH₃ y w_3 es la fracción máscica en porcentaje de LiOH.

Inicialmente se intentó correlacionar todos los datos experimentales en función de la temperatura y composición de amoníaco e hidróxido de litio, pero los resultados no fueron satisfactorios. Por este motivo se han realizado dos correlaciones del mismo tipo que la ecuación (2.14). Para una fracción máscica de 10% de NH₃ y un rango de concentración de LiOH entre 2% y 10% en fracción máscica los coeficientes obtenidos por regresión a partir de los datos experimentales se muestran en la Tabla 2.10. La desviación cuadrática media es de 0.10%.

En la Tabla 2.11 se muestran los coeficientes obtenidos por regresión a partir de los datos experimentales para el rango de concentración máscica de NH₃ entre 20 y 40% y LiOH entre 2% y 10%. La desviación cuadrática media es de 0.22%.

En las Figuras 2.12, 2.13, y 2.145 se representan los valores experimentales obtenidos y los calculados utilizando la ecuación (2.14) a distintas composiciones y temperaturas.

Tabla 2.10. Coeficientes de la correlación (2.14) para el sistema NH₃(1)/H₂O(2)/LiOH(3) ($w_1=10\%$, $w_3=2-10\%$).

Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor
a_{00}	-6.100×10^{-2}	b_{00}	6.900×10^{-4}	c_{00}	6.129×10^{-5}
a_{01}	-4.542×10^{-1}	b_{01}	4.022×10^{-3}	c_{01}	-9.972×10^{-6}
a_{10}	-2.722×10^{-1}	b_{10}	3.872×10^{-3}	c_{10}	-1.203×10^{-5}
a_{11}	1.355×10^{-1}	b_{11}	-9.496×10^{-4}	c_{11}	1.835×10^{-6}

Tabla 2.11. Coeficientes de la correlación (2.14) para el sistema NH₃(1)/H₂O(2)/LiOH(3) ($w_1=20-40\%$, $w_3=2-10\%$).

Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor
a_{00}	3.428×10^0	b_{00}	2.550×10^{-3}	c_{00}	-2.450×10^{-6}
a_{01}	-1.369×10^{-1}	b_{01}	5.150×10^{-4}	c_{01}	-3.550×10^{-7}
a_{10}	-1.177×10^{-1}	b_{10}	5.743×10^{-4}	c_{10}	-7.160×10^{-7}
a_{11}	7.460×10^{-3}	b_{11}	-3.637×10^{-5}	c_{11}	3.970×10^{-8}

En las Figuras 2.12 y 2.13 se representan los valores de capacidad calorífica experimentales y calculados por medio de la correlación (2.14), a distintas temperaturas, para fracciones másicas de amoníaco de 10 % y 28 %, respectivamente, y de hidróxido de litio de 3 %, 7 % y 10 % .

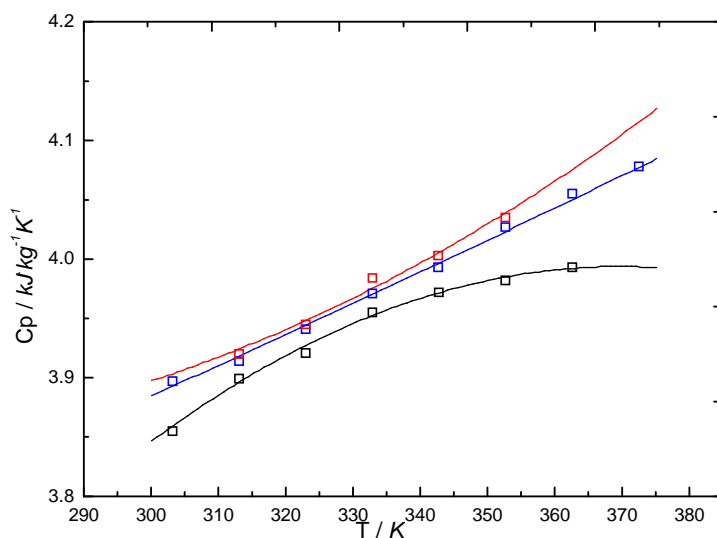


Figura 2.12. Capacidad calorífica experimental de la mezcla NH₃(1)/H₂O(2)/LiOH(3): a $w_1=10\%$: (\square), $w_3=3\%$; (\square), $w_3=7\%$; (\square), $w_3=10\%$; (—), calculados con la correlación (2.14).

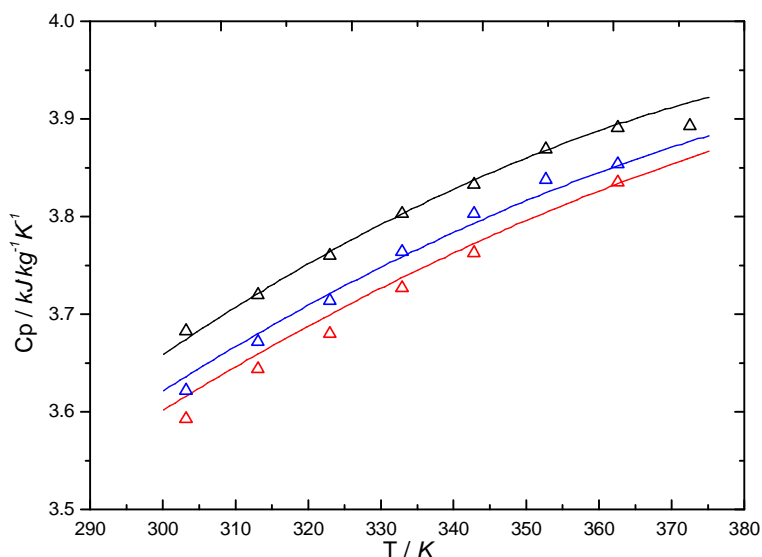


Figura 2.13. Capacidad calorífica experimental de la mezcla NH₃(1)/H₂O(2)/LiOH(3): a $w_1 = 28\%$: (Δ), $w_3 = 3\%$; (Δ), $w_3 = 7\%$; (Δ), $w_3 = 10\%$; (—), calculados con la correlación (2.14).

En la Figura 2.14 representa la variación de la capacidad calorífica con la temperatura para una fracción másica de 7 % en hidróxido de litio, y tres composiciones de amoníaco del 20 %, 30 % y 40 % en fracción másica.

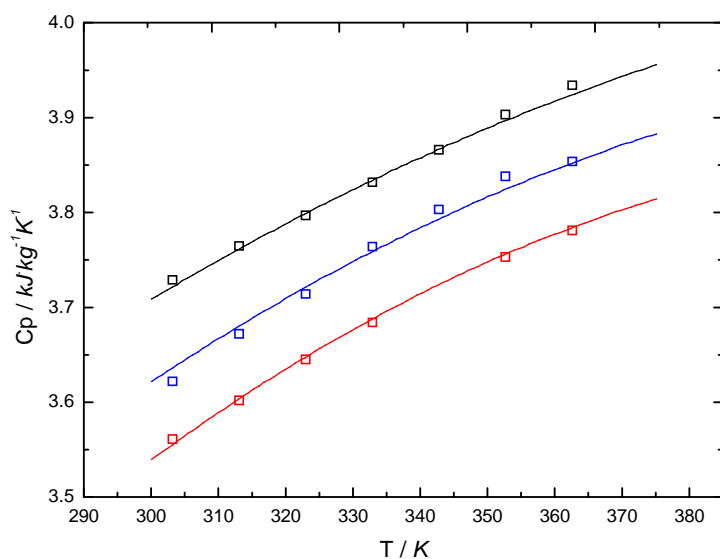


Figura 2.14. Capacidad calorífica experimental de la mezcla NH₃(1)/H₂O(2)/LiOH(3): a $w_3 = 7\%$: (\square), $w_1 = 20\%$; (\square), $w_1 = 30\%$; (\square), $w_1 = 40\%$; (—), calculados con la correlación (2.14).

La capacidad calorífica a presión constante para una mezcla de NH₃/H₂O/LiOH aumenta con la composición de hidróxido de litio cuando la de amoníaco es baja, aproximadamente $w_1 < 10\%$ (Figura 2.12), pero disminuye con la composición de hidróxido de litio cuando la concentración de amoníaco es mayor del 10 % (Figura 2.13).

Por otro lado, para una composición de hidróxido de litio constante, la capacidad calorífica disminuye con la concentración de amoníaco y aumenta con la temperatura (Figura 2.14).

2.5 Conclusiones

- ✓ Se han determinado experimentalmente el equilibrio líquido-vapor de las mezclas NH₃/H₂O/LiOH a partir de medias de presión de vapor por el método estático, obteniéndose además una correlación para la presión de vapor en función de la temperatura y la concentración de la mezcla.
- ✓ La densidad de las mezclas NH₃/H₂O/LiOH se han estimado utilizando el modelo propuesto por Laliberté y Cooper, que dio buenos resultados a Salavera et al (2006) para las mezclas NH₃/H₂O/NaOH y NH₃/H₂O/KOH.
- ✓ El método experimental utilizado para las medidas de la capacidad calorífica a presión con el calorímetro Setaram C80 se ha validado mediante la medida de la capacidad calorífica del tolueno y la mezcla NH₃/H₂O. Los resultados obtenidos se han comparado con fuentes bibliográficas, obteniéndose una desviación cuadrática media de 0.50 % para el tolueno y de 1.22 % para el NH₃/H₂O
- ✓ Se ha medido la capacidad calorífica específica de mezclas NH₃/H₂O/LiOH a la presión de 2 MPa. Dichos valores se han correlacionado empíricamente en función de la temperatura y la concentración de la mezcla.

Capítol 3

Efecto de los hidróxidos en el equilibrio líquido-vapor de la mezcla NH₃/H₂O y selección de la mezcla de trabajo

3.1 Introducción

La modelización de los ciclos de refrigeración por absorción y el cálculo de sus prestaciones, así como la elección del fluido de trabajo idóneo, requiere un detallado conocimiento de algunas propiedades termofísicas, principalmente del equilibrio líquido-vapor de la mezcla que actúa como fluido de trabajo.

El objetivo de este capítulo es identificar cual de los tres hidróxidos considerados tiene un efecto más beneficioso en las prestaciones de los ciclos de refrigeración por absorción en comparación con las de la mezcla convencional NH₃/H₂O. Para ello, en primer lugar se han recopilado los datos correspondientes al equilibrio líquido vapor de las mezclas NH₃/H₂O/NaOH y NH₃/H₂O/KOH y a continuación se han obtenido para cada una de ellas, incluida la de NH₃/H₂O/LiOH, los diagramas presión-temperatura-concentración PTX de la fase líquida, también denominados de Dühring, en función del contenido en amoníaco. Así mismo se han obtenido los diagramas de fases correspondientes a la temperatura de ebullición de las mezclas a presión constante. Estos diagramas permiten visualizar de una forma sencilla el efecto que tiene la adición de una cierta cantidad de hidróxido en el equilibrio líquido-vapor de la mezcla amoníaco/agua.

Finalmente se ha realizado la modelización y simulación de un ciclo de refrigeración por absorción de simple efecto modificado mediante la inclusión de un sistema para la separación del hidróxido y reducir de esta forma la presencia de este en el absorbedor. El estudio se ha realizado utilizando el simulador de procesos Aspen Plus para poder comparar de una forma simple la mejora en las prestaciones obtenidas al añadir una cierta cantidad de cada uno de los hidróxidos a la mezcla amoníaco/agua y así identificar el fluido más idóneo por lo que respecta a su uso en ciclos de refrigeración.

3.2 Equilibri líquid-vapor de les mesclades NH₃/H₂O/NaOH, NH₃/H₂O/KOH y NH₃/H₂O/LiOH

Salavera (2005) determinó, mitjançant la mesura de pressions de vapor per el mètode estàtic, el equilibri líquid-vapor de les mesclades NH₃/H₂O/NaOH y NH₃/H₂O/KOH, en el interval de temperatura de 293.15 a 353.15 K, y per composicions de hidròxid del 4 al 20% y de amoníac del 10 al 40%, ambdues en fracció màsica. Els resultats obtinguts per Salavera (2005) per la pressió de vapor y els obtinguts per el sistema NH₃/H₂O/LiOH en esta tesi, se han correlacionat con la temperatura y la composició de amoníac e hidròxid per mitjà de la ecuació (3.1) obtenint-se valors per la desviació quadràtica mitjana de 0.095, 0.07 y 0.05, respectivament. La concentració de les tres hidròxids estudiats se expressa en les següents ecuacions en base a la composició màsica de hidròxid en el absorbent (g XOH en aigua).

$$\ln p/\text{kPa} = A + \frac{B}{T/\text{K}}$$

$$A = \sum_{i=0}^2 a_i w_3^i \quad B = \sum_{i=0}^2 b_i w_3^i \quad (3.1)$$

$$a_i = \sum_{j=0}^3 a_{ij} w_1^j \quad b_i = \sum_{j=0}^3 b_{ij} w_1^j$$

En la ecuació (3.1), p es la pressió de vapor (kPa), w₁ la fracció màsica de amoníac, w₃ la fracció màsica de hidròxid, T la temperatura (K) y a_{ij} y b_{ij} son els coeficients ajustats a partir de les dades experimentals. Els valors de estos coeficients se mostren en les Taules 3.1, 3.2 y 3.3 per les tres sistemes.

Tabla 3.1 Valors de les coeficients de la ecuació (3.1) per la mescla NH₃/H₂O/NaOH

Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor
a_{00} / kPa	1.8493×10^1	a_{10} / kPa	3.5741×10^1	a_{20} / kPa	1.1544×10^4
a_{01} / kPa	2.1910×10^0	a_{11} / kPa	1.4749×10^2	a_{21} / kPa	-2.5376×10^4
a_{02} / kPa	-6.9434×10^1	a_{12} / kPa	-1.7222×10^3	a_{22} / kPa	-7.1341×10^4
a_{03} / kPa	1.2070×10^2	a_{13} / kPa	2.4784×10^3	a_{23} / kPa	1.5279×10^5
b_{00} / kPa K	-2.4644×10^1	b_{10} / kPa K	-5.1772×10^3	b_{20} / kPa K	-1.9972×10^4
b_{01} / kPa K	2.0062×10^1	b_{11} / kPa K	4.0502×10^3	b_{21} / kPa K	7.8927×10^4
b_{02} / kPa K	4.5490×10^2	b_{12} / kPa K	1.5105×10^4	b_{22} / kPa K	-1.5654×10^4
b_{03} / kPa K	-8.1905×10^2	b_{13} / kPa K	-3.2397×10^4	b_{23} / kPa K	4.0000×10^0

Tabla 3.2 Valores de los coeficientes de la ecuación (3.1) para la mezcla NH₃/H₂O/KOH

Coefficiente	Valor	Coefficiente	Valor	Coefficiente	Valor
a_{00} / kPa	1.67721×10^1	a_{10} / kPa	2.2399×10^1	a_{20} / kPa	1.2927×10^3
a_{01} / kPa	1.2904×10^{-1}	a_{11} / kPa	-2.5192×10^2	a_{21} / kPa	1.2034×10^4
a_{02} / kPa	1.5541×10^{-1}	a_{12} / kPa	9.3385×10^2	a_{22} / kPa	-3.1252×10^4
a_{03} / kPa	-1.2623×10^1	a_{13} / kPa	-1.0080×10^3	a_{23} / kPa	-1.5000×10^1
b_{00} / kPa K	-7.7725×10^0	b_{10} / kPa K	-4.3529×10^3	b_{20} / kPa K	1.5062×10^3
b_{01} / kPa K	7.4022×10^1	b_{11} / kPa K	1.5767×10^3	b_{21} / kPa K	-8.8290×10^3
b_{02} / kPa K	-3.3224×10^2	b_{12} / kPa K	4.8714×10^3	b_{22} / kPa K	-4.6300×10^2
b_{03} / kPa K	4.9754×10^2	b_{13} / kPa K	-4.5617×10^3	b_{23} / kPa K	-2.0000×10^0

Tabla 3.3. Valores de los coeficientes de la ecuación (3.1) para la mezcla NH₃/H₂O/LiOH

Coefficiente	Valor	Coefficiente	Valor	Coefficiente	Valor
a_{00} / kPa	1.6676×10^1	a_{10} / kPa	-3.1836×10^1	a_{20} / kPa	8.9099×10^2
a_{01} / kPa	2.1021×10^0	a_{11} / kPa	9.5743×10^1	a_{21} / kPa	-1.1157×10^4
a_{02} / kPa	-1.7381×10^1	a_{12} / kPa	-3.6224×10^2	a_{22} / kPa	2.4435×10^4
a_{03} / kPa	2.2061×10^1	a_{13} / kPa	5.1020×10^2	a_{23} / kPa	9.1300×10^2
b_{00} / kPa K	1.6494×10^0	b_{10} / kPa K	-4.4886×10^3	b_{20} / kPa K	7.6352×10^3
b_{01} / kPa K	2.8856×10^1	b_{11} / kPa K	3.5447×10^3	b_{21} / kPa K	-2.3010×10^3
b_{02} / kPa K	-7.7733×10^1	b_{12} / kPa K	-1.1537×10^2	b_{22} / kPa K	-1.6000×10^1
b_{03} / kPa K	8.3700×10^{-1}	b_{13} / kPa K	-2.8196×10^3	b_{23} / kPa K	-1.0000×10^0

3.3 Estudio del efecto de los hidróxidos en el equilibrio líquido-vapor de la mezcla NH₃/H₂O

El objetivo de esta sección es comparar el equilibrio líquido-vapor de los sistemas NH₃/H₂O, NH₃/H₂O/NaOH, NH₃/H₂O/KOH y NH₃/H₂O/LiOH para determinar el efecto que produce la adición de los hidróxidos a la mezcla NH₃/H₂O. Para ello se han construido los diagramas PTX utilizando la correlación (3.1) con los coeficientes correspondientes para cada mezcla ternaria (Tablas 3.1, 3.2, 3.3). En estos diagramas las mezclas refrigerante/absorbente se tratan como si fuesen binarias, de forma que las disoluciones acuosas de hidróxido juegan el papel del absorbente. Es por ello que en el diagrama aparecen explícitamente las concentraciones de las mezclas según el contenido en amoníaco.

Para calcular el equilibrio líquido-vapor de las mezcla NH₃/H₂O se ha utilizado la correlación obtenida a partir de los datos experimentales. (Capítulo 2, ecuación 2.3). Para las

disoluciones acuosas de los hidróxidos sódico y potásico que actúan como absorbentes se han utilizado las correlaciones propuestas por Olsson J. et al. (1997) y Balej J. (1985). En el caso de las disoluciones de hidróxido de litio se ha obtenido una correlación del tipo de la ecuación (3.4) a partir de los datos experimentales de presión de vapor publicados por Nasirzadeh K. et al. (2005) y Elmer F. et al. (1962).

$$\ln p / \text{kPa} = a_0 + a_1 \cdot w_1 + a_2 \cdot w_1^2 + (b_0 + b_1 \cdot w_1 + b_2 \cdot w_1^2) / T / K \quad (3.4)$$

Tabla 3.4. Valores de los coeficientes de la ecuación (3.4) para la mezcla LiOH/H₂O.

Coeficiente	Valor
a_0 / kPa	18.7367
a_1 / kPa	-0.4062
a_2 / kPa	0.03041
$b_0 / \text{kPa K}$	-5249.5
$b_1 / \text{kPa K}$	133.79
$b_2 / \text{kPa K}$	-10.35

Los diagramas PTX de las figuras 3.1 a 3.3 corresponden a mezclas con una concentración másica de hidróxido en agua del 4 %. Como se puede observar en estas figuras, al añadir dicha cantidad de hidróxido al agua, en el diagrama presión/ temperatura, las líneas correspondientes a al absorbente (H₂O/hidroxido) se desplazan hacia la derecha. Así por ejemplo para una presión de 12.7 bar (presión dentro del rango de presiones típicas en el generador) en el diagrama correspondiente a la mezcla NH₃/H₂O, la temperatura de ebullición del absorbente puro (agua) es de 464.5K mientras que para las mezclas ternarias estudiadas la temperatura de ebullición del absorbente es de 464.9, 465.5 y 466.9K siendo estos absorbentes disoluciones de NaOH/H₂O, KOH/H₂O y LiOH/H₂O respectivamente. Al ir añadiendo más hidróxido, el efecto en la temperatura de ebullición es más acentuado.

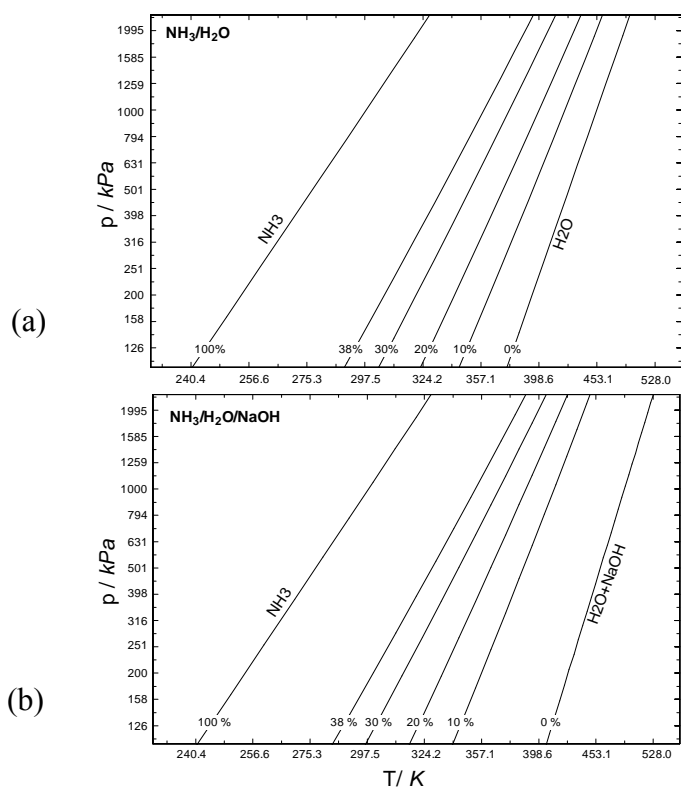


Figura 3.1. Diagramas PTX para disoluciones de (a) NH₃/H₂O y de (b) NH₃/H₂O/NaOH para una concentración del 4 % de NaOH en el agua.

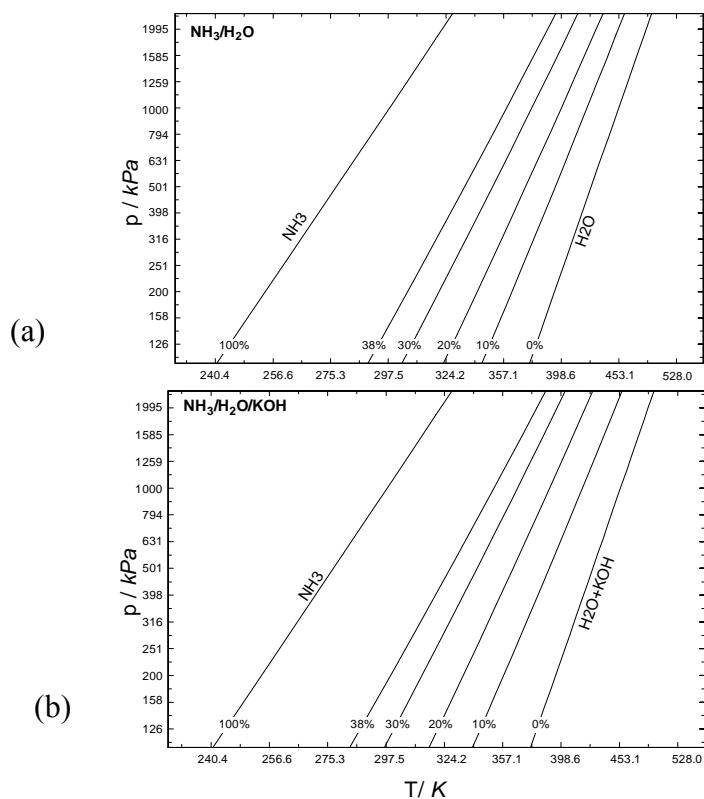


Figura 3.2. Diagramas PTX para disoluciones de (a) NH₃/H₂O y (b) NH₃/H₂O/KOH para una concentración del 4 % de KOH en el agua.

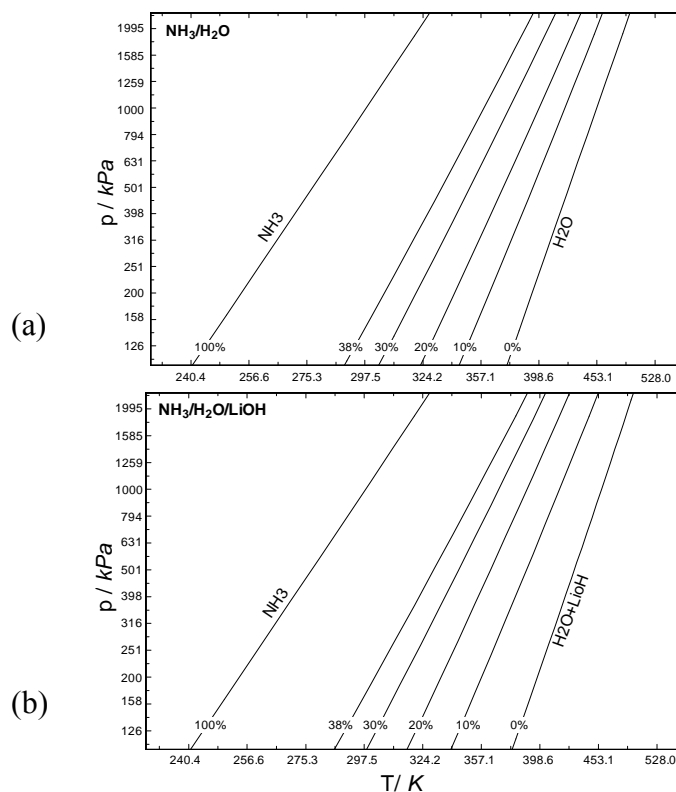


Figura 3.3. Diagramas PTX para disoluciones de (a) NH₃/H₂O y (b) NH₃/H₂O/LiOH para una concentración del 4 % de LiOH en el agua.

Tabla 3.5. Efecto sobre la temperatura de ebullición de la mezcla provocado por la adición de distintos hidróxidos alcalinos a una mezcla de NH₃/H₂O con una fracción másica de amoníaco de 30 %.

Sistema	T / °C		
NH ₃ /H ₂ O	110.15		
	4 % XOH	8 % XOH	12 %XOH
NH ₃ /H ₂ O/NaOH	102.9	95.67	88.66
NH ₃ /H ₂ O/KOH	100.6	94.77	88.80
NH ₃ /H ₂ O/LiOH	102.4	98.72	95.45

En la Tabla 3.5 puede apreciarse el efecto que provoca en la temperatura de ebullición de las mezclas, la adición de hidróxido de sodio, potasio o litio a una mezcla de amoníaco/agua con una fracción másica del 30% de amoníaco, a la que le corresponde una presión de vapor de 12.7 bar. En la citada tabla las fracciones másicas de hidróxido en las disoluciones acuosas consideradas son de 4, 8 y 12%. Se puede observar que la temperatura de ebullición de la mezcla ternaria disminuye respecto a la del NH₃/H₂O al ir aumentando la cantidad de hidróxido añadido. Por ejemplo, en el caso del NaOH la temperatura de ebullición disminuye en 7.25K cuando se añade un 4% de hidróxido, y en 21.49K cuando se añade un 12%. En el caso del KOH la temperatura disminuye en 9.55K cuando se añade un 4% de hidróxido y en 21.35K

cuando se añade un 12%. El efecto del LiOH en la disminución de la temperatura de ebullición es menor comparado con los otros dos hidróxidos (7.75K cuando se añade un 4% de LiOH y 14.7K cuando se añade un 12%). Así pues, de los tres hidróxidos estudiados, los de sodio y potasio tienen un comportamiento muy parecido y son los que provocan una mayor disminución de la temperatura de ebullición de la mezcla NH₃/H₂O considerada.

El efecto de los hidróxidos sobre la presión de vapor de las mezclas consideradas a la temperatura de 353.15K puede apreciarse en la Figura 3.4. En este gráfico se ha dibujado la evolución de la presión de vapor en función de la fracción másica de amoníaco para el caso del hidróxido sódico con fracciones másicas del 4, 12 y 20 % en agua. Igual que ocurrió anteriormente el hidróxido de sodio y de potasio tienen un comportamiento muy similar y son los que más aumento provocan en la presión respecto a la mezcla NH₃/H₂O para una temperatura constante. La presión aumenta con la cantidad de hidróxido añadido, tal como se muestra en la Figura 3.4.

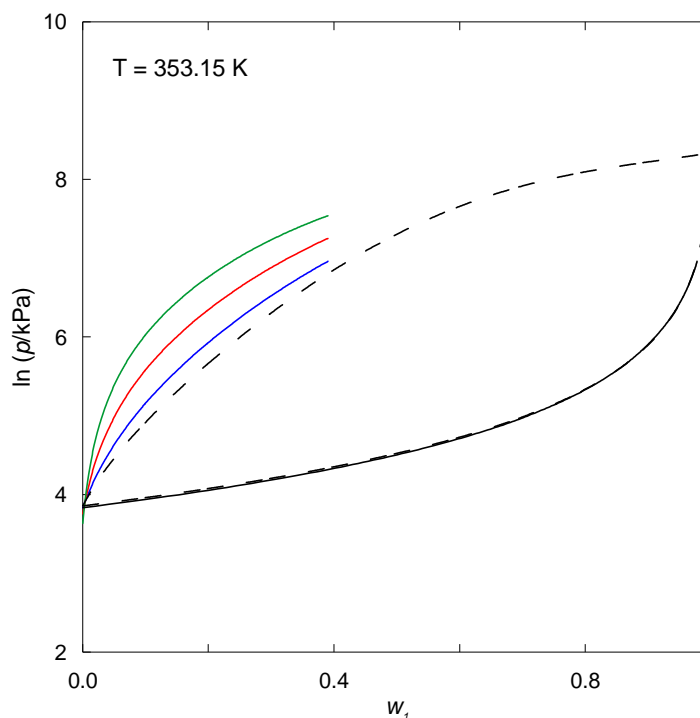


Figura 3.4. Efecto de la adición de hidróxido sódico en la presión de vapor del NH₃/H₂O (---) – NH₃. La composición de hidróxido expresada en porcentaje másico en la mezcla absorbente (H₂O/NaOH): (—), 4 %; (—), 12 %; (—) 20 %.

En conclusión, de los tres hidróxidos considerados, los de sodio y potasio presentan un comportamiento muy parecido y son los que provocan una mayor disminución de la temperatura de ebullición de la mezcla NH₃/H₂O.

3.4 Estudi sobre el efecte de los hidróxidos en los ciclos de refrigeración por absorción con NH₃/H₂O

Para determinar el efecto que produce la adición de hidróxido no solamente es necesario estudiar como se modifica el equilibrio líquido-vapor sino ver el impacto de esta modificación en un ciclo de refrigeración completo.

El objetivo de este apartado es analizar la mejora de las prestaciones que la adición de hidróxidos sódico o potásico proporciona al ciclo básico de refrigeración por absorción con la mezcla de trabajo NH₃/H₂O a diferentes concentraciones de hidróxido. Para este análisis se ha empleado el simulador de procesos Aspen Plus (Aspen Plus, 2006). A raíz de los resultados obtenidos en la sección anterior (3.3) al analizar el efecto sobre las propiedades del equilibrio líquido-vapor debido a la adición de hidróxidos alcalinos a la mezcla NH₃/H₂O, se decidió prescindir del LiOH para posteriores estudios, debido a que el descenso que provoca en la temperatura de ebullición es muy bajo comparado con el provocado por el NaOH y el KOH. Además la solubilidad en la mezcla con LiOH es del orden de 10 veces menor que en el caso de los otros hidróxidos.

Aspen Plus es un software de modelado de procesos adecuado para una gran variedad de aplicaciones. Este simulador permite el cálculo de procesos utilizando una estrategia de cálculo de resolución secuencial iterativa de las ecuaciones integradas en “bloques” formados por operaciones unitarias básicas hasta obtener la convergencia de las corrientes de reciclo y cumpliendo con las especificaciones de diseño. Los bloques corresponden a operaciones unitarias, mediante los cuales se pueden simular la mayoría de procesos y ciclos de interés en diversos sectores: industria química, producción de energía, refrigeración, etc. Conectando los bloques mediante corrientes de materia y flujos de energía se pueden construir diagramas de procesos completos y resolverlos. La simulación se realiza especificando: a) caudales, composiciones y condiciones de operación de algunas corrientes, b) condiciones de operación de los bloques usados en el proceso (p. ej.: presiones, rendimientos, etapas de separación, etc), c) flujos de energía. En base a estos datos Aspen Plus calcula caudales, composiciones y condiciones de estado de todas las corrientes de materia y flujos de energía del sistema modelado interconectando los distintos bloques.

Aspen Plus incluye diversas bases de datos de propiedades físicas, químicas y termodinámicas para una gran variedad de compuestos, así como una amplia selección de modelos termodinámicos para una simulación rigurosa de un determinado sistema químico.

Un sistema electrolítico se define como aquel en el cual las especies moleculares se disocian parcialmente o completamente en iones en un solvente líquido. Estas reacciones de disociación ocurren de forma suficientemente rápida como para considerar que se encuentran en equilibrio químico. La presencia de iones en la fase líquida provoca una alta no linealidad en el

comportamiento termodinámico de una mezcla. Aspen Plus proporciona modelos y una estimación de parámetros de interacción con los que se pueden estimar las propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de diversos electrolitos.

Tal como se ha mencionado anteriormente, debido a la disociación total o parcial que sufren los electrolitos en disolución, aparecen una gran variedad de interacciones y fenómenos que no existen en soluciones no electrolíticas, motivo por el cual son mezclas altamente no ideales. Es por ello preferible el uso de métodos de estimación basados en el cálculo de los coeficientes de actividad antes que el uso de métodos basados en una ecuación de estado. En este sentido diversos autores han desarrollado diferentes métodos de coeficientes de actividad: moleculares, de contribución de grupos y de electrolitos. Entre estos últimos se pueden citar los métodos de Pitzer, de Bromley-Pitzer y el Electrolyte-NRTL. Este último fue el modelo elegido para el análisis de las prestaciones del ciclo en nuestro caso puesto que, a diferencia de los otros dos, abarca todo el rango de composición del electrolito y puede utilizarse en sistemas con mezcla de solventes. Se trata de un modelo termodinámico de coeficientes de actividad, basado en el modelo NRTL (Non-Random Two Liquids) desarrollado por Renon y Prausnitz (1968) y adaptado a sistemas electrolíticos por Chen (1982, 1986).

El modelo Electrolyte-NRTL permite predecir el equilibrio de un sistema multicomponente a partir de la información obtenida a partir de las correspondientes mezclas binarias. Por ejemplo para la mezcla NH₃/H₂O/NaOH, se puede predecir el equilibrio líquido-vapor a partir de las energías de interacción entre las distintas especies que forman el equilibrio: NH₃, H₂O, NH₄⁺, OH⁻ y Na⁺ que se obtiene a partir de las mezclas binarias NH₃/H₂O, H₂O/NaOH y NH₃/NaOH. La información existente en la base de datos del programa Aspen Plus, para las mezclas NH₃/H₂O, H₂O/NaOH y H₂O/KOH es extensa, pero lamentablemente, para el sistema NH₃/NaOH es insuficiente por lo que el modelo no predice adecuadamente el equilibrio líquido vapor de las disoluciones ternarias. Por esta razón, en el capítulo 5 se realizará una simulación en Aspen Plus del ciclo de refrigeración por absorción empleando parámetros de interacción binaria para el sistema NH₃/NaOH obtenidos a partir de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor obtenidos por Steiu (2009) y una simulación en EES empleando únicamente datos experimentales tanto para el equilibrio como para la determinación de entalpías.

3.4.1 Modelización

En este apartado se describen los fundamentos del ciclo básico de refrigeración por absorción con NH₃/H₂O y la modelización realizada para los sistemas NH₃/H₂O/hidróxidos. Como ya señaló Balamuru et al. (2000) la presencia de iones hidroxilo en el absorbente afecta negativamente su funcionamiento ya que el efecto del ion común tiende a reducir la absorción del amoníaco por el absorbente. Así pues, para paliar este inconveniente se propuso la

modificació del cicle bàsic de NH₃/H₂O incluint un sistema de separació que retenga al màxim possible els ions hidroxilo dins de la secció del generador. En el model desenvolupat en aquesta tesi es poden considerar diferents nivells d'eficiència en la separació.

La Figura 3.5 mostra l'esquema del cicle convencional amb NH₃/H₂O modelat amb Aspen Plus i utilitzat com a base de referència per determinar la millora de les prestacions del cicle modificat incluint un sistema de separació de hidròxid i la incorporació del hidròxid a la mescla de treball. En el cicle de referència de la Figura 3.5, la bomba de solució presuriza la solució a la sortida de l'absorbent (1) i la condueix a la columna de destil·lació (3). Amb el fi de minimitzar la aportació energètica en forma d'aigua calenta o vapor per a l'accionament del cicle, s'ha inclò un intercanviador de calor de solució de forma que la solució pobre a la sortida del generador (4) precalenta la solució procedent de l'absorbent (2). La solució subenfriada (5) a la sortida de l'intercanviador de solució es expandeix a baixa pressió (pressió en l'absorbent) i es posa en contacte en l'absorbent amb el vapor refrigerant (9) procedent de l'evaporador. El calor alliberat en el procés d'absorció es dissipa mitjançant l'aigua d'enfrescament procedent de la torre de refrigeració. La solució rica en amoníac surt novament de l'absorbent (1) cap al generador per tancar el circuit de la solució. El refrigerant a la sortida del conjunt generador/columna de destil·lació segueix el mateix recorregut que el refrigerant en un equip de compressió, passa primerament pel condensador on condensa el vapor per dissipació de calor a una corrent d'aigua d'enfrescament procedent de la torre de refrigeració. Aquesta dissipació també podria realitzar-se amb aire exterior.

En l'esquema mostrat a la Figura 3.5, el generador, la columna de destil·lació i el condensador total es mostren i es calculen en un mateix bloc (Columna Destil·lació) en el simulador de processos. L'evaporació del refrigerant té lloc a baixa pressió en l'evaporador utilitzant el calor aportat pel mitjà a enfriar. El vapor generat en aquest procés (9) es dirigeix a l'absorbent on és absorbit per la solució pobre.

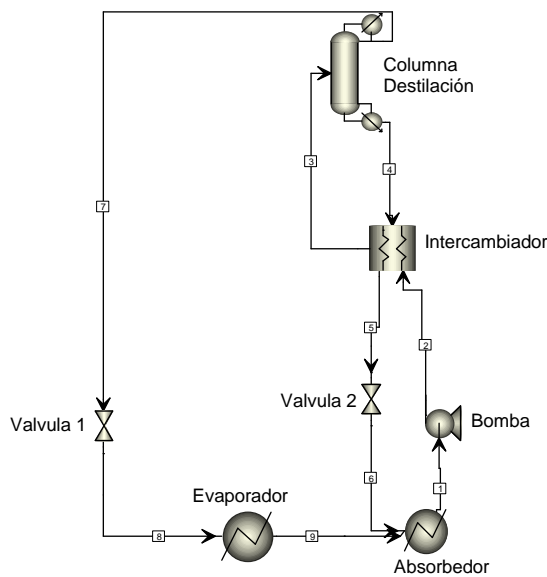


Figura 3.5. Diagrama del ciclo básico de refrigeración por absorción de NH₃/H₂O.

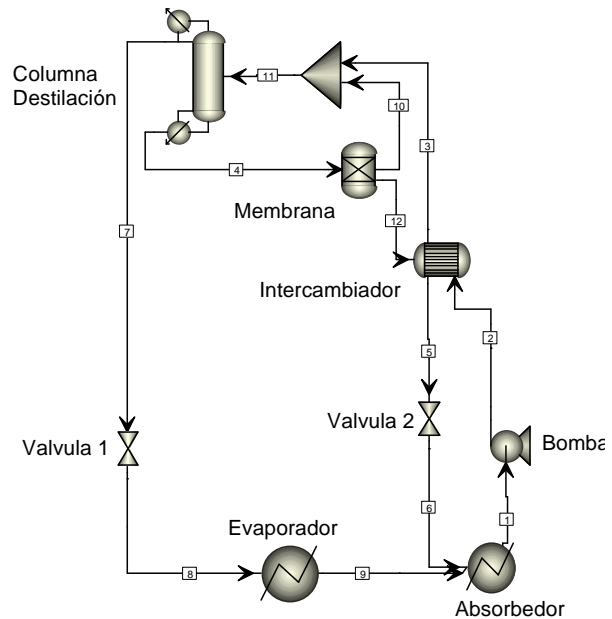


Figura 3.6. Diagrama del ciclo de refrigeración por absorción de NH₃/H₂O /hidróxido modificado con la inclusión de un sistema de separación del ion hidroxilo.

En la Figura 3.6 se muestra el ciclo básico modificado utilizado para simular el comportamiento y las prestaciones de los ciclos que operan con las mezclas NH₃/H₂O/hidróxido. En este ciclo la solución pobre en amoníaco a la salida de la sección generador/columna de destilación (4) entra en el sistema de separación. A la salida del sistema de separación, la corriente con menor concentración de iones OH⁻ (12) es dirigida hacia el intercambiador de solución (12) y el absorbedor (5, 6), mientras que la corriente de salida con un mayor contenido en OH⁻ (10) se mezcla con la solución rica (3) y retorna nuevamente a la sección generador/columna de destilación (11). La sección del generador / columna de destilación / condensador del equipo de absorción se ha modelado como un solo bloque denominado “RadFrac”.

Las principales hipótesis realizadas para la modelización del ciclo son las siguientes:

- Los cambios de presión sólo se consideran en las válvulas de expansión y en la bomba de solución.
- No se consideran las pérdidas térmicas ni en los componentes ni en las conducciones.
- Las corrientes de salida del condensador (7), generador (4) y absorbedor (1) se encuentran en condiciones de saturación, siendo las temperaturas del condensador y del absorbedor T[1]=28 °C y la concentración de la solución rica igual a una fracción másica de amoníaco de 40 %.
- Las expansiones a través de las válvulas son isoentálpicas.

Los parámetros de entrada del modelo para ambos casos, con o sin hidróxido se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Principales parámetros de base para el caso de estudio.

Alta presión	12.0 / bar
Caudal másico de solución rica (sin hidróxido; corriente [3])	3600 / kg·h ⁻¹
Caudal másico de solución pobre (sin hidróxido; corriente [4])	3118 / kg·h ⁻¹
Fracción másica de amoníaco en la solución rica (sin hidróxido)	40 %
Fracción másica de amoníaco en la solución pobre (sin hidróxido)	31 %
Temperatura del evaporador	- 3 / °C
Temperatura del absorbedor	28 / °C
Eficiencia del intercambiador de solución	0.7

El sistema de purificación del amoníaco se ha modelado utilizando el bloque “RadFrac” que está formado por una columna de destilación de seis etapas de separación o de equilibrio, más el condensador total y el generador. Para la columna de destilación la relación de reflujo definido como la cantidad de líquido condensado que vuelve a la columna de destilación dividido a la cantidad de destilado obtenida, se ha fijado en 0.15 con la alimentación a la columna situada en la etapa número 4. Las etapas de separación de la columna se consideran ideales.

3.4.2 Resultados

Para determinar la mejora que produce la adición de hidróxidos a la mezcla NH₃/H₂O se han utilizado los parámetros de interacción binarios incorporados originalmente en Aspen y los resultados obtenidos se han comparado con un caso base correspondiente al ciclo simple de refrigeración con NH₃/H₂O presentado en la Figura 3.5. Para todos los casos se emplean unos parámetros de operación comunes cuyos valores se han indicado anteriormente en la Tabla 3.6.

A.) Prestaciones del ciclo de refrigeración sin separación de iones hidroxilo

Utilizando los parámetros de operación de la tabla 3.6 para el ciclo básico sin ningún sistema de separación para los iones OH⁻, los resultados obtenidos indican que la adición de hidróxido debe mantenerse en una fracción másica igual o inferior al 8% para poder operar el absorbedor a una temperatura de 28°C. Las Figuras 3.7 y 3.8 muestran los resultados de las simulaciones realizadas para ambos hidróxidos, sódico y potásico. El gráfico de la Figura 3.5 muestra la variación de la temperatura del generador y del COP con la fracción másica de hidróxido, para valores de hasta el 8%. La segunda muestra la variación de la potencia térmica necesaria en el generador para el accionamiento del ciclo y de la presión de baja (en el

evaporador y absorbedor) con la fracción másica de hidróxido. Cuando el sistema no contiene hidróxido (0% hidróxido) se reduce al sistema básico NH₃/H₂O. Tal como se muestra en la Figura 3.7 el COP para el sistema NH₃/H₂O es de 0.48, aumentando a 0.60 y 0.57 al añadir un 8% de NaOH y de KOH, respectivamente. Por otra parte la temperatura requerida en el generador para el NH₃/H₂O es de 107°C, disminuyendo a 82°C y 89°C al añadir un 8% de NaOH y de KOH, respectivamente. El incremento de presión es menos acusado en el caso del KOH pero ofrece una reducción en la potencia térmica de activación menor que para el NaOH. A fracciones másicas superiores al 8%, la presión es demasiado alta para poder operar en las condiciones especificadas en la Tabla 3.6.

Cuando no existe ningún tipo de restricción para la circulación de iones OH⁻ por todo el ciclo la temperatura del absorbedor requerida es más baja. Si la concentración de ión hidróxido es demasiado elevada, la temperatura del absorbedor puede caer por debajo del rango de temperatura que se puede lograr con un sistema de disipación de calor con agua de torre. Por lo tanto, es necesario incrementar la presión en la sección evaporador-absorbedor.

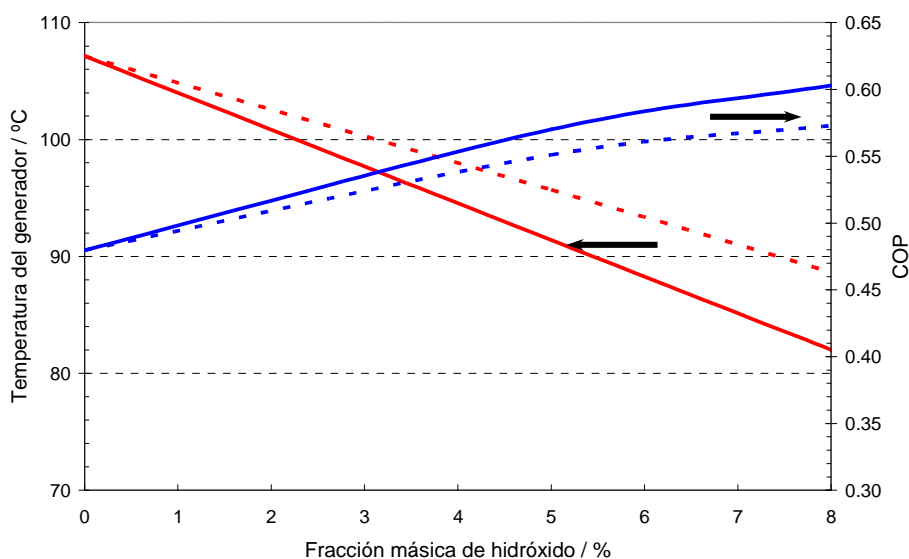


Figura 3.7. Influencia de la concentración de hidróxido en la temperatura del generador requerida y en el COP en un sistema de refrigeración por absorción NH₃/H₂O/hidróxido sin sistema de separación del ion OH⁻. (—) – NaOH; (•••) – KOH

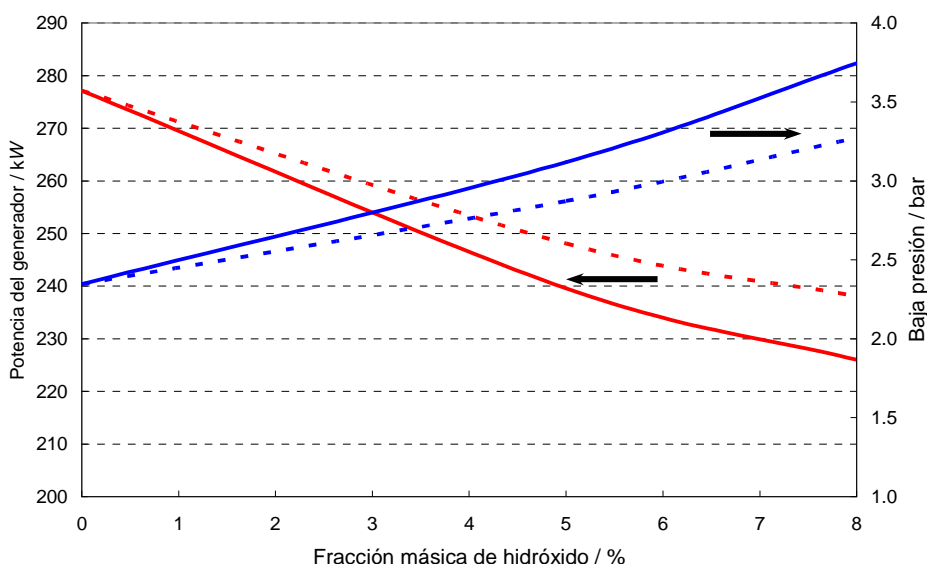


Figura 3.8. Influència de la concentració del hidròxid en la potència tèrmica del generador i de la baixa pressió en un sistema de refrigeració per absorció NH₃/H₂O / hidròxid sin sistema de separació del ion OH⁻. (—) – NaOH; (•••) – KOH.

B.) Prestacions del ciclo de refrigeració modificat inclouent el sistema de separació de ions hidroxilo

Se ha estudiat el cas amb un sistema de separació com el de la Figura 3.6 amb una determinada eficiència, per mantenir els ions OH⁻ en la secció generador/columna de destil·lació. Així, si se suposa que la eficiència és del 100%, no hi haurà presència de ions OH⁻ en el absorbent. Una eficiència del 80% significa que el 80% del caudal total de hidròxid que surt del generador (4) retorna al generador des del sistema de separació i el 20% restant arriba finalment al absorbent.

En la Figura 3.9 se mostren el COP que es pot aconseguir en funció de la eficiència del sistema de separació i per a diferents concentracions de hidròxids. Per a altes concentracions de hidròxid la eficiència requerida per al sistema de separació serà major. Per exemple, per a un contingut en hidròxid de 10%, la eficiència del sistema de separació hauria de ser com a mínim del 60% per impedir el pas del hidròxid al absorbent, de lo contrari el amoniac vapor procedent del evaporador no podria ser absorbit per el absorbent i el COP de la màquina disminuiria molt per a les condicions de operació requerides (Taula 3.6).

De els resultats obtinguts, se pot destacar que no es necessita disposar d'un sistema de separació 100% eficient per operar el ciclo amb un COP considerablement millor respecte al ciclo bàsic de NH₃/H₂O. En tots els casos el COP amb NaOH és lleugerament superior al que se obté amb el KOH. La temperatura del generador no varia a diferents eficiències del sistema de separació per a una concentració de hidròxid donada, ja que en qualsevol cas la concentració a la sortida del generador (corrent 4, Figura 3.6) se ha mantingut constant i només depèn de la concentració de hidròxid considerada en cada cas.

analizado. Esta temperatura es importante ya que fijará el nivel mínimo requerido para la temperatura de activación del ciclo de refrigeración.

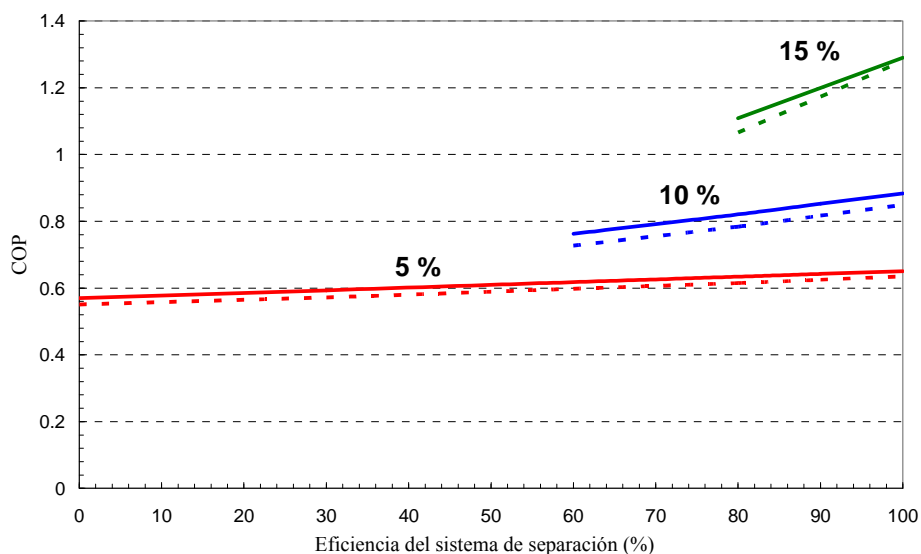


Figura 3.9. COP de un ciclo de refrigeración por absorción amoníaco/agua/hidróxido en función de la eficiencia del sistema de separación del ion OH⁻ y de su concentración (—) – NaOH; (••••) – KOH.

En la Tabla 3.7 se indican los valores de la temperatura del generador requerida para diferentes concentraciones de hidróxido, considerando que el sistema de separación posee una eficiencia del 100%. Como puede observarse de estos resultados, la reducción de la temperatura de accionamiento respecto al ciclo convencional (0% de hidróxido) puede ser muy significativa. A altas concentraciones de hidróxido sódico, la temperatura del generador puede ser de solo 63°C. Esta temperatura sería lo suficientemente baja como para poder emplear energía solar térmica con captadores solares planos de bajo coste para accionar el sistema de refrigeración. Con hidróxido potásico la disminución de temperatura no es tan acusada, especialmente a altas concentraciones, pero aún así sigue siendo muy importante. Los resultados presentados en la Tabla 3.7 son distintos a los presentados en la Tabla 3.5 debido a las distintas condiciones de cálculo (método de cálculo distinto, modo de expresar la concentración diferente, distintas concentraciones de amoníaco y hidróxido).

Tabla 3.7 Temperatura del generador en un sistema amoníaco/agua/hidróxido en función de la concentración de hidróxido.

Concentración del hidróxido / fracción másica	Temperatura generador / °C	
	NaOH	KOH
0	107.1	107.1
0.05	90.8	95.1
0.10	75.5	83.5
0.15	63.2	73.1

Tenint en compte tant el efecte de els dos hidròxids estudiats (NaOH i KOH) sobre les propietats termodinàmiques de la mescla binària NH₃/H₂O i sobre les prestacions del cicle de refrigeració per absorció, se pot concloure que ambdós ofereixen bons resultats en relació al sistema convencional sent sempre més important el efecte del hidròxid sòdic. Aquests resultats més favorables del hidròxid sòdic se justifiquen per tractar-se d'una base més forta que el hidròxid potàssic i per lo tant el efecte per ió comú associat és més important.

Sin embargo, cabe señalar que los resultados obtenidos en la simulación del ciclo de refrigeración por absorción con las dos mezclas ternarias son solamente orientativos. Una simulación más rigurosa empleado únicamente datos experimentales para el equilibrio líquido-vapor y la determinación de entalpías para el hidròxid més favorable (NaOH) se presentará en el capítulo 5.

3.5 Conclusiones

- ✓ Del estudio comparativo del efecto de los hidròxids (NaOH, KOH, LiOH) sobre el equilibrio líquido-vapor de la mescla NH₃/H₂O utilizando datos experimentales para la construcción de los diagramas P-T-X de estas mezclas ternarias se concluye que, los hidròxids de sodio y de potasio tienen un comportamiento muy similar, disminuyendo en ambos casos la temperatura de ebullición en relación a la de la mescla NH₃/H₂O. Así por ejemplo, empleado solamente una concentración del 4% en NaOH se consigue una reducción de 7.25°C para el caso en que la presión de trabajo es de 12.7 bar y la concentración másica de NH₃ en la solución es del 30%, que corresponde a unas condiciones típicas de operación de la solución pobre a la salida del generador. Obviamente para concentraciones más elevadas la reducción de temperatura para estas condiciones será aun mayor. Si se triplica la concentración de NaOH (hasta 12%) la temperatura se reduce en unos 21.5 °C, por lo que esta reducción es prácticamente lineal con la temperatura. Para el caso con KOH la reducción de temperatura es similar siendo algo menos favorable para el caso del LiOH.
- ✓ Para determinar el efecto de la adición de hidròxid en un ciclo de refrigeración de absorción básico se ha realizado la modelización y simulación de estos ciclos en condiciones habituales utilizando el simulador de proceso ASPEN y sus bases de datos de propiedades termodinàmiques para este tipo de mezclas. Para el ciclo básico sin utilizar un sistema de separación del hidròxid, a concentraciones elevadas de hidròxid el proceso de absorción queda muy limitado de manera que el COP del ciclo a elevadas concentraciones de hidròxid empieza a estabilizarse. Es por ello que sin sistema de separación no es

recomendable trabajar a fracciones másicas superiores al 8%. En cualquier caso los resultados obtenidos con NaOH son mas favorables que con KOH.

- ✓ En el caso en que se incorpore al ciclo básico un sistema de separación para el hidróxido los resultados obtenidos indican que la eficiencia requerida para esta separación será mayor cuanto mayor sea la concentración de hidróxido, con el fin de mantener el ciclo de refrigeración operando en las condiciones deseadas. En estas condiciones, el NaOH sigue siendo el hidróxido que ofrece mejores prestaciones (menor temperatura en el generador y mayor COP).
- ✓ Teniendo en cuenta tanto el efecto que tienen los hidróxidos sobre el equilibrio líquido-vapor de la mezcla convencional NH₃/H₂O y también los resultados obtenidos simulando un ciclo de refrigeración por absorción que utiliza como fluido de trabajo las mezclas ternarias NH₃/H₂O/NaOH y NH₃/H₂O/KOH, se ha seleccionado la mezcla ternaria NH₃/H₂O/NaOH para su utilización en los siguientes capítulos.

Capítol 4

Viabilidad técnica del sistema de separación del NaOH mediante la tecnología de Ósmosis Inversa en equipos de refrigeración por absorción con NH₃/H₂O/NaOH

4.1 Introducción

La adición de hidróxidos a la mezcla binaria NH₃/H₂O en un ciclo de refrigeración disminuye significativamente la temperatura del generador y aumenta la proporción del amoníaco a la salida del generador reduciendo los requerimientos energéticos en la rectificación. Por otra parte, la presencia del hidróxido en el absorbedor limita la absorción de los vapores de amoníaco procedentes del evaporador por el fluido absorbente. Una posible mejora en estos sistemas consiste en la colocación de un sistema de separación que controle el flujo de iones hidroxilo procedente del generador y que va al absorbedor (Figura 4.1).

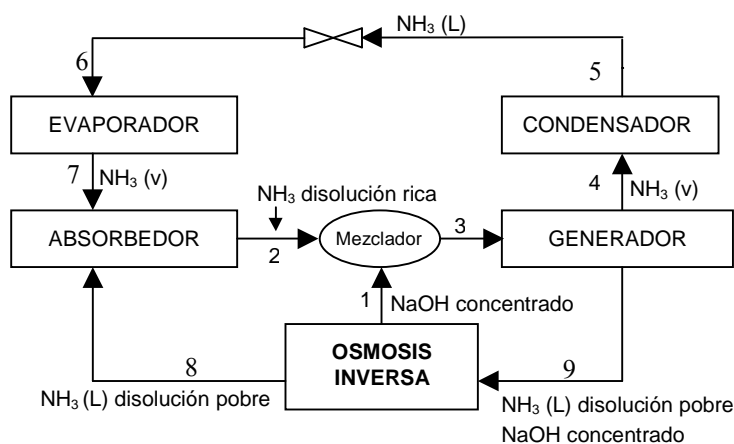


Figura 4.1. Ciclo de refrigeración por absorción modificado para mezclas amoníaco/agua/NaOH.

De todos los procesos de separación conocidos, los procesos con membranas, como por ejemplo los de ósmosis inversa, diálisis o electrodiálisis, están entre los más eficaces energéticamente, porque permiten aprovechar el gradiente entre los lados de alta y baja presión

como fuerza impulsora. Después de estudiar el efecto de los hidróxidos propuestos en el ciclo de refrigeración por absorción, se concluyó que el NaOH es el más adecuado. Por esta razón en este capítulo se aborda la viabilidad técnica de la separación del NaOH de la mezcla NH₃/H₂O/NaOH mediante la tecnología de osmosis inversa. Asimismo se incluye un pequeño estudio sobre su actividad corrosiva.

Este capítulo se incluye pequeña introducción sobre los procesos de separación con membranas, se exponen los procesos de ósmosis inversa, sus ventajas e inconvenientes así como su posible aplicación en los ciclos de refrigeración por absorción utilizando NH₃/H₂O como fluido de trabajo. A continuación, se detalla el equipo experimental utilizado para determinar la viabilidad de la separación del NaOH en las mezclas NaOH/H₂O y NH₃/H₂O/NaOH, y finalmente se muestran los resultados obtenidos considerando una separación en una y en varias etapas, utilizando los permeados de cada etapa como alimentación de la siguiente.

4.2 Introducción a los procesos de separación con membranas.

Las primeras referencias sobre membranas como medio de separación son de hace 250 años, cuando se experimentaba con membranas hechas de tripas y vejigas de animales. Durante los siglos XIX y mediados del XX, aunque no tenían un uso industrial o comercial, fueron usadas como herramientas de investigación a nivel laboratorio. A pesar de que las membranas mejoraron su resistencia mecánica y disminuyeron su espesor, no han tenido un mercado significativo hasta los años sesenta, ya que eran caras y poco selectivas. Después de muchos avances en estas tecnologías se puede decir, que a principios de los años ochenta, estas alcanzaron su madurez. De tal forma que hoy en día forman parte de tecnologías usadas en numerosas aplicaciones y sectores como los de la industria química, petroquímica, metalúrgica, alimentación, biotecnología, farmacia, electrónica, industria papelera o tratamiento de aguas tanto industriales como para el consumo humano.

La gran variedad de procesos de separación basadas en separación por membranas como la microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, osmosis inversa, permeación, pervaporación, extracción no dispersiva o la diálisis han hecho que hayan aumentado sus aplicaciones. También han contribuido a esta situación, otras características ventajosas de los procesos con membranas entre las que se pueden mencionar la de trabajar a baja temperatura o el no requerir cambio de fase, es decir, el bajo consumo de energía (Tome et al. 1998).

La técnica de separación con membranas, ofrece gran versatilidad, ya que abarcan un amplio rango de tamaños de poro que van desde la microfiltración hasta los de la osmosis inversa. Las ventajas de los procesos con membranas incluyen, entre otras, la de una operación en condiciones de proceso moderadas que no dañan al producto y el uso de energía mecánica

como agente de separación en detrimento de agentes de separación másicos, lo que evita el cambio de fase (con el consiguiente ahorro energético). Adicionalmente, los sistemas de membranas ofrecen mayor flexibilidad al tratar fluctuaciones de carga debido a su carácter modular natural. Estos procesos sufren a su vez algunas desventajas: la separación con membranas se basa en la tasa de permeación en lugar de favorecer las condiciones de equilibrio.

Los procesos mencionados anteriormente tienen como característica común la presencia de una barrera física (sólida o líquida) que es la membrana, y la cual separa dos fases (líquida o gaseosa). El esquema de una celda de un proceso con membranas se muestra en la Figura 4.2. La membrana divide la celda en dos partes: la superior y la inferior. La corriente de alimentación entra por la parte inferior, y al menos un componente de esta atraviesa la barrera física, es decir permea, pasando al compartimiento superior de la celda. A esta corriente que atraviesa la membrana se le llama permeado, y al resto de componentes de la alimentación que no atraviesan la membrana se le llama retenido o concentrado y se queda en la parte inferior.

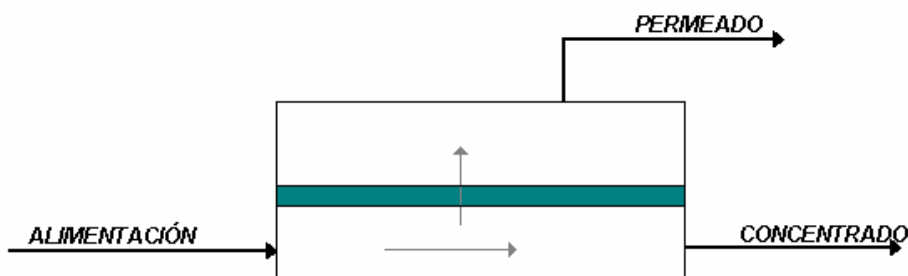


Figura 4.2. Esquema de funcionamiento de un proceso de separación con membranas

El mecanismo de transporte a través de la membrana puede ser convectivo o difusivo, dependiendo del proceso. El responsable de que haya permeabilidad a través de la membrana es el gradiente impulsor. Hay dos tipos de gradiente impulsor que dividen los procesos de separación con membranas: A continuación se definen una serie de conceptos que se van a utilizar en este capítulo.

Gradiente de presión: la presión a ambos lados de la membrana debe ser diferente (presión alimentación > presión permeado). La microfiltración, la ultrafiltración y la ósmosis inversa son algunos ejemplos de separación mediante gradiente de concentración.

Gradiente de concentración: la concentración del componente que permea debe ser diferente a ambos lados de la membrana. La diálisis y la electrodiálisis son algunos ejemplos de separación mediante gradiente de concentración.

Los parámetros que se estudian para determinar la eficacia de la separación mediante membranas son: el porcentaje de rechazo y el flujo de permeado a través de la membrana. A continuación se definen brevemente.

Rechazo (R): es un parámetro que determina la eficacia de la separación. Se define como:

$$R / \% = \text{Rechazo} = 1 - \frac{C_p}{C_a} \quad (4.1)$$

donde C_p es la concentración del perneado, C_a es la concentración de la alimentación. Si $R=0$ y $C_p=C_a$ la membrana deja pasar todo el soluto. Si $R=1$ y $C_p \neq C_a$ la membrana separa todo el soluto.

El flujo de permeado (J) a través de la membrana: se define como el caudal volumétrico por unidad de superficie que atraviesa la membrana:

$$J = \frac{\text{permeabilidad}}{\text{espesor}} \times (\text{gradiente impulsor}) = \frac{\text{velocidad transporte}}{\text{área}} \quad (4.2)$$

$$= \frac{\text{masa}}{\text{tiempo} \cdot \text{area}}$$

Como describe la ecuación (4.2) el flujo es directamente proporcional al gradiente impulsor y a la permeabilidad de la membrana, la cual tiene que ver con la facilidad del compuesto para atravesar esa membrana y depende del diámetro de poro.

La principal desventaja de los procesos de separación con membranas es que la eficacia se va reduciendo con el tiempo de operación; la reducción del flujo produce un aumento de área de membrana requerida para una producción fijada, reduciendo su vida activa debido a la polarización, fenómeno descrito en el apartado 4.2.2.

Respecto a las membranas, el 99 % de las membranas existentes en el mercado actualmente son poliméricas (orgánicas), el resto son de origen inorgánico, como cerámicas u óxidos metálicos sinterizados. Las primeras dan mayor flujo de permeado pero tienen limitaciones mecánicas, térmicas o químicas; y las segundas no tienen las limitaciones anteriores pero el flujo de permeado es bajo.

4.2.1 Proceso de ósmosis inversa

El proceso de separación por ósmosis inversa consiste en separar un componente de otro en una solución, mediante las fuerzas ejercidas sobre una membrana semipermeable. En el caso de la ósmosis directa (Figura 4.3), el solvente (no el soluto) pasa espontáneamente de una solución menos concentrada a otra más concentrada, a través de una membrana semipermeable. Entre ambas soluciones existe una diferencia de energía, originada en la diferencia de

concentraciones. El solvente pasará en el sentido indicado hasta que se alcance el equilibrio. Si se ejerce mas presión sobre la solución más concentrada, el flujo de solvente se detendrá cuando la presión aplicada sea igual a la presión osmótica aparente entre las dos soluciones. Esta presión osmótica aparente es una medida de la diferencia de energía potencial entre ambas soluciones. Si se aplica una presión mayor a la solución más concentrada, el solvente comenzará a fluir en el sentido inverso. A este proceso se le denomina de osmosis inversa (Figura 4.4). El flujo de solvente es una función de la presión aplicada, de la presión osmótica aparente y del área de la membrana presurizada. Las principales características de las membranas se describen a continuación:

- Las presiones aplicadas son bastante elevadas (entre 30 y 80 bar) debido a la importancia de las presiones osmóticas.
- El soluto retenido por la membrana consta de impurezas de tipo iónico con peso molecular general inferior a 100.
- El radio de los poros de las membranas suele ser inferior a 10 Amstrong. Se trata de un valor teórico puesto que en las membranas no existen poros en el sentido físico.

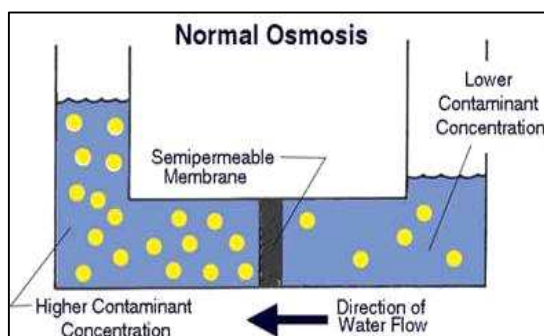


Figura 4.3. Ósmosis directa

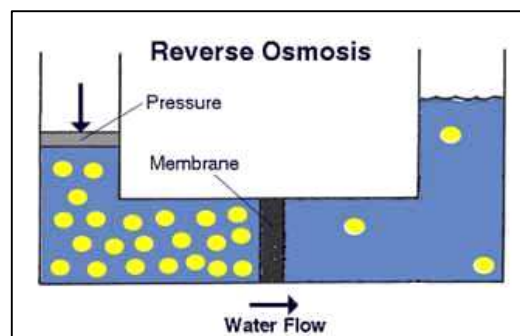


Figura 4.4. Ósmosis inversa

El modelo utilizado para explicar el mecanismo de transporte a través de una membrana de ósmosis inversa es el de disolución-difusión. Según esta teoría cada componente de la disolución a tratar se disuelve en la membrana según las leyes de distribución y equilibrio conocidas, difundiendo a continuación a través de la membrana, debido a la diferencia de concentraciones y presiones existentes a ambos lados de la misma (Reimers et al., 1993).

El flujo de disolvente a través de la membrana se define como:

$$J_{disolvente} = coeficiente_permeabilidad \times gradienteimpulsor$$
$$J_{disolvente} = \frac{K_{dis}}{tm} x[\Delta P - \Delta \Pi] \quad (4.3)$$

donde, K_{dis} es la constante de permeabilidad de la membrana al disolvente, t_m el espesor de la membrana, ΔP la presión transmembranal, $\Delta\pi$ la presión osmótica = $\pi_{(Cb)} - \pi_{(Cp)}$ siendo $\pi_{(Cb)}$ la presión osmótica ejercida por la disolución concentrada sobre la membrana. y $\pi_{(Cp)}$, la presión osmótica ejercida por el permeado sobre la membrana, evidentemente mucho menor que $\pi_{(Cb)}$.

4.2.2 Fenómenos limitantes de la ósmosis inversa

a) Polarización de la membrana:

La polarización es el aumento de la concentración de soluto en las proximidades de la membrana. El disolvente cuando pasa a través de la membrana, en su movimiento arrastra al soluto, el cual cuando llega a la barrera física que es la membrana, queda retenido y se va acumulando. La concentración de soluto que existe en las proximidades de la membrana es muy superior a la que existe en zonas alejadas de ésta. Esta situación crea un gradiente de concentración, que hace a su vez, que el soluto se difunda desde la zona más concentrada (proximidades de la membrana) a la más diluida (seno de la alimentación). A este fenómeno se le conoce como “polarización de la membrana” (Fariñas I. M, 1999). Las consecuencias de este fenómeno son las siguientes:

- Reducción, a presión constante, del caudal de alimentación tratado por unidad de superficie de la membrana, ya que al aumentar la concentración en la superficie aumenta la presión osmótica, disminuyendo la presión efectiva a través de la membrana.
- Necesidad de aumentar la presión de trabajo si se desea mantener un caudal constante por unidad de superficie.
- Aumento del paso de sales a través de la membrana, ya que aumenta el gradiente de concentración.

b) Ensuciamiento de la membrana:

El ensuciamiento de las membranas es algo común, y está relacionado con la calidad del flujo de la alimentación, efectividad del pretratamiento y otros factores relacionados con el diseño o la explotación (Fariñas I. M, 1999). Las consecuencias del ensuciamiento son:

- Rápida disminución en el flujo del producto, debido a que la superficie de las membranas se ensucia y se bloquea.
- Un incremento en la presión de alimentación y una disminución en el flujo de rechazo, debido a que los canales de rechazo se restringen, reduciendo la acción de barrido a través de las membranas.

- Una pèrdua en la retenci3 de sales (per lo tanto disminuci3 en la qualitat del producte) ja que la superfície de les membranes canvia de acord al grau de "ensuciamient".
- Se hace necesaria la limpieza de las membranas.

4.2.3 Parámetros de operaci3

Los parámetros que permiten controlar las características de trabajo de los equipos de ósmosis inversa, son fundamentalmente los siguientes (Fariñas I.M., 1999):

- Temperatura: es un parámetro muy importante a tener en cuenta por sus efectos sobre el flujo a través de la membrana y la tendencia a la compactaci3.
- Presi3 neta: es la presi3 a la cual se esta produciendo la ósmosis inversa. La presi3 neta sobre la membrana es igual a la presi3 que suministra la bomba menos la presi3 osm3tica, menos la pèrdua de carga.
- Densidad de flujo y concentraci3 de soluto en el permeado.
- Densidad de flujo y concentraci3 de soluto en el concentrado.
- Rechazo: es el valor referido a la cantidad de soluto que es rechazado por la membrana. Se define mediante la ecuaci3 (4.1).

4.2.4 Módulos de membranas de Ósmosis Inversa

Un módulo sirve de soporte físico para la membrana. Facilita el sellado y aislamiento de la corriente de alimentaci3 de la de permeado. Se caracteriza tanto por su geometría como por el movimiento particular del fluido en el interior de espacio confinado que define. Existen cuatro tipo de módulos comerciales: de placa y marcos, espiral, tubular y de fibras huecas.

4.3 Sistema experimental de ósmosis inversa

En esta secci3 se describirá el equipo experimental de osmosis inversa utilizado para realizar los experimentos de separaci3, los métodos de análisis empleados para determinar la concentraci3 del NaOH y NH₃ en la alimentaci3, permeado y concentrado. También se expondrá la metodología experimental empleada y la planificaci3 de los experimentos.

4.3.1 Equipo experimental de ósmosis inversa

El equipo utilizado para llevar a cabo los experimentos de ósmosis inversa se muestra en forma de esquema en la Figura 4.5 y consta de los siguientes elementos:

1. Celda y cuerpo de la celda
2. Membrana, espaciador, portador del permeado
3. Bomba hidráulica
4. Bomba de desplazamiento
5. Manómetros y válvula
6. El tanque de alimentación

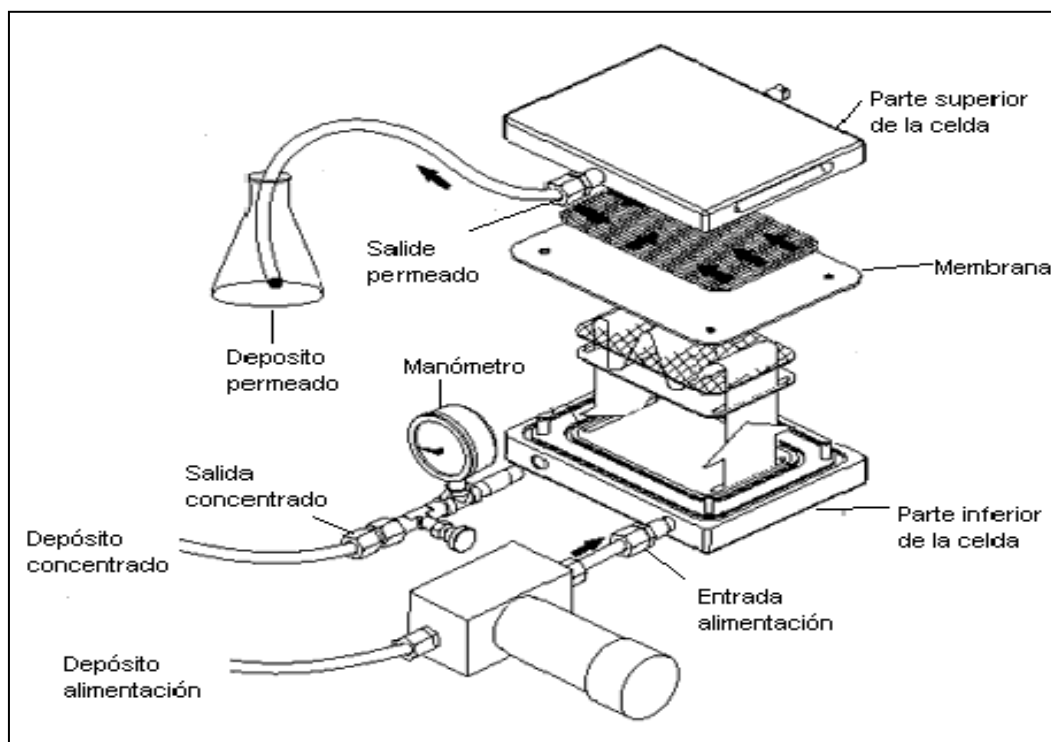


Figura 4.5. Esquema detallado de la celda de ósmosis inversa.

1. Celda y cuerpo de la celda

El equipo con el que se ha trabajado consta de una celda de ósmosis inversa a escala de laboratorio (Figura 4.6 y 4.7). Su diseño permite simular la fluidodinámica de las membranas utilizadas a nivel industrial, siendo posible variar las condiciones de operación dentro de un amplio rango. La celda de trabajo utilizada se denomina sistema de membrana SEPA CF, y en la Tabla 4.1 se muestran sus especificaciones. Se trata de una celda de flujo cruzado entre la corriente de alimentación y la corriente que permea a través de la membrana, y permite trabajar tanto con flujo laminar, para llevar a cabo una separación lo más efectiva posible, como con flujo turbulento que maximiza la vida de la membrana al arrastrar la capa de sólidos del

rechazo. Además, la filtración es tangencial y el flujo entrante es paralelo a la membrana, y solo una pequeña parte de la corriente que entra se usa para la producción del permeado, la mayor parte permanece en el módulo y es recirculada al tanque de alimentación al salir del mismo. La velocidad del flujo de alimentación paralelo a la membrana es relativamente alta. El propósito de este flujo es el control del grosor de la capa de sales que retiene la membrana. En cualquier caso, la limpieza de la instalación debe ser aplicada cuando se aprecie una disminución en el flujo de permeado. La limpieza se realiza mediante chorro de agua en contracorriente o mediante limpieza química.



Figura 4.6. Equipo experimental de ósmosis inversa.



Figura 4.7. Celda de ósmosis inversa.

Tabla 4.1. Características de la celda de ósmosis inversa

FABRICANTE	OSMONICS/STERLITECH
Modelo	SEFA CF
Material	Acero inoxidable (316SS)
Temperatura máxima	177 °C
Presión máxima	69 bar
Volumen de inundamiento	70 ml
Área efectiva de la membrana	155 cm ²

El flujo de concentrado se controla mediante una válvula de acero inoxidable que proporciona la presión y el flujo preciso sobre la superficie de la membrana. La celda se cierra a través de un mecanismo hidráulico. La presión suministrada comprime el cuerpo de la celda contra la tapa del soporte de la celda. Para impulsar la alimentación desde el tanque hasta el cuerpo de la celda se utiliza una bomba de desplazamiento positivo.

2. Membrana, espaciador, portador del permeado

La membrana se situa en el fons del cos de la cèl·lula sobre un espaciador la funció és evitar que l'alimentació se pegue a la membrana a causa de la pressió. Sobre la membrana se col·loca el portador del permeado que és una malla que separa la membrana de la tapa de la cèl·lula. Existeixen uns postes indicadors que asseguren l'alineació apropiada de la membrana. Els postes també tenen la funció de assegurar l'orientació apropiada de les mitades del cos de la cèl·lula (Figura 4.8).



Figura 4.8. Cèl·lula d'òsmosis inversa oberta.

3. Bomba hidràulica

La bomba hidràulica produeix el sellat hermètic del cos de la cèl·lula perquè existeixi una bona pressurització, que evita que hi hagi pèrdues de fluid. Conté oli en el seu interior i el seu funcionament és semblant al d'un gat hidràulic. Inclou un manòmetre que permet conèixer la pressió que se està suministrant a l'equip. És important que la pressió proporcionada per la bomba sigui major que la pressió a la que se està treballant amb l'equip (Figura 4.9).



Figura 4.9. Bomba hidràulica del equip d'òsmosis inversa

4. Bomba de la alimentación

La bomba de alimentación de tipo industrial HYDRA-CELL modelo G-03-X, suministrada por la compañía WANNER ENGINEERING (Figura 4.10). Se trata de una bomba de desplazamiento positivo trifásica con las especificaciones de la Tabla 4.2.

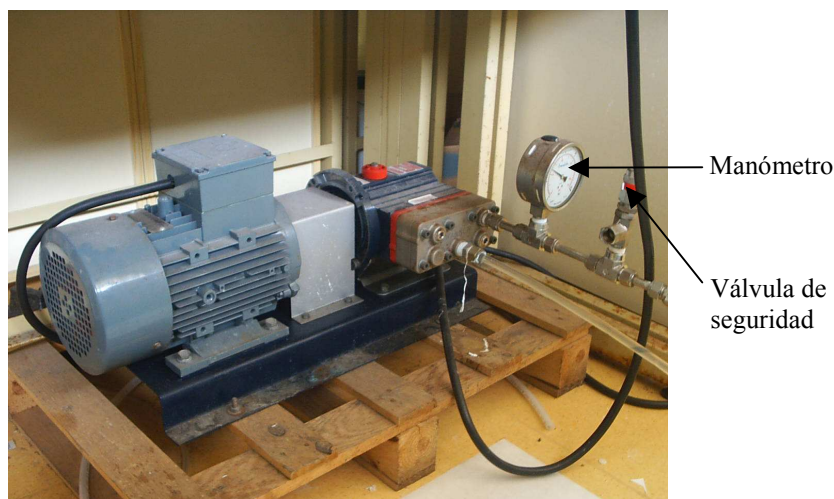


Figura 4.10. Bomba de alimentación del equipo de ósmosis inversa.

La bomba dispone de un manómetro que mide la presión de salida del fluido. Se supone que la pérdida de carga en el tubo que lleva a la entrada de la celda es muy pequeña frente a la presión de salida, por lo que se puede considerar que este es el valor de presión a la entrada de la celda de ósmosis inversa.

Tabla 4.2. Características de la bomba de alimentación

Máxima capacidad	1750 / rpm (11.3 l/min)
Máxima presión de entrada	17.3/bar
Máxima variación de presión	69 / bar
Temperatura de operación máxima	121 / °C
Diámetro del eje	15.88 / mm
Rotación del eje	Bidireccional
Capacidad de aceite	0.95 / l
Peso	12,7 / kg

La bomba dispone de una válvula de seguridad que se abre cuando la presión supera cierto valor correspondiente a la altura de una rosca que se fija previamente según el rango de presiones en el que se vaya a trabajar. También posee un regulador de frecuencias, variable entre 0.5 y 50 Hz (Figura 4.11) capaz de modificar el caudal proporcionado por la misma. La

transformació del valor de freqüència del regulador i el caudal subministrat per la bomba se realitza mitjançant la recta de calibrado que se mostra en la Figura 4.12. Per a llevar a cabo dicho calibrado se mide el caudal proporcionado por la bomba para siete posiciones distintas del regulador. Una vez fijado el valor de frecuencia, que aparece reflejado en la pantalla del regulador, se acciona la bomba y se mide el volumen del fluido que es impulsado durante un intervalo de tiempo fijado.



Figura 4.11. Regulador de frecuencia de la bomba HIDRA CELL.

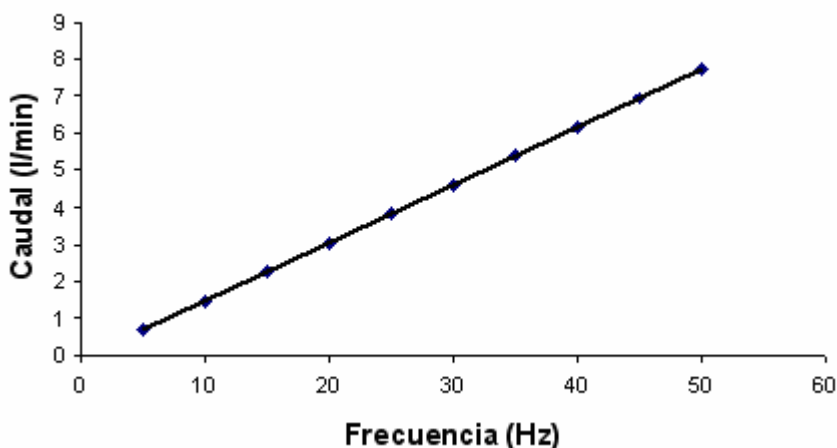


Figura 4.12. Calibrado del caudal de la bomba de alimentación del equipo de ósmosis inversa.

5. Membranas

Para realizar los experimentos se han utilizado dos tipos de membranas de ósmosis inversa suministradas por Filmtec-Dow. La elección de las membranas está condicionada por sus especificaciones, independientes de la configuración, como son la temperatura máxima, la presión máxima de trabajo y el rango de pH de operación. En el caso de las membranas con las que se ha trabajado, han sido suministradas en forma de pliegos enrollados, por tanto se han recortado con las dimensiones correspondientes de la celda de OSMONICS. Las

especificaciones de las dos membranas de la casa comercial Filmtec-Dow se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Especificaciones de las membranas de Filmtec-Dow.

Membrana	BW30	SW30HR LE
Área de membrana	155 / cm ²	155 / cm ²
Material	poliamida	poliamida
Presión máxima de operación	41 / bar	83 / bar
Rango de pH de operación	2-11	2-11
Máxima temperatura de trabajo	45 / °C	45 / °C
% rechazo de NaCl retenido	99	99.6

La membrana BW30 se emplea habitualmente para desalación de agua salobre mientras que la membrana SW30HR LE para desalación de agua de mar.

4.3.2 Reactivos y material empleados

Los reactivos utilizados son los siguientes: NaOH en forma de lentejas (MERCK), solución de NH₄OH con una concentración de 28-30 % en porcentaje de pureza ($\rho = 0.9$ kg/l, MERCK) y agua ultra pura. Tanto para la medida del nitrógeno amoniacal como para la valoración de las distintas alimentaciones, se han utilizado los siguientes reactivos:

- Ácido Bórico (PANREAC), con el que se ha preparado una disolución al 3%.
- Ácido Clorhídrico 0.1 N (MERCK), con el que se prepara las disoluciones de valoración.
- Indicador mixto (PANREAC).
- Disolución de NaOH con una concentración de 32 % (MERCK).

4.3.3 Métodos de análisis empleados

El seguimiento de los experimentos se ha realizado a través de la medida de la conductividad de la disolución de NaOH y el análisis del nitrógeno amoniacal. La medida de la conductividad se utiliza para determinar la concentración de NaOH en el perneado o el concentrado. Se ha utilizado un conductímetro BASIC 30 de la empresa Crison con un intervalo de medida de 0.01 a 199.9 mS/cm. En la Tabla 4.4 se muestran las especificaciones técnicas del conductímetro (Figura 4.13).



Figura 4.13. Equipo de medida de conductividad.

Tabla 4.4. Especificaciones técnicas del conductímetro BASIC 30.

Modelo	Básico 30
Escala de medida	0.01 $\mu\text{S/cm}$...199.9 S/cm
Rango de temperatura	5...40 / °C
Patrón utilizado	1413 $\mu\text{S/cm}$
Sonda de medida	Pt
Dimensiones	120×85×250 / mm

El equipo utilizado para el análisis del nitrógeno amoniacal es una unidad de destilación K-355 de BÜCHI con el límite de detección ≥ 0.1 mg de nitrógeno (Figura 4.14). La técnica utilizada en este equipo se basa en el método de Kjeldahl. Este método consta de las siguientes etapas: digestión de la muestra, destilación con arrastre de vapor del amoníaco producido y valoración ácido-base de este amoníaco. En la primera etapa, el hidrógeno y el oxígeno proteico, se oxidan hasta dióxido de carbono y agua, mientras que el nitrógeno es convertido en sulfato de amonio, por la acción de un agente oxidante en medio ácido y con la ayuda de un catalizador. Se han desarrollado diferentes variantes en las cuales cambia el catalizador o el agente oxidante, pero en todos los casos, el objetivo final de la etapa de digestión es convertir el nitrógeno proteico en sulfato de amonio. En la segunda etapa y mediante la acción de una base fuerte, generalmente hidróxido de sodio al 32 %, se libera el amoníaco de la sal de amonio. Cuando la valoración se va a efectuar por retroceso, el amoníaco liberado se arrastra con vapor y se recoge sobre un volumen exactamente medido de un ácido estándar. Una variante utilizada comúnmente, consiste en recibir el amoníaco (NH₄OH) sobre ácido bórico aproximadamente al 4 % de tal manera que se forma borato de amonio, el cual se titula directamente.



Figura 4.14. Equipo de destilación K-355.

En la etapa final, se hace la valoración de acuerdo con el proceso empleado para la recolección. Así por ejemplo, si el hidróxido de amonio se recibió sobre un volumen exactamente medido de un ácido estándar, la titulación se hace con una base valorada y en presencia de un indicador adecuado, de tal manera que se determina el ácido que no reaccionó con el hidróxido de amonio destilado y por diferencia, se calcula el hidróxido de amonio producido.

Se ha trabajado con las dos últimas etapas del método Kjeldahl. En la segunda etapa se añade hidróxido de sodio. Cuando la valoración se efectúa por retroceso, el amoníaco liberado se arrastra con vapor y se recoge sobre un volumen exactamente medido de ácido bórico al 4 % de tal manera que se forma borato de amonio, el cual se titula directamente.

En la etapa final, se hace la valoración con indicador mixto y mediante ácido clorhídrico calculándose así la cantidad de nitrógeno amoniacal de la muestra. El equipo medirá aquellas muestras cuya concentración de nitrógeno amoniacal se encuentre en un rango de 200-3000 ppm.

4.3.4 Metodología experimental

Se ha operado de forma continua utilizando tres tanques, uno para la corriente de alimentación, otro para la corriente de permeado y otro para la corriente de concentrado. El modo de operación continuo tiene como objetivos simular las corrientes de la membrana en el ciclo de refrigeración y evitar el aumento de presión osmótica en la alimentación que se produce si se trabaja en modo discontinuo.

El procediment de treball en el equip de òsmosis inversa inclou els següents passos (Figura 4.15):

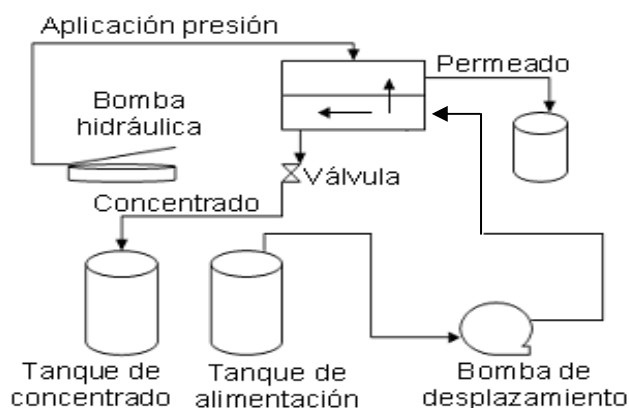


Figura 4.15. Sistema experimental de òsmosis inversa

Paso 1. Se coloca la membrana en el interior de la celda tal y como se explica en el apartado 4.3.1.

Paso 2. El cuerpo de la celda se inserta en la carcasa. A continuación se aplica la presión hidráulica, siempre superior a la presión a la que se va a trabajar y menor que la máxima que puede soportar la membrana.

Paso 3. Se acciona la bomba de alimentación, fijando el caudal de entrada deseado. La disolución de alimentación es bombeada desde el tanque de alimentación hasta la cavidad de la membrana.

Paso 4. Se fija la presión transmembranal en el interior de la celda, cerrando parcialmente la válvula de control, mencionada en el apartado 4.3.1 de manera que empieza a salir el flujo de permeado.

Paso 5. El permeado fluye tangencialmente a través de la superficie de la membrana y es recogido en el tanque de permeado.

Paso 6. La corriente del concentrado, que contiene la disolución rechazada por la membrana, sale de la celda atravesando la válvula de control y es recogida en el tanque de concentrado.

Se ha trabajado con dos tipos de disoluciones para comparar los resultados. Una disolución de NaOH/H₂O y otra de NH₃/H₂O/NaOH. Para preparar la disolución de NaOH/H₂O se ha pesado el hidróxido y se ha llevado al volumen necesario, variando éste en función del experimento realizado. Para el caso de las disoluciones de NH₃/H₂O/NaOH se diluye en un primero paso el amoníaco en agua para obtener el porcentaje deseado y posteriormente se diluye el hidróxido en esta solución.

Basándonos en estudios previos con membranas de ósmosis inversa (Cabeza, 2004) se ha trabajado a una presión de 40 bar para poder vencer la presión osmótica para un caudal bajo de 0.7 l/min, de esta forma se puede trabajar en continuo cómodamente. El volumen de alimentación varía en función del experimento realizado. Inicialmente se toma una muestra de la disolución de alimentación para medir la concentración de hidróxido y la concentración de amoníaco. Posteriormente durante la realización de los experimentos con NaOH/H₂O, se determina el flujo de permeado y se toma muestra de este cada 15 minutos, para determinar la concentración de NaOH. En el caso de los experimentos realizados con NH₃/H₂O/NaOH se analiza únicamente el punto final, dada la dificultad de manipular sistemas con altas concentraciones de amoníaco. Una vez finalizado el experimento se toma muestra de: alimentación, permeado y concentrado final. El volumen final de permeado se utiliza para calcular el flujo del permeado. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

4.3.5 Planificación de los experimentos

1. Obtención del flujo máximo de permeado

El flujo máximo de permeado que las dos membranas utilizadas pueden proporcionar en las condiciones de operación (40 bar, caudal de alimentación de 0.7 l/min, circulación en continuo de la corriente de alimentación) se calcula teniendo en cuenta el caudal de alimentación, el área de membrana y el volumen de permeado obtenido en un determinado tiempo de operación, como queda reflejado en la ecuación (4.4).

$$J_{\text{permeado}} / l \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} = \frac{\frac{V_{\text{permeado}} / ml}{\text{tiempo operación} / \text{min}} \cdot 60}{0,0155 / m^2} \quad (4.4)$$

Las condiciones en las que se ha llevado a cabo el cálculo del flujo están reflejadas en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Condiciones de operación para el cálculo del flujo máximo de permeado.

Experimento	Membrana	Presión transmembranal/bar	Volumen de alimentación / l
EXP 1	BW30	39	5
EXP 2	SW30HR LE		

La presión transmenbranal es la diferencia de presión entre ambos lados de la membrana: la presión en la parte del concentrado es la que se fija con la válvula de control, en este caso 40 bar; y la presión en la parte del permeado es la de salida de este, la cual consideramos la

presión atmosférica igual a 1 bar. Por lo tanto la presión transmembranal será igual a la presión del concentrado menos la presión del permeado, y resulta ser igual a 39 bar.

Con el objetivo de alcanzar la separación óptima de NaOH para que en el ciclo de refrigeración no pase al absorbedor, se ha aplicado una metodología de trabajo que consiste en realizar un experimento con la concentración de NaOH fijada y el permeado obtenido pasarlo nuevamente y así sucesivamente, simulando una disposición de membranas en serie. Con este procedimiento se pretenden alcanzar dos objetivos: rechazos del 99% y mayores flujos de permeado. Esta metodología es adecuada para vencer la presión osmótica de los sistemas con altas concentraciones.

2. Experimentos con disoluciones de NaOH/H₂O: disposición de membranas en serie.

Dado que se desconoce el comportamiento de las membranas seleccionadas en este trabajo experimental, BW30 y SW30HR LE, se han realizado experimentos con disoluciones de alimentación de NaOH/H₂O en el rango de fracción másica de 1.2 al 5 % con el objetivo de comprobar la viabilidad de la separación con estas membranas, así como conocer el flujo de permeado que proporcionan trabajando en continuo. Los experimentos realizados quedan reflejados en la Tabla 4.6.

La forma de realizar el seguimiento de los experimentos es a través del cálculo de la conductividad de las disoluciones de alimentación y los permeados. A través de la conductividad se calculará la concentración del NaOH en el permeado y en la alimentación. Posteriormente se calculará el porcentaje de rechazo obtenido por la membrana, evaluando así la viabilidad de la separación.

Tabla 4.6. Experimentos con disoluciones agua/NaOH.

BW 30	SW30HR LE	Alimentación NaOH %	Presión transmembranal bar
EXP 3	EXP 7	1.2	39
EXP 4	EXP 8	2	
EXP 5	EXP 9	2.75	
EXP 6	EXP 10	5	

3. Experimentos con disoluciones NH₃/H₂O/NaOH: disposición de membranas en serie.

El objetivo es conocer el comportamiento del amoníaco a través de la membrana, y ver si su presencia afecta a la separación de NaOH y al flujo de permeado respecto a los experimentos con NaOH/H₂O. Para conocer dicho comportamiento se han realizado experimentos con la mezcla ternaria NH₃/H₂O/NaOH para distintas concentraciones de NaOH y NH₃ (Tabla 4.7). En las muestras tomadas se ha analizado la concentración del ión OH⁻ y la concentración del

amoníaco, tanto en la alimentación como en el permeado y retenido. Los experimentos realizados en este bloque están indicados en la Tabla 4.7. También se han realizado experimentos con la mezcla ternaria NH₃/H₂O/NaOH con una disposición de membranas en serie donde el permeado de la primera etapa es la alimentación de la segunda etapa, y de similar manera con las siguientes etapas permitiendo de esta forma la separación del NaOH deseada.

Las condiciones de operación son las mismas que en el apartado anterior. Para estos experimentos se parte de una fracción másica en la alimentación de 5 % de NaOH y 30 % de NH₃.

Tabla 4.7. Experimentos con disoluciones NH₃/H₂O/NaOH

BW 30	SW30HR LE	Alimentación		Presión transmembranal Bar
		%		
		NH ₃	NaOH	
EXP 11	EXP 17	10	2	39
EXP 12	EXP 18		5	
EXP 13	EXP 19	20	2	
EXP 14	EXP 20		5	
EXP 15	EXP 21	30	2	
EXP 16	EXP 22		5	

4.4 Resultados experimentales

En este apartado se describen los procesos de cálculo del flujo máximo de permeado, de la presión osmótica teórica para las mezclas binarias NaOH/H₂O, de los valores experimentales de la presión osmótica de las mezclas binarias y ternarias así como de los flujos de permeado y del porcentaje de rechazo obtenidos experimentalmente.

4.4.1 Obtención del flujo máximo de permeado

Con el objetivo de conocer el flujo máximo de permeado proporcionado por las membranas BW30 y SW30HR LE en la geometría plana de la celda de OSMONICS se realizaron dos experimentos (EXP1 y EXP2) con agua destilada. Dichos experimentos se llevaron a cabo teniendo en cuenta las condiciones descritas en el apartado 4.3.5, presión de operación 40 bar y caudal de alimentación de 0.7 l/min. A partir de los resultados de los experimentos 1 y 2 se pueden calcular los coeficientes de permeabilidad del disolvente para cada membrana utilizando la ecuación (4.3) y considerando que:

- El flujo de disolvente (J) es el flujo máximo de permeado obtenido con una alimentación de agua destilada, 119.1 y 79.2 l/m²h para las membranas BW30 y SW30HR LE, respectivamente.

- El gradient impulsor és la pressió transmembranal (39 bar) ja que no hi ha pressió osmòtica exercida sobre la membrana, perquè no hi ha solut a la dissolució de alimentació (aigua destilada).

En la Taula 4.8 es mostren els resultats dels coeficients de permeabilitat del dissolvent per a cada membrana, a partir del qual es pot calcular la pressió osmòtica experimental, i compararla amb la pressió osmòtica teòrica calculada, aquesta última mitjançant expressions recollides en la bibliografia.

Taula 4.8. Coeficients de permeabilitat del dissolvent per a les dues membranes utilitzades

Experimento	Membrana	Flujo disolvente l/m ² h	Coefficiente de permeabilidad del disolvente l/m ² h bar
EXP 1	BW30	119.1	3.1
EXP 2	SW30HR LE	79.2	2.0

4.4.2 Càlcul de la pressió osmòtica teòrica

Per al càlcul de la pressió osmòtica teòrica de les dissolucions de alimentació utilitzades, s'ha dut a terme una revisió bibliogràfica de les diferents expressions de càlcul les quals es troben reflectides en la Taula 4.9 (Wankat, 1994; Fariñas, 1999).

Tabla 4.9. Expresiones recogidas en la bibliografía para el cálculo de la presión osmótica teórica.

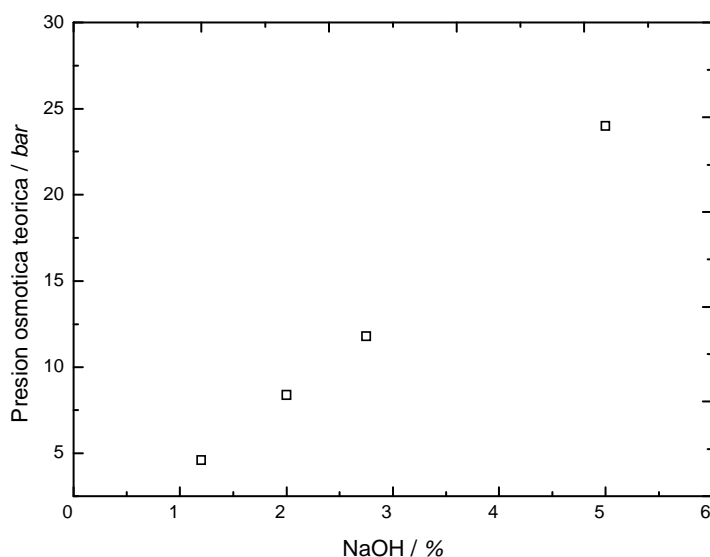
Autor	Ecuación	Parámetros
Wankat, 1994	$\pi \cdot V_{dis.} = RTLn \left[\frac{VP_{dis.puro}}{VP_{disolucion}} \right]$	<p>π - presión osmótica. R - constante de los gases ideales. VP_{dis.puro} - presión parcial del disolvente puro. VP_{disolucion} - presión de la disolución. V_{dis.} - volumen parcial molar del disolvente.</p>
Van't Hoff	$\pi = C \cdot R \cdot T$	<p>C - concentración del soluto (mol/l). T - temperatura.</p>
	$\pi = a \cdot C$	<p>C - concentración del soluto (moles/vol). a - parámetro empírico obtenido a partir de pares de valores f-C.</p>
	$\pi = a \cdot C^n$	<p>a y n - parámetros empíricos, n > 1.</p>
	$\pi = \frac{(T_f^* - T_f) \cdot \Delta H_f \cdot T}{V_{dis.} \cdot T_f \cdot T_f^*} \cdot \left[\frac{R_{presion}}{R_{energia}} \right]$	<p>T - temperatura de operación. T_f[*] - temperatura de congelación del disolvente puro. T_f - temperatura de congelación de la disolución con esa concentración de soluto. ΔH_f - calor latente de congelación del disolvente. R_{presion} - constante de los gases ideales en unidades de presión. R_{energia} - constante de los gases ideales en unidades de energía.</p>
Henley y Sender	$\pi = 1.12 \cdot T \sum m_i$	<p>T - temperatura. Σm_i - sumatorio de las molalidades de todos los constituyentes de la disolución, iónicos y no iónicos (mol/l)</p>
Fariñas, 1999	$\pi = 0.08308 \cdot \phi(T + 273.15) \sum m_i$ $m_i = \frac{C_i}{1000 \cdot PM \frac{10^6 - STD}{10^6}}$	<p>Φ - coeficiente osmótico. Para una estimación rápida se puede considerar: agua salobre, Φ=0.93. T - temperatura en °C. Σm_i - sumatorio de las molalidades de todos los constituyentes de la disolución, iónicos y no iónicos (mol/l) C_i - concentración del componente "i" de la disolución (mg/l). PM_i - peso molecular del componente "i". STD - contenido en sales totales de la disolución (mg/l).</p>

De las expresiones descritas en la Tabla 4.9 para el cálculo de la presión osmótica teórica se ha utilizado la ecuación propuesta por Fariñas (1999) ya que es la más adecuada para nuestro sistema. Los resultados teóricos de la presión osmótica obtenidos en el rango de concentraciones estudiado para las disoluciones NaOH/H₂O para un coeficiente osmótico (Φ) de 0.93 y una temperatura de trabajo de 25 °C, se muestran en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Presión osmótica teórica para las disoluciones H₂O/NaOH

Alimentación NaOH / %	Presión osmótica teórica / bar
1.20	4.6
2	8.4
2.75	11.8
5	24

Como se observa en la Tabla 4.10 al aumentar la concentración de NaOH aumenta la presión osmótica, con lo que trabajando con la misma membrana y con la misma presión transmembranal, el flujo de permeado disminuye a medida que aumenta la concentración de NaOH, tal y como muestra la ecuación 4.3. Por otra parte se observa una dependencia lineal entre la concentración de NaOH y la presión osmótica teórica, tal y como se muestra en la Figura 4.19.

Figura 4.19 Presión osmótica teórica de las mezclas NaOH/H₂O.

4.4.3 Experimentos con disoluciones de NaOH/H₂O: disposición de membranas en serie.

En este grupo de experimentos se estudia la viabilidad de la separación mediante la tecnología de ósmosis inversa con disoluciones de alimentación de NaOH/H₂O en un rango de fracción másica del 1.2 al 5 % de NaOH (EXP 3-10) con las dos membranas, BW30 y SW30HRL E y a una presión de operación de 40 bar. La forma de operar es en continuo midiéndose la concentración del NaOH en el permeado cada 15 minutos. También se ha analizado el contenido de hidróxido en el permeado y el concentrado final mediante la conductividad.

Los resultados de flujo de permeado final para los experimentos EXP 3-10 se muestran en la Tabla 4.11, donde se observa como el flujo de permeado disminuye al aumentar la concentración de NaOH para ambas membranas, ya que hay mayor cantidad de soluto en disolución que ejerce presión sobre las membranas.

Tabla 4.11. Resultados de los flujos de permeado en los experimentos EXP3-10.

Experimentos	Flujo / l·m ⁻² ·h ⁻¹	
	BW 30	SW30HR LE
EXP3 / EXP7	49.3 ± 0.6	16.0 ± 1.1
EXP4 / EXP8	35.9 ± 0.7	11.9 ± 0.3
EXP5 / EXP9	24.7 ± 0.8	9.6 ± 0.7
EXP6 / EXP10	24.3 ± 0.8	8.4 ± 0.7

Con los resultados de flujo de permeado obtenidos en los EXP 3-10 y el coeficiente de permeabilidad del disolvente para cada membrana, se ha calculado la presión osmótica experimental de las disoluciones, utilizando la ecuación (4.2) donde el gradiente impulsor es la diferencia entre la presión transmembranal y la presión osmótica experimental. En la Tabla 4.12 se muestran los valores obtenidos para las presiones osmóticas experimentales. Estos valores son superiores a los valores teóricos de la presión osmótica teórica y de aquí la necesidad de trabajar a una presión de 39 bar que permita obtener flujos de permeado en el rango de concentraciones de las disoluciones de alimentación. Una vez analizado el flujo de permeado y calculada la presión osmótica, la evolución de la concentración de NaOH en el permeado en función del tiempo para la membrana BW30 (EXP 3-6) se muestra en la Figura 4.16 y para la membrana SW30HR LE (EXP 7-10) en la Figura 4.17.

Tabla 4.12. Presión osmótica teórica y experimental para los experimentos 3-7.

Experimentos	Presión osmótica teórica / bar	Presión osmótica experimental / bar	
		BW 30	BW 30
EXP3 / EXP7	4.6	22.8 ± 0.6	22.8 ± 0.6
EXP4 / EXP8	8.4	27.2 ± 0.7	27.2 ± 0.7
EXP5 / EXP9	11.8	30.9 ± 0.8	30.9 ± 0.8
EXP6 / EXP10	24.0	32.2 ± 0.8	32.2 ± 0.8

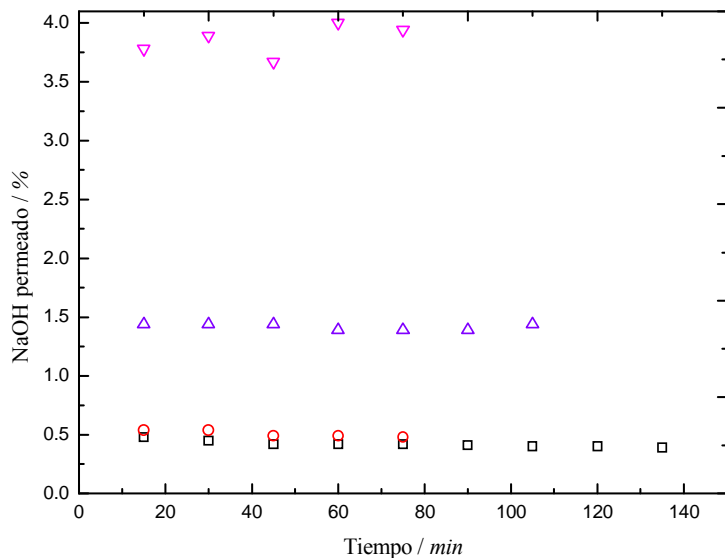


Figura 4.16. Evolución temporal de la concentración de NaOH en el permeado: (□) – EXP3, (○) – EXP4, (Δ) – EXP5, (▽) – EXP 6. Membrana BW30.

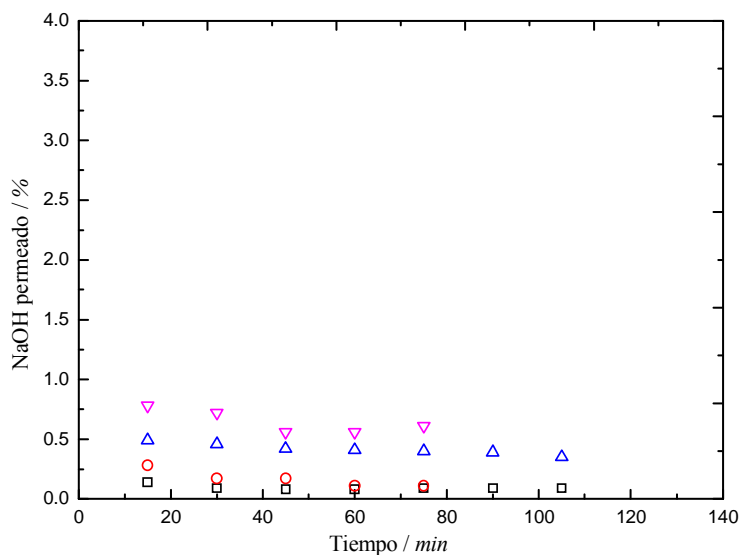


Figura 4.17. Evolución temporal de la concentración de NaOH en el permeado: (□) – EXP7, (○) – EXP8, (Δ) – EXP9, (▽) – EXP 10. Membrana SW30HR LE.

El grado de separación de las membranas en las diferentes disoluciones de alimentación se calcula como el porcentaje de rechazo, definido por la ecuación 4.5:

$$\%R = 1 - \frac{[OH^-]_{PERMEADO}}{[OH^-]_{ALIMENTACIÓN}} \quad (4.5)$$

El rechazo para los experimentos EXP 3-6 y 7-10 realizados con las membranas BW30 y SW30HR LE se muestran en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Rechazo para los experimentos EXP3-10.

Membrana BW30		Membrana SW30HR LE	
Experimento	% Rechazo	Experimento	% Rechazo
EXP 3	56.5	EXP 7	91.5
EXP 4	48.7	EXP 8	90.2
EXP 5	47.5	EXP 9	87.0
EXP 6	31.7	EXP 10	87.6

Según los resultados de la Tabla 4.13, la separación disminuye al aumentar la concentración de NaOH, para ambas membranas. Comparando el porcentaje de rechazo de las parejas de experimentos realizadas en las mismas condiciones EXP 3-7, EXP 4-8, EXP 5-9, EXP 6-10 la separación es mayor con la membrana SW30HR LE que con la BW30, aún trabajando a la mitad de su presión máxima de operación. En el *Anexo C* se muestran las condiciones de operación y los resultados de los experimentos realizados con la mezcla NaOH/H₂O (EXP 3-10).

Disposición de membranas en serie

Con el objetivo de alcanzar la máxima eficiencia en el proceso de separación del NaOH y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los experimentos EXP 3-10, en este apartado se va a trabajar con una disolución de alimentación de NaOH de fracción másica del 5 %, para ambas membranas, utilizando los permeados de cada etapa como la alimentación de la siguiente simulando así una disposición de membranas en serie (experimentos SERIE_1, SERIE_2) como muestra la Figura 4.18. La evolución de la concentración de hidróxido en cada uno de los permeados y para cada una de las membranas, tanto para la BW30 como para la SW30HR LE, se muestra frente al tiempo de operación acumulado en la Figura 4.19. Los detalles de las concentraciones obtenidas en el permeado de cada membrana se presentan en el *Anexo C*.

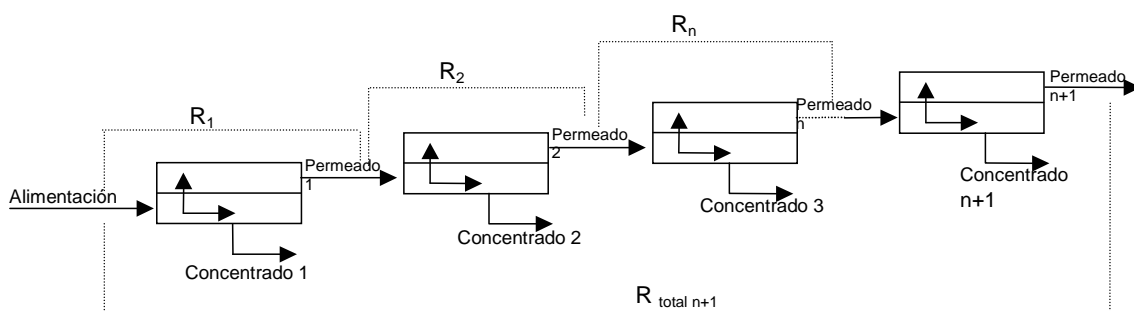


Figura 4.18. Disposición en serie de etapas de ósmosis inversa

Como se puede observar en la Figura 4.23 son necesarias cuatro etapas para alcanzar un rechazo del 86.3 % en el caso de la membrana BW30 y dos etapas para la membrana SW30HR LE para alcanzar un rechazo de 94.1 %.

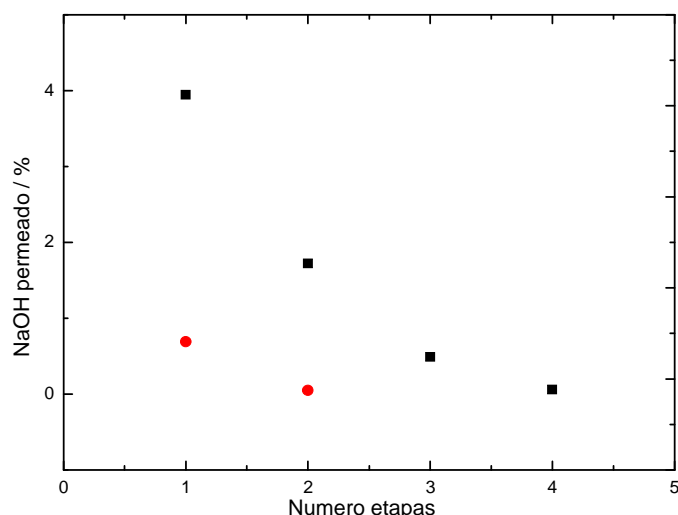


Figura 4.19. Disposició de membraes en serie. Etapes de separació.
(■) – BW30, (●) – SW30HR LE

La Taula 4.14 mostra els valors de rebuig i flux de permeado de cada etapa per als experiments SERIE_1 i SERIE_2, observant-se que els rebuigs se troben entre el 86 i el 94 %. En el cas dels fluxos de permeado se obtenen valors majors per a la membrana BW30 (28.2 l/m²h) que per a la membrana SW30HR LE (13.8 l/m²h).

Taula 4.14. Resultats dels fluxos de permeado i dels % de rebuig corresponents als experiments SERIE_1 i SERIE_2.

Etapas	Membrana BW30 (Serie 1)		Membrana SW30HR LE (Serie 2)	
	Flujo / l m ⁻² h ⁻¹	% Rechazo	Flujo / l m ⁻² h ⁻¹	% Rechazo
1	24.3 ± 0.6	31.7	8.4 ± 0.3	87.6
2	25.6 ± 0.6	57.7	13.8 ± 0.6	94.1
3	26.6 ± 0.7	69.3		
4	28.2 ± 0.8	86.3		

Hay que tener en cuenta que en el caso de la membrana SW30HR LE los flujos de permeado son menores y los rebuigs mayores que para la membrana BW30, debido a que no se trabaja con la presión requerida de operación de la membrana. Por otra parte con este tipo de membrana es necesario disponer de menor número de ellas para conseguir los mismos resultados.

4.4.4 Experimentos con disoluciones de NH₃/H₂O/NaOH: disposición de membranas en serie

En estudios anteriores (Cabeza, 2004) se han utilizado mezclas NH₃/H₂O/NaOH con una fracción másica de amoníaco del 10 %, llegándose a la conclusión de que el ión amonio no afectaba a la eficacia de la separación de NaOH obtenida por las membranas. Para poder trabajar con rangos de concentración lo más cercanos a los de los ciclos de refrigeración, se ha evaluado de nuevo la eficacia utilizando fracciones másicas de amoníaco entre el 10 y el 30 % a una presión de operación de 40 bar y un caudal de alimentación de 0.7 l/min.

Para llevar a cabo estos objetivos se ha calculado el flujo de permeado final y analizado el contenido en NaOH y en NH₃ en el permeado y en el concentrado final. Los resultados del flujo de permeado y del rechazo de las dos membranas (BW30 y SW30HR LE) se muestran en la Tabla 4.15. Los resultados experimentales muestran como al incorporar el amoníaco, el flujo es ligeramente menor al obtenido en las disoluciones de NaOH/H₂O, ya que con la membrana BW30 se realizaron los experimentos EXP4 y EXP6 cuyos resultados fueron de 35.9 y 24.3 l/m²h, respectivamente, y con la membrana SW30HR LE los experimentos EXP8 y EXP10 cuyos resultados fueron 11.9 y 8.4 l/m²h. Esta disminución se justifica por el ligero aumento de la presión osmótica (Tablas 4.16 y 4.17) de las disoluciones con amoníaco, que hace disminuir el flujo de permeado y empeora la separación del NaOH. La disminución es más acentuada en el caso de la membrana BW30 debido a que se trabaja con la máxima presión de operación.

Finalmente, en la Tabla 4.18 se presentan los resultados del análisis final del amoníaco en la alimentación (A), permeado (P) y concentrado (C). La concentración del amoníaco es prácticamente la misma en el permeado que en el concentrado, es decir, el amoníaco no es retenido por ninguna de las dos membranas y pasa a través de ellas libremente. Estos resultados justifican lo propuesto para la presión osmótica de estas disoluciones: el amoníaco provoca un ligero aumento en la presión osmótica experimental, que disminuye el flujo de permeado y el porcentaje de rechazo respecto a las disoluciones sin amoníaco.

En el *Anexo C* se detallan las condiciones de operación y los resultados obtenidos en los experimentos (EXP11-22).

Capítol 4: Viabilitat tècnica de la separació del NaOH mitjançant Òsmosis Inversa

Tabla 4.15. Valores de los flujos de permeado y rechazos con la membrana BW30 y con la membrana SW30HR LE: EXP11-22

Experimento	Flujo / l m ⁻² · h ⁻¹		% Rechazo	
	BW 30	SW30HR LE	BW 30	SW30HR LE
EXP11/EXP 17	26.7 ± 2.1	9.5 ± 1.3	39.2	73.4
EXP12/EXP 18	23.2 ± 1.7	7.4 ± 1.0	20.1	31.3
EXP13/EXP 19	29.4 ± 0.9	12.0 ± 1.0	38.9	71.2
EXP14/EXP 20	23.9 ± 0.3	7.4 ± 0.1	22.5	31.2
EXP15/EXP 21	25.0 ± 0.4	10.6 ± 0.4	37.5	70.2
EXP16/EXP 22	22.6 ± 1.8	6.2 ± 0.8	21.1	31.8

Tabla 4.16. Presión osmótica experimental (2 % NaOH).

Alimentación / %	Presión osmótica experimental / bar	
	BW30	SW30HR LE
2 % NaOH	27.2 ± 0.2	35.1 ± 0.1
2 % NaOH+10 % NH ₃	30.3 ± 0.7	34.3 ± 0.6
2 % NaOH+20 % NH ₃	29.4 ± 0.3	33.1 ± 0.5
2 % NaOH+30 % NH ₃	30.8 ± 0.1	33.8 ± 0.2

Tabla 4.17 .Presión osmótica experimental (5 % NaOH).

Alimentación / %	Presión osmótica experimental / bar	
	BW30	SW30HR LE
5 % NaOH	27.9 ± 0.3	35.7 ± 0.4
5 % NaOH+10 % NH ₃	31.4 ± 0.6	35.4 ± 0.5
5 % NaOH+20 % NH ₃	31.2 ± 0.1	35.4 ± 0.0
5 % NaOH+30 % NH ₃	31.6 ± 0.6	36 ± 0.4

Tabla 4.18. Resultados de los análisis de amoníaco

Alimentación	Membrana BW30			Membrana SW30HR LE		
	A	P	C	A	P	C
	NH ₃ / %			NH ₃ / %		
2 % NaOH+10 % NH ₃	7.86	7.97	7.94	7.86	7.97	7.94
2 % NaOH+20 % NH ₃	19.59	19.81	19.71	19.59	19.81	19.71
2 % NaOH+30 % NH ₃	31.10	31.19	31.25	31.10	31.19	31.25
5 % NaOH+10 % NH ₃	7.32	7.48	7.13	7.32	7.48	7.13
5 % NaOH+20 % NH ₃	19.22	19.32	19.24	19.22	19.32	19.24
5 % NaOH+30 % NH ₃	30.28	30.54	30.39	30.28	30.54	30.39

Disposició de membranes en serie

Con los resultados experimentales obtenidos se puede observar que debido a las presiones osmóticas de las mezclas que contienen amoníaco es imposible separar todo el NaOH en el mismo número de etapas que en el caso cuando la muestra contiene solo NaOH/H₂O. Los resultados anteriores muestran que la separación del NaOH en las disoluciones de alimentación es viable con ambas membranas, pero son necesarias varias etapas para conseguir resultados óptimos. Por ello a continuación se va utilizar como alimentación una disolución de NH₃/H₂O/NaOH con una fracción másica del 5 % de NaOH y del 30 % de NH₃ utilizando los permeados de cada etapa como alimentación de la siguiente. En la Figura 4.20 se muestra la evolución de la concentración de NaOH en el permeado para la disposición en serie (EXP 16 y EXP 22) con las dos membranas: BW30 y SW30HR LE.

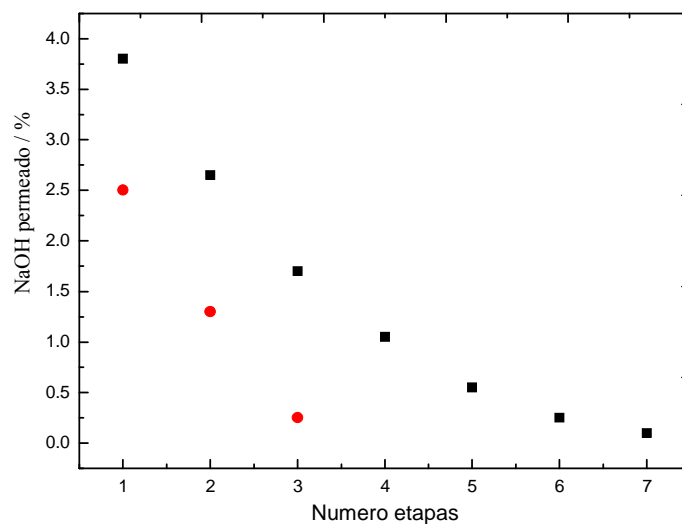


Figura 4.20. Disposició de membranes en serie. Etapas de separació. (■) - BW30, (●) - SW30HR LE

Como se muestra en la Figura 4.20 para conseguir la separación óptima del NaOH, son necesarias 7 membranas en serie en el caso de la membrana BW30 y 3 en el caso de la membrana SW30HR LE. El alto número de membranas (casi el doble que cuando se utiliza como alimentación NaOH/H₂O con una fracción másica de 5 % NaOH) justifica la influencia del amoníaco en la separación. Esta influencia se refleja también en los porcentajes de rechazo obtenidos con ambas membranas (Tabla 4.19).

La Tabla 4.19 muestra los valores de rechazo y flujo de permeado para los experimentos 16 y 22. Para conseguir un rechazo de aproximadamente 79 %, en el caso de la membrana BW30 ha sido necesario pasar, el permeado obtenido, como una nueva alimentación 7 veces y para la membrana SW30HR LE 3 veces. Se observa que la membrana BW30 tiene mayor flujo de permeado que la membrana SW30HR LE pero los porcentajes de rechazo de la membrana SW30HR LE son mayores que los proporcionados por la BW30, al igual como se ha observado

antes en el caso de la mezcla NaOH/H₂O, pero con unos valores de rechazo algo menores. En el ANEXO C se muestran más en detalle las condiciones de operación y los resultados de los experimentos de este apartado.

Tabla 4.19. Porcentaje de rechazo y flujos de permeado de los experimentos 16 y 22.

Etapas	Membrana BW30		Membrana SW30HR LE	
	Flujo / l·m ⁻² ·h ⁻¹	% Rechazo	Flujo / l·m ⁻² ·h ⁻¹	% Rechazo
1	23.9 ± 0.8	30.2	9.2 ± 0.8	48.8
2	24.2 ± 0.6	33.1	12.3 ± 0.8	61.2
3	25.4 ± 0.6	38.2	15.6 ± 0.7	78.3
4	30.0 ± 0.7	47.6		
5	32.3 ± 0.8	56.1		
6	34.6 ± 2.0	65.1		
7	37.2 ± 1.0	79.2		

Se ha calculado la desviación estándar para expresar la incertidumbre de las medidas obtenidas experimentalmente. La desviación estándar (o desviación típica) es una medida (cuadrática) que informa de la media de las desviaciones de los datos respecto de su media aritmética, expresada en las mismas unidades que la variable, y se calcula mediante la expresión:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4.6)$$

en donde x_i es el valor experimental, \bar{x} la media aritmética de los valores experimentales y n el número de los experimentos realizados. Los valores obtenidos de la desviación estándar en cada medición se han incluido en las tablas de resultados presentadas a lo largo de este capítulo.

4.5. Actividad corrosiva de la mezcla NH₃/H₂O/NaOH

Según los ensayos de corrosión realizados por el Grupo de Termodinámica Aplicada y Superficies (GATHERS) de la Universidad de Zaragoza para el acero inoxidable AISI 316 en 1 litro de solución acuosa de amoníaco (fracción másica 0.3) y NaOH (fracción másica 0.02) a temperatura ambiente, condiciones similares a las que se encontrará expuesto el material de un equipo de refrigeración en el absorbedor y condensador, la velocidad de corrosión es equivalente a unos 0.2 mm en 10 años sobre un material ferroso. De acuerdo con otros ensayos usando diversos materiales ferrosos en contacto con soluciones alcalinas concentradas a alta

temperatura (alrededor de 90°C), la velocidad de corrosión podría ser aproximadamente 10 veces superior. Estas velocidades de corrosión deberán comprobarse en futuros ensayos. También debería evaluarse la eficiencia de ciertos inhibidores de corrosión.

4.6 Conclusiones

- ✓ Según los resultados obtenidos, la separación del NaOH de una mezcla NaOH/H₂O con una fracción másica inferior al 5 % de NaOH, es viable mediante la tecnología de Ósmosis Inversa utilizando las membranas poliméricas BW30 y SW30HR LE y una disposición de membranas en serie. Los rechazos máximos que se obtienen están comprendidos entre 86 y el 94 % y los flujos medios de permeado entre 14 y 28 l/m²h.
- ✓ Comparando los resultados experimentales obtenidos con la mezcla binaria NaOH/H₂O y con la mezcla ternaria NH₃/H₂O/NaOH se observa, que tanto el flujo de permeado como el de rechazo disminuyen. Sin embargo la concentración de NaOH en el permeado presenta una disminución importante en ambos casos.
- ✓ Según los resultados obtenidos para separar el máximo posible de NaOH de las mezclas NH₃/H₂O/NaOH procedentes de la solución pobre del generador de un ciclo de refrigeración por absorción con NH₃/H₂O es necesario llevar a cabo varias etapas de separación por ósmosis inversa, 7 para la membrana BW30 y 3 para la membrana SW30HR LE alcanzándose aproximadamente el mismo porcentaje de rechazo. En conclusión, esta última resulta la más eficaz en el caso de disoluciones con amoníaco, ya que en este caso disminuye el número de etapas necesarias para obtener el mismo resultado.
- ✓ Según las pruebas de corrosión realizadas para la mezcla NH₃/H₂O/NaOH hasta ahora la velocidad de corrosión es muy baja (0.2 mm en 10 años sobre un material ferroso), y por lo tanto se podría utilizar en una máquina de refrigeración por absorción. Aunque es necesario completar los ensayos en más condiciones de operación.

Capítol 5

Modelització i simulació de les equips de refrigeració per absorció con NH₃/H₂O/NaOH

5.1 Introducció

En el capítol 3 se han realitzat distintes simulacions de les cicles de absorció con les mesclades ternaries NH₃/H₂O/NaOH i NH₃/H₂O/KOH per determinar el millor hidròxid per augmentar les prestacions del cicle. Se ha comprovat que el NaOH presenta millors resultats i se ha elegit aquest hidròxid per realitzar simulacions més detallades. En aquest capítol se presenten les simulacions realitzades con la mesclada ternaria NH₃/H₂O/NaOH i se comparan con els resultats obtinguts con la mesclada NH₃/H₂O. Per augmentar el detall de les simulacions realitzades con ASPEN PLUS se han utilitzat els paràmetres d'interacció binaria obtinguts a partir de dades experimentals de pressió de vapor per la mesclada NH₃/NaOH i se ha analitzat l'efecte de la reducció en les etapes de separació. Per utilitzar la pressió de vapor i les entalpies obtingudes a partir de les dades experimentals, també se ha utilitzat EES (EES, 2009) que permet utilitzar llibreries externes i funcions definides per l'usuari. Con EES se ha analitzat l'influència en el rectificador con el ús de mesclades ternaries. Mediante les simulacions con ASPEN PLUS i EES se podrà analitzar el cicle con lo que se podrà calcular el COP i altres prestacions del cicle bajo distintes condicions de operació. De la comparació de els resultats respecte al cicle convencional con NH₃/H₂O se podrà avaluar l'interès potencial del ús de les mesclades ternaries.

Así mateix, en aquest capítol se estableixen les bases per el futur desenvolupament de les sistemes de refrigeració per absorció con NH₃/H₂O/NaOH tractant els aspectes més importants. Concretament se tracta la selecció del tipus de sistema de separació més adequat atenint a les conclusions extraïdes del ensaig experimental de les sistemes de separació de hidròxid i de uns ensaigs preliminars sobre corrosivitat de la mesclada NH₃/H₂O/NaOH realitzades en col·laboració con el Prof. José Urieta de la Universitat de Zaragoza presentats en el capítol 4.

Aquest capítol comença con una revisió de les simulacions realitzades hasta la data con NH₃/H₂O/NaOH, posteriorment se detalla la configuració del cicle de absorció simulat en

ASPEN PLUS así como los parámetros de interacción utilizados. En las siguientes secciones se muestran los resultados obtenidos con y sin sistema de separación para el ión OH⁻ y el efecto sobre las etapas de rectificación. Finalmente se detalla el modelo utilizado en EES así como las propiedades utilizadas, se muestran los resultados obtenidos y se estudia el efecto sobre la energía requerida en el rectificador.

5.2 Modelització i simulació con el simulador de processos Aspen Plus

En este apartado se describen los resultados obtenidos simulando un ciclo de refrigeración por absorción utilizando Aspen Plus y empleando como fluido de trabajo la mezcla ternaria NH₃/H₂O/NaOH. Se ha realizado la simulación empleando los parámetros de interacción binaria para la mezcla NH₃/H₂O necesarios para calcular el equilibrio líquido-vapor de acuerdo con datos obtenidos experimentalmente. En el capítulo 3 ya se ha realizado una breve descripción del simulador Aspen Plus.

5.2.1 Antecedentes

El ciclo de refrigeración con NH₃/H₂O/hidróxidos se simuló por primera vez en Balamuru et al. (2000), donde se simularon tres ciclos de refrigeración por absorción utilizando como fluido de trabajo la mezcla ternaria NH₃/H₂O/NaOH. La modelización se llevó a cabo con el simulador de procesos Aspen Plus utilizando el método Electrolyte-NRTL con los parámetros por defecto incluidos en el propio simulador aunque en su artículo no se llega a mencionar claramente este aspecto. El primer ciclo (Figura 5.1) que se modeló en dicho estudio corresponde a un ciclo típico básico, el segundo (Figura 5.2) resulta del anterior pero con la adición de un intercambiador de calor solución-solución y un rectificador de vapor a la salida del generador, y el tercero (Figura 5.3) incluye además un sistema de separación del hidróxido entre el generador y el absorbedor. Este proceso de separación es del tipo “caja negra” en el cual se separa todo el hidróxido hacia el generador y la solución de NH₃/H₂O fluye hacia el absorbedor. Ambas corrientes de salida del sistema de separación tienen la misma temperatura y presión que la corriente de entrada por lo cual no se presupone ningún tipo de tecnología de separación en concreto aunque los autores nombran la posibilidad de utilizar un sistema de Ósmosis Inversa o destilación por membrana aunque no llegan a modelar ninguno de estos sistemas. Estos autores apuntan la posibilidad de utilizar la propia diferencia de presión del ciclo como presión para el accionamiento del sistema de ósmosis reconociendo que las concentraciones de hidróxido deberían ser en ese caso muy bajas ya que la diferencia de presiones en el ciclo es de sólo unos 10 bar. Con los resultados obtenidos en los ensayos presentados en el capítulo anterior, puede verse que incluso con concentraciones de hidróxido relativamente bajas la presión requerida es hasta más de cuatro veces superior a la existente

habitualmente en este tipo de ciclos de refrigeración de NH₃/H₂O. Los resultados presentados por Balamuru et al (2000) indican la clara mejora en la temperatura de accionamiento y en el COP (Figura 5.4) al añadir el hidróxido.

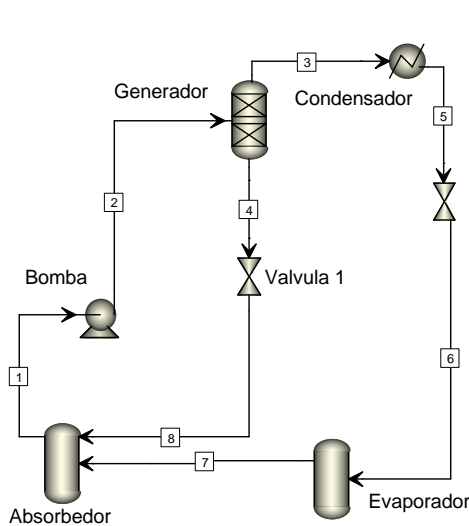


Figura 5.1. Ciclo básico de refrigeración por absorción

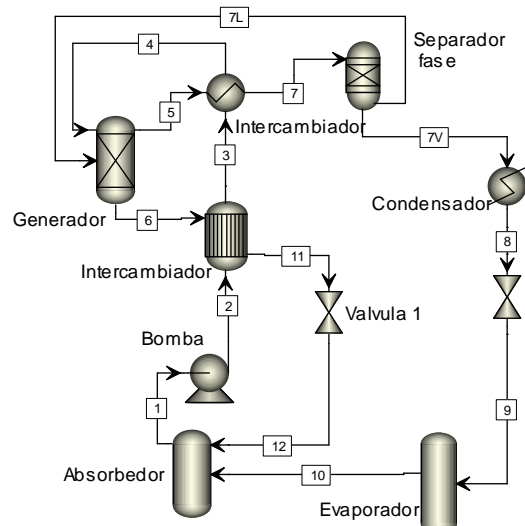


Figura 5.2. Ciclo básico de refrigeración por absorción más un rectificador y un intercambiador de solución

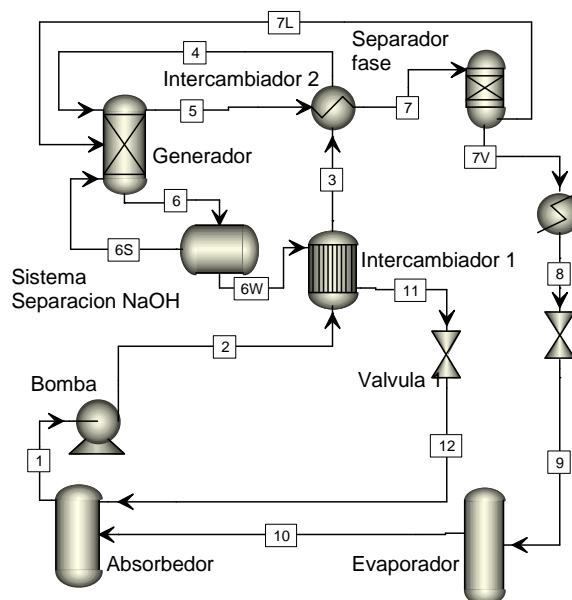


Figura 5.3. Ciclo básico de refrigeración por absorción con el rectificador, el intercambiador de solución y la etapa de separación incluida.

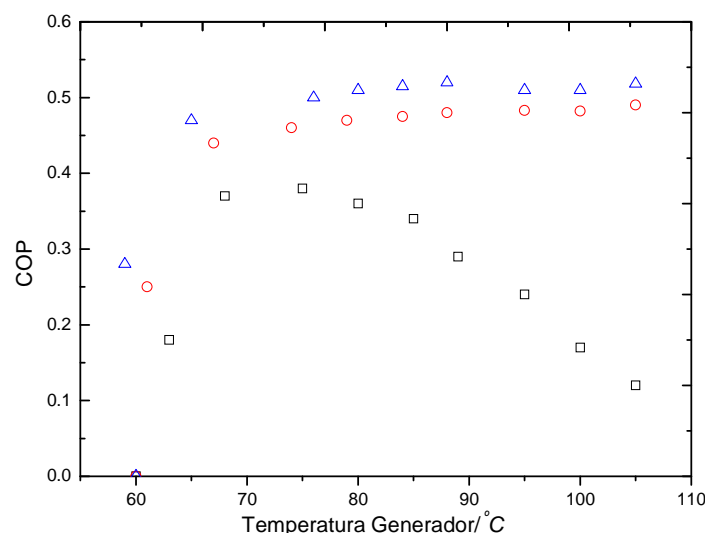


Figura 5.4. Evolución del COP con la temperatura del generador. (□)-ciclo Fig. 5.1; (○)-ciclo Fig 5.2; (Δ)-ciclo Fig 5.3. (17.5 % NaOH) según Balamuru et al, (2000) en un ciclo de refrigeración por absorción con NH₃/H₂O/NaOH.

5.2.2 Configuración del ciclo de refrigeración por absorción con NH₃/H₂O/NaOH

El objetivo de esta sección es analizar la mejora de prestaciones que la adición del hidróxido sódico proporciona al ciclo básico de NH₃/H₂O a diferentes concentraciones de hidróxido de sodio empleando el simulador de procesos Aspen Plus.

La presencia de iones hidróxido en el absorbedor afecta negativamente el funcionamiento del absorbedor ya que el efecto del ión común tiende a reducir la absorción de las moléculas de amoníaco por la solución débil. Así pues, en este trabajo se estudia además la modificación del ciclo básico de NH₃/H₂O con un sistema de separación que retenga al máximo posible los iones hidróxido en la sección del generador considerando distintos niveles de eficiencia.

Como se ha mencionado en el Capítulo 3 para la evaluación de las prestaciones del ciclo básico con hidróxido se ha trabajado con el modelo desarrollado por Bruno et al (2004) con el simulador de procesos Aspen Plus. A diferencia del modelo de Bruno et al (2004) en esta tesis se han incorporado nuevos parámetros de interacción binaria para el sistema NH₃/NaOH obtenidos a partir de datos experimentales del equilibrio líquido-vapor de Steiu S, et al. (2009) para obtener una predicción más precisa del equilibrio líquido-vapor del sistema ternario bajo estudio (Salavera, 2005). Los nuevos parámetros binarios de interacción utilizados se muestran en la Tabla 5.1.

La Figura 5.5 representa el ciclo propuesto que se simulará en esta tesis para determinar las prestaciones técnicas para los ciclos de refrigeración por absorción con la mezcla NH₃/H₂O/NaOH. Tal como se muestra en dicha figura, la solución rica a la salida de la columna de destilación/generador (corriente 4) entra en el intercambiador de solución y después en el sistema de separación por membrana mediante una bomba (B2) con el fin de superar la presión

osmótica de la mezcla y lograr su separación. La salida del sistema de separación con menor concentración de iones hidroxilo (corriente 12) se dirige al absorbedor y la salida con la concentración más alta (corriente 10) se mezcla con la solución rica (corriente 3) que sale del intercambiador de solución (corriente 3) y entra de nuevo (corriente 11) en la sección de columna destilación/generador del ciclo. La solución concentrada a la salida de la membrana esta todavía a una presión más alta que la del generador por lo que es adecuada para incorporar un sistema de recuperación de energía mecánica (B1) de forma que se pudiese reducir el consumo energético para el accionamiento de la bomba de solución. El resto de componentes del ciclo de refrigeración son los mismos que pueden encontrarse en un ciclo convencional de NH₃/H₂O.

Tabla 5.1. Nuevos parámetros de interacción para el H₂O/NaOH y NH₃/NaOH introducidos en Aspen Plus

τ [H ₂ O / Na ⁺ OH ⁻]	-7.4672
τ [Na ⁺ OH ⁻ / H ₂ O]	-2.4255
τ [NH ₃ / Na ⁺ OH ⁻]	-1.5442
τ [Na ⁺ OH ⁻ / NH ₃]	0.2961

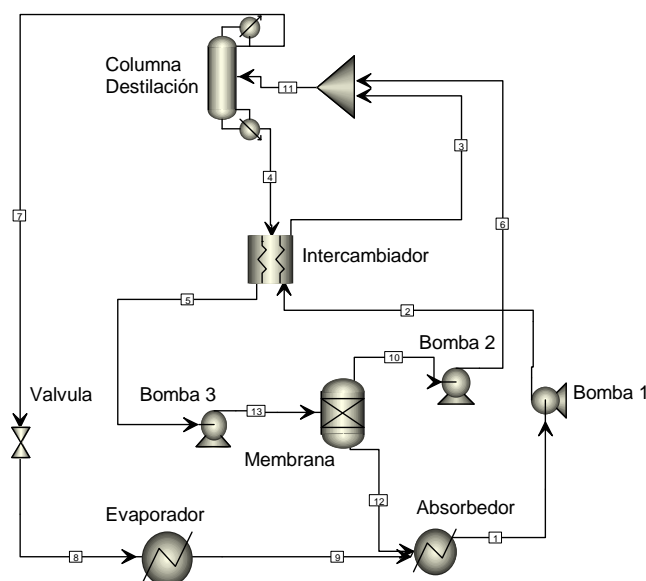


Figura 5.5. Ciclo de refrigeración por absorción con NH₃/H₂O/NaOH.

Como ya se ha mencionado, se recomienda emplear un sistema de separación para reducir al máximo la presencia de hidróxido en el absorbedor. Tal como se mostró en el Capítulo 4, los ensayos de laboratorio utilizando membranas de Ósmosis Inversa ofrecen resultados preliminares prometedores que indican su utilidad para esta separación. Sin embargo, las membranas poliméricas empleadas podrían dañarse si se exponen de forma continuada a la alta

temperatura de la solució a la sortida del generador. És per això que en la nova configuració estudiada (Figura 5.5) el sistema de separació (Membrana) s'ha col·locat després del intercanviador de solució.

Per altra part, en la configuració de aquest cicle es requereix una bomba addicional (B3) per produir la alta pressió requerida per a la separació de la solució dèbil de NH₃/H₂O/NaOH del generador en dos corrents: una amb un alt contingut en OH⁻ que es recircula al sistema generador/columna de destil·lació i, altra amb un contingut molt menor en OH⁻ que es dirigeix cap a l'absorbent. Aquesta última corrent de acord amb els resultats obtinguts en els assaigs de laboratori correspon a la corrent de permeació, sent la corrent de rebuig del sistema d'òsmosi inversa la que ha de dirigir-se a la secció del generador/columna de destil·lació del cicle.

En la configuració proposada, la corrent de reciclatge, amb un alt contingut en hidròxid (corrent 6, Figura 5.5), es barreja amb la solució rica procedent de l'absorbent una vegada ha passat a través de l'intercanviador de solució. Aquesta connexió és preferible a altres alternatives com pot ser la barreja de les dues corrents abans de l'intercanviador de solució ja que amb aquesta alternativa el calor intercanviat és menor, considerant en ambdós casos una mateixa eficiència energètica de l'intercanviador (70 %).

5.2.3 Resultats

S'han comparat els resultats obtinguts amb i sense sistema de separació de l'ió hidròxid per avaluar la millora en les prestacions del cicle deguda a l'addició de NaOH. Els principals paràmetres d'operació emprats com a variables d'entrada en el model són els mateixos que s'empegaron en el Capítol 3 (Taula 3.6).

A.) Cicle sense sistema de separació de l'ió hidròxid

En la Figura 5.6 es mostren els valors de la temperatura del generador requerida i els del COP obtinguts al incrementar la concentració de hidròxid en la barreja NH₃/H₂O. En aquesta figura, els valors per al 0% de hidròxid corresponen a la barreja convencional de NH₃/H₂O. Amb una fracció massica de 8% en hidròxid, el COP del cicle resultant és un 12% superior al corresponent al NH₃/H₂O. No s'han considerat concentracions de hidròxid superiors al 8% perquè a altes concentracions en hidròxid, l'increment en COP comença a reduir-se deguda a l'efecte negatiu de la presència de hidròxid en l'absorbent.

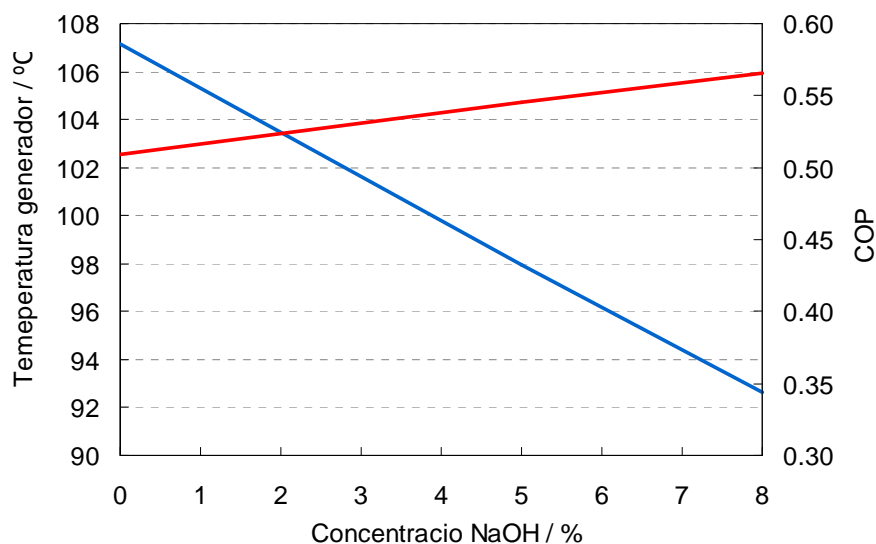


Figura.5.6. El efecto del NaOH en el ciclo de refrigeración por absorción con NH₃/H₂O. (—)-Temperatura, (—)-COP

B.) Ciclo con sistema de separación del ion hidroxilo

En un sistema de separación ideal se reciclaría todo el hidróxido a la sección del generador, mientras que la corriente acuosa con el amoníaco continuaría su camino hacia el absorbedor. Aunque este tipo de separación no se puede conseguir en la práctica, es útil su consideración para poder disponer de un límite superior de eficiencia del nuevo ciclo con NH₃/H₂O/NaOH que se puede tomar como nivel de referencia. Los valores del COP para este caso ideal resultan ser de 0.69 y 0.88 para valores del 5% y del 10% de fracción másica en hidróxido, respectivamente.

Los ensayos de laboratorio con ósmosis inversa realizados han mostrado que se puede lograr una buena capacidad de separación del hidróxido con este método. Desafortunadamente, las prestaciones del sistema de separación no se pudieron cuantificar completamente puesto que la presión aplicada no fue suficientemente alta. A la espera de que pueda disponerse de un equipo que permita realizar ensayos a más presión, se han realizado algunas hipótesis para estimar las prestaciones del ciclo. Estas prestaciones se han calculado para diversos casos. Uno de ellos es el caso ideal que se ha presentado anteriormente, en el cual todo el amoníaco y el agua pasa a través de la membrana hacia el absorbedor y todo el NaOH se recicla hacia el generador. Para otros casos, se ha supuesto que no todo el amoníaco y el agua van al absorbedor sino que una fracción del amoníaco y del agua que entran en la membrana quedan retenidos y se reciclan al generador junto con la mayor parte del hidróxido. La fracción de amoníaco y agua que se recicla se desconoce. Por lo que se ha supuesto como primera aproximación que las fracciones de amoníaco y agua que se reciclan al generador son las mismas.

Si se incrementa la concentración de hidróxido en el fluido de trabajo se produce un incremento en la presión de baja del ciclo (sección absorbedor-evaporador). Este incremento también se puede producir al disminuir la eficiencia del sistema de separación e incrementarse

el reciclo de amoníaco y agua al generador. Este efecto se muestra en la Figura 5.7, en la que se representan tres series de datos con distintos porcentajes de NaOH que pasan a través de la membrana y llegan al absorbedor (1%, 10 % y 20 % de NaOH de la alimentación pasa a la absorbedor). En los ejes de la gráfica se representa la presión en el absorbedor y el porcentaje másico de amoníaco y agua que pasa a través de la membrana hacia el absorbedor. Al incrementarse la cantidad de amoníaco y agua que se recicla hacia el generador, la mayor concentración en hidróxido provoca un aumento de presión en el absorbedor. Para un reciclo de amoníaco y agua superior al 50 % (50% del flujo de la corriente 13, figura 5.5, vuelve al generador) las condiciones nominales de operación, principalmente la temperatura de evaporación, ya no se pueden mantener. Esto indica que un sistema de separación de hidróxido en el cual un alto porcentaje de amoníaco y agua es retenido y reciclado, no será útil para esta aplicación. Por lo que el diseño futuro de estos sistemas de refrigeración con mezclas ternarias de NH₃/H₂O/NaOH estará restringido no solo por la eficiencia en la separación del hidróxido sino también por la cantidad de reciclo del amoníaco y del agua que acompañan al hidróxido de vuelta al generador.

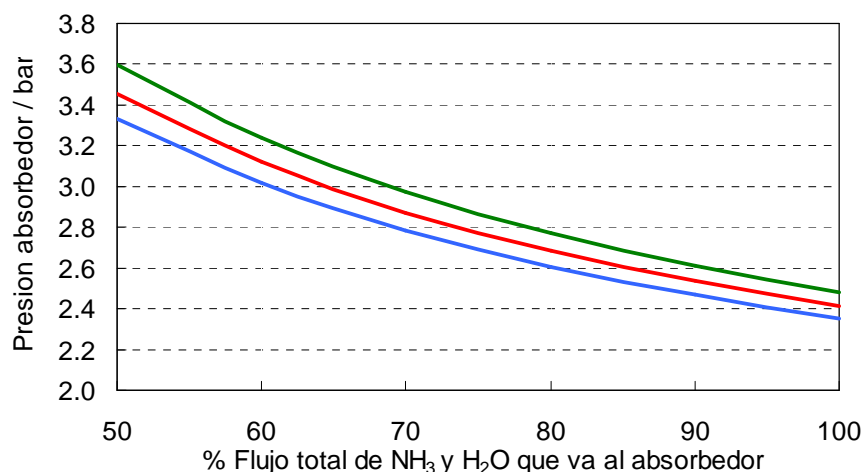


Figura 5.7. La presión del absorbedor en función de la eficiencia de la separación (—) 1 % NaOH, (—) 10 % NaOH, (—) 20 % NaOH.

Considerando un sistema de separación no ideal de NaOH con una eficiencia del 99 %, el cual es factible de acuerdo con nuestros ensayos experimentales, los cálculos realizados muestran que se puede obtener un COP de 0.6 con una concentración máxima del 10 % de NaOH en el fluido de trabajo (Tabla 5.2). Este COP es aproximadamente un 20 % superior al de un sistema convencional de NH₃/H₂O trabajando bajo las mismas condiciones. Para el caso indicado en la Tabla 5.2, la demanda de potencia de flujo para las dos bombas y el sistema de recuperación de potencia es de 4.0 kW. Para esta demanda, la energía mecánica requerida sería de unos 16 kW considerando el peor de los escenarios en el que se utilice para cubrir esta demanda una pequeña bomba con un rendimiento de sólo un 25 %. Este consumo podría

compensar la reducci3n en consumo de energa en el generador por la adici3n del hidr3xido en este caso extremo de baja eficiencia en la bomba de compresi3n y en el sistema de recuperaci3n de potencia. Pero incluso en esta situaci3n la baja temperatura de activaci3n requerida en el generador por la adici3n del hidr3xido podr3a ser un factor suficientemente atractivo para ciertas aplicaciones como la refrigeraci3n solar.

Tabla 5.2. Comparaci3n de las prestaciones sin y con hidr3xido s3dico (10 % en fracci3n m3sica de NaOH y 99 % de eficiencia en la separaci3n del hidr3xido).

	Sin NaOH		Con NaOH	
	Temperatura °C	Potencia termica kW	Temperatura °C	Potencia termica kW
Evaporador	-3.0	134	-3.0	134
Generador	107.1	262	92.6	223
Condensador	28.3	171.2	28.2	163
Absorbedor	28	226	28	198
COP	0.51		0.60	
Potencia de bombeo (kW)	1.2		4.0	

C.) Efecto sobre el n3mero de etapas de destilaci3n

La mezcla NH₃/H₂O/NaOH reduce la temperatura del generador a la vez que incrementa la pureza en amon3aco de la corriente de refrigerante. Utilizando esta mezcla el n3mero de etapas de separaci3n de la columna de destilaci3n empleada para la purificaci3n de la corriente de refrigerante puede reducirse de forma muy considerable. En la Tabla 5.3 se muestra una comparaci3n de los resultados obtenidos simulando un ciclo de refrigeraci3n por absorci3n que utiliza como fluido de trabajo la mezcla NH₃/H₂O y otro que utiliza la mezcla NH₃/H₂O/NaOH con una fracci3n m3sica de 8 % NaOH. Se ha considerado una columna de destilaci3n de 6 y 3 etapas de equilibrio. Las condiciones de operaci3n corresponden a las de la Tabla 3.5 del Cap3tulo 3. De estos resultados, se concluye que reduciendo el sistema a tres etapas (condensador + 1 etapa de separaci3n + generador), la concentraci3n de amon3aco en el refrigerante es todav3a alta (0.9801) y aceptable para el nivel de concentraci3n requerido en sistemas de refrigeraci3n por absorci3n. Esta reducci3n del tama3o de la columna de destilaci3n a s3lo 3 etapas y el consiguiente incremento del contenido en agua de la corriente de refrigerante produce un descenso del COP, que puede ser asumible en muchos casos.

Tabla 5.3. Resultados de un ciclo de refrigeración por absorción con NH₃/H₂O y NH₃/H₂O/NaOH (8 % NaOH)

	NH ₃ /H ₂ O 6 etapas destilación	NH ₃ /H ₂ O/NaOH 6 etapas destilación	NH ₃ /H ₂ O/NaOH 3 etapas destilación
Concentración NH ₃ en el refrigerante	0.9959	0.9987	0.9801
Temperatura generador / °C	107.15	94.57	94.03
Temperatura absorbedor / °C	28	28	28
COP	0.51	0.81	0.7

5.3 Estudio del efecto del NaOH sobre el rectificador del ciclo de refrigeración por absorción

En este apartado se estudia el efecto que tiene la adición del NaOH a la mezcla NH₃/H₂O sobre la potencia térmica del rectificador del ciclo de refrigeración por absorción. Para realizar este estudio se ha optado por utilizar la herramienta informática EES ya que nos permite utilizar las propias ecuaciones obtenidas a partir de datos experimentales tanto para el equilibrio líquido-vapor como para las entalpías del líquido de la mezcla NH₃/H₂O/NaOH obtenidas en este trabajo.

5.3.1 Descripción general

La modelización se ha realizado utilizando el programa Equation Engineering Solver (EES). La estrategia de cálculo básica de este programa es la resolución simultánea de un sistema de ecuaciones, que pueden ser ecuaciones diferenciales, ecuaciones con variables complejas, problemas de optimización, tablas paramétricas, regresiones lineales y no lineales y presentar los resultados utilizando gráficas o tablas.

El programa EES ofrece, entre otras, dos grandes ventajas para la elaboración de códigos específicos de cálculo numérico; en primer lugar, el programa identifica automáticamente y agrupa las ecuaciones que deben ser resueltas simultáneamente. Esta característica simplifica el proceso para el usuario y asegura que siempre opera con una alta eficiencia. La segunda ventaja es la incorporación de funciones matemáticas y de propiedades termofísicas de fluidos puros como el amoníaco, agua o refrigerantes orgánicos, y de mezclas como NH₃/H₂O, H₂O/LiBr, etc. También permite al usuario utilizar librerías dinámicas externas o propias ecuaciones obtenidas a partir de datos experimentales para el cálculo de las propiedades termofísicas de los fluidos de trabajo.

5.3.2 Modelizaci3n

En la Figura 5.8 se muestran los principales componentes del ciclo de refrigeraci3n de absorci3n b3sico con NH₃/H₂O en un diagrama de presi3n-temperatura-composici3n (PTX). La bomba de soluci3n presuriza la soluci3n rica en amoniaco a la salida del absorbedor (corriente 1) hasta la entrada del generador (corriente 3). Para minimizar la energa t3rmica de accionamiento en forma de agua caliente o vapor, la soluci3n pobre en amoniaco que sale del generador (corriente 4) precalienta la soluci3n procedente del absorbedor (corriente 2) en un intercambiador de calor de soluci3n. La soluci3n subenfriada (corriente 5) de la salida del intercambiador de soluci3n se expansiona a baja presi3n y la corriente bif3sica (corriente 6) se pone en contacto con el vapor refrigerante (corriente 12) en el absorbedor. La soluci3n liquida, rica en refrigerante sale nuevamente del absorbedor (corriente 1) hacia al generador y empieza de nuevo el ciclo de soluci3n. El refrigerante que sale del generador (corriente 7) pasa por el condensador donde condensa el vapor, por disipaci3n del calor. La corriente de refrigerante que sale del condensador (corriente 10) se expande a trav3s de la v3lvula de expansi3n (VE1) y llega al evaporador, donde todo el refrigerante se evapora. La corriente de vapor (12) procedente del evaporador es absorbida por la soluci3n pobre en amoniaco (6) en el absorbedor. En el caso en que se utilice la mezcla ternaria NH₃/H₂O/NaOH como fluido de trabajo, la configuraci3n del ciclo es la misma, con la diferencia que la disoluci3n rica en amoniaco que sale del absorbedor (corriente 1) se calienta en contracorriente en el intercambiador de calor con la disoluci3n pobre en amoniaco que sale del generador y que contiene el hidr3xido s3dico (circuito rojo).

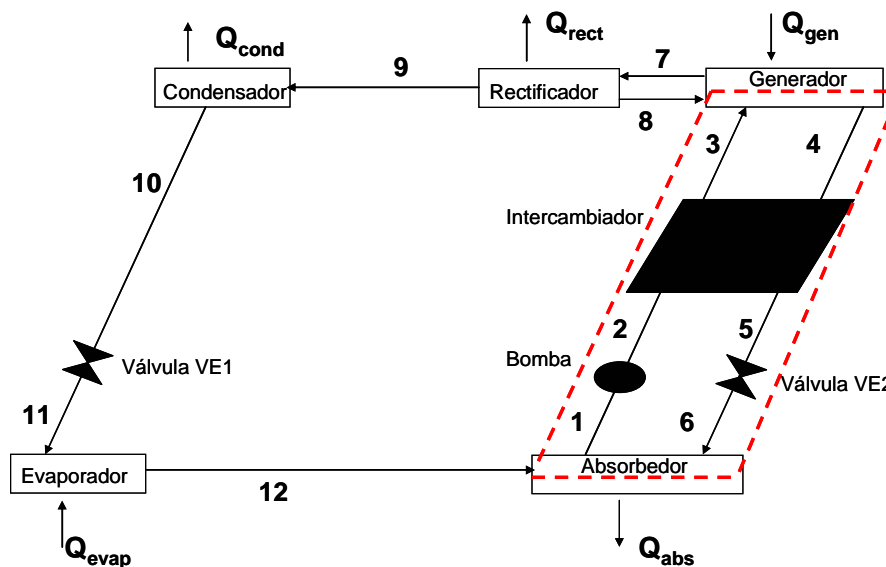


Figura.5.8 Representaci3n del ciclo de refrigeraci3n de absorci3n b3sico con NH₃/H₂O.

5.3.3 Hipòtesis

Con el objetivo de analizar la mejora de prestaciones con la adición del NaOH al ciclo básico con NH₃/H₂O a distintas concentraciones de NaOH (4 y 8% en fracción másica) se ha desarrollado un modelo de simulación. El modelo permite determinar las temperaturas, presiones, composiciones y relación de caudales de las corrientes del ciclo, a partir de los balances de materia y energía en cada componente de ciclo y utilizando las propiedades termodinámicas de las mezclas obtenidas experimentalmente, así como una serie de hipótesis. Los principales parámetros de operación empleados se indican en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Principales parámetros de operación para el caso de estudio.

Caudal másico de la solución rica en el punto 1	1 / kg·s ⁻¹
Fracción másica de amoníaco en la solución rica $x[1]$	0.37
Fracción másica de amoníaco en la fase vapor $x[9]$	0.9996
Temperatura del evaporador $T[12]$	-5 / °C
Temperatura del absorbedor $T[1]$	40 / °C
Temperatura del condensador $T[10]$	40 / °C
Eficiencia intercambiador de solución	0.8

Las hipótesis establecidas en la simulación del ciclo de refrigeración por absorción con NH₃/H₂O y con NH₃/H₂O/NaOH son las siguientes:

- El sistema opera en régimen estacionario.
- No se consideran pérdidas de presión a lo largo del sistema, ni en los componentes.
- La corriente de vapor (9) en las condiciones de operación establecidas tiene la concentración fijada $x[9]$.
- La corriente de solución a la salida del absorbedor (1) está en condiciones de saturación a la concentración establecida $x[1]$.
- Las corrientes (1) y (8) se encuentran en condiciones de saturación.
- Las corrientes a la salida del condensador y del absorbedor están a la misma temperatura $T[1]=T[10]$.
- Los procesos en las válvulas de expansión se consideran isoentálpicos.
- El caudal másico de la solución a la salida del absorbedor es $m[1]=1$ kg/s.
- El trabajo de la bomba no se ha considerado, de forma que se supone que $h[1]=h[2]$, $T[1]=T[2]$.
- Se considera que la solución rica a la entrada del generador (3) está en equilibrio con la corriente de vapor que sale del generador (7)

- Se fija $T[7]$ igual a la temperatura de saturación de la mezcla ternaria en las condiciones del punto 3 ($x[3]=0.37$ NH₃ y la presión de alta del ciclo).

Las propiedades de la mezcla NH₃/H₂O se han calculado utilizando la ecuación de estado de Tillner-Roth. En el caso de la mezcla ternaria NH₃/H₂O/NaOH las propiedades de las disoluciones PTX y las entalpías de la fase líquida se calculan utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\ln p/\text{kPa} = A + \frac{B}{T/\text{K}} \quad (5.1)$$

$$A = \sum_{i=0}^2 a_i w_3^i \quad B = \sum_{i=0}^2 b_i w_3^i$$

$$a_i = \sum_{j=0}^3 a_{ij} w_1^j \quad b_i = \sum_{j=0}^3 b_{ij} w_1^j$$

$$h / \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = C + D \cdot T / \text{K} + E \cdot T^2 / \text{K} \quad (5.2)$$

$$C = \sum_{i=0}^3 c_i \cdot w_1^i \quad D = \sum_{i=0}^3 d_i \cdot w_1^i \quad E = \sum_{i=0}^3 e_i \cdot w_1^i$$

donde p es la presión de vapor en kPa, T es la temperatura en K, w_1 es la fracción másica de amoníaco, w_3 es la fracción másica de NaOH en el agua y a , b , c , d , e son parámetros ajustable de las correlaciones (5.1) y (5.2).

En el *Anexo D* se describe el método utilizado para el cálculo de la entalpía del líquido de la mezcla NH₃/H₂O/NaOH. Los coeficientes para la ecuación (5.1) se muestran en la Tabla 3.1, Capítulo 3. En las Tablas 5.5 y 5.6 se muestran los coeficientes correspondientes a la ecuación (5.2) para distintas concentraciones de NaOH.

Tabla 5.5. Coeficientes de la correlación (5.2) (Fracción másica del 4% de NaOH en el absorbente).

Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor
C_0	8.2614×10^2	d_0	4.1708×10^0	e_1	-1.6322×10^{-4}
C_1	-5.2241×10^2	d_1	-4.8234×10^{-2}	e_1	9.1644×10^{-5}
C_2	5.8946×10^2	d_2	-8.7943×10^{-5}	e_1	1.2498×10^{-7}
C_3	-7.9613×10^{-1}	d_3	2.4506×10^{-12}	e_1	-3.4486×10^{-15}

Tabla 5.6. Coeficientes de la correlación (5.2) (Fracción másica del 8% de NaOH en el absorbente).

Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor
c_0	-7.1281×10^2	d_0	4.1683×10^0	e_1	-1.6101×10^{-4}
c_1	-5.7119×10^2	d_1	-4.5639×10^{-2}	e_1	8.9306×10^{-5}
c_2	4.6886×10^2	d_2	-1.7589×10^{-4}	e_1	2.4997×10^{-7}
c_3	5.5390×10^1	d_3	3.9813×10^{-12}	e_1	-5.6670×10^{-15}

Balances de materia y energía en los componentes del ciclo

Para resolver el modelo se han establecido los balances de materia global y parcial en cada uno de los componentes del ciclo tal como se indica en las ecuaciones descritas a continuación. El caudal másico, la fracción másica de refrigerante y la entalpía de cada una de las corrientes se representan por las variables m , w y h respectivamente. El número que aparece entre corchetes corresponde al número de la corriente según el esquema de la Figura 5.8.

Bomba

$$m[1] - m[2] = 0 \quad (5.3)$$

$$m[1] \cdot w[1] - m[2] \cdot w[2] = 0 \quad (5.4)$$

$$h[1] = h[2] \quad (5.5)$$

Intercambiador de calor solución-solución

$$m[3] - m[2] = 0 \quad (5.6)$$

$$m[3] \cdot w[3] - m[2] \cdot w[2] = 0 \quad (5.7)$$

$$m[4] - m[5] = 0 \quad (5.8)$$

$$m[4] \cdot w[4] - m[5] \cdot w[5] = 0 \quad (5.9)$$

$$m[4] \cdot h[4] - m[5] \cdot h[5] = m[3] \cdot h[3] - m[2] \cdot h[2] \quad (5.10)$$

Válvula de expansión VE2

$$m[6] - m[5] = 0 \quad (5.11)$$

$$m[6] \cdot w[6] - m[5] \cdot w[5] = 0 \quad (5.12)$$

$$h[6] = h[5] \quad (5.13)$$

Absorbedor

$$m[12] + m[6] = m[1] \quad (5.14)$$

$$m[12] \cdot w[12] + m[6] \cdot w[6] = m[1] \cdot w[1] \quad (5.15)$$

$$m[12] \cdot h[12] + m[6] \cdot h[6] = m[1] \cdot h[1] + Q_{abs} \quad (5.16)$$

Generador

$$m[7] + m[4] = m[3] + m[8] \quad (5.17)$$

$$m[7] \cdot w[7] - m[4] \cdot w[4] = m[3] \cdot w[3] + m[8] \cdot w[8] \quad (5.18)$$

$$m[7] \cdot h[7] - m[4] \cdot h[4] = m[3] \cdot h[3] + m[8] \cdot h[8] + Q_{gen} \quad (5.19)$$

Rectificador

$$m[7] = m[9] + m[8] \quad (5.20)$$

$$m[7] \cdot w[7] = m[9] \cdot w[9] + m[8] \cdot w[8] \quad (5.21)$$

$$m[7] \cdot h[7] = m[9] \cdot h[9] + m[8] \cdot h[8] + Q_{rect} \quad (5.22)$$

Condensador

$$m[9] - m[10] = 0 \quad (5.23)$$

$$m[9] \cdot w[9] - m[10] \cdot w[10] = 0 \quad (5.24)$$

$$m[9] \cdot h[9] = m[10] \cdot h[10] + Q_{cond} \quad (5.25)$$

Válvula de expansión VE1

$$m[10] - m[11] = 0 \quad (5.26)$$

$$m[10] \cdot w[10] - m[11] \cdot w[11] = 0 \quad (2.27)$$

$$h[10] = h[11] \quad (5.28)$$

Evaporador

$$m[12] - m[11] = 0 \quad (5.29)$$

$$m[12] \cdot w[12] - m[11] \cdot w[11] = 0 \quad (5.30)$$

$$m[12] \cdot h[12] = m[11] \cdot h[11] + Q_{ev} \quad (5.31)$$

5.3.4 Resultados

Para determinar la mejora que produce la adición del NaOH a la mezcla NH₃/H₂O se comparan los resultados obtenidos con un caso base correspondiente al ciclo básico de refrigeración con NH₃/H₂O, manteniendo las mismas hipótesis que en el caso de la mezcla ternaria NH₃/H₂O/NaOH mencionadas anteriormente. En el caso base se ha utilizado la ecuación de estado de Tillner-Roth (Tillner-Roth et al. 1998) para todos los puntos del ciclo. Para los casos con NaOH se han utilizado las ecuaciones de equilibrio (5.1) y (5.2) en los puntos del ciclo con presencia de NaOH. Los principales resultados del ciclo se muestran en la Tabla 5.7, donde Q_{abs} es la potencia térmica del absorbedor, Q_{cond} es la potencia térmica del condensador, Q_{evap} es la potencia térmica del evaporador, Q_{gen} es la potencia térmica del evaporador, Q_{rect} es la potencia térmica del rectificador, Q_{shx} es la potencia térmica del

intercambiador, p_{alta} es la pressió de alta, p_{baja} es la pressió de baixa i COP es la eficiència del cicle.

Tabla 5.7. Comparación de los resultados de un ciclo básico con un ciclo que utiliza la mezcla ternaria NH₃/H₂O/NaOH como fluido de trabajo

	NH ₃ /H ₂ O	NH ₃ /H ₂ O/NaOH (4 % en H ₂ O)	NH ₃ /H ₂ O/NaOH (8 % en H ₂ O)
$p_{\text{alta}} / \text{bar}$	15.55	15.55	15.55
$p_{\text{baja}} / \text{bar}$	2.591	2.961	3.517
$Q_{\text{abs}} / \text{kW}$	280.5	240.9	226.2
$Q_{\text{cond}} / \text{kW}$	152.9	152.9	152.9
$Q_{\text{evap}} / \text{kW}$	147.2	146.6	138.8
$Q_{\text{gen}} / \text{kW}$	474.4	406.1	373.5
$Q_{\text{rect}} / \text{kW}$	188.2	158.9	133.1
$Q_{\text{shx}} / \text{kW}$	281.5	223.3	203.0
COP	0.3103	0.3609	0.3715

El principal efecto al añadir NaOH en el ciclo es un aumento del COP del 14 y 16.5% al añadir NaOH con fracciones másicas de 4 y 8% respectivamente. Los mayores cambios se producen en las potencias del generador, rectificador y absorbedor. La disminución de potencia requerida en el generador y rectificador se debe a la disminución de la temperatura de ebullición de la mezcla ternaria. La potencia en el rectificador disminuye un 18.3 % al añadir solamente un 4 % de NaOH mientras que la potencia disminuye un 41.4% si se añade un 8% de NaOH. De estos resultados se concluye que la presencia del hidróxido sódico en la mezcla NH₃/H₂O puede conducir a una reducción importante en el tamaño del rectificador.

Respecto al absorbedor, si bien la presencia del NaOH obstaculiza la absorción del amoníaco, el aumento de la presión de baja en el ciclo contribuye a disminuir las necesidades energéticas del absorbedor. En las Tablas 5.8, 5.9 y 5.10 se detallan las condiciones de operación en cada punto del ciclo.

Aparte del cambio en la presión de baja, las mayores diferencias se encuentran en las distintas temperaturas del ciclo, especialmente a la salida del generador y del absorbedor. Cabe destacar la reducción de temperatura en el generador y como consecuencia el aumento del COP. Dicha temperatura desciende de 128.6 °C para la mezcla NH₃/H₂O a 119.7 °C para la mezcla ternaria con una fracción másica de NaOH de 4%. La temperatura disminuye hasta 112.5 °C para la mezcla ternaria con una fracción másica de NaOH de 8%. Esto supone una disminución de hasta 16 °C. Es de prever que esta temperatura pueda reducirse más a medida que se aumenta

la concentraci3 de NaOH per encima del 8%. Los cambios de temperatura en las corrientes 3 y 5 del ciclo son consecuencia de las distintas temperaturas obtenidas para las corrientes 1 y 4.

Tabla 5.8. Resultados del ciclo utilizando NH₃/H₂O

	p bar	T °C	x _{NH₃} fracci3n m3sica	h kJ/kg	m kg/s
1	2.591	40.0	0.37	69.67	1
2	15.55	40.0	0.37	69.67	1
3	15.55	100.4	0.37	351.1	1
4	15.55	128.6	0.2701	476.7	0.863
5	15.55	57.7	0.2701	150.5	0.863
6	2.591	58.0	0.2701	150.5	0.863
7	15.55	105.8	0.9481	1861	0.2481
8	15.55	44.7	0.8847	427.4	0.1111
9	15.55	44.7	0.9996	1649	0.137
10	15.55	40.0	0.9996	533.4	0.137
12	2.591	-12.8	0.9996	533.4	0.137

Tabla 5.9. Resultados del ciclo de refrigeraci3n utilizando la mezcla NH₃/H₂O/NaOH con una concentraci3n del 4 % de NaOH en el absorbente

	p bar	T °C	w _{NH₃} fracci3n m3sica	h kJ/kg	m kg/s
1	2.961	40.0	0.37	349	1.0
2	15.55	40.0	0.37	349	1.0
3	15.55	94.9	0.37	572.3	1.0
4	15.55	119.7	0.27	687.8	0.863
5	15.55	55.9	0.27	429.1	0.863
6	2.961		0.27	429.1	0.863
7	15.55	99.9	0.9533	1848	0.2297
8	15.55	44.7	0.8847	427.4	0.09262
9	15.55	44.7	0.9996	1649	0.137
10	15.55	40.0	0.9996	533.4	0.137
12	2.961	-9.6	0.9996	533.4	0.137

Tabla 5.10. Resultados del ciclo de refrigeración utilizando una mezcla NH₃/H₂O/NaOH con una concentración del 8 % de NaOH en el absorbente

	p bar	T °C	w _{NH₃} fracción másica	h kJ/kg	m kg/s
1	3.517	40.0	0.37	430.3	1.0
2	15.55	40.0	0.37	430.3	1.0
3	15.55	89.0	0.37	633.3	1.0
4	15.55	112.5	0.27	750.5	0.8629
5	15.55	54.5	0.27	515.2	0.8629
6	3.517		0.27	515.2	0.8629
7	15.55	93.4	0.9584	1835	0.2136
8	15.55	44.7	0.8847	427.4	0.07651
9	15.55	44.7	0.9996	1649	0.1371
10	15.55	40.0	0.9996	533.4	0.1371
12	3.517	-5.2	0.9996	533.4	0.1371

5.3.5 Recuperación de energía mecánica

La configuración mostrada en la Figura. 5.5 anterior incluye un expansor (Bomba 2) cuya función es la recuperación de energía mecánica del rechazo de la ósmosis inversa a alta presión se su proceso de expansión hasta la presión del generador.

Para equipos de refrigeración por absorción de pequeña potencia, que son los más adecuados para aplicaciones de aire acondicionado solar o trigeneración en edificios residenciales, se podrían emplear algunas soluciones tecnológicas para la recuperación de la energía mecánica especialmente desarrolladas para sistemas de desalación de agua de mar. Estas soluciones incluyen la bomba Clark (Spectra Watermakers, Inc) o el sistema Danfoss Axial-Piston motor (APM). Para aplicaciones donde se requiera un equipo de refrigeración de mayor capacidad se podría emplear un intercambiador de presión (Energy Recovery, Inc) que resulta más eficiente que otros sistemas, más clásicos, como puede ser una turbina Pelton.

5.5 Conclusiones

- ✓ Los resultados obtenidos con la modelización y simulación del ciclo de refrigeración operando con la mezcla ternaria NH₃/H₂O/NaOH permiten establecer las condiciones de operación más favorables para este sistema y así mismo, constatar un incremento considerable del COP respecto al ciclo convencional de NH₃/H₂O empleando un sistema de rectificación más simple y con menor requerimiento energético.

- ✓ Se han llevado a cabo simulaciones empleando el simulador de procesos Aspen Plus con parámetros de interacción binarios para el modelo E-NRTL obtenidos experimentalmente e introducidos en el simulador de procesos. La mejora de las prestaciones del ciclo, respecto al sistema convencional es importante por lo que respecta a la disminución de la temperatura en el generador, el número de etapas en la columna de destilación y el aumento del COP.
- ✓ La simulación realizada empleando datos experimentales propios no sólo del equilibrio líquido-vapor sino también de las entalpías de la disolución de NH₃/H₂O/NaOH muestran una clara mejoría de ciclo respecto al ciclo convencional con NH₃/H₂O.
- ✓ El principal efecto al añadir NaOH en el ciclo es un aumento del COP del 14 % con una fracción másica de 4% de NaOH y del 16.5 % con una fracción másica de 8% de NaOH respecto al caso base.
- ✓ Otro efecto importante como consecuencia de la adición del hidróxido es la disminución de la temperatura de ebullición de la mezcla ternaria y la disminución de la potencia del rectificador.

Capítol 6

Conclusiones y perspectivas de trabajo futuro

6.1 Conclusiones

Las principales conclusiones de esta tesis son las siguientes:

- ✓ Se ha ampliado la base de datos de amoníaco/agua/hidróxidos existente hasta la fecha para NaOH y KOH con los datos de la mezcla NH₃/H₂O/LiOH. Los datos del equilibrio líquido-vapor de la mezcla ternaria corresponde a fracciones másicas entre 10 y 40 % de amoníaco y entre 3 y 11 % de hidróxido de litio, con temperaturas comprendidas entre 293.15 y 353.15 K. Las medidas de la capacidad calorífica se han realizado para fracciones másicas comprendidas entre 10 y 40 % de amoníaco y entre 2 y 10 % de hidróxido de litio a temperaturas comprendidas entre 302.77 y 372.10 K, con una presión constante de 2MPa.

- ✓ Los resultados del equilibrio (temperatura, presión y composición) se han correlacionado empíricamente.

- ✓ La densidad de la mezcla NH₃/H₂O/LiOH se ha calculado utilizando el modelo propuesto por Laliberté y Cooper y validado por Salavera et al (2006) para las mezclas NH₃/H₂O/NaOH y NH₃/H₂O/KOH.

- ✓ Los resultados experimentales de la capacidad calorífica se han correlacionado empíricamente en función de la temperatura y la composición de la mezcla con valores de la desviación cuadrática media del 0.10 % para la mezcla NH₃/H₂O/LiOH con una fracción másica de 10 % de NH₃, y para la mezcla NH₃/H₂O/LiOH del 0.22 % con una fracción másica de NH₃ comprendida entre 20 y 40 % y una fracción másica de LiOH entre 2 y 10 %.

- ✓ Del estudio comparativo del efecto de los hidróxidos (NaOH, KOH, LiOH) sobre el equilibrio líquido-vapor de la mezcla NH₃/H₂O utilizando datos experimentales para la construcción de los diagramas P-T-X de estas mezclas ternarias se concluye que, los hidróxidos de sodio y de potasio tienen un comportamiento muy similar, disminuyendo en ambos casos la temperatura de ebullición en relación a la de la mezcla NH₃/H₂O. Así, por ejemplo para una concentración másica de hidróxido del 4 % en agua, esta reducción es de 7 K para el NaOH, 10 K para el KOH y 8 K para el LiOH. Cuando la concentración se aumenta al 12 %, esta reducción es de aproximadamente 21 K para el NaOH y el KOH y de 15 K para el LiOH para una presión de 12.7 bar.

- ✓ Para determinar el efecto de la adición de hidróxido no solo en el equilibrio líquido-vapor sino dentro de un ciclo completo de refrigeración se ha realizado la modelización y simulación de un ciclo de refrigeración por absorción que utiliza como fluido de trabajo las mezclas NH₃/H₂O/NaOH y NH₃/H₂O/KOH en condiciones habituales utilizando un simulador de proceso. Cuando no se utiliza un sistema de separación del hidróxido, a concentraciones elevadas de hidróxido el proceso de absorción queda muy paralizado de manera que el rendimiento del ciclo a elevadas concentraciones de hidróxido empieza a estabilizarse. Es por ello que sin sistema de separación no sería recomendable trabajar a fracciones másicas superiores al 8%. En cualquier caso los resultados obtenidos con NaOH son mas favorables que con KOH.

- ✓ La separación del NaOH de las mezclas NH₃/H₂O/NaOH puede realizarse mediante membranas de poliamida utilizadas comúnmente en sistemas de purificación de aguas salobres y de desalación de agua de mar con tecnología de ósmosis inversa. Los estudios realizados muestran que la membrana más eficaz es la de desalación de agua de mar. Los ensayos se han realizado para una fracción másica de amoníaco comprendida entre 10 y 30 % y de NaOH entre 2 y 5 % con una presión de operación de 40 bar, utilizando un caudal de alimentación de 0,7 l/min y una circulación del flujo de alimentación en continuo.

- ✓ Según los resultados obtenidos para separar el máximo posible de NaOH de las mezclas NH₃/H₂O/NaOH procedentes de la solución pobre del generador de un ciclo de refrigeración por absorción de amoníaco/agua es necesario llevar a cabo varias etapas de separación por ósmosis inversa, siete para la membrana utilizada en sistemas de purificación de aguas salobres y tres para la membrana utilizada normalmente es desalación

de agua de mar alcanzándose aproximadamente el mismo porcentaje de rechazo. En conclusión, esta última resulta la más eficaz en el caso de disoluciones con amoníaco.

- ✓ Los resultados obtenidos con la modelización y simulación del ciclo de refrigeración operando con la mezcla ternaria NH₃/H₂O/NaOH y considerando un sistema de separación no ideal de NaOH con una eficiencia del 99 %, el cual es factible de acuerdo con nuestros ensayos experimentales, permiten establecer las condiciones de operación más favorables para este sistema y así mismo, permiten constatar un incremento del COP del 20% respecto a la mezcla binaria. También permiten cuantificar una disminución en la temperatura del generador de 107 °C a 93°C, en el número de etapas de la columna de destilación, de 6 a 3 con una fracción másica de 8 % NaOH y en la potencia del rectificador respecto al ciclo convencional de NH₃/H₂O, de 188 kW a 133kW.

6.2 Perspectivas de trabajo futuro

- ✓ Realizar ensayos de separación del hidróxido con membranas de ósmosis inversa en condiciones óptimas de separación. Hasta el momento se han realizado únicamente ensayos a una presión transmembranal de 39 bar pero sería necesario completar los ensayos a presiones más elevadas.
- ✓ Realizar ensayos de separación del hidróxido con otros tipos de membranas de ósmosis inversa. Hasta el momento solamente se han realizado ensayos con membranas de poliamida convencionales empleadas habitualmente para desalinización de agua de mar y agua salobre pero sería interesante ensayar más tipos de membranas, por ejemplo, del tipo cerámico que ofrecen mejor resistencia mecánica para estudiar su compatibilidad con las condiciones de operación de un ciclo de refrigeración por absorción.
- ✓ Estudiar distintas alternativas para minimizar el consumo de energía mecánica adicional que supone la separación por ósmosis inversa. Para llevar a cabo la separación por ósmosis inversa se requiere el empleo de alta presión, lo que conlleva un consumo energético elevado que pone en peligro la mejora en COP experimentado con las nuevas mezclas. Esto no impide que el resto de beneficios asociados al uso de hidróxidos, principalmente reducción de la temperatura de accionamiento y mejora de la separación del amoníaco, sigan siendo suficientemente importantes para considerar la adición de hidróxidos. Sin

embargo, si que resultarà interessant estudiar alternatives para reducir el consumo energético mecánico para la bomba de alta presión del sistema de separación del hidróxido.

- ✓ Realizar ensayos de corrosión en las condiciones de operación de un ciclo de refrigeración por absorción. Los resultados obtenidos hasta el momento con los primeros ensayos de corrosión realizados indican que el nivel de corrosión con las concentraciones de hidróxido manejadas, puede ser tolerable, pero sería interesante realizar más ensayos, por ejemplo: a temperaturas más elevadas similares a las existentes en el generador del equipo de absorción, con distintos materiales de diferentes características, etc

Capítol 7

Referències bibliogràfiques

- Aggarwal, M.K., Agarwal, R.S. (1986) *Thermodynamic Properties of Lithium Nitrate-Ammonia Mixtures*. Energy Research, 10. 59-68.
- AFEC: Spanish Association of Manufacturers of Air Conditioning Equipment: www.afec.es
- Balamuru V.G., Ibrahim O.M. and Barnett S.M. (2000) *Simulation of ternary ammonia- water-salt absorption refrigeration cycles*. International Journal of Refrigeration, 23: 31-42.
- Barry, N. Taylor. (1995) *Guide for the Use of the International system of Units*. National Institute of Standards and Technology. Special Publication 811.
- Barry, N. Taylor; Chris E. Kuyatt (1994) *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*. National Institute of Standards and Technology. NIST Technical Note 1297.
- Barker, J.A. (1953) *Determination of Activity Coefficients from Total Pressure Measurements*. The Australian Journal of Chemical. 6: 207-210.
- Bonauguri, E., Polononi, R. (1980) *About the Mixtures of NH₃-NaSCN*. Proceedings of IIR Commissions Meeting, Mons (Belgium),1, 91-98,
- Brass, M., Pritzel, T., Schulte, E., Keller, J.U. (2000) *Measurement of vapor-liquid equilibria in the systems NH₃-H₂O-NaOH and NH₃-H₂O-KOH at temperatures of 303 and 318 K and pressures 0.1 MPa < p < 1.3 MPa*. International Journal of Thermophysics. 21(4): 883-898.
- Bruno, J.C., Vidal, A., Esteve, X., Coronas, A. (2005) *Modelling and thermal analysis of ammonia water-sodium hydroxide absorption refrigeration cycles*. International Sorption Heat Pump Conference, Denver, Estados Unidos.
- Cabeza, A. (2004) *Viabilidad de la Separación de Mezclas Amoniaco-Agua-Hidróxidos en Ciclos de refrigeración*. Proyecto fin de carrera., Universidad de Cantabria, España.
- Cacciola, G., Restuccia, G., Aristov, Yu. (1995) *Vapor Pressure of (Potassium Hydroxide + Ammonia + Water) Solutions*. Journal of Chemical and Engineering Data 40: 267-270.

- Cacciola, G., Restuccia, G., Rizzo, G. (1990) *Theoretical performance of an absorption heat pump using ammonia-water-potassium hydroxide solution*. Heat Recovery System & CHP.10(3): 177-185.
- Chaudhari, S.K.; Patil, K.R.; Allepus, J.; Coronas, A. (1995) *Measurement of the Vapour Pressure of 2,2,2-Trifluoroethanol and Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether by Static Method*. Fluid Phase Equilibria. 108: 159-165.
- Chen, C-C.; Mathia, P. M.; Orbey, H. (1999) *Use of Hydration and Dissociation Chemistries with the Electrolyte-NRTL Model*. AIChE J. 45, 1576.
- Conde, M. (2004). *Thermophysical Properties of (NH₃ + H₂O) Solutions for the Industrial Design of Absorption Refrigeration Equipment. Formulation for Industrial Use*. M. Conde Engineering.
- Conesa, A. (2000) *Caracterización Termofísica de algunos Alquilglicoles Dialquiléteres*. Tesis Doctoral. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona.
- COOLSYS Project - Development and Demonstration of improved Technology for Small solar driven Ammonia Water Cooling Aggregates FP7-ENERGY-2007-2TREN, 2007.
- Coxam, J. Y. (1988). Tesis Doctoral, Universidad Blaise Pascal, Francia
- Elmer, F.; Stephan, D.M.; Paul, D.M. (1962) *Solubility of lithium hydroxide in water and vapour pressure of solutions above 220 °F*. J.Chem.Eng. Data. 7 (4), 501-505.
- Energía en España 2003. Ministerio de Industria y Turismo - www.min.es
- Esteve, X. (1995) *Transformación de calor con sistemas binarios Metanol+Polietilenglicol Dimetiléteres*. Tesis Doctoral. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona
- European Commission (2001). Energy and transport in figures, Brussels.
- Fariñas I. M. (1999). *ÓSMOSIS INVERSA. Fundamentos, tecnología y aplicaciones*. Serie Electrotecnologías. McGraw-Hill.
- Flamensbeck, M., Summerer, F., Riesch, P., Ziegler, F., Alefeld, G., A (1998) *Cost Effective Absorption Chiller with Plate Heat Exchangers Using Water and Hydroxides*. Applied Thermal Engineering. 18(16): 413-425.
- Fonseca, I.M.A., Lobo, L.Q. (1999) *Error analysis in Barker's method: extension to ternary systems*. Fluid Phases Equilibria.154: 205-211.
- Gillespie, P.C., Wilding, W.V., Wilson, G.M. (1987) *Vapour liquid equilibrium measurements on the ammonia-water system from 313 K to 598 K*. AIChE Symposium Series, 83(97).
- GE Osmonics Lab Store: [http:// www.osmolabstore.com](http://www.osmolabstore.com)
- GEA Filtration: <http://www.geafiltration.com>
- Gómez, V.H., Vidal, A., Best, R., García-Valladares, O., Velásquez, N. (2008) *Theoretical and experimental evaluation of an indirect-fired GAX cycle cooling system*. Applied Thermal Engineering. 28: 975-987.

- Henning, H.M. (2007) *Solar assisted air conditioning of buildings – an overview*. Applied Thermal Engineering. 27: 1734.
- Herraiz Fernandez, J. (2001) *Equilibrio líquido-vapor de fluidos orgánicos para ciclos de absorción*. Tesis Doctoral, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España.
- Herrington, T. M., Pethybrige, A. D., Roffey, M. G. (1986), *Densities of Aqueous Lithium, Sodium, and Potassium Hydroxides from 25 to 75 °C at 1 atm*. Journal of Chemical and Engineering Data. 31(34).
- Herold, K.E., Radermacher, R., Howe, L., Erickson, D.C. (1991) *Development of and Absorption Heat Pump Water Heater Using an Aqueous Ternary Hydroxide Working Fluid*. Proceedings of the International Journal of Refrigeration, 14: 156-167.
- Herold, K.E.; Radermacher, R.; Klein, S.A. (1996) *Absorption Chillers and Heat Pump*. CRC Press. ISBN 0-8493-9427-9.
- Hesseler, L.G.; (1982) *Heat transformers*. AERE-R10111.
- Hougen, O.A., Watson, K.M., Ragatz, R.A. (1986). *Principios de los procesos químicos. Parte II Termodinámica*. Edición Reverte. Barcelona.
- Historia: Energy information Administration (EIA), Internacional Energy Annual 2002, DOE/EIA-0219 (2002)(Washington, DC, March 2004), web site Pronosticos: EIA, System for the Analysis of Global energy Markets (2005)) - www.eia.doe.gov/iea/
- Ibrahim, O.M; Barnett, S.M.; Balamuru, V.G. (1997) *Improving the Performance of Ammonia-Water Absorption Cycles Using Salt Additives and Membranes*. ASHRAE Transactions. 103.
- Ibrahim, O. M., Barnett, S.M., Balamuru, V. G. (2000) *Simulation of ternary ammonia-water-salt absorption refrigeration cycles*. International Journal of Refrigeration. 23:31-32.
- Ibrahim, O.M., Klein, S.A. (1993) *Thermodynamic Properties of Ammonia-Water Mixtures*. ASHRAE Trans. Symposia, 21, 2, 1495.
- Iyoki, S; Iwasaki, S.; Kuriyama, Y.; Uemura, T. (1993a) *Solubilities for the two ternary systems water-lithium bromide-lithium iodide and water-lithium chloride-lithium nitrate at various temperatures*. Journal of Chemical and Engineering Data, 38: 396-398.
- Iyoki, S.; Yamanaka, R.; Uemura, T. (1993b) *Physical and thermal properties of the water-lithium bromide-lithium nitrate system*. International Journal of Refrigeration, 16(3): 191-200.
- Kelly, R.G., Scully, J.R., Shoesmith, D.W., Buchheit, R.G. (2003) *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. Ed. Marcel Dekker, New York
- Khalid, A. Joudi, Lafta Ali, H. (2001) *Simulation of a simple absorption refrigeration system*. Energy Conversion and Management., 42.
- Koo, K, Lee, H-R, Jeong, S. Kim, J.S., Lee, H., Oh, Y-S, Park, D-R, Baek, Y-S.(2000) *Thermodynamic Design Data and Performance Evaluation of the Water + Lithium*

- Bromide + Lithium Iodide + Lithium Nitrate + Lithium Chloride system for absorption Chiller*. Applied Thermal Engineering, 20: 707-720.
- Laliberté, M.; Cooper, W.E. (2004) *Model for Calculating the Density of Aqueous Electrolyte Solutions*. Journal of Chemical and Engineering Data. 49: 1141-1151.
- Lemmon, E.W.; McLinden, M.O.; Friend, D.G. "Thermophysical Properties of Fluid Systems" en NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>.
- Lenntech Agua & Tratamiento del Aire Holding: <http://www.lenntech.com>
- Libotean, S. (2008). *Caracterización Termofísica de la Mezcla Ternaria Amoniac/(Nitrato de litio + Agua) para Aplicaciones de Refrigeración por Absorción*. Tesis Doctoral, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España
- McLiden, M.; Radermacher, R. (1985). *An experimental comparison of ammonia-water and ammonia-water-lithium bromide mixtures in an absorption heat pump*. ASHRAE Transactions. 91(2B): 1837-1846.
- McNeely, L. A. (1979) *Thermodynamic properties of aqueous solutions of lithium bromide*. ASHRAE Transactions 85 Part 1. 413-434.
- Medrano, M. (2000) *Performance of an Absorption/Compression Heat Pump for Air Conditioning using the System Water+LiBr+LiI+LiNO₃+LiCl as Working Pair*. Proceedings of the ASME-ZSITS International Thermal Science Seminar. 1:515-517, Bled, Eslovenia.
- Mulder, M. (1997) *Basic Principles of Membrane Technology*. Ed, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Nasirzadeh, K.; Neurder, R.; Kunz, W. (2005) *Vapour pressure and osmotic coefficients of aqueous LiOH solutions at temperatures ranging from 298.15 to 363.15 K*. Industrial & Engineering Chemical Research. 44, 3807-3814.
- Okano, T., Asawa, Y., Fujimoto, M., Nishiyama Sanai, Y. (1993) *Development of an air-cooled absorption Refrigerating Machine Using a New Working Fluid*. Proceedings of the ASME International Absorption Heat Pump Conference. AES-31: 311-314.
- Papadopoulos, AM. (2001) *The influence of street canyons on the cooling loads of buildings and the performance of air-conditioning systems*. Energy and Buildings. 33: 601-607.
- Papadopoulos, A. M., Oxizidis S. and Kyriakis N. (2003). *Perspectives of solar cooling in view of the developments in the air-conditioning sector*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 7: 419-438.
- Peters, R., Busse, R., Keller, J.U. (1993) *Solid-Liquid Equilibria in the Systems NH₃-H₂O- LiBr and H₂O-LiBr at p=1 atm in the Range from -35 to 80°C*. International Journal of Thermophysics. 14 (4).

- Peters, R., Greb, O., Korinth, C., Zimmermman, A. (1994) Vapor-liquid-equilibria in the system NH₃-H₂O-LiBr, Part I: Measurements in the range T=303 - 423 K am p=0.1-1.5 MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 40 (4): 769-774.
- Peters, R., Korinth, C., Kelle,r J.U. (1995) *Vapour-Liquid Equilibria in the System NH₃+H₂O+LiBr. 2. Data Correlation*. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 40: 775.
- Polikhronidi, N.G., Abdulagatov, I.M., Batyrova, R.G., Stepanov, G.V. (2009). *PVT measurements of water-ammonia refrigerant mixture in the critical and supercritical regions*. *International Journal of Refrigeration*. 32: 1897-1913.
- Radermarcher, R. (1981) *Working Substance Combinations for Absorption Heat Pumps*. Tesis Doctoral, Institute for Solid State Physics of the Technical University of Munich.
- Reiner, R.H., Zaltash, A. (1991) *Evaluation of ternary ammonia-water fluids for GAX and regenerative absorption cycles*. Report ORNL/CF-91/263.
- Reiner, R.H., Zaltash, A. (1992) *Corrosion Screening of potential fluids for ammonia water absorption cycles*. Report ORNL/CF-92/41.
- Reiner, R.H., Zaltash, A. (1993) *Densities and viscosities of ternary ammonia water fluids*. ASME Winter Annual Meeting, New Orleans, USA.
- REFRIGE.COM - HVAC - Refrigeration news, events, training, books, magazines and directory online
- Romero, R.J., Rivera, W., Gracia, J., Best R. (2001) *Theoretical comparison of performance of an absorption heat pumps system for cooling and heating operating with an aqueous ternary hydroxide and water/lithium bromide*. *Applied Thermal Engineering*, 21: 1137-1147.
- Rudtsch, S.; (2002) *Uncertainty of heat capacity measurements with differential scanning calorimeters*. *Thermochimica Acta*, 382: 17-25
- Salavera, D., Chaudhari, S.K., Esteve, X., Coronas, A. (2005) *Vapour Liquid Equilibria of (Ammonia+Water)+Potassium Hydroxide and (Ammonia+Water) + Sodium Hydroxide Solutions at temperatures form 293.15 to 353.15 K*. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 50: 471-476.
- Salavera, D. (2005). *Propiedades Termofísicas de Nuevos Fluidos de Trabajo H₂O+LiBr+LiNO₃+LiCl+LiI, NH₃+H₂O+NaOH y NH₃+H₂O+KOH) para Sistemas de Refrigeración por Absorción*. Tesis Doctoral, Universidad Rovira i Virgili, Tarragona, España.
- Salavera, D., Libotean, S., Kashinath R. Patil, Esteve, X.; Coronas, A. (2006) *Densities and Heat Capacities of ammonia + water + NaOH and ammonia + water + KOH solutions*. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 51: 1020.

- Santamouris, M, Argiriou ,A. (1994) *Renewable energies and energy conservation technologies for buildings in southern Europe*. International Journal of Solar Energy. 15: 69–79.
- Santamouris, M, Papanikolaou, N, Livada, I, Koronakis, I, Georgakis, C, Argiriou, A. (2001). *On the impact of urban climate on the energy consumption of buildings*. Solar Energy.70: 201–16
- Sing, R., Rumpf, B., Maurer, G.(1999) *Solubility of Ammonia in Aqueous Solutions of Single Electrolytes Sodium Chloride, Sodium Nitrate, Sodium Acetate and Sodium Hydroxide*. Industrial and Engineering Chemistry Research. 38: 2098-2109.
- Sipos, P.A., Hefter, G., May, P. M. (2000) *Viscosities an Densities of Highly Concentrated Aqueous MOH solutions ($M^+ = Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, (CH_3)N^+$) at 25.0 °C*. Journal of Chemical and Engineering Data. 45: 613-617.
- Stephan, E. F., Miller, P. D. (1962). *Solubility of Lithium Hydroxide in Water and Vapour Pressure of Solutions above 220 °F*. Journal of Chemical and Engineering Data. 7(4): 501-505.
- Sterlitech Corporation : [http:// www.sterlitech.com](http://www.sterlitech.com)
[http:// www.osmonics.custhelp.com](http://www.osmonics.custhelp.com)
- Tillner-Roth, R.; Friend, D. G. (1998). Survey and Assessment of Available Measurements on *Thermodynamic Properties of the Mixture {Water+Ammonia}*. Journal of Physical and Chemical Reference Data. 27(1): 45-61.
- Tome, L.F., De Las Fuentes, L., Urkiaga, A., Font, J. (1998) *Posibilidades de los procesos con membranas en ingeniería medioambiental*. Ingeniería Química. 345: 37-146.
- Tongu S., Makino Y., Ohnishi K., Nakatsugawa S. (1993). *Practical Operating of Small-sized Air- Cooled Double-Effect Absorption Chiller-Heater by Using Lithium Bromide and Aqueos*. Proceedings of the ASME International Absorption Heat Pump Conference. AES-31: 125-132.
- Wagner, W.; Pruss, A. (2002). *The LAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary substance for general and scientific use*. J. Phys. Chem. Ref. Data. 31(2): 387-535
- Wankat P.C. (1994). *Rate-Controlled Separations*, Ed.Chapman & Hall, Londres,
- Wanner Engineering, Inc: [http:// www.hydracell.com](http://www.hydracell.com)
- Zábranský, M.; Ruzicka, V.; Majer, Y.V. (1996) *Heat Capacity of Liquids: Critical Review and Recomendated Values. Vol. I and II*. Journal of Physical and Chemical Reference Data. Monograph 6.

Anexos

A.1 Incertidumbres en las medidas experimentales de la presión de vapor y la capacidad calorífica

El resultado de una medición, siempre implica cierto grado de incertidumbre. La incertidumbre es un parámetro que caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser atribuidos razonablemente al valor medido.

La incertidumbre se compone de contribuciones de diversas fuentes, algunas de ellas descritas por las magnitudes de entrada respectivas. Algunas contribuciones son inevitables por la definición del propio medido, mientras que otras pueden depender del principio de medición, del método y del procedimiento seleccionado para la medición. La identificación de las posibles fuentes de incertidumbre, depende de los diversos factores involucrados en la medición, por ejemplo:

- los resultados de la calibración del instrumento;
- la incertidumbre del patrón o del material de referencia;
- la respetabilidad de las lecturas;
- características del propio instrumento, como resolución, deriva, etc.;
- la definición del propio medido;
- el modelo particular de la medición;
- variaciones en las magnitudes de influencia.

No es recomendable desechar alguna de las fuentes de incertidumbre por la suposición de que es poco significativa sin una cuantificación previa de su contribución, comparada con las demás, apoyadas en mediciones. Es preferible la inclusión de un exceso de fuentes que ignorar algunas entre las cuales pudiera descartarse alguna importante.

En la literatura se distinguen dos métodos principales para cuantificar las fuentes de incertidumbres:

- método de evaluación de tipo A – esta basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones ;
- método de evaluación de tipo B - esta basado en la información externa obtenida por experiencia. Estas fuentes pueden ser: certificados de calibración, valores de mediciones anteriores, manuales y especificaciones del instrumento utilizado.

A.1.1 Cálculo y determinación de la incertidumbre en las mediciones

En la mayoría de experimentos no se mide directamente la magnitud de interés, sino que se miden otras magnitudes y luego se calcula la magnitud buscada mediante procesos matemáticos. El error de esta magnitud final se obtiene a partir de los errores de las magnitudes medidas, lo que se denomina propagación del error.

Suponiendo que la magnitud Y , es una función de los parámetros, X_1, X_2, \dots, X_n . El modelo matemático de la magnitud está dado por la siguiente ecuación:

$$Y=f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (\text{A-1})$$

Como los parámetros X_1, X_2, \dots, X_n , se midieron directamente y por lo tanto conocemos sus incertidumbres típicas, $u(X_1), u(X_2), \dots, u(X_n)$, la incertidumbre combinada de la magnitud de interés, Y , dependerá de dichas incertidumbres de la siguiente forma:

$$u_c^2(Y) = c_1^2 \cdot u^2(X_1) + c_2^2 u^2(X_2) + \dots c_n^2 u^2(X_n) \quad (\text{A-2})$$

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial X_i} \quad (\text{A-2a})$$

$$u(X) = \frac{s(X_i)}{\sqrt{n-1}} \quad (\text{A-2b})$$

$s(X_i)$ es la desviación estándar; n es el número de experimentos; c_i es conocido como coeficiente de sensibilidad y describe el impacto que tiene una variación de X_i en el mensurado Y , mientras todas las demás magnitudes de entrada se mantienen constante. En lenguaje matemático eso significa que c_i se obtiene determinando la derivada parcial de Y con respecto a X_i .

La expresión (A-1) se conoce como Ley de Propagación de Incertidumbres. La incertidumbre estándar combinada u_c representa un intervalo centrado en el mejor estimado del mensurado que contiene el valor verdadero con una probabilidad de 68% aproximadamente, haciendo la hipótesis que los posibles valores del mensurado siguen una distribución normal. Si se desea dar el resultado con una mayor probabilidad, se calcula la incertidumbre expandida U , que se obtiene multiplicando u_c por un factor k , llamado factor de cobertura. En el presente trabajo se seleccionó un factor de cobertura igual a 2, que corresponde a un intervalo de confianza de 95.45 %.

A.2. Incertidumbres en la medida de presión de vapor de la mezcla NH₃/H₂O/LiOH

La presión de vapor de las mezclas estudiadas en este trabajo se determinó experimentalmente por el método estático. Los resultados obtenidos se correlacionaron a través de una ecuación polinómica de la siguiente forma:

$$\ln(p) = A_i + A_i w_1 + A_i w_1^2 + \frac{(B_i + B_i w_1 + B_i w_1^2)}{T}; \quad (i = 0 \dots 2) \text{ (A-3)}$$

$$A_i = A_{i0} + A_{i1} w_3 + A_{i2} w_3^2 \quad \text{(A-3a)}$$

$$B_i = B_{i0} + B_{i1} w_3 + B_{i2} w_3^2 \quad \text{(A-3b)}$$

Identificación de las fuentes de incertidumbre

Tal como se puede observar en la ecuación anterior, la incertidumbre en la medida de la presión de vapor esta constituida por las siguientes contribuciones: la contribución debida a la temperatura, a la composición y a la presión.

Temperatura

Las fuentes de incertidumbre asociadas a la medición de la temperatura son:

1. *La resolución del termómetro.* La resolución del termómetro F250 MKII es de 0.01 K, con una distribución rectangular.
2. *Calibración de la sonda de temperatura.* Según el certificado de calibración, la incertidumbre expandida de la sonda es de ± 0.005 , con un factor de cobertura igual a 2.
3. *Repetibilidad.* Viene dada por la desviación estándar de las medidas de temperatura, (distribución normal). En el presente trabajo se ha considerado el peor de los casos, con una desviación estándar de 0.04 °C.

Tabla. A-1. Cálculo de la incertidumbre para la temperatura.

Fuente	Valor	Distribución	Divisor	u(x)	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$
1	0.01	rectangular	$2\sqrt{3}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	1	$8.3 \cdot 10^{-6}$
2	0.005	normal	2	$2.5 \cdot 10^{-3}$	1	$6.3 \cdot 10^{-6}$
3	0.04	normal	1	$4.0 \cdot 10^{-2}$	1	$1.6 \cdot 10^{-3}$
Incertidumbre combinada						0.04
Incertidumbre expandida (k=2)						0.08

Composición

Las fuentes de incertidumbre asociadas a la composición son:

1. *Resolución de las balanzas.* Para la preparación de las muestras se han utilizado las siguientes balanzas: Mettler AE 260 con una resolución de 0.0001g y Mettler PR2003, con la resolución de 0.001g. Las dos tienen una distribución rectangular.
2. *Calibración de las balanzas.* Según el sistema de calibración, la incertidumbre es de 0.0001g para la Mettler AE 260 y de 0.005 g para la Mettler PR2003 con una distribución rectangular para las dos.

3. *Repetibilitat*. Se consideran los valores especificados por el fabricante. 0.00001 g para la Mettler AE 260 y 0.003 g para la Mettler PR2003.

Tabla. A-2. Cálculo de la incertidumbre para la balanza Mettler AE 260.

Fuente	Valor	Distribución	Divisor	u(x)	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$
1	0.0001	rectangular	$2\sqrt{3}$	$2.88 \cdot 10^{-5}$	1	$5.77 \cdot 10^{-5}$
2	0.0001	rectangular	$\sqrt{3}$	$5.77 \cdot 10^{-5}$	1	$3.33 \cdot 10^{-9}$
3	0.00001	normal	2	$5.00 \cdot 10^{-6}$	1	$2.50 \cdot 10^{-11}$
Incertidumbre combinada						$6.47 \cdot 10^{-5}$
Incertidumbre expandida (k=2)						0.00013

Tabla. A-3. Cálculo de la incertidumbre para la balanza Mettler PR2003

Fuente	Valor	Distribución	Divisor	u(x)	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$
1	0.001	rectangular	$2\sqrt{3}$	$2.89 \cdot 10^{-4}$	1	$8.33 \cdot 10^{-8}$
2	0.005	rectangular	$\sqrt{3}$	$2.89 \cdot 10^{-3}$	1	$8.33 \cdot 10^{-6}$
3	0.003	normal	2	0.015	1	$2.25 \cdot 10^{-6}$
Incertidumbre combinada						0.0033
Incertidumbre expandida (k=2)						0.007

Tal como se puede observar en las tablas A-2 y A-3 la incertidumbre expandida de la balanza Mettler AE 260 es inferior a la de la balanza Mettler PR2003, por lo tanto, su contribución en el cálculo de la incertidumbre de la composición es negligible. A consecuencia de eso en los siguientes cálculos se tendrá en cuenta sólo la incertidumbre expandida de la balanza Mettler PR2003.

Para determinar la incertidumbre de la composición se aplicó la ley de propagación de incertidumbres para las ecuaciones (A-4), (A-5) y (A-6), y para las 18 concentraciones estudiadas:

$$w_{LiOH} = \frac{m_{LiOH}}{m_{LiOH} + m_{NH_3} + m_{H_2O}} \Rightarrow c_{LiOH} = \frac{\partial w_{LiOH}}{\partial m_{LiOH}} = \frac{m_{NH_3} + m_{H_2O}}{(m_{LiOH} + m_{NH_3} + m_{H_2O})^2} \quad (A-4)$$

$$w_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{m_{LiOH} + m_{NH_3} + m_{H_2O}} \Rightarrow c_{NH_3} = \frac{\partial w_{NH_3}}{\partial m_{NH_3}} = \frac{m_{LiOH} + m_{H_2O}}{(m_{LiOH} + m_{NH_3} + m_{H_2O})^2} \quad (A-5)$$

$$w_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{LiOH} + m_{NH_3} + m_{H_2O}} \Rightarrow c_{H_2O} = \frac{\partial w_{H_2O}}{\partial m_{H_2O}} = \frac{m_{LiOH} + m_{NH_3}}{(m_{LiOH} + m_{NH_3} + m_{H_2O})^2} \quad (A-6)$$

En la tabla A-4 se muestra el cálculo de la incertidumbre de la composición para una concentración de 10 % de amoníaco y 2, 5, 8 y 11 % de LiOH.

Tabla A-4. Cálculo de la incertidumbre para una composición de 10 % NH₃ y distintas concentraciones de LiOH.

% LiOH	Fuente	Valor	Distribución	Divisor	u(x)	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$
2	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	$2.92 \cdot 10^{-2}$	$1.05 \cdot 10^{-8}$
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	$3.79 \cdot 10^{-3}$	$1.76 \cdot 10^{-10}$
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	$3.15 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-8}$
Incertidumbre combinada							$1.51 \cdot 10^{-4}$
Incertidumbre expandida (k=2)							0.003
5	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	$8.59 \cdot 10^{-3}$	$9.05 \cdot 10^{-10}$
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	$1.38 \cdot 10^{-3}$	$2.34 \cdot 10^{-11}$
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	$9.05 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-9}$
Incertidumbre combinada							$4.39 \cdot 10^{-5}$
Incertidumbre expandida (k=2)							0.00009
8	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	$8.37 \cdot 10^{-3}$	$8.58 \cdot 10^{-10}$
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	$1.57 \cdot 10^{-3}$	$3.03 \cdot 10^{-11}$
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	$8.53 \cdot 10^{-3}$	$8.92 \cdot 10^{-10}$
Incertidumbre combinada							$4.31 \cdot 10^{-5}$
Incertidumbre expandida (k=2)							0.00009
11	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	$2.73 \cdot 10^{-2}$	$9.13 \cdot 10^{-9}$
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	$5.74 \cdot 10^{-3}$	$4.01 \cdot 10^{-10}$
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	$2.70 \cdot 10^{-2}$	$8.92 \cdot 10^{-9}$
Incertidumbre combinada							$1.36 \cdot 10^{-4}$
Incertidumbre expandida (k=2)							0.0003

Los mismos cálculos se han realizado para las otras composiciones estudiadas. Los resultados se muestran en el *Anexo B*, tablas B-2 ÷ B-4.

Presión

Las fuentes de incertidumbre en las medidas de presión de vapor son:

1. *Resolución del indicador de cero.* La resolución del indicador de cero es de 0.07 kPa, para un intervalo de presión de 1-131 kPa y de 0.09 kPa para presiones más grandes de 100 kPa, con una distribución triangular.
2. *Resolución de los sensores de presión.* En las medidas de presión de vapor realizada se utilizaron tres sensores de presión que abarcan distintos rangos de medida. Cada uno de ellos fue calibrado previamente, para los distintos rangos de presión. En este trabajo se utilizaron sólo 2 sensores: sensor **A**: 100 – 1030 kPa; sensor **B**: 1- 131 kPa. La

resoluci3n de los dos sensores utilizados es de 0.001 kPa, con una distribuci3n rectangular.

3. *Calibraci3n.* Conforme al certificado de calibraci3n de los dos sensores utilizados, el sensor A tiene una incertidumbre de 0.1 kPa mientras que el sensor B de 0.0123 kPa. La distribuci3n de las incertidumbres es normal.
4. *Repetibilidad.* Viene dada por la incertidumbre t3pica de las medidas de presi3n a cada temperatura y composici3n, (distribuci3n normal). En el Anexo B, tablas B-4 ÷ B-21, se muestran los resultados.
5. *Temperatura.* De acuerdo con la ecuaci3n A-2, la incertidumbre en la medici3n de la temperatura, afecta la incertidumbre de la presi3n. Esta relaci3n se determina aplicando la ley de la propagaci3n de la incertidumbre a la ecuaci3n A-3.

$$C_1 = \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{-B_{00} - B_{01} \cdot w_3 - B_{02} \cdot w_3^2 - B_{10} \cdot w_1 - B_{11} \cdot w_1 \cdot w_3 - B_{12} \cdot w_1 \cdot w_3^2 - B_{20} \cdot w_1^2 - B_{21} \cdot w_1^2 \cdot w_3 - B_{22} \cdot w_1^2 \cdot w_3^2}{T^2} - \frac{B_{10} + B_{11} \cdot w_3 + B_{12} \cdot w_3^2}{T} + w_1^2 \cdot (B_{20} + B_{21} \cdot w_3 + B_{22} \cdot w_3^2) \quad (A-7)$$

$$\exp \frac{B_{00} + B_{01} \cdot w_3 + B_{02} \cdot w_3^2 + A_{00} + A_{01} \cdot w_3 + A_{02} \cdot w_3^2}{T} + \frac{A_{00} + A_{01} \cdot w_3 + A_{02} \cdot w_3^2 + w_1 \cdot (A_{10} + A_{11} \cdot w_3 + A_{12} \cdot w_3^2) + w_1^2 \cdot (A_{20} + A_{21} \cdot w_3 + A_{22} \cdot w_3^2)}{T^2}$$

Los coeficientes calculados se muestran en el Anexo B, tablas B-8 ÷ B-25.

6. *Composici3n.* De acuerdo a la ecuaci3n A-2, la incertidumbre en la medida de la presi3n tambi3n depende de la incertidumbre en la composici3n. Igual que en el caso de la temperatura, aplicando la ley de la propagaci3n de incertidumbres a la ecuaci3n A-3, se determina esta relaci3n. La incertidumbre depende tanto de la composici3n del amon3aco (w_1) como del hidr3xido de litio (w_3).

$$C_2 = \frac{\partial p}{\partial w_1} = \left[w_1 \cdot \left(\frac{2 \cdot B_{20} + 2 \cdot B_{21} \cdot w_3 + 2 \cdot B_{22} \cdot w_3^2}{T} + 2 \cdot A_{20} + 2 \cdot A_{21} \cdot w_3 + 2 \cdot A_{22} \cdot w_3^2 \right) \cdot \exp \left(\frac{B_{00} + B_{01} \cdot w_3 + B_{02} \cdot w_3^2}{T} + A_{00} + A_{01} \cdot w_3 + A_{02} \cdot w_3^2 \right) + \left(\frac{B_{10} + B_{11} \cdot w_3 + B_{12} \cdot w_3^2}{T} + A_{10} + A_{11} \cdot w_3 + A_{12} \cdot w_3^2 \right) \cdot \exp \left(\frac{B_{00} + B_{01} \cdot w_3 + B_{02} \cdot w_3^2}{T} + A_{00} + A_{01} \cdot w_3 + A_{02} \cdot w_3^2 \right) \right] \exp \left[w_1^2 \cdot \left(\frac{B_{20} + B_{21} \cdot w_3 + B_{22} \cdot w_3^2}{T} + A_{20} + A_{21} \cdot w_3 + A_{22} \cdot w_3^2 \right) \right] + w_1^2 \cdot \left(\frac{B_{10} + B_{11} \cdot w_3 + B_{12} \cdot w_3^2}{T} + A_{10} + A_{11} \cdot w_3 + A_{12} \cdot w_3^2 \right) \quad (A-8)$$

$$\begin{aligned}
 C_3 = & \left\{ w_3 \cdot \frac{\left((2 \cdot B_{02} + 2 \cdot B_{12} \cdot w_1 + 2 \cdot B_{22} \cdot w_1^2) \exp\left[\frac{B_{00} + B_{10} \cdot w_1 + B_{20} \cdot w_1^2}{T} + A_{00} + A_{01} \cdot w_1 + A_{20} \cdot w_1^2 \right] \right)}{T} \right\} + \\
 & w_3 \cdot \left(2A_{02} \cdot \exp(A_{10} \cdot w_1 + A_{20} \cdot w_1^2) + \exp(A_{10} \cdot w_1) \cdot (2 \cdot A_{10} \exp(A_{20} \cdot w_1^2) \cdot w_1 + 2 \exp(A_{20} \cdot w_1^2) \cdot A_{22} \cdot w_1^2) \right) \cdot \\
 & \exp\left(\frac{B_{00} + B_{01} \cdot w_1 + B_{20} \cdot w_1^2}{T} + A_{00} \right) \cdot \frac{1}{T} \cdot (B_{01} + B_{11} \cdot w_1 + B_{21} \cdot w_1^2) \quad (A-9) \\
 & \exp\left(\frac{B_{00} + B_{10} \cdot w_1 + B_{20} \cdot w_1^2}{T} + A_{00} + A_{10} \cdot w_1 + A_{20} \cdot w_1^2 \right) + \left(\frac{A_{01} \exp(A_{01} \cdot w_1 + A_{20} \cdot w_1^2) + \exp(A_{10} \cdot w_1)}{A_{11} \cdot \exp(A_{20} \cdot w_1^2) \cdot w_1 + \exp(A_{20} \cdot w_1^2) \cdot A_{21} \cdot w_1^2} \right) \cdot \\
 & \cdot \exp\left(\frac{B_{00} + B_{11} \cdot w_1 + B_{20} \cdot w_1^2}{T} + A_{00} \right) \left\{ \exp\left(w_3^2 \cdot \left(\frac{B_{02} + B_{12} \cdot w_1 + B_{22} \cdot w_1^2}{T} + A_{02} + A_{12} \cdot w_1 + A_{22} \cdot w_1^2 \right) + w_3 \cdot \right. \right. \\
 & \left. \left. \cdot \left(\frac{B_{01} + B_{11} \cdot w_1 + B_{21} \cdot w_1^2}{T} + A_{01} + A_{11} \cdot w_1 + A_{21} \cdot w_1^2 \right) \right) \right\}
 \end{aligned}$$

Los coeficientes calculados se muestran en el *Anexo B*, tablas B-8 ÷ B-25.

Por lo tanto, cada medida de presión de vapor a una temperatura y composición diferente, tendrá un valor de incertidumbre distinto. En las tablas B-8 ÷ B-25 del *Anexo B* se muestran los valores de incertidumbre obtenidos para las medidas de presión de vapor.

La incertidumbre en la medida de presión de vapor del amoníaco se calculo con la ecuación (A-2b). La incertidumbre en la composición se muestra en la tabla A-3 y es igual a 0.007g. La incertidumbre de la temperatura en la medida de presión de vapor del amoníaco es de 0.008 K y se calcula de la misma manera que en el caso de la muestra NH₃/H₂O/LiOH. La repetibilidad en este caso es de 0.001K.

La incertidumbre en la medida de presión de vapor de la mezcla NH₃/H₂O se calculo de la misma manera que en el caso de la mezcla NH₃/H₂O/LiOH. Los resultados se muestran en el *Anexo B*, tablas B-1, B-5 ÷ B-7.

A.3. Incertidumbre en la medida de la capacidad calorífica de la mezcla NH₃/H₂O/LiOH

En las mediciones de la capacidad calorífica específica de las disoluciones NH₃/H₂O/LiOH estudiadas se utilizó un calorímetro de tipo Calvet con flujo de calor diferencial, Setaram C80. La capacidad calorífica específica de la sustancia que se estudia se relaciona con las medidas calorimétricas y las propiedades del fluido de referencia por medio de la siguiente ecuación:

$$Cp_x = R \cdot \frac{\rho_{ref}}{\rho_x} \cdot Cp_{ref} \quad (A-10)$$

$$R = \frac{q(x, vac) - q(vac, vac)}{q(ref, vac) - q(vac, vac)} \quad (A-10a)$$

Las variables directas que intervienen en este proceso son las tres medidas calorimétricas correspondientes a la muestra (x), sustancia patrón (ref) y línea base (vacío), que corresponde a la energía aportada para el calentamiento del mismo, además de las densidades del fluido patrón y de la muestra estudiada, así como de la capacidad calorífica del agua.

Los resultados experimentales de capacidad calorífica obtenidos en este trabajo se correlacionaron a través de una ecuación polinómica de la siguiente forma:

$$C_p = A + BT + CT^2 \quad (A-11)$$

$$A = \sum_0^1 a_i w_1^i \quad B = \sum_0^1 b_i w_1^i \quad C = \sum_0^1 c_i w_1^i \quad (A-11a)$$

$$a_i = \sum_{j=0}^1 a_{ij} w_3^j \quad b_i = \sum_{j=0}^1 b_{ij} w_3^j \quad c_i = \sum_{j=0}^1 c_{ij} w_3^j \quad (A-11b)$$

Identificación de las fuentes de incertidumbre

Tal como se puede observar en las ecuación (A-10) y (A-11), la incertidumbre en la medida de la capacidad calorífica esta constituida por las siguientes contribuciones: la contribución debida a la señal del flujo de calor, R, a la densidad del fluido patrón, a la densidad de la muestra, a la capacidad calorífica del agua, a la temperatura y a la composición.

Temperatura

La incertidumbre asociada a la temperatura viene dada por la desviación estándar en la medida de la temperatura. La incertidumbre asociada a la temperatura es de 0.001 K y tiene una distribución normal.

Composición

La incertidumbre en la composición se calculó de la misma manera que en el caso de la presión de vapor. Los resultados se muestran en el Anexo B, Tablas B-26 ÷ B-29.

Densidad del fluido patrón

La incertidumbre relativa asociada a la densidad del fluido de referencia (en este trabajo se utilizo agua) es de 0.1 % en densidad según la fuente consultada. (Wagner, W. et al; 2002).

Densidad de la muestra

La densidad de la muestra se calculó utilizando la correlación (A-12) propuesta por Laliberté y Cooper (2004).

$$\rho_x = \frac{1}{x_{H_2O} \cdot v_{H_2O} + \sum_i x_i \cdot v_{app,i}} \quad (A-12)$$

$$v_{app,i} = \frac{x_i + c_2 + c_3 \cdot t}{(c_0 \cdot x_i + c_1) e^{(0.000001 \cdot (t+c_4))^2}} \quad (A-12.a)$$

donde: x_i - es la fracción másica del electrolito, $v_{app,i}$ - es el volumen aparente del electrolito, c_i son los coeficientes empíricos para los electrolitos. Los coeficientes para el amoníaco existen en la literatura (Laliberté et al.2004) mientras que para el hidróxido de litio se calcularon a partir de datos experimentales de densidad encontrados en la bibliografía (Herrington et al., 1986). Los valores obtenidos se muestran en la tabla A5.

Tabla. A-5. Coeficientes empíricos de la ecuación (A-12a) para el LiOH/H₂O.

$c_0 / \text{kg/m}^3$	$c_1 / \text{kg/m}^3$	c_2	$c_3 / ^\circ\text{C}^{-1}$	$c_4 / ^\circ\text{C}$
124590.81	-87.28	117542.56	100.54	140.28

La validación de la correlación se realizó utilizando las medidas experimentales de densidad de las mezclas NH₃/H₂O/NaOH, realizadas en el laboratorio del grupo CREVER por Salavera (D. Salavera, 2005). La desviación cuadrática media obtenida es de 0.14 %, lo que sugiere una muy buena concordancia entre los datos experimentales y los calculados por el método anteriormente mencionado y por lo tanto, valida la correlación (A-12).

La incertidumbre típica asociada a la densidad de la muestra viene dada por la incertidumbre típica asociada a la correlación (A-12) que es la máxima diferencia encontrada entre los valores experimentales de la densidad de la mezcla NH₃/H₂O/NaOH y los calculados con dicha correlación, que es igual a 4.3.

Capacidad calorífica del agua

La incertidumbre relativa asociada a la capacidad calorífica del fluido de referencia es de 0.3 % según la fuente consultada (Zabransky et al., 1996).

R – área de la señal

La incertidumbre típica asociada al área de la señal del flujo de calor viene dada por la desviación estándar de las medidas de flujo de calor. Para ello se han realizado 10 experimentos, en donde se ha medido el área de la señal del flujo de calor del agua, a 2 MPa y en un intervalo de temperatura de 303.15 a 373.15 K. En el presente trabajo se ha considerado el peor de los casos con una desviación estándar de 0.001. En la tabla A-6 se muestra el cálculo de la incertidumbre típica asociada al área de la señal del flujo de calor.

Tabla A-6. Incertidumbre típica del área de la señal del flujo de calor.

<i>T</i> /K	302.77	312.66	322.56	332.47	342.37	352.29	362.2	372.1
Exp1	0.9251	0.9248	0.9356	0.9418	0.9766	0.9540	0.9576	0.9548
Exp2	0.9145	0.9252	0.9360	0.9448	0.9796	0.9577	0.9629	0.9583
Exp3	0.9158	0.9256	0.9362	0.9439	0.9806	0.9578	0.9613	0.9575
Exp4	0.9166	0.9257	0.9362	0.9454	0.9807	0.9562	0.9626	0.9585
Exp5	0.9140	0.9246	0.9372	0.9445	0.9801	0.9575	0.9622	0.9601
Exp6	0.9154	0.9244	0.9361	0.9447	0.9799	0.9576	0.9623	0.9591
Exp7	0.9157	0.9257	0.9366	0.9440	0.9785	0.9552	0.9607	0.9572
Exp8	0.9169	0.9263	0.9374	0.9458	0.9800	0.9579	0.9610	0.9587
Exp9	0.9174	0.9254	0.9372	0.9456	0.9799	0.9579	0.9621	0.9587
Exp10	0.9151	0.9266	0.9375	0.9451	0.9806	0.9582	0.9644	0.9592
s	0.0032	0.0007	0.0007	0.0012	0.0012	0.0014	0.0018	0.0015
u	0.0011	0.0002	0.0002	0.0004	0.0004	0.0005	0.0006	0.0005
max u								0.001

Capacidad calorífica de la muestra NH₃/H₂O/LiOH

Aplicando la ley de la incertidumbre a la ecuación (A-10) se calcula la incertidumbre combinada en las medidas de la capacidad calorífica de la muestra. En el presente trabajo se ha optado para elegir el peor de los casos, por lo tanto, la incertidumbre combinada en las medidas de la capacidad calorífica es de 0.02 (kJ/kgK). En el *Anexo B*, tabla B-30 se muestran los resultados de la incertidumbre en las medidas de la capacidad calorífica.

Como se ha mencionado anteriormente, los resultados experimentales se correlacionaron a través de la ecuación polinómica (A-11). Para conocer la influencia en la incertidumbre de la capacidad calorífica, de la composición y de la temperatura se aplicó la ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (A-11).

$$C_1 = \frac{\partial C_p}{\partial T} = 2 \cdot T \cdot w_1 \cdot w_3 \cdot C_{11} + 2 \cdot T \cdot w_1 \cdot C_{10} + 2 \cdot T \cdot w_3 \cdot C_{01} + 2 \cdot T \cdot C_{00} + w_1 \cdot w_3 \cdot B_{11} + w_1 \cdot B_{10} + w_3 \cdot B_{01} + B_{00} \quad (\text{A-13})$$

$$C_2 = \frac{\partial C_p}{\partial w_1} = T^2 \cdot w_3 \cdot C_{11} + T^2 \cdot C_{10} + T \cdot w_3 \cdot B_{11} + T \cdot B_{10} + w_3 \cdot A_{11} + A_{10} \quad (\text{A-14})$$

$$C_3 = \frac{\partial C_p}{\partial w_3} = T^2 \cdot w_1 \cdot C_{11} + T^2 \cdot C_{01} + T \cdot w_1 \cdot B_{11} + T \cdot B_{01} + w_1 \cdot A_{11} + A_{01} \quad (\text{A-15})$$

Por lo tanto, cada medida de capacidad calorífica a una temperatura y composición diferente tendrá un valor de incertidumbre distinto. En la tabla A-7 se muestra el cálculo de la incertidumbre combinada de las medidas de la capacidad calorífica teniendo en cuenta todas las fuentes de incertidumbres que puedan influir en las medidas. Se ha elegido el peor de los casos encontrados tanto en la composición como en la temperatura.

En el *Anexo B*, se muestran los coeficientes de sensibilidad obtenidos para las ecuaciones: (A-13), (A-14) y (A-15), tabla B-31.

La incertidumbre de las medidas de capacidad calorífica de la mezcla NH₃/H₂O se ha considerado la misma que en el caso de la mezcla NH₃/H₂O/LiOH (U = 0.04 kJ/kgK).

Tabla A-7. Cálculo de la incertidumbre en las medidas de la capacidad calorífica.

Fuente	Unidad	Valor	Distrib.	Divisor	u(x)	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$
C _p	kJ/kgK	0.020	normal	1	$2.00 \cdot 10^{-2}$	1	$4.00 \cdot 10^{-4}$
w ₁	%	$2.63 \cdot 10^{-9}$	normal	2	$1.32 \cdot 10^{-9}$	$-4.86 \cdot 10^{-3}$	$4.10 \cdot 10^{-23}$
w ₃	%	$4.24 \cdot 10^{-9}$	normal	2	$2.12 \cdot 10^{-9}$	$2.09 \cdot 10^{-3}$	$1.96 \cdot 10^{-23}$
T	K	0.001	normal	2	$5.00 \cdot 10^{-4}$	$5.07 \cdot 10^{-3}$	$6.42 \cdot 10^{-12}$
Incertidumbre combinada							0.02
Incertidumbre expandida (k=2)							0.04

Presión

Las fuentes de incertidumbre en el caso de la presión son:

1. *Sensor utilizado*, SETRA C206 con un rango de medida de hasta 25 MPa y ± 0.13 % FS.
2. *Resolución lector*. Según el fabricante es de 1 kPa.
3. *Precisión lector*. Según el fabricante es de 2 kPa.

Tabla A-8. Cálculo incertidumbre presión.

Fuente	Valor	Distribución	Divisor	u(x)	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$
1	32	rectangular	$2\sqrt{3}$	9.2	1	85.33
2	1	rectangular	$2\sqrt{3}$	0.28	1	0.08
3	2	normal	2	1	1	1
Incertidumbre combinada						9.30
Incertidumbre expandida (k=2)						18.59

Tablas resultados cálculo incertidumbres

B.1 Equilibrio líquido - vapor de la mezcla NH₃/H₂O

Tabla B-1. Cálculo de la incertidumbre para varias composiciones de NH₃.

% NH ₃	Fuente	Valor	Distribución	Divisor	u(x)	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$
10	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	$2.98 \cdot 10^{-2}$	$1.09 \cdot 10^{-8}$
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	$3.20 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{-10}$
	Incertidumbre combinada						$1.05 \cdot 10^{-4}$
	Incertidumbre expandida (k=2)						$2.10 \cdot 10^{-4}$
30	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	$2.32 \cdot 10^{-2}$	$6.61 \cdot 10^{-9}$
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$1.23 \cdot 10^{-9}$
	Incertidumbre combinada						$8.85 \cdot 10^{-5}$
	Incertidumbre expandida (k=2)						$1.77 \cdot 10^{-4}$
40	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	$5.48 \cdot 10^{-3}$	$3.68 \cdot 10^{-10}$
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	$3.62 \cdot 10^{-3}$	$1.61 \cdot 10^{-10}$
	Incertidumbre combinada						$2.30 \cdot 10^{-5}$
	Incertidumbre expandida (k=2)						$4.60 \cdot 10^{-5}$

B.2 Equilibrio líquido - vapor de la mezcla NH₃/H₂O/LiOH

Tabla B-2. Cálculo de la incertidumbre para la composición. (20 % NH₃ y distintas concentraciones de LiOH)

% LiOH	Fuente	Valor	Distribución	Divisor	u(x)	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$
2	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	$2.51 \cdot 10^{-2}$	$7.74 \cdot 10^{-9}$
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	$6.74 \cdot 10^{-3}$	$5.56 \cdot 10^{-10}$
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	$3.06 \cdot 10^{-2}$	$1.15 \cdot 10^{-8}$
	Incertidumbre combinada						$1.41 \cdot 10^{-4}$
Incertidumbre expandida (k=2)						$2.81 \cdot 10^{-4}$	
3	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	$2.49 \cdot 10^{-2}$	$7.62 \cdot 10^{-9}$
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	$6.92 \cdot 10^{-3}$	$5.86 \cdot 10^{-10}$
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	$3.00 \cdot 10^{-2}$	$1.10 \cdot 10^{-8}$
	Incertidumbre combinada						$1.39 \cdot 10^{-4}$
Incertidumbre expandida (k=2)						$2.80 \cdot 10^{-4}$	
5	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	$2.46 \cdot 10^{-2}$	$7.40 \cdot 10^{-9}$
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	$7.23 \cdot 10^{-3}$	$6.41 \cdot 10^{-10}$
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	$2.89 \cdot 10^{-2}$	$1.02 \cdot 10^{-8}$
	Incertidumbre combinada						$1.35 \cdot 10^{-4}$
Incertidumbre expandida (k=2)						$2.70 \cdot 10^{-4}$	
8	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	$2.40 \cdot 10^{-2}$	$7.08 \cdot 10^{-9}$
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	$7.66 \cdot 10^{-3}$	$7.20 \cdot 10^{-10}$
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	$2.73 \cdot 10^{-2}$	$9.10 \cdot 10^{-9}$
	Incertidumbre combinada						$1.35 \cdot 10^{-4}$
Incertidumbre expandida (k=2)						$2.70 \cdot 10^{-4}$	

Anexo B

							Incertidumbre combinada	1.30·10 ⁻⁴
							Incertidumbre expandida (k=2)	2.60·10 ⁻⁴
	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	2.35·10 ⁻²		6.78·10 ⁻⁹
11	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	8.04·10 ⁻³		7.91·10 ⁻¹⁰
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	2.58·10 ⁻²		8.17·10 ⁻⁹
							Incertidumbre combinada	1.25·10 ⁻⁴
							Incertidumbre expandida (k=2)	2.51·10 ⁻⁴

Tabla B-3. Cálculo de la incertidumbre para la composición. (30 % NH₃ y distintas concentraciones de LiOH)

% LiOH	Fuente	Valor	Distribución	Divisor	u(x)	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$	
	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	2.30·10 ⁻²	6.46·10 ⁻⁹	
2	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	1.03·10 ⁻²	1.29·10 ⁻⁹	
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	3.19·10 ⁻²	1.25·10 ⁻⁸	
							Incertidumbre combinada	1.42·10 ⁻⁴
							Incertidumbre expandida (k=2)	2.84·10 ⁻⁴
	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	2.26·10 ⁻²	6.24·10 ⁻⁹	
5	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	1.06·10 ⁻²	1.37·10 ⁻⁹	
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	3.01·10 ⁻²	1.11·10 ⁻⁸	
							Incertidumbre combinada	1.37·10 ⁻⁴
							Incertidumbre expandida (k=2)	2.74·10 ⁻⁴
	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	2.22·10 ⁻²	6.03·10 ⁻⁹	
8	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	1.09·10 ⁻²	1.45·10 ⁻⁹	
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	2.84·10 ⁻²	9.90·10 ⁻⁹	
							Incertidumbre combinada	1.32·10 ⁻⁴
							Incertidumbre expandida (k=2)	2.64·10 ⁻⁴
	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	2.18·10 ⁻²	5.85·10 ⁻⁹	
11	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	1.11·10 ⁻²	1.51·10 ⁻¹⁰	
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	2.69·10 ⁻²	8.86·10 ⁻⁹	
							Incertidumbre combinada	1.27·10 ⁻⁴
							Incertidumbre expandida (k=2)	2.55·10 ⁻⁴

Tabla B-4. Cálculo de la incertidumbre para la composición. (40 % NH₃ y distintas concentraciones de LiOH)

% LiOH	Fuente	Valor	Distribución	Divisor	u(x)	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$	
	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	5.44·10 ⁻³	3.62·10 ⁻¹⁰	
2	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	3.66·10 ⁻³	1.64·10 ⁻¹⁰	
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	8.73·10 ⁻³	9.35·10 ⁻¹⁰	
							Incertidumbre combinada	3.82·10 ⁻⁵
							Incertidumbre expandida (k=2)	7.64·10 ⁻⁵
5	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	5.38·10 ⁻³	3.55·10 ⁻¹⁰	
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	3.70·10 ⁻³	1.67·10 ⁻¹⁰	

	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	$8.24 \cdot 10^{-3}$	$8.31 \cdot 10^{-10}$
							Incertidumbre combinada
							$3.68 \cdot 10^{-5}$
							Incertidumbre expandida (k=2)
							$7.36 \cdot 10^{-5}$
	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	$5.32 \cdot 10^{-3}$	$3.46 \cdot 10^{-10}$
8	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	$3.73 \cdot 10^{-3}$	$1.70 \cdot 10^{-10}$
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	$7.78 \cdot 10^{-3}$	$7.41 \cdot 10^{-10}$
							Incertidumbre combinada
							$3.55 \cdot 10^{-5}$
							Incertidumbre expandida (k=2)
							$7.09 \cdot 10^{-5}$
	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	$5.25 \cdot 10^{-3}$	$3.38 \cdot 10^{-10}$
11	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	$3.75 \cdot 10^{-3}$	$1.72 \cdot 10^{-10}$
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	$7.35 \cdot 10^{-3}$	$6.62 \cdot 10^{-10}$
							Incertidumbre combinada
							$3.42 \cdot 10^{-5}$
							Incertidumbre expandida (k=2)
							$6.85 \cdot 10^{-5}$

Tabla B-5. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor de la mezcla NH₃/H₂O. (10 % NH₃). Factor de cobertura 2.

T/K	p /kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	u(x _i)	c _i	c _i ² · u ² (x)	u _c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	√6	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			
		Resolución indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	√6	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	12.360	Presión	6.00E-03	normal	1	6.00E-03	1.00E+00	6.00E-03	3.60E-05	0.03	0.06	0.49
		Temperatura	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	6.14E-01	2.00E-02	3.77E-05			
		wl	1.09E-08	normal	2	5.45E-09	1.21E+00	1.09E-08	4.37E-17			
303.15	20.135	Presión	1.00E-02	normal	1	1.00E-02	1.00E+00	1.00E-02	1.00E-04	0.03	0.06	0.32
		Temperatura	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	9.22E-01	2.00E-02	8.49E-05			
		wl	1.09E-08	normal	2	5.45E-09	1.85E+00	1.09E-08	1.02E-16			
313.15	31.164	Presión	2.40E-02	normal	1	2.40E-02	1.00E+00	2.40E-02	5.76E-04	0.04	0.08	0.26
		Temperatura	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	1.35E+00	2.00E-02	1.81E-04			
		wl	1.09E-08	normal	2	5.45E-09	2.74E+00	1.09E-08	2.23E-16			
323.15	47.864	Presión	1.50E-02	normal	1	1.50E-02	1.00E+00	1.50E-02	2.25E-04	0.04	0.08	0.16
		Temperatura	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	1.92E+00	2.00E-02	3.67E-04			
		wl	1.09E-08	normal	2	5.45E-09	3.95E+00	1.09E-08	4.63E-16			
333.15	70.913	Presión	1.80E-02	normal	1	1.80E-02	1.00E+00	1.80E-02	3.24E-04			

		Temperatura	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	2.66E+00	2.00E-02	7.09E-04			
		wl	1.09E-08	normal	2	5.45E-09	5.55E+00	1.09E-08	9.16E-16	0.04	0.09	0.12
343.15	101.422	Presión	7.60E-02	normal	1	7.60E-02	1.00E+00	7.60E-02	5.78E-03			
		Temperatura	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	3.63E+00	2.00E-02	1.32E-03			
		wl	1.09E-08	normal	2	5.45E-09	7.64E+00	1.09E-08	1.73E-15	0.09	0.18	0.18
353.15	142.591	Presión	2.70E-02	normal	1	2.70E-02	1.00E+00	2.70E-02	7.29E-04			
		Temperatura	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	4.85E+00	2.00E-02	2.35E-03			
		wl	1.09E-08	normal	2	5.45E-09	1.03E+01	1.09E-08	3.15E-15	0.08	0.17	0.12

Tabla B-6. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor de la mezcla NH₃/H₂O. (30 % NH₃) Factor de cobertura 2.

T/K	p /kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	$u(x_i)$	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$	u_c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			
		Resolución indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	70.99	Presión	kPa	2.50E-02	normal	1	2.50E-02	1.00E+00	6.25E-04			
		Temperatura	K	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	2.93E+00	8.57E-04			
		wl	%	6.61E-09	normal	2	3.30E-09	5.31E+00	3.08E-16	0.05	0.10	0.14

Anexo B

303.15	106.32	Presión	kPa	9.00E-03	normal	1	9.00E-03	1.00E+00	8.10E-05	0.05	0.10	0.10
		Temperatura	K	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	4.06E+00	1.65E-03			
		<i>wI</i>	%	6.61E-09	normal	2	3.30E-09	7.58E+00	6.27E-16			
313.15	155.07	Presión	kPa	8.00E-03	normal	1	8.00E-03	1.00E+00	6.40E-05	0.08	0.17	0.11
		Temperatura	K	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	5.51E+00	3.03E-03			
		<i>wI</i>	%	6.61E-09	normal	2	3.30E-09	1.06E+01	1.22E-15			
323.15	219.61	Presión	kPa	7.00E-03	normal	1	7.00E-03	1.00E+00	4.90E-05	0.10	0.19	0.09
		Temperatura	K	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	7.32E+00	5.35E-03			
		<i>wI</i>	%	6.61E-09	normal	2	3.30E-09	1.44E+01	2.26E-15			
333.15	303.07	Presión	kPa	4.00E-03	normal	1	4.00E-03	1.00E+00	1.60E-05	0.11	0.23	0.08
		Temperatura	K	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	9.53E+00	9.09E-03			
		<i>wI</i>	%	6.61E-09	normal	2	3.30E-09	1.92E+01	4.02E-15			
343.15	408.26	Presión	kPa	7.00E-03	normal	1	7.00E-03	1.00E+00	4.90E-05	0.14	0.27	0.07
		Temperatura	K	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	1.22E+01	1.49E-02			
		<i>wI</i>	%	6.61E-09	normal	2	3.30E-09	2.52E+01	6.92E-15			
353.15	537.75	Presión	kPa	1.30E-02	normal	1	1.30E-02	1.00E+00	1.69E-04	0.17	0.33	0.06
		Temperatura	K	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	1.54E+01	2.37E-02			
		<i>wI</i>	%	6.61E-09	normal	2	3.30E-09	3.25E+01	1.15E-14			

Tabla B-7. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor de la mezcla NH₃/H₂O. (40 % NH₃). Factor de cobertura 2.

T/K	p /kPa)	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	u(x _i)	c _i	c _i ² · u ² (x)	u _c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	√6	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			
		Resolución indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	√6	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	138.11	Presión	kPa	5.00E-03	normal	1	5.00E-03	1.00E+00	2.50E-05	0.08	0.16	0.12
		Temperatura	K	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	5.36E+00	2.87E-03			
		wl	%	3.68E-10	normal	2	1.84E-10	8.82E+00	2.63E-18			
303.15	202.39	Presión	kPa	2.00E-03	normal	1	2.00E-03	1.00E+00	4.00E-06	0.10	0.19	0.09
		Temperatura	K	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	7.26E+00	5.28E-03			
		wl	%	3.68E-10	normal	2	1.84E-10	1.24E+01	5.20E-18			
313.15	287.05	Presión	kPa	3.00E-03	normal	1	3.00E-03	1.00E+00	9.00E-06	0.11	0.23	0.08
		Temperatura	K	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	9.64E+00	9.29E-03			
		wl	%	3.68E-10	normal	2	1.84E-10	1.71E+01	9.82E-18			
323.15	398.45	Presión	kPa	7.00E-03	normal	1	7.00E-03	1.00E+00	4.90E-05	0.14	0.28	0.07
		Temperatura	K	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	1.25E+01	1.57E-02			
		wl	%	3.68E-10	normal	2	1.84E-10	2.30E+01	1.78E-17			
333.15	539.77	Presión	kPa	6.00E-03	normal	1	6.00E-03	1.00E+00	3.60E-05			

Anexo B

		Temperatura	K	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	1.60E+01	2.57E-02			
		<i>wl</i>	%	3.68E-10	normal	2	1.84E-10	3.04E+01	3.11E-17	0.17	0.34	0.06
343.15	715.11	Presión	kPa	6.00E-03	normal	1	6.00E-03	1.00E+00	3.60E-05			
		Temperatura	K	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	2.02E+01	4.07E-02			
		<i>wl</i>	%	3.68E-10	normal	2	1.84E-10	3.94E+01	5.26E-17	0.21	0.42	0.06
353.15	929.42	Presión	kPa	2.00E-02	normal	1	2.00E-02	1.00E+00	4.00E-04			
		Temperatura	K	2.00E-02	normal	2	1.00E-02	2.50E+01	6.26E-02			
		<i>wl</i>	%	3.68E-10	normal	2	1.84E-10	5.05E+01	8.61E-17	0.26	0.52	0.06

Tabla B-8. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (10 % NH₃ y 2 % LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p/kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	$u(x_i)$	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$	u_c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
293.15	14.077	Presión	kPa	4.64E-03	normal	1	4.64E-03	1.00E+00	2.15E-05			
		<i>wl</i>	%	1.05E-08	normal	2	5.23E-09	1.49E+00	6.08E-17			
		<i>w3</i>	%	1.22E-08	normal	2	6.09E-09	2.66E+02	2.63E-12			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2	4.00E-02	6.81E-01	7.42E-04	0.04	0.08	0.57
303.15	22.847	Presión	kPa	1.58E-02	normal	1	1.58E-02	1.00E+00	6.26E-08			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2	4.00E-02	1.01E+00	1.64E-03			
		<i>wl</i>	%	1.05E-08	normal	2	5.23E-09	2.27E+00	1.41E-16			
		<i>w3</i>	%	1.22E-08	normal	2	6.09E-09	4.21E+02	6.59E-12	0.05	0.10	0.44

313.15	34.838												
		Presión	kPa	7.81E-03	normal	1	7.81E-03	1.00E+00	6.10E-05				
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2	4.00E-02	1.47E+00	3.43E-03				
		w ₁	%	1.05E-08	normal	2	5.23E-09	3.36E+00	3.08E-16				
		w ₃	%	1.22E-08	normal	2	6.09E-09	6.48E+02	1.56E-11	0.07	0.13	0.38	
323.15	52.614												
		Presión	kPa	1.23E-02	normal	1	1.23E-02	1.00E+00	1.52E-04				
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2	4.00E-02	2.07E+00	6.84E-03				
		w ₁	%	1.05E-08	normal	2	5.23E-09	4.84E+00	6.40E-16				
		w ₃	%	1.22E-08	normal	2	6.09E-09	9.70E+02	3.49E-11	0.09	0.18	0.34	
333.15	75.616												
		Presión	kPa	9.93E-03	normal	1	9.93E-03	1.00E+00	9.86E-05				
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2	4.00E-02	2.85E+00	1.30E-02				
		w ₁	%	1.05E-08	normal	2	5.23E-09	6.81E+00	1.27E-15				
		w ₃	%	1.22E-08	normal	2	6.09E-09	1.42E+03	7.45E-11	0.12	0.24	0.31	
343.15	108.760												
		Presión	kPa	2.67E-02	normal	1	2.67E-02	1.00E+00	7.15E-04				
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2	4.00E-02	3.86E+00	2.38E-02				
		w ₁	%	1.05E-08	normal	2	5.23E-09	9.38E+00	2.41E-15				
		w ₃	%	1.22E-08	normal	2	6.09E-09	2.03E+03	1.52E-10	0.16	0.32	0.29	
353.15	153.799												
		Presión	kPa	3.35E-02	normal	1	3.35E-02	1.00E+00	1.12E-03				
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2	4.00E-02	5.12E+00	4.19E-02				
		w ₁	%	1.05E-08	normal	2	5.23E-09	1.27E+01	4.39E-15				
		w ₃	%	1.22E-08	normal	2	6.09E-09	2.84E+03	2.98E-10	0.22	0.43	0.28	

Anexo B

Tabla B-9. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (10 % NH₃ y 3 % LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p/kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	u(x _i)	c _i	c _i ² · u ² (x)	u _c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	√6	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			
		Resolución indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	√6	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	14.458	Presión	kPa	6.16E-03	normal	1.00E+00	6.16E-03	1.00E+00	3.80E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	7.04E-01	7.94E-04			
		w1	%	1.03E-08	normal	2.00E+00	5.15E-09	1.54E+00	6.27E-17			
		w3	%	1.18E-08	normal	2.00E+00	5.89E-09	2.79E+02	2.70E-12			
303.15	23.242	Presión	kPa	8.09E-03	normal	1.00E+00	8.09E-03	1.00E+00	6.54E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.05E+00	1.76E-03			
		w1	%	1.03E-08	normal	2.00E+00	5.15E-09	2.34E+00	1.45E-16			
		w3	%	1.18E-08	normal	2.00E+00	5.89E-09	4.42E+02	6.76E-12			
313.15	36.047	Presión	kPa	8.60E-03	normal	1.00E+00	8.60E-03	1.00E+00	7.39E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.52E+00	3.70E-03			
		w1	%	1.03E-08	normal	2.00E+00	5.15E-09	3.45E+00	3.17E-16			
		w3	%	1.18E-08	normal	2.00E+00	5.89E-09	6.79E+02	1.60E-11			
323.15	54.164	Presión	kPa	4.97E-03	normal	1.00E+00	4.97E-03	1.00E+00	2.47E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	2.15E+00	7.40E-03			

		<i>w</i> 1	%	1.03E-08	normal	2.00E+00	5.15E-09	4.97E+00	6.56E-16			
		<i>w</i> 3	%	1.18E-08	normal	2.00E+00	5.89E-09	1.02E+03	3.59E-11	0.09	0.18	0.34
333.15	79.055	Presión	kPa	7.59E-02	normal	1.00E+00	7.59E-02	1.00E+00	5.76E-03			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	2.97E+00	1.41E-02			
		<i>w</i> 1	%	1.03E-08	normal	2.00E+00	5.15E-09	6.99E+00	1.30E-15			
		<i>w</i> 3	%	1.18E-08	normal	2.00E+00	5.89E-09	1.49E+03	7.67E-11	0.14	0.29	0.36
343.15	115.320	Presión	kPa	6.63E-02	normal	1.00E+00	6.63E-02	1.00E+00	4.40E-03			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	4.02E+00	2.59E-02			
		<i>w</i> 1	%	1.03E-08	normal	2.00E+00	5.15E-09	9.61E+00	2.45E-15			
		<i>w</i> 3	%	1.18E-08	normal	2.00E+00	5.89E-09	2.13E+03	1.57E-10	0.17	0.35	0.30
353.15	159.871	Presión	kPa	1.38E-02	normal	1.00E+00	1.38E-02	1.00E+00	1.90E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	5.34E+00	4.57E-02			
		<i>w</i> 1	%	1.03E-08	normal	2.00E+00	5.15E-09	1.30E+01	4.46E-15			
		<i>w</i> 3	%	1.18E-08	normal	2.00E+00	5.89E-09	2.98E+03	3.08E-10	0.21	0.43	0.27

Tabla B-10. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (10 % NH₃ y 4.5 % LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p/kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	$u(x_i)$	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$	u_c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			

		Resolució indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	16.050	Presió	kPa	4.31E-03	normal	1.00E+00	4.31E-03	1.00E+00	1.85E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	7.90E-01	9.98E-04			
		w _l	%	9.05E-10	normal	2.00E+00	4.52E-10	1.71E+00	5.99E-19			
		w ₃	%	1.00E-09	normal	2.00E+00	5.02E-10	3.85E+02	3.73E-14	0.04	0.09	0.54
303.15	25.596	Presió	kPa	5.87E-03	normal	1.00E+00	5.87E-03	1.00E+00	3.44E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.18E+00	2.21E-03			
		w _l	%	9.05E-10	normal	2.00E+00	4.52E-10	2.59E+00	1.37E-18			
		w ₃	%	1.00E-09	normal	2.00E+00	5.02E-10	6.08E+02	9.30E-14	0.06	0.11	0.44
313.15	39.571	Presió	kPa	2.22E-03	normal	1.00E+00	2.22E-03	1.00E+00	4.93E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.70E+00	4.64E-03			
		w _l	%	9.05E-10	normal	2.00E+00	4.52E-10	3.82E+00	2.98E-18			
		w ₃	%	1.00E-09	normal	2.00E+00	5.02E-10	9.32E+02	2.19E-13	0.07	0.15	0.37
323.15	59.457	Presió	kPa	7.10E-03	normal	1.00E+00	7.10E-03	1.00E+00	5.05E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	2.41E+00	9.26E-03			
		w _l	%	9.05E-10	normal	2.00E+00	4.52E-10	5.47E+00	6.12E-18			
		w ₃	%	1.00E-09	normal	2.00E+00	5.02E-10	1.39E+03	4.88E-13	0.10	0.20	0.34
333.15	87.141	Presió	kPa	2.77E-03	normal	1.00E+00	2.77E-03	1.00E+00	7.68E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	3.32E+00	1.77E-02			
		w _l	%	9.05E-10	normal	2.00E+00	4.52E-10	7.66E+00	1.20E-17			
		w ₃	%	1.00E-09	normal	2.00E+00	5.02E-10	2.03E+03	1.04E-12	0.14	0.27	0.31
343.15	124.720	Presió	kPa	3.94E-03	normal	1.00E+00	3.94E-03	1.00E+00	1.55E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	4.50E+00	3.23E-02			

		<i>w</i> 1	%	9.05E-10	normal	2.00E+00	4.52E-10	1.05E+01	2.25E-17			
		<i>w</i> 3	%	1.00E-09	normal	2.00E+00	5.02E-10	2.89E+03	2.11E-12	0.19	0.38	0.31
353.15	174.368	Presión	kPa	5.56E-03	normal	1.00E+00	5.56E-03	1.00E+00	3.09E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	5.97E+00	5.70E-02			
		<i>w</i> 1	%	9.05E-10	normal	2.00E+00	4.52E-10	1.41E+01	4.06E-17			
		<i>w</i> 3	%	1.00E-09	normal	2.00E+00	5.02E-10	4.05E+03	4.12E-12	0.25	0.49	0.28

Tabla B-11. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (10 % NH₃ y 7.62 % LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p/kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	$u(x_i)$	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$	u_c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			
		Resolución indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	17.651	Presión	kPa	2.60E-03	normal	1.00E+00	2.60E-03	1.00E+00	6.77E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	8.58E-01	1.18E-03			
		<i>w</i> 1	%	8.58E-10	normal	2.00E+00	4.29E-10	1.85E+00	6.32E-19			
		<i>w</i> 3	%	8.92E-10	normal	2.00E+00	4.46E-10	4.31E+02	3.70E-14	0.05	0.09	0.51
303.15	28.452	Presión	kPa	3.24E-03	normal	1.00E+00	3.24E-03	1.00E+00	1.05E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.27E+00	2.59E-03			
		<i>w</i> 1	%	8.58E-10	normal	2.00E+00	4.29E-10	2.80E+00	1.45E-18			

Anexo B

		<i>w3</i>	%	8.92E-10	normal	2.00E+00	4.46E-10	6.77E+02	9.12E-14	0.06	0.12	0.41
313.15	44.109	Presión	kPa	9.45E-04	normal	1.00E+00	9.45E-04	1.00E+00	8.94E-07			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.84E+00	5.41E-03			
		<i>w1</i>	%	8.58E-10	normal	2.00E+00	4.29E-10	4.12E+00	3.13E-18			
		<i>w3</i>	%	8.92E-10	normal	2.00E+00	4.46E-10	1.03E+03	2.12E-13	0.08	0.16	0.36
323.15	66.151	Presión	kPa	1.87E-03	normal	1.00E+00	1.87E-03	1.00E+00	3.49E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	2.59E+00	1.07E-02			
		<i>w1</i>	%	8.58E-10	normal	2.00E+00	4.29E-10	5.91E+00	6.42E-18			
		<i>w3</i>	%	8.92E-10	normal	2.00E+00	4.46E-10	1.53E+03	4.68E-13	0.12	0.24	0.37
333.15	96.575	Presión	kPa	5.61E-03	normal	1.00E+00	5.61E-03	1.00E+00	3.15E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	3.57E+00	2.04E-02			
		<i>w1</i>	%	8.58E-10	normal	2.00E+00	4.29E-10	8.26E+00	1.26E-17			
		<i>w3</i>	%	8.92E-10	normal	2.00E+00	4.46E-10	2.22E+03	9.84E-13	0.16	0.31	0.32
343.15	137.645	Presión	kPa	4.73E-03	normal	1.00E+00	4.73E-03	1.00E+00	2.24E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	4.82E+00	3.72E-02			
		<i>w1</i>	%	8.58E-10	normal	2.00E+00	4.29E-10	1.13E+01	2.36E-17			
		<i>w3</i>	%	8.92E-10	normal	2.00E+00	4.46E-10	3.15E+03	1.98E-12	0.20	0.41	0.29
353.15	191.314	Presión	kPa	3.13E-03	normal	1.00E+00	3.13E-03	1.00E+00	9.78E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	6.39E+00	6.53E-02			
		<i>w1</i>	%	8.58E-10	normal	2.00E+00	4.29E-10	1.52E+01	4.25E-17			
		<i>w3</i>	%	8.92E-10	normal	2.00E+00	4.46E-10	4.39E+03	3.83E-12	0.26	0.53	0.27

Tabla B-12. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (10 % NH₃ y 10 % LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p/kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	u(x _i)	c _i	c _i ² · u ² (x)	u _c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	√6	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			
		Resolución indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	√6	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	18.829	Presión	kPa	1.53E-03	normal	1.00E+00	1.53E-03	1.00E+00	2.36E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	8.93E-01	1.27E-03			
		w1	%	9.13E-09	normal	2.00E+00	4.56E-09	1.93E+00	7.79E-17			
		w3	%	8.92E-09	normal	2.00E+00	4.46E-09	4.48E+02	3.99E-12			
303.15	29.587	Presión	kPa	2.24E-03	normal	1.00E+00	2.24E-03	1.00E+00	5.04E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.31E+00	2.76E-03			
		w1	%	9.13E-09	normal	2.00E+00	4.56E-09	2.93E+00	1.79E-16			
		w3	%	8.92E-09	normal	2.00E+00	4.46E-09	6.96E+02	9.61E-12			
313.15	45.439	Presión	kPa	2.48E-03	normal	1.00E+00	2.48E-03	1.00E+00	6.14E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.88E+00	5.68E-03			
		w1	%	9.13E-09	normal	2.00E+00	4.56E-09	4.31E+00	3.87E-16			
		w3	%	8.92E-09	normal	2.00E+00	4.46E-09	1.05E+03	2.19E-11			
323.15	67.638	Presión	kPa	6.60E-03	normal	1.00E+00	6.60E-03	1.00E+00	4.35E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	2.64E+00	1.11E-02			

Anexo B

		<i>w</i> 1	%	9.13E-09	normal	2.00E+00	4.56E-09	6.19E+00	7.98E-16			
		<i>w</i> 3	%	8.92E-09	normal	2.00E+00	4.46E-09	1.54E+03	4.73E-11	0.11	0.22	0.32
333.15	98.377	Presión	kPa	1.23E-02	normal	1.00E+00	1.23E-02	1.00E+00	1.50E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	3.61E+00	2.08E-02			
		<i>w</i> 1	%	9.13E-09	normal	2.00E+00	4.56E-09	8.69E+00	1.57E-15			
		<i>w</i> 3	%	8.92E-09	normal	2.00E+00	4.46E-09	2.22E+03	9.78E-11	0.15	0.30	0.30
343.15	139.099	Presión	kPa	7.19E-02	normal	1.00E+00	7.19E-02	1.00E+00	5.17E-03			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	4.84E+00	3.74E-02			
		<i>w</i> 1	%	9.13E-09	normal	2.00E+00	4.56E-09	1.19E+01	2.97E-15			
		<i>w</i> 3	%	8.92E-09	normal	2.00E+00	4.46E-09	3.12E+03	1.93E-10	0.22	0.43	0.31
353.15	191.906	Presión	kPa	1.27E-02	normal	1.00E+00	1.27E-02	1.00E+00	1.62E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	6.37E+00	6.49E-02			
		<i>w</i> 1	%	9.13E-09	normal	2.00E+00	4.56E-09	1.61E+01	5.39E-15			
		<i>w</i> 3	%	8.92E-09	normal	2.00E+00	4.46E-09	4.30E+03	3.68E-10	0.26	0.53	0.27

Tabla B-13. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (20 % NH₃ y 2 % LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p/kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	$u(x_i)$	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$	u_c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			

		Resolució indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	36.038	Presió	kPa	4.75E-03	normal	1.00E+00	4.75E-03	1.00E+00	2.26E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.62E+00	4.22E-03			
		w _l	%	7.74E-09	normal	2.00E+00	3.87E-09	3.27E+00	1.60E-16			
		w ₃	%	1.15E-08	normal	2.00E+00	5.74E-09	3.29E+04	3.57E-08	0.07	0.14	0.40
303.15	55.746	Presió	kPa	4.03E-03	normal	1.00E+00	4.03E-03	1.00E+00	1.62E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	2.32E+00	8.59E-03			
		w _l	%	7.74E-09	normal	2.00E+00	3.87E-09	4.79E+00	3.44E-16			
		w ₃	%	1.15E-08	normal	2.00E+00	5.74E-09	7.45E+04	1.83E-07	0.10	0.19	0.35
313.15	83.570	Presió	kPa	1.27E-02	normal	1.00E+00	1.27E-02	1.00E+00	1.63E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	3.23E+00	1.67E-02			
		w _l	%	7.74E-09	normal	2.00E+00	3.87E-09	6.83E+00	6.99E-16			
		w ₃	%	1.15E-08	normal	2.00E+00	5.74E-09	7.45E+04	1.83E-07	0.13	0.27	0.32
323.15	121.783	Presió	kPa	4.81E-03	normal	1.00E+00	4.81E-03	1.00E+00	2.32E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	4.39E+00	3.09E-02			
		w _l	%	7.74E-09	normal	2.00E+00	3.87E-09	9.52E+00	1.36E-15			
		w ₃	%	1.15E-08	normal	2.00E+00	5.74E-09	1.08E+05	3.84E-07	0.18	0.36	0.29
333.15	172.515	Presió	kPa	5.15E-03	normal	1.00E+00	5.15E-03	1.00E+00	2.66E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	5.86E+00	5.49E-02			
		w _l	%	7.74E-09	normal	2.00E+00	3.87E-09	1.30E+01	2.52E-15			
		w ₃	%	1.15E-08	normal	2.00E+00	5.74E-09	1.53E+05	7.72E-07	0.24	0.48	0.28
343.15	238.737	Presió	kPa	4.38E-03	normal	1.00E+00	4.38E-03	1.00E+00	1.92E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	7.67E+00	9.42E-02			

Anexo B

		<i>w</i> 1	%	7.74E-09	normal	2.00E+00	3.87E-09	1.74E+01	4.51E-15			
		<i>w</i> 3	%	1.15E-08	normal	2.00E+00	5.74E-09	2.12E+05	1.49E-06	0.31	0.63	0.26
353.15	322.178	Presión	kPa	5.63E-03	normal	1.00E+00	5.63E-03	1.00E+00	3.17E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	9.88E+00	1.56E-01			
		<i>w</i> 1	%	7.74E-09	normal	2.00E+00	3.87E-09	2.28E+01	7.79E-15			
		<i>w</i> 3	%	1.15E-08	normal	2.00E+00	5.74E-09	2.90E+05	2.77E-06	0.40	0.80	0.25

Tabla B-14. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (20 % NH₃ y 3 % LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p/kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	$u(x_i)$	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$	u_c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			
		Resolución indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	38.504	Presión	kPa	7.98E-03	normal	1.00E+00	7.98E-03	1.00E+00	6.36E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.70E+00	4.61E-03			
		<i>w</i> 1	%	7.62E-09	normal	2.00E+00	3.81E-09	3.41E+00	1.68E-16			
		<i>w</i> 3	%	1.10E-08	normal	2.00E+00	5.51E-09	3.47E+04	3.65E-08	0.07	0.15	0.39
303.15	59.399	Presión	kPa	3.93E-03	normal	1.00E+00	3.93E-03	1.00E+00	1.54E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	2.42E+00	9.38E-03			
		<i>w</i> 1	%	7.62E-09	normal	2.00E+00	3.81E-09	4.98E+00	3.59E-16			

		w_3	%	1.10E-08	normal	2.00E+00	5.51E-09	5.29E+04	8.48E-08	0.10	0.20	0.34
313.15	89.157	Presión	kPa	1.15E-02	normal	1.00E+00	1.15E-02	1.00E+00	1.32E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	3.37E+00	1.82E-02			
		w_1	%	7.62E-09	normal	2.00E+00	3.81E-09	7.08E+00	7.27E-16			
		w_3	%	1.10E-08	normal	2.00E+00	5.51E-09	7.85E+04	1.87E-07	0.14	0.28	0.31
323.15	128.990	Presión	kPa	2.07E-03	normal	1.00E+00	2.07E-03	1.00E+00	4.26E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	4.58E+00	3.36E-02			
		w_1	%	7.62E-09	normal	2.00E+00	3.81E-09	9.84E+00	1.40E-15			
		w_3	%	1.10E-08	normal	2.00E+00	5.51E-09	1.14E+05	3.92E-07	0.19	0.37	0.29
333.15	181.692	Presión	kPa	3.05E-03	normal	1.00E+00	3.05E-03	1.00E+00	9.33E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	6.11E+00	5.98E-02			
		w_1	%	7.62E-09	normal	2.00E+00	3.81E-09	1.34E+01	2.60E-15			
		w_3	%	1.10E-08	normal	2.00E+00	5.51E-09	1.61E+05	7.86E-07	0.25	0.50	0.28
343.15	250.899	Presión	kPa	8.36E-03	normal	1.00E+00	8.36E-03	1.00E+00	6.98E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	8.00E+00	1.02E-01			
		w_1	%	7.62E-09	normal	2.00E+00	3.81E-09	1.78E+01	4.62E-15			
		w_3	%	1.10E-08	normal	2.00E+00	5.51E-09	2.23E+05	1.51E-06	0.33	0.65	0.26
353.15	337.811	Presión	kPa	1.41E-02	normal	1.00E+00	1.41E-02	1.00E+00	1.99E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.03E+01	1.69E-01			
		w_1	%	7.62E-09	normal	2.00E+00	3.81E-09	2.34E+01	7.92E-15			
		w_3	%	1.10E-08	normal	2.00E+00	5.51E-09	3.04E+05	2.81E-06	0.42	0.83	0.25

Tabla B-15. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (20 % NH₃ y 4.86 % LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p/kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	u(x _i)	c _i	c _i ² · u ² (x)	u _c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08	0.08	0.15	0.37
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	√6	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			
		Resolución indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	√6	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	41.469	Presión	kPa	4.30E-03	normal	1.00E+00	4.30E-03	1.00E+00	1.85E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.76E+00	4.94E-03			
		w1	%	7.40E-09	normal	2.00E+00	3.70E-09	3.54E+00	1.71E-16			
		w3	%	1.02E-08	normal	2.00E+00	5.10E-09	2.93E+04	2.24E-08			
303.15	63.204	Presión	kPa	2.26E-03	normal	1.00E+00	2.26E-03	1.00E+00	5.11E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	2.51E+00	1.01E-02			
		w1	%	7.40E-09	normal	2.00E+00	3.70E-09	5.16E+00	3.64E-16			
		w3	%	1.02E-08	normal	2.00E+00	5.10E-09	4.47E+04	5.21E-08			
313.15	94.844	Presión	kPa	7.59E-03	normal	1.00E+00	7.59E-03	1.00E+00	5.77E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	3.49E+00	1.95E-02			
		w1	%	7.40E-09	normal	2.00E+00	3.70E-09	7.32E+00	7.33E-16			
		w3	%	1.02E-08	normal	2.00E+00	5.10E-09	6.64E+04	1.15E-07			
323.15	137.587	Presión	kPa	4.28E-03	normal	1.00E+00	4.28E-03	1.00E+00	1.83E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	4.76E+00	3.62E-02			

		<i>w</i> 1	%	7.40E-09	normal	2.00E+00	3.70E-09	1.02E+01	1.41E-15			
		<i>w</i> 3	%	1.02E-08	normal	2.00E+00	5.10E-09	9.61E+04	2.40E-07	0.20	0.40	0.29
333.15	193.663	Presión	kPa	1.59E-02	normal	1.00E+00	1.59E-02	1.00E+00	2.52E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	6.34E+00	6.44E-02			
		<i>w</i> 1	%	7.40E-09	normal	2.00E+00	3.70E-09	1.38E+01	2.59E-15			
		<i>w</i> 3	%	1.02E-08	normal	2.00E+00	5.10E-09	1.36E+05	4.82E-07	0.26	0.52	0.27
343.15	266.506	Presión	kPa	1.21E-02	normal	1.00E+00	1.21E-02	1.00E+00	1.47E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	8.31E+00	1.10E-01			
		<i>w</i> 1	%	7.40E-09	normal	2.00E+00	3.70E-09	1.83E+01	4.59E-15			
		<i>w</i> 3	%	1.02E-08	normal	2.00E+00	5.10E-09	1.89E+05	9.28E-07	0.34	0.68	0.25
353.15	358.066	Presión	kPa	7.91E-03	normal	1.00E+00	7.91E-03	1.00E+00	6.25E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.07E+01	1.83E-01			
		<i>w</i> 1	%	7.40E-09	normal	2.00E+00	3.70E-09	2.39E+01	7.84E-15			
		<i>w</i> 3	%	1.02E-08	normal	2.00E+00	5.10E-09	2.57E+05	1.72E-06	0.43	0.87	0.24

Tabla B-16. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (20 % NH₃ y 7.54 % LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p /kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	u(x _i)	c _i	c _i ² · u ² (x)	u _c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	√6	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			
		Resolución indicador	kPa	9.00E-02	triangular	√6	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			

Anexo B

cero													
293.15	42.992	Presión	kPa	7.86E-03	normal	1.00E+00	7.86E-03	1.00E+00	6.17E-05	0.08	0.16	0.37	
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.86E+00	5.55E-03				
		w ₁	%	7.08E-09	normal	2.00E+00	3.54E-09	3.78E+00	1.79E-16				
		w ₃	%	9.10E-09	normal	2.00E+00	4.55E-09	2.62E+04	1.42E-08				
303.15	65.349	Presión	kPa	1.57E-03	normal	1.00E+00	1.57E-03	1.00E+00	2.45E-06	0.11	0.22	0.34	
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	2.66E+00	1.13E-02				
		w ₁	%	7.08E-09	normal	2.00E+00	3.54E-09	5.50E+00	3.79E-16				
		w ₃	%	9.10E-09	normal	2.00E+00	4.55E-09	3.98E+04	3.28E-08				
313.15	97.885	Presión	kPa	1.56E-02	normal	1.00E+00	1.56E-02	1.00E+00	2.42E-04	0.15	0.30	0.31	
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	3.70E+00	2.19E-02				
		w ₁	%	7.08E-09	normal	2.00E+00	3.54E-09	7.80E+00	7.62E-16				
		w ₃	%	9.10E-09	normal	2.00E+00	4.55E-09	5.90E+04	7.20E-08				
323.15	212.843	Presión	kPa	9.66E-03	normal	1.00E+00	9.66E-03	1.00E+00	9.34E-05	0.21	0.42	0.20	
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	5.03E+00	4.04E-02				
		w ₁	%	7.08E-09	normal	2.00E+00	3.54E-09	1.08E+01	1.46E-15				
		w ₃	%	9.10E-09	normal	2.00E+00	4.55E-09	8.52E+04	1.50E-07				
333.15	201.365	Presión	kPa	2.35E-02	normal	1.00E+00	2.35E-02	1.00E+00	5.52E-04	0.28	0.55	0.27	
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	6.70E+00	7.19E-02				
		w ₁	%	7.08E-09	normal	2.00E+00	3.54E-09	1.47E+01	2.69E-15				
		w ₃	%	9.10E-09	normal	2.00E+00	4.55E-09	1.21E+05	3.01E-07				
343.15	278.127	Presión	kPa	3.98E-02	normal	1.00E+00	3.98E-02	1.00E+00	1.58E-03				
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	8.77E+00	1.23E-01				

		<i>w</i> ₁	%	7.08E-09	normal	2.00E+00	3.54E-09	1.95E+01	4.76E-15			
		<i>w</i> ₃	%	9.10E-09	normal	2.00E+00	4.55E-09	1.67E+05	5.77E-07	0.36	0.72	0.26
353.15	379.921	Presión	kPa	1.45E-02	normal	1.00E+00	1.45E-02	1.00E+00	2.09E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.13E+01	2.04E-01			
		<i>w</i> ₁	%	7.08E-09	normal	2.00E+00	3.54E-09	2.55E+01	8.11E-15			
		<i>w</i> ₃	%	9.10E-09	normal	2.00E+00	4.55E-09	2.27E+05	1.07E-06	0.46	0.91	0.24

Tabla B-17. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (20 % NH₃ y 10.09 % LiOH) Factor de cobertura 2

T/K	p/kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	u(x _i)	c _i	c _i ² · u ² (x)	u _c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	√6	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			
		Resolución indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	√6	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	44.608	Presión	kPa	1.16E-02	normal	1.00E+00	1.16E-02	1.00E+00	1.35E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.94E+00	6.00E-03			
		<i>w</i> ₁	%	6.78E-09	normal	2.00E+00	3.39E-09	3.98E+00	1.82E-16			
		<i>w</i> ₃	%	8.14E-09	normal	2.00E+00	4.07E-09	2.35E+04	9.15E-09	0.08	0.17	0.37
303.15	68.510	Presión	kPa	2.99E-03	normal	1.00E+00	2.99E-03	1.00E+00	8.95E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	2.76E+00	1.22E-02			
		<i>w</i> ₁	%	6.78E-09	normal	2.00E+00	3.39E-09	5.81E+00	3.87E-16			

Anexo B

		<i>w3</i>	%	8.14E-09	normal	2.00E+00	4.07E-09	3.56E+04	2.10E-08	0.11	0.23	0.33
313.15	101.570	Presión	kPa	1.09E-02	normal	1.00E+00	1.09E-02	1.00E+00	1.18E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	3.83E+00	2.35E-02			
		<i>w1</i>	%	6.78E-09	normal	2.00E+00	3.39E-09	8.26E+00	7.84E-16			
		<i>w3</i>	%	8.14E-09	normal	2.00E+00	4.07E-09	5.26E+04	4.59E-08	0.16	0.31	0.31
323.15	147.741	Presión	kPa	1.58E-02	normal	1.00E+00	1.58E-02	1.00E+00	2.50E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	5.20E+00	4.33E-02			
		<i>w1</i>	%	6.78E-09	normal	2.00E+00	3.39E-09	1.15E+01	1.52E-15			
		<i>w3</i>	%	8.14E-09	normal	2.00E+00	4.07E-09	7.59E+04	9.53E-08	0.22	0.44	0.29
333.15	209.499	Presión	kPa	1.00E-02	normal	1.00E+00	1.00E-02	1.00E+00	1.01E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	6.92E+00	7.67E-02			
		<i>w1</i>	%	6.78E-09	normal	2.00E+00	3.39E-09	1.56E+01	2.81E-15			
		<i>w3</i>	%	8.14E-09	normal	2.00E+00	4.07E-09	1.07E+05	1.89E-07	0.28	0.57	0.27
343.15	289.752	Presión	kPa	1.56E-02	normal	1.00E+00	1.56E-02	1.00E+00	2.42E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	9.05E+00	1.31E-01			
		<i>w1</i>	%	6.78E-09	normal	2.00E+00	3.39E-09	2.09E+01	5.00E-15			
		<i>w3</i>	%	8.14E-09	normal	2.00E+00	4.07E-09	1.48E+05	3.62E-07	0.37	0.74	0.25
353.15	390.615	Presión	kPa	4.96E-02	normal	1.00E+00	4.96E-02	1.00E+00	2.46E-03			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.16E+01	2.16E-01			
		<i>w1</i>	%	6.78E-09	normal	2.00E+00	3.39E-09	2.74E+01	8.59E-15			
		<i>w3</i>	%	8.14E-09	normal	2.00E+00	4.07E-09	2.01E+05	6.66E-07	0.47	0.94	0.24

Tabla B-18. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (30 % NH₃ y 2 % LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p/kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	u(x _i)	c _i	c _i ² · u ² (x)	u _c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	√6	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			
		Resolución indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	√6	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	80.519	Presión	kPa	4.78E-03	normal	1.00E+00	4.78E-03	1.00E+00	2.29E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	3.32E+00	1.76E-02			
		w1	%	6.46E-09	normal	2.00E+00	3.23E-09	5.88E+00	3.60E-16			
		w3	%	1.25E-08	normal	2.00E+00	6.24E-09	3.56E+06	4.93E-04			
303.15	120.055	Presión	kPa	2.12E-03	normal	1.00E+00	2.12E-03	1.00E+00	4.48E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	4.59E+00	3.37E-02			
		w1	%	6.46E-09	normal	2.00E+00	3.23E-09	8.34E+00	7.26E-16			
		w3	%	1.25E-08	normal	2.00E+00	6.24E-09	5.26E+06	1.08E-03			
313.15	174.170	Presión	kPa	3.11E-03	normal	1.00E+00	3.11E-03	1.00E+00	9.69E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	6.21E+00	6.16E-02			
		w1	%	6.46E-09	normal	2.00E+00	3.23E-09	1.16E+01	1.40E-15			
		w3	%	1.25E-08	normal	2.00E+00	6.24E-09	7.59E+06	2.24E-03			
323.15	244.719	Presión	kPa	5.29E-03	normal	1.00E+00	5.29E-03	1.00E+00	2.80E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	8.21E+00	1.08E-01			

		<i>w</i> 1	%	6.46E-09	normal	2.00E+00	3.23E-09	1.57E+01	2.57E-15			
		<i>w</i> 3	%	1.25E-08	normal	2.00E+00	6.24E-09	1.07E+07	4.45E-03	0.34	0.68	0.28
333.15	335.762	Presión	kPa	6.95E-03	normal	1.00E+00	6.95E-03	1.00E+00	4.84E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.07E+01	1.82E-01			
		<i>w</i> 1	%	6.46E-09	normal	2.00E+00	3.23E-09	2.09E+01	4.55E-15			
		<i>w</i> 3	%	1.25E-08	normal	2.00E+00	6.24E-09	1.48E+07	8.50E-03	0.44	0.88	0.26
343.15	449.739	Presión	kPa	1.10E-02	normal	1.00E+00	1.10E-02	1.00E+00	1.20E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.36E+01	2.97E-01			
		<i>w</i> 1	%	6.46E-09	normal	2.00E+00	3.23E-09	2.73E+01	7.76E-15			
		<i>w</i> 3	%	1.25E-08	normal	2.00E+00	6.24E-09	2.00E+07	1.56E-02	0.56	1.13	0.25
353.15	589.241	Presión	kPa	8.84E-03	normal	1.00E+00	8.84E-03	1.00E+00	7.82E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.71E+01	4.70E-01			
		<i>w</i> 1	%	6.46E-09	normal	2.00E+00	3.23E-09	3.51E+01	1.28E-14			
		<i>w</i> 3	%	1.25E-08	normal	2.00E+00	6.24E-09	2.67E+07	2.77E-02	0.71	1.42	0.24

Tabla B-19. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (30 % NH₃ y 4.81 % LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p/kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	$u(x_i)$	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$	u_c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			

		Resoluci3n indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	83.706	Presi3n	kPa	1.13E-02	normal	1.00E+00	1.13E-02	1.00E+00	1.28E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	3.49E+00	1.95E-02			
		w _l	%	6.24E-09	normal	2.00E+00	3.12E-09	6.19E+00	3.73E-16			
		w ₃	%	1.11E-08	normal	2.00E+00	5.55E-09	2.67E+06	2.20E-04	0.14	0.29	0.34
303.15	123.738	Presi3n	kPa	2.73E-03	normal	1.00E+00	2.73E-03	1.00E+00	7.47E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	4.82E+00	3.72E-02			
		w _l	%	6.24E-09	normal	2.00E+00	3.12E-09	8.76E+00	7.47E-16			
		w ₃	%	1.11E-08	normal	2.00E+00	5.55E-09	3.94E+06	4.79E-04	0.20	0.41	0.33
313.15	179.981	Presi3n	kPa	1.04E-02	normal	1.00E+00	1.04E-02	1.00E+00	1.08E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	6.50E+00	6.77E-02			
		w _l	%	6.24E-09	normal	2.00E+00	3.12E-09	1.21E+01	1.43E-15			
		w ₃	%	1.11E-08	normal	2.00E+00	5.55E-09	5.68E+06	9.94E-04	0.27	0.54	0.30
323.15	254.295	Presi3n	kPa	6.53E-03	normal	1.00E+00	6.53E-03	1.00E+00	4.26E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	8.60E+00	1.18E-01			
		w _l	%	6.24E-09	normal	2.00E+00	3.12E-09	1.64E+01	2.61E-15			
		w ₃	%	1.11E-08	normal	2.00E+00	5.55E-09	7.99E+06	1.97E-03	0.35	0.70	0.28
333.15	350.661	Presi3n	kPa	7.94E-03	normal	1.00E+00	7.94E-03	1.00E+00	6.30E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.12E+01	1.99E-01			
		w _l	%	6.24E-09	normal	2.00E+00	3.12E-09	2.17E+01	4.60E-15			
		w ₃	%	1.11E-08	normal	2.00E+00	5.55E-09	1.10E+07	3.75E-03	0.45	0.91	0.26
343.15	470.229	Presi3n	kPa	1.68E-02	normal	1.00E+00	1.68E-02	1.00E+00	2.83E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.42E+01	3.24E-01			

Anexo B

		<i>w</i> ₁	%	6.24E-09	normal	2.00E+00	3.12E-09	2.83E+01	7.80E-15			
		<i>w</i> ₃	%	1.11E-08	normal	2.00E+00	5.55E-09	1.49E+07	6.87E-03	0.58	1.16	0.25
353.15	619.435	Presión	kPa	1.23E-02	normal	1.00E+00	1.23E-02	1.00E+00	1.52E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.79E+01	5.12E-01			
		<i>w</i> ₁	%	6.24E-09	normal	2.00E+00	3.12E-09	3.63E+01	1.28E-14			
		<i>w</i> ₃	%	1.11E-08	normal	2.00E+00	5.55E-09	1.99E+07	1.22E-02	0.73	1.45	0.23

Tabla B-20. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (30 % NH₃ y 7.51 % LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p/kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	$u(x_i)$	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$	u_c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			
		Resolución indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	86.790	Presión	kPa	8.63E-03	normal	1.00E+00	8.63E-03	1.00E+00	7.45E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	3.66E+00	2.14E-02			
		<i>w</i> ₁	%	6.03E-09	normal	2.00E+00	3.01E-09	6.68E+00	4.05E-16			
		<i>w</i> ₃	%	9.90E-09	normal	2.00E+00	4.95E-09	2.02E+06	9.97E-05	0.15	0.30	0.35
303.15	128.240	Presión	kPa	3.11E-03	normal	1.00E+00	3.11E-03	1.00E+00	9.68E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	5.05E+00	4.08E-02			
		<i>w</i> ₁	%	6.03E-09	normal	2.00E+00	3.01E-09	9.42E+00	8.06E-16			

		<i>w3</i>	%	9.90E-09	normal	2.00E+00	4.95E-09	2.97E+06	2.17E-04	0.21	0.42	0.33
313.15	186.488	Presión	kPa	2.35E-03	normal	1.00E+00	2.35E-03	1.00E+00	5.53E-06			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	6.81E+00	7.41E-02			
		<i>w1</i>	%	6.03E-09	normal	2.00E+00	3.01E-09	1.30E+01	1.53E-15			
		<i>w3</i>	%	9.90E-09	normal	2.00E+00	4.95E-09	4.28E+06	4.50E-04	0.28	0.56	0.30
323.15	261.569	Presión	kPa	1.03E-02	normal	1.00E+00	1.03E-02	1.00E+00	1.05E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	8.99E+00	1.29E-01			
		<i>w1</i>	%	6.03E-09	normal	2.00E+00	3.01E-09	1.75E+01	2.78E-15			
		<i>w3</i>	%	9.90E-09	normal	2.00E+00	4.95E-09	6.03E+06	8.91E-04	0.37	0.73	0.28
333.15	359.163	Presión	kPa	3.03E-01	normal	1.00E+00	3.03E-01	1.00E+00	9.15E-02			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.17E+01	2.17E-01			
		<i>w1</i>	%	6.03E-09	normal	2.00E+00	3.01E-09	2.31E+01	4.86E-15			
		<i>w3</i>	%	9.90E-09	normal	2.00E+00	4.95E-09	8.31E+06	1.69E-03	0.56	1.12	0.31
343.15	482.917	Presión	kPa	2.76E-02	normal	1.00E+00	2.76E-02	1.00E+00	7.64E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.49E+01	3.53E-01			
		<i>w1</i>	%	6.03E-09	normal	2.00E+00	3.01E-09	3.00E+01	8.19E-15			
		<i>w3</i>	%	9.90E-09	normal	2.00E+00	4.95E-09	1.12E+07	3.10E-03	0.60	1.20	0.25
353.15	633.226	Presión	kPa	2.50E-02	normal	1.00E+00	2.50E-02	1.00E+00	6.26E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.87E+01	5.57E-01			
		<i>w1</i>	%	6.03E-09	normal	2.00E+00	3.01E-09	3.84E+01	1.34E-14			
		<i>w3</i>	%	9.90E-09	normal	2.00E+00	4.95E-09	1.50E+07	5.48E-03	0.75	1.51	0.24

Tabla B-21. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (30 % NH₃ y 10.1 % LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p/kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	u(x _i)	c _i	c _i ² · u ² (x)	u _c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	√6	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			
		Resolución indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	√6	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	93.070	Presión	kPa	5.26E-03	normal	1.00E+00	5.26E-03	1.00E+00	2.77E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	3.79E+00	2.30E-02			
		w1	%	5.85E-09	normal	2.00E+00	2.92E-09	7.25E+00	4.48E-16			
		w3	%	8.86E-09	normal	2.00E+00	4.43E-09	1.47E+06	4.24E-05			
303.15	137.782	Presión	kPa	5.13E-03	normal	1.00E+00	5.13E-03	1.00E+00	2.63E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	5.23E+00	4.37E-02			
		w1	%	5.85E-09	normal	2.00E+00	2.92E-09	1.02E+01	8.90E-16			
		w3	%	8.86E-09	normal	2.00E+00	4.43E-09	2.17E+06	9.23E-05			
313.15	198.811	Presión	kPa	6.15E-03	normal	1.00E+00	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	7.05E+00	7.94E-02			
		w1	%	5.85E-09	normal	2.00E+00	2.92E-09	1.40E+01	1.68E-15			
		w3	%	8.86E-09	normal	2.00E+00	4.43E-09	3.12E+06	1.91E-04			
323.15	279.604	Presión	kPa	1.11E-02	normal	1.00E+00	1.11E-02	1.00E+00	1.24E-04			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	9.30E+00	1.39E-01			

		<i>w</i> 1	%	5.85E-09	normal	2.00E+00	2.92E-09	1.89E+01	3.05E-15			
		<i>w</i> 3	%	8.86E-09	normal	2.00E+00	4.43E-09	4.40E+06	3.79E-04	0.38	0.76	0.27
333.15	381.849	Presión	kPa	6.65E-03	normal	1.00E+00	6.65E-03	1.00E+00	4.42E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.21E+01	2.33E-01			
		<i>w</i> 1	%	5.85E-09	normal	2.00E+00	2.92E-09	2.49E+01	5.31E-15			
		<i>w</i> 3	%	8.86E-09	normal	2.00E+00	4.43E-09	6.06E+06	7.22E-04	0.49	0.97	0.26
343.15	512.438	Presión	kPa	7.31E-03	normal	1.00E+00	7.31E-03	1.00E+00	5.35E-05			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.54E+01	3.78E-01			
		<i>w</i> 1	%	5.85E-09	normal	2.00E+00	2.92E-09	3.23E+01	8.93E-15			
		<i>w</i> 3	%	8.86E-09	normal	2.00E+00	4.43E-09	8.21E+06	1.32E-03	0.62	1.24	0.24
353.15	668.818	Presión	kPa	4.03E-02	normal	1.00E+00	4.03E-02	1.00E+00	1.62E-03			
		Temperatura	K	8.00E-02	normal	2.00E+00	4.00E-02	1.93E+01	5.96E-01			
		<i>w</i> 1	%	5.85E-09	normal	2.00E+00	2.92E-09	4.12E+01	1.45E-14			
		<i>w</i> 3	%	8.86E-09	normal	2.00E+00	4.43E-09	1.09E+07	2.34E-03	0.78	1.55	0.23

Tabla B-22. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (40 % NH₃ y 2 % LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p/kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	$u(x_i)$	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$	u_c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			

		Resolució indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	148.14	Presió	kPa	5.17E-03	normal	1.00E+00	5.17E-03	1.00E+00	2.67E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	5.71E+00	2.09E-01			
		w _l	%	3.62E-10	normal	2.00E+00	1.81E-10	8.36E+00	2.30E-18			
		w ₃	%	9.35E-10	normal	2.00E+00	4.67E-10	2.89E+08	1.83E-02	0.48	0.96	0.65
303.15	216.15	Presió	kPa	2.94E-03	normal	1.00E+00	2.94E-03	1.00E+00	8.62E-06			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	7.71E+00	3.81E-01			
		w _l	%	3.62E-10	normal	2.00E+00	1.81E-10	1.16E+01	4.44E-18			
		w ₃	%	9.35E-10	normal	2.00E+00	4.67E-10	4.17E+08	3.80E-02	0.65	1.30	0.60
313.15	307.20	Presió	kPa	4.23E-03	normal	1.00E+00	4.23E-03	1.00E+00	1.79E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	1.02E+01	6.66E-01			
		w _l	%	3.62E-10	normal	2.00E+00	1.81E-10	1.58E+01	8.21E-18			
		w ₃	%	9.35E-10	normal	2.00E+00	4.67E-10	5.87E+08	7.53E-02	0.86	1.73	0.56
323.15	425.31	Presió	kPa	3.67E-03	normal	1.00E+00	3.67E-03	1.00E+00	1.35E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	1.32E+01	1.12E+00			
		w _l	%	3.62E-10	normal	2.00E+00	1.81E-10	2.11E+01	1.46E-17			
		w ₃	%	9.35E-10	normal	2.00E+00	4.67E-10	8.09E+08	1.43E-01	1.13	2.25	0.53
333.15	574.69	Presió	kPa	2.74E-03	normal	1.00E+00	2.74E-03	1.00E+00	7.50E-06			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	1.69E+01	1.82E+00			
		w _l	%	3.62E-10	normal	2.00E+00	1.81E-10	2.76E+01	2.50E-17			
		w ₃	%	9.35E-10	normal	2.00E+00	4.67E-10	1.09E+09	2.61E-01	1.44	2.89	0.50
343.15	760.76	Presió	kPa	1.14E-02	normal	1.00E+00	1.14E-02	1.00E+00	1.29E-04			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	2.12E+01	2.87E+00			

		<i>w</i> 1	%	3.62E-10	normal	2.00E+00	1.81E-10	3.55E+01	4.13E-17			
		<i>w</i> 3	%	9.35E-10	normal	2.00E+00	4.67E-10	1.45E+09	4.61E-01	1.83	3.65	0.48
353.15	981.71	Presión	kPa	1.64E-02	normal	1.00E+00	1.64E-02	1.00E+00	2.70E-04			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	2.62E+01	4.38E+00			
		<i>w</i> 1	%	3.62E-10	normal	2.00E+00	1.81E-10	4.49E+01	6.63E-17			
		<i>w</i> 3	%	9.35E-10	normal	2.00E+00	4.67E-10	1.90E+09	7.88E-01	2.27	4.55	0.46

Tabla B-23. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (40 % NH₃ y 4.85% LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p/kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	$u(x_i)$	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$	u_c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			
		Resolución indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	154.984	Presión	kPa	9.94E-03	normal	1.00E+00	9.94E-03	1.00E+00	9.88E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	5.91E+00	2.24E-01			
		<i>w</i> 1	%	3.55E-10	normal	2.00E+00	1.77E-10	8.64E+00	2.34E-18			
		<i>w</i> 3	%	8.31E-10	normal	2.00E+00	4.16E-10	2.07E+08	7.40E-03	0.48	0.97	0.63
303.15	226.362	Presión	kPa	4.26E-03	normal	1.00E+00	4.26E-03	1.00E+00	1.81E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	7.98E+00	4.07E-01			
		<i>w</i> 1	%	3.55E-10	normal	2.00E+00	1.77E-10	1.20E+01	4.56E-18			

Anexo B

		<i>w3</i>	%	8.31E-10	normal	2.00E+00	4.16E-10	2.98E+08	1.53E-02	0.65	1.31	0.58
313.15	320.568	Presión	kPa	1.17E-02	normal	1.00E+00	1.17E-02	1.00E+00	1.37E-04			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	1.05E+01	7.11E-01			
		<i>w1</i>	%	3.55E-10	normal	2.00E+00	1.77E-10	1.64E+01	8.46E-18			
		<i>w3</i>	%	8.31E-10	normal	2.00E+00	4.16E-10	4.18E+08	3.01E-02	0.86	1.73	0.54
323.15	442.594	Presión	kPa	6.82E-03	normal	1.00E+00	6.82E-03	1.00E+00	4.65E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	1.37E+01	1.20E+00			
		<i>w1</i>	%	3.55E-10	normal	2.00E+00	1.77E-10	2.19E+01	1.51E-17			
		<i>w3</i>	%	8.31E-10	normal	2.00E+00	4.16E-10	5.75E+08	5.70E-02	1.12	2.24	0.51
333.15	597.254	Presión	kPa	3.98E-03	normal	1.00E+00	3.98E-03	1.00E+00	1.59E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	1.74E+01	1.94E+00			
		<i>w1</i>	%	3.55E-10	normal	2.00E+00	1.77E-10	2.88E+01	2.60E-17			
		<i>w3</i>	%	8.31E-10	normal	2.00E+00	4.16E-10	7.75E+08	1.04E-01	1.43	2.86	0.48
343.15	788.422	Presión	kPa	4.66E-03	normal	1.00E+00	4.66E-03	1.00E+00	2.17E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	2.18E+01	3.05E+00			
		<i>w1</i>	%	3.55E-10	normal	2.00E+00	1.77E-10	3.71E+01	4.32E-17			
		<i>w3</i>	%	8.31E-10	normal	2.00E+00	4.16E-10	1.03E+09	1.82E-01	1.80	3.60	0.46
353.15	1017.322	Presión	kPa	8.65E-03	normal	1.00E+00	8.65E-03	1.00E+00	7.48E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	2.70E+01	4.66E+00			
		<i>w1</i>	%	3.55E-10	normal	2.00E+00	1.77E-10	4.71E+01	6.97E-17			
		<i>w3</i>	%	8.31E-10	normal	2.00E+00	4.16E-10	1.34E+09	3.10E-01	2.23	4.46	0.44

Tabla B-24. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (40 % NH₃ y 7.55 % LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p/kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	u(x _i)	c _i	c _i ² · u ² (x)	u _c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	√6	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	2√6	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			
		Resolución indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	√6	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	163.79	Presión	kPa	7.63E-03	normal	1.00E+00	7.63E-03	1.00E+00	5.82E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	6.19E+00	2.45E-01			
		w1	%	3.46E-10	normal	2.00E+00	1.73E-10	9.68E+00	2.81E-18			
		w3	%	7.41E-10	normal	2.00E+00	3.70E-10	1.48E+08	3.01E-03			
303.15	238.02	Presión	kPa	7.11E-03	normal	1.00E+00	7.11E-03	1.00E+00	5.06E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	8.33E+00	4.44E-01			
		w1	%	3.46E-10	normal	2.00E+00	1.73E-10	1.34E+01	5.36E-18			
		w3	%	7.41E-10	normal	2.00E+00	3.70E-10	2.12E+08	6.17E-03			
313.15	336.41	Presión	kPa	4.74E-03	normal	1.00E+00	4.74E-03	1.00E+00	2.24E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	1.10E+01	7.70E-01			
		w1	%	3.46E-10	normal	2.00E+00	1.73E-10	1.81E+01	9.77E-18			
		w3	%	7.41E-10	normal	2.00E+00	3.70E-10	2.97E+08	1.21E-02			
323.15	463.78	Presión	kPa	2.69E-03	normal	1.00E+00	2.69E-03	1.00E+00	7.26E-06			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	1.42E+01	1.29E+00			

Anexo B

		<i>w</i> 1	%	3.46E-10	normal	2.00E+00	1.73E-10	2.39E+01	1.71E-17			
		<i>w</i> 3	%	7.41E-10	normal	2.00E+00	3.70E-10	4.06E+08	2.26E-02	1.15	2.29	0.49
333.15	624.36	Presión	kPa	2.46E-03	normal	1.00E+00	2.46E-03	1.00E+00	6.06E-06			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	1.80E+01	2.08E+00			
		<i>w</i> 1	%	3.46E-10	normal	2.00E+00	1.73E-10	3.10E+01	2.89E-17			
		<i>w</i> 3	%	7.41E-10	normal	2.00E+00	3.70E-10	5.46E+08	4.09E-02	1.46	2.91	0.47
343.15	821.99	Presión	kPa	1.78E-03	normal	1.00E+00	1.78E-03	1.00E+00	3.15E-06			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	2.25E+01	3.25E+00			
		<i>w</i> 1	%	3.46E-10	normal	2.00E+00	1.73E-10	3.97E+01	4.72E-17			
		<i>w</i> 3	%	7.41E-10	normal	2.00E+00	3.70E-10	7.21E+08	7.13E-02	1.82	3.64	0.44
353.15	1053.51	Presión	kPa	8.90E-03	normal	1.00E+00	8.90E-03	1.00E+00	7.92E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	2.78E+01	4.93E+00			
		<i>w</i> 1	%	3.46E-10	normal	2.00E+00	1.73E-10	4.99E+01	7.48E-17			
		<i>w</i> 3	%	7.41E-10	normal	2.00E+00	3.70E-10	9.37E+08	1.21E-01	2.25	4.50	0.43

Tabla B-25. Cálculo de la incertidumbre en la medida de presión de vapor. (40 % NH₃ y 10.1 % LiOH) Factor de cobertura 2.

T/K	p /kPa	Fuente	Unidad	Valor	Distribución	Divisor	$u(x_i)$	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$	u_c	U	%U
Sensor B		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.23E-02	normal	2	6.15E-03	1.00E+00	3.78E-05			
		Resolución indicador cero	kPa	7.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	2.86E-02	1.00E+00	8.17E-04			
Sensor A		Resolución sensor	kPa	1.00E-03	triangular	$2\sqrt{6}$	2.04E-04	1.00E+00	4.17E-08			
		Calibración sensor	kPa	1.00E-01	normal	2	5.00E-02	1.00E+00	2.50E-03			

		Resoluci3n indicador cero	kPa	9.00E-02	triangular	$\sqrt{6}$	3.67E-02	1.00E+00	1.35E-03			
293.15	172.76	Presi3n	kPa	4.69E-03	normal	1.00E+00	4.69E-03	1.00E+00	2.20E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	6.52E+00	2.72E-01			
		w1	%	3.38E-10	normal	2.00E+00	1.69E-10	1.13E+01	3.68E-18			
		w3	%	6.62E-10	normal	2.00E+00	3.31E-10	1.07E+08	1.26E-03	0.53	1.05	0.61
303.15	249.97	Presi3n	kPa	3.43E-03	normal	1.00E+00	3.43E-03	1.00E+00	1.17E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	8.73E+00	4.88E-01			
		w1	%	3.38E-10	normal	2.00E+00	1.69E-10	1.54E+01	6.81E-18			
		w3	%	6.62E-10	normal	2.00E+00	3.31E-10	1.53E+08	2.56E-03	0.70	1.41	0.56
313.15	352.77	Presi3n	kPa	2.68E-03	normal	1.00E+00	2.68E-03	1.00E+00	7.18E-06			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	1.15E+01	8.39E-01			
		w1	%	3.38E-10	normal	2.00E+00	1.69E-10	2.06E+01	1.21E-17			
		w3	%	6.62E-10	normal	2.00E+00	3.31E-10	2.13E+08	4.97E-03	0.92	1.84	0.52
323.15	485.00	Presi3n	kPa	2.29E-03	normal	1.00E+00	2.29E-03	1.00E+00	5.25E-06			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	1.48E+01	1.39E+00			
		w1	%	3.38E-10	normal	2.00E+00	1.69E-10	2.68E+01	2.05E-17			
		w3	%	6.62E-10	normal	2.00E+00	3.31E-10	2.90E+08	9.24E-03	1.19	2.37	0.49
333.15	651.51	Presi3n	kPa	2.70E-03	normal	1.00E+00	2.70E-03	1.00E+00	7.28E-06			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	1.87E+01	2.23E+00			
		w1	%	3.38E-10	normal	2.00E+00	1.69E-10	3.43E+01	3.37E-17			
		w3	%	6.62E-10	normal	2.00E+00	3.31E-10	3.89E+08	1.66E-02	1.50	3.00	0.46
343.15	855.47	Presi3n	kPa	4.30E-03	normal	1.00E+00	4.30E-03	1.00E+00	1.85E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	2.33E+01	3.46E+00			

Anexo B

		<i>w1</i>	%	3.38E-10	normal	2.00E+00	1.69E-10	4.33E+01	5.35E-17			
		<i>w3</i>	%	6.62E-10	normal	2.00E+00	3.31E-10	5.12E+08	2.87E-02	1.87	3.74	0.44
353.15	1091.58	Presión	kPa	7.56E-03	normal	1.00E+00	7.56E-03	1.00E+00	5.72E-05			
		Temperatura	K	1.20E-02	normal	2.00E+00	8.00E-02	2.86E+01	5.23E+00			
		<i>w1</i>	%	3.38E-10	normal	2.00E+00	1.69E-10	5.37E+01	8.23E-17			
		<i>w3</i>	%	6.62E-10	normal	2.00E+00	3.31E-10	6.63E+08	4.82E-02	2.30	4.60	0.42

B.3 Capacidad calorífica de la mezcla NH₃/H₂O/LiOH

Tabla B-26. Calculo de la incertidumbre para la composición. (10 % NH₃ y distintas concentraciones de LiOH)

% LiOH	Fuente	Valor	Distribución	Divisor	u(x)	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$
3	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	8.80E-03	9.48E-10
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	1.21E-03	1.81E-11
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	9.42E-03	1.09E-09
Incertidumbre combinada							4.53E-05
Incertidumbre expandida (k =2)							0.00009
3	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	8.64E-03	9.15E-10
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	1.21E-03	1.79E-11
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	9.28E-03	1.05E-09
Incertidumbre combinada							4.46E-05
Incertidumbre expandida (k =2)							0.00009
8	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	9.17E-03	1.03E-09
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	1.67E-03	3.40E-11
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	9.31E-03	1.06E-09
Incertidumbre combinada							4.61E-05
Incertidumbre expandida (k =2)							0.00009
8	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	1.05E-02	1.35E-09
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	1.93E-03	4.55E-11
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	1.07E-02	1.40E-09
Incertidumbre combinada							5.29E-05
Incertidumbre expandida (k =2)							0.00011
11	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	9.13E-03	1.02E-09
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	1.89E-03	4.39E-11
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	9.00E-03	9.93E-10
Incertidumbre combinada							4.54E-05
Incertidumbre expandida (k =2)							0.00009
11	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	1.02E-02	1.28E-09
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	2.10E-03	5.41E-11
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	1.01E-02	1.24E-09
Incertidumbre combinada							5.07E-05
Incertidumbre expandida (k =2)							0.0001

Tabla B-27. Calculo de la incertidumbre para la composición. (20 % NH₃ y distintas concentraciones de LiOH)

% LiOH	Fuente	Valor	Distribución	Divisor	u(x)	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$
3	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	8.31E-03	8.46E-10
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	2.26E-03	6.26E-11

Anexo B

	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	9.95E-03	1.21E-09
							Incertidumbre combinada 1.52E-04
							Incertidumbre expandida (k=2) 0.00030
	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	8.25E-03	8.33E-10
8	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	2.52E-03	7.80E-11
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	9.24E-03	1.05E-09
							Incertidumbre combinada 4.42E-05
							Incertidumbre expandida (k=2) 0.00009
	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	8.55E-03	8.95E-10
11	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	2.86E-03	1.00E-10
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	9.31E-03	1.06E-09
							Incertidumbre combinada 4.54E-05
							Incertidumbre expandida (k=2) 0.00009

Tabla B-28. Calculo de la incertidumbre para la composición. (30 % NH₃ y distintas concentraciones de LiOH)

% LiOH	Fuente	Valor	Distribución	Divisor	u(x)	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$
	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	7.70E-03	7.26E-10
3	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	3.44E-03	1.45E-10
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	1.05E-02	1.35E-09
							Incertidumbre combinada 4.71E-05
							Incertidumbre expandida (k=2) 0.00009
	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	7.71E-03	7.28E-10
3	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	3.43E-03	1.44E-10
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	1.05E-02	1.35E-09
							Incertidumbre combinada 4.71E-05
							Incertidumbre expandida (k=2) 0.00009
	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	7.74E-03	7.34E-10
3	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	3.44E-03	1.45E-10
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	1.05E-02	1.36E-09
							Incertidumbre combinada 4.73E-05
							Incertidumbre expandida (k=2) 0.00009
	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	1.47E-02	2.63E-09
8	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	7.03E-03	6.05E-10
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	1.86E-02	4.24E-09
							Incertidumbre combinada 8.65E-05
							Incertidumbre expandida (k=2) 0.00017
	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	7.95E-03	7.74E-10
11	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	3.92E-03	1.89E-10
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	9.65E-03	1.14E-09
							Incertidumbre combinada 4.59E-05
							Incertidumbre expandida (k=2) 0.00009

Tabla B-29. Cálculo de la incertidumbre para la composición. (40 % NH₃ y distintas concentraciones de LiOH)

% LiOH	Fuente	Valor	Distribución	Divisor	u(x)	c_i	$c_i^2 \cdot u^2(x)$
3	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	7.48E-03	6.86E-10
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	5.06E-03	3.13E-10
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	1.18E-02	1.71E-09
Incertidumbre combinada							5.20E-05
Incertidumbre expandida (k=2)							0.0001
8	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	7.35E-03	6.62E-10
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	5.10E-03	3.18E-10
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	1.07E-02	1.40E-09
Incertidumbre combinada							4.88E-05
Incertidumbre expandida (k=2)							0.0001
11	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	7.05E-03	6.08E-10
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	5.03E-03	3.11E-10
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	9.86E-03	1.19E-09
Incertidumbre combinada							4.59E-05
Incertidumbre expandida (k=2)							0.00009
11	NH ₃	0.007	normal	2	0.0035	7.01E-03	6.02E-10
	H ₂ O	0.007	normal	2	0.0035	5.04E-03	3.11E-10
	LiOH	0.007	normal	2	0.0035	9.83E-03	1.18E-09
Incertidumbre combinada							4.58E-05
Incertidumbre expandida (k=2)							0.00009

Tabla B-30. Cálculo de la incertidumbre en la medida de la capacidad calorífica.

w ₁ / %	w ₃ / %	T / K	Cp / kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	u _c
9.44	3.06	302.77	3.857	0.021
9.44	3.06	312.66	3.9	0.021
9.44	3.06	322.56	3.923	0.022
9.44	3.06	332.47	3.957	0.022
9.44	3.06	342.37	3.976	0.022
9.44	3.06	352.29	3.988	0.022
9.44	3.06	362.20	4.002	0.022
9.44	3.06	372.10	3.982	0.022
9.16	7.37	302.77	3.899	0.021
9.16	7.37	312.66	3.916	0.021
9.16	7.37	322.56	3.943	0.021
9.16	7.37	332.47	3.974	0.022
9.16	7.37	342.37	3.998	0.022
9.16	7.37	352.29	4.034	0.022
9.16	7.37	362.20	4.065	0.022
9.16	7.37	372.10	4.091	0.023
8.77	9.86	302.77	3.85	0.021
8.77	9.86	312.66	3.922	0.021
8.77	9.86	322.56	3.947	0.021
8.77	9.86	332.47	3.987	0.022
8.77	9.86	342.37	4.007	0.022
8.77	9.86	352.29	4.042	0.022

Anexo B

8.77	9.86	362.20	4.062	0.022
8.77	9.86	372.10	4.069	0.022
19.02	3.02	302.77	3.766	0.021
19.02	3.02	312.66	3.797	0.021
19.02	3.02	322.56	3.83	0.021
19.02	3.02	332.47	3.866	0.021
19.02	3.02	342.37	3.864	0.021
19.02	3.02	352.29	3.923	0.022
19.02	3.02	362.20	3.955	0.022
19.02	3.02	372.10	3.968	0.022
17.59	7.62	302.77	3.731	0.020
17.59	7.62	312.66	3.766	0.020
17.59	7.62	322.56	3.799	0.021
17.59	7.62	332.47	3.834	0.021
17.59	7.62	342.37	3.87	0.021
17.59	7.62	352.29	3.909	0.021
17.59	7.62	362.20	3.942	0.022
17.59	7.62	372.10	3.943	0.022
17.56	9.92	302.77	3.711	0.020
17.56	9.92	312.66	3.745	0.020
17.56	9.92	322.56	3.778	0.021
17.56	9.92	332.47	3.813	0.021
17.56	9.92	342.37	3.849	0.021
17.56	9.92	352.29	3.89	0.021
17.56	9.92	362.20	3.926	0.022
17.56	9.92	372.10	3.939	0.022
28.79	2.98	302.77	3.683	0.020
28.79	2.98	312.66	3.721	0.020
28.79	2.98	322.56	3.761	0.021
28.79	2.98	332.47	3.799	0.021
28.79	2.98	342.37	3.842	0.021
28.79	2.98	352.29	3.885	0.022
28.79	2.98	362.20	3.919	0.022
28.79	2.98	372.10	3.917	0.022
28.7	2.97	302.77	3.683	0.020
28.7	2.97	312.66	3.722	0.020
28.7	2.97	322.56	3.761	0.021
28.7	2.97	332.47	3.8	0.021
28.7	2.97	342.37	3.842	0.021
28.7	2.97	352.29	3.885	0.022
28.7	2.97	362.20	3.919	0.022
28.7	2.97	372.10	3.918	0.022
28.69	2.93	302.77	3.684	0.020

28.69	2.93	312.66	3.723	0.020
28.69	2.93	322.56	3.763	0.021
28.69	2.93	332.47	3.801	0.021
28.69	2.93	342.37	3.844	0.021
28.69	2.93	352.29	3.887	0.022
28.69	2.93	362.20	3.921	0.022
28.69	2.93	372.10	3.919	0.022
27.21	7.68	302.77	3.624	0.020
27.21	7.68	312.66	3.674	0.020
27.21	7.68	322.56	3.715	0.020
27.21	7.68	332.47	3.767	0.021
27.21	7.68	342.37	3.807	0.021
27.21	7.68	352.29	3.844	0.021
27.21	7.68	362.20	3.863	0.021
27.21	7.68	372.10	3.864	0.021
26.18	10.15	302.77	3.595	0.019
26.18	10.15	312.66	3.646	0.020
26.18	10.15	322.56	3.682	0.020
26.18	10.15	332.47	3.73	0.020
26.18	10.15	342.37	3.767	0.021
26.18	10.15	352.29	3.922	0.021
26.18	10.15	362.20	3.843	0.021
26.18	10.15	372.10	3.848	0.021
36.46	7.62	302.77	3.563	0.019
36.46	7.62	312.66	3.603	0.020
36.46	7.62	322.56	3.647	0.020
36.46	7.62	332.47	3.686	0.020
36.46	7.62	342.37	3.836	0.021
36.46	7.62	352.29	3.759	0.021
36.46	7.62	362.20	3.789	0.021
36.46	7.62	372.10	3.771	0.021
35.84	9.95	302.77	3.546	0.019
35.84	9.95	312.66	3.591	0.020
35.84	9.95	322.56	3.627	0.020
35.84	9.95	332.47	3.717	0.020
35.84	9.95	342.37	4.186	0.023
35.84	9.95	352.29	3.761	0.021
35.84	9.95	362.20	3.766	0.021
35.84	9.95	372.10	3.781	0.021

Tabla B-31. Coeficientes de sensibilidad obtenidos para las ecuaciones: (A-13), (A-14) y (A-15).

T / K	w ₁ / %	w ₂ / %	$\frac{\partial Cp}{\partial T}$	$\frac{\partial Cp}{\partial w_1}$	$\frac{\partial Cp}{\partial w_3}$
303.2	9.45	3.00	4.04E-03	-1.56E-01	2.09E-03
303.2	9.16	7.37	2.56E-03	-8.44E-02	-2.63E-03
313.1	9.45	3.00	3.44E-03	-1.85E-01	-1.98E-03
313.1	9.16	7.37	2.59E-03	-1.06E-01	-7.22E-03
313.1	8.77	9.86	2.26E-03	-6.12E-02	-1.43E-02
323.0	9.45	3.00	2.84E-03	-2.16E-01	-4.62E-03
323.0	9.16	7.37	2.62E-03	-1.28E-01	-1.05E-02
323.0	8.77	9.86	2.58E-03	-7.74E-02	-1.84E-02
332.9	9.45	3.00	2.24E-03	-2.48E-01	-5.83E-03
332.9	9.16	7.37	2.65E-03	-1.49E-01	-1.24E-02
332.9	8.77	9.86	2.90E-03	-9.24E-02	-2.13E-02
342.8	9.45	3.00	1.64E-03	-2.82E-01	-5.59E-03
342.8	9.16	7.37	2.68E-03	-1.70E-01	-1.30E-02
342.8	8.77	9.86	3.22E-03	-1.06E-01	-2.30E-02
352.7	9.45	3.00	1.04E-03	-3.17E-01	-3.91E-03
352.7	9.16	7.37	2.70E-03	-1.91E-01	-1.23E-02
352.7	8.77	9.86	3.54E-03	-1.19E-01	-2.35E-02
362.6	9.45	3.00	4.41E-04	-3.53E-01	-7.88E-04
303.2	19.03	2.96	3.93E-03	-9.18E-03	-1.19E-02
303.2	17.62	7.48	4.16E-03	-8.80E-03	-1.20E-02
303.2	17.56	9.93	4.36E-03	-8.60E-03	-1.20E-02
303.2	28.81	2.92	4.94E-03	-9.18E-03	-1.11E-02
303.2	28.69	2.93	4.93E-03	-9.18E-03	-1.11E-02
303.2	27.26	7.53	4.62E-03	-8.80E-03	-1.12E-02
303.2	26.18	10.15	4.51E-03	-8.58E-03	-1.13E-02
303.2	36.52	7.47	5.07E-03	-8.80E-03	-1.05E-02
303.2	35.84	9.96	4.68E-03	-8.60E-03	-1.05E-02
313.1	19.03	2.96	3.63E-03	-8.21E-03	-1.12E-02
313.1	17.62	7.48	3.91E-03	-8.37E-03	-1.12E-02
313.1	17.56	9.93	4.13E-03	-8.46E-03	-1.12E-02
313.1	28.81	2.92	4.53E-03	-8.21E-03	-1.16E-02
313.1	28.70	2.97	4.52E-03	-8.21E-03	-1.16E-02

313.1	28.69	2.93	4.52E-03	-8.21E-03	-1.16E-02
313.1	27.26	7.53	4.29E-03	-8.37E-03	-1.15E-02
313.1	26.18	10.15	4.23E-03	-8.46E-03	-1.15E-02
313.1	36.52	7.47	4.66E-03	-8.37E-03	-1.18E-02
313.1	35.84	9.96	4.34E-03	-8.46E-03	-1.18E-02
323.0	19.03	2.96	3.34E-03	-7.36E-03	-1.04E-02
323.0	17.62	7.48	3.66E-03	-8.02E-03	-1.02E-02
323.0	17.56	9.93	3.90E-03	-8.37E-03	-1.02E-02
323.0	28.81	2.92	4.12E-03	-7.36E-03	-1.19E-02
323.0	28.70	2.97	4.11E-03	-7.36E-03	-1.18E-02
323.0	28.69	2.93	4.11E-03	-7.36E-03	-1.18E-02
323.0	27.26	7.53	3.97E-03	-8.02E-03	-1.16E-02
323.0	26.18	10.15	3.95E-03	-8.40E-03	-1.15E-02
323.0	36.52	7.47	4.26E-03	-8.02E-03	-1.30E-02
323.0	35.84	9.96	3.99E-03	-8.38E-03	-1.29E-02
332.9	19.03	2.96	3.04E-03	-6.63E-03	-9.60E-03
332.9	17.62	7.48	3.42E-03	-7.74E-03	-9.25E-03
332.9	17.56	9.93	3.67E-03	-8.35E-03	-9.23E-03
332.9	28.81	2.92	3.71E-03	-6.62E-03	-1.20E-02
332.9	28.70	2.97	3.70E-03	-6.63E-03	-1.20E-02
332.9	28.69	2.93	3.70E-03	-6.62E-03	-1.20E-02
332.9	27.26	7.53	3.64E-03	-7.76E-03	-1.16E-02
332.9	26.18	10.15	3.66E-03	-8.40E-03	-1.14E-02
332.9	36.52	7.47	3.86E-03	-7.74E-03	-1.39E-02
342.8	17.62	7.48	3.17E-03	-7.56E-03	-8.19E-03
342.8	17.56	9.93	3.44E-03	-8.39E-03	-8.17E-03
342.8	28.81	2.92	3.30E-03	-6.00E-03	-1.20E-02
342.8	28.70	2.97	3.29E-03	-6.01E-03	-1.20E-02
342.8	28.69	2.93	3.29E-03	-6.00E-03	-1.20E-02
342.8	27.26	7.53	3.31E-03	-7.57E-03	-1.15E-02
342.8	26.18	10.15	3.38E-03	-8.47E-03	-1.11E-02
352.7	19.03	2.96	2.45E-03	-5.51E-03	-7.67E-03
352.7	17.62	7.48	2.92E-03	-7.45E-03	-7.06E-03
352.7	17.56	9.93	3.21E-03	-8.50E-03	-7.04E-03
352.7	28.81	2.92	2.89E-03	-5.49E-03	-1.19E-02

Anexo B

352.7	28.70	2.97	2.88E-03	-5.52E-03	-1.18E-02
352.7	28.69	2.93	2.88E-03	-5.50E-03	-1.18E-02
352.7	27.26	7.53	2.99E-03	-7.47E-03	-1.12E-02
352.7	36.52	7.47	3.05E-03	-7.44E-03	-1.52E-02
362.6	19.03	2.96	2.16E-03	-5.13E-03	-6.59E-03
362.6	17.62	7.48	2.67E-03	-7.42E-03	-5.87E-03
362.6	17.56	9.93	2.98E-03	-8.67E-03	-5.84E-03
362.6	28.81	2.92	2.48E-03	-5.11E-03	-1.16E-02
362.6	28.70	2.97	2.48E-03	-5.13E-03	-1.15E-02
362.6	28.69	2.93	2.47E-03	-5.11E-03	-1.15E-02
362.6	27.26	7.53	2.66E-03	-7.45E-03	-1.08E-02
362.6	26.18	10.15	2.82E-03	-8.78E-03	-1.02E-02
362.6	36.52	7.47	2.64E-03	-7.42E-03	-1.55E-02
362.6	35.84	9.96	2.61E-03	-8.68E-03	-1.51E-02
372.5	19.03	2.96	1.86E-03	-4.86E-03	-5.43E-03
372.5	17.56	9.93	2.75E-03	-8.90E-03	-4.58E-03
372.5	28.70	2.97	2.07E-03	-4.87E-03	-1.10E-02
372.5	35.84	9.96	2.26E-03	-8.91E-03	-1.52E-02

Experimentos realizados con la mezcla NaOH/H₂O y NH₃/H₂O/NaOH
 utilizando la tecnología de Ósmosis Inversa

C.1 Experimentos con la mezcla NaOH/H₂O

Tabla C1. Experimento 3

Tiempo / min	% Fracción másica NaOH
Alimentación	0.73
15	0.37
30	0.35
45	0.33
60	0.33
75	0.31
90	0.31
105	0.31
120	0.30
135	0.32
Permeado	0.77
Concentrado	0.73

Tabla C2. Experimento 4

Tiempo / min	% Fracción másica NaOH
Alimentación	1.36
15	0.42
30	0.42
45	0.38
60	0.38
75	0.37
Permeado	0.64
Concentrado	1.45

Tabla C3. Experimento 5

Tiempo / min	% Fracción másica NaOH
Alimentación	2.03
15	1.11
30	1.11
45	1.11
60	1.07
75	1.07
90	1.07
105	1.11
Permeado	1.07
Concentrado	2.12

Tabla C4. Experimento 6

Tiempo / min	% Fracción másica NaOH
Alimentación	4.34
15	2.87
30	2.95
45	2.78
60	3.03
75	2.99
Permeado	2.99
Concentrado	4.39

Tabla C5. Experimento 7

Tiempo / min	% Fracción másica NaOH
Alimentación	0.90
15	0.11
30	0.07
45	0.06
60	0.06
75	0.07
90	0.07
105	0.07
Permeado	0.09
Concentrado	0.10

Tabla C6. Experimento 8

Tiempo / min	% Fracción másica NaOH
Alimentación	1.40
15	0.21
30	0.13
45	0.13
60	0.09
75	0.09
Permeado	0.13
Concentrado	1.45

Tabla C7. Experimento 9

Tiempo / min	% Fracci3n m3sica NaOH
Alimentaci3n	2.20
15	0.38
30	0.36
45	0.32
60	0.32
75	0.31
90	0.30
105	0.27
Permeado	0.29
Concentrado	2.28

Tabla C8. Experimento 10

Tiempo / min	% Fracci3n m3sica NaOH
Alimentaci3n	4.06
15	0.60
30	0.56
45	0.43
60	0.43
75	0.47
Permeado	0.51
Concentrado	4.14

Tabla C9. Experimentos con la mezcla NaOH /H₂O. Disposici3n de membranas en serie. (Membrana BW30, 5 % en fracci3n m3sica de NaOH).

Numero etapas	Alimentaci3n (% fracci3n m3sica NaOH)	Permeado (% fracci3n m3sica NaOH)	Concentrado (% fracci3n m3sica NaOH)
1	4.34	2.99	4.39
2	2.99	1.28	3.03
3	1.28	0.39	1.32
4	0.39	0.04	0.43

Tabla C10. Experimentos con la mezcla H₂O/NaOH. Disposici3n de membranas en serie. (Membrana SW30HR LE, 5 % en fracci3n m3sica de NaOH).

Numero etapas	Alimentaci3n (% fracci3n m3sica NaOH)	Permeado (% fracci3n m3sica NaOH)	Concentrado (% fracci3n m3sica NaOH)
1	4.06	0.51	4.26
2	0.51	0.03	0.60

C.2 Experimentos con la mezcla NH₃/H₂O/NaOH

Tabla C11. Experimentos con la mezcla NH₃/H₂O/NaOH. Membrana BW30

Experimentos	Alimentación		Perneado		Concentrado	
	(% fracción másica)		(% fracción másica)		(% fracción másica)	
	NH ₃	NaOH	NH ₃	NaOH	NH ₃	NaOH
EXP11	7.86	1.72	7.97	1.04	7.94	1.78
EXP12	19.59	1.46	19.81	0.89	19.71	1.49
EXP13	31.10	0.92	31.19	0.58	31.25	0.92
EXP14	7.32	3.21	7.48	2.56	7.13	3.25
EXP15	19.22	4.32	19.32	3.39	19.24	4.41
EXP16	30.28	4.49	30.54	3.55	30.39	4.57

Tabla C12. Experimentos con la mezcla NH₃/H₂O/NaOH. Membrana SWHR LE30

Experimentos	Alimentación		Perneado		Concentrado	
	(% fracción másica)		(% fracción másica)		(% fracción másica)	
	NH ₃	NaOH	NH ₃	NaOH	NH ₃	NaOH
EXP17	7.86	1.72	7.97	1.04	7.94	1.78
EXP18	19.59	1.46	19.81	0.89	19.71	1.49
EXP19	31.10	0.92	31.19	0.58	31.25	0.92
EXP20	7.32	3.21	7.48	2.56	7.13	3.25
EXP21	19.22	4.32	19.32	3.39	19.24	4.41
EXP22	30.28	4.49	30.54	3.55	30.39	4.57

Tabla C13. Experimentos con la mezcla NH₃/H₂O/NaOH (aprox. 5 % NaOH y 30 % NH₃ en fracción másica). Disposición de membranas en serie (BW30).

Numero etapas	Alimentación		Perneado		Concentrado	
	(% fracción másica)		(% fracción másica)		(% fracción másica)	
	NH ₃	NaOH	NH ₃	NaOH	NH ₃	NaOH
1	30.40	4.19	30.77	3.31	30.48	4.23
2	30.58	3.30	30.97	2.32	30.68	3.34
3	30.94	2.32	31.15	1.57	30.98	2.34
4	31.18	1.49	31.16	0.92	31.11	1.53
5	31.08	0.94	31.27	0.51	31.25	0.98
6	31.22	0.49	31.50	0.22	31.41	0.51
7	31.38	0.21	31.54	0.07	31.52	0.23
8	31.52	0.08	31.39	0.02	31.48	0.10

Anexo C

Tabla C14. Experimentos con la mezcla NH₃/H₂O/NaOH (aprox. 5 %NaOH y 30 %NH₃ en fracci3n m3sica). Disposici3n de membranas en serie (SW30HR LE).

Numero etapas	Alimentaci3n (% fracci3n m3sica)		Perneado (% fracci3n m3sica)		Concentrado (% fracci3n m3sica)	
	NH ₃	NaOH	NH ₃	NaOH	NH ₃	NaOH
1	30.35	4.15	30.88	2.16	30.45	4.18
2	31.03	2.21	31.07	1.12	30.89	2.23
3	31.03	1.11	31.13	0.43	31.07	1.13
4	31.25	0.44	31.35	0.09	31.40	0.46

D.1. Cálculo de entalpías para el sistema NH₃/H₂O/NaOH

Existe en la bibliografía distintos métodos para determinar la entalpía de una solución a partir del equilibrio líquido-vapor y de datos calorimétricos (McNeely, 1979; Bonauguri et al., 1980; Aggarwal et al., 1986;). Sin embargo, todos estos métodos requieren un solo componente volátil en la mezcla. Radermacher (1981) desarrolló un método para el cálculo de las entalpías del sistema NH₃/H₂O/LiBr basado en una serie de idealizaciones que permitan calcular las entalpías a partir de escasos datos experimentales. El cálculo de entalpías en el presente trabajo se basó en dicho método puesto que la mezcla utilizada es similar (en este caso sólo se determinó para NH₃/H₂O/NaOH) y se dispone de las propiedades termodinámicas necesarias, como son el equilibrio líquido-vapor y las capacidades caloríficas a presión constante de la fase líquida. Se hicieron algunas modificaciones para que los estados de referencia coincidiesen con la ecuación de estado de Tillner Roth (1993) para el NH₃/H₂O, y de esta forma poder utilizar ésta para el cálculo de la fase vapor.

D.1.1. Descripción del método

El cálculo se lleva a cabo de forma gráfica en un diagrama entalpía-composición (h-x,y), en el cual la composición representada en el eje de abscisas corresponde a la composición del refrigerante (amoníaco). De esta forma, el extremo $x = 1$ corresponde al amoníaco puro, mientras que el $x = 0$ corresponde al absorbente puro, que en este caso es H₂O/NaOH. Eligiendo una composición constante de hidróxido en el absorbente el diagrama resultante puede considerarse como el correspondiente a un sistema binario formado por dos componentes (refrigerante y absorbente). En primer lugar se calculan las entalpías de la fase vapor y de la fase líquido a una temperatura de referencia y a continuación se obtienen el resto de isothermas por medio de la capacidad calorífica.

El primer paso es fijar los estados de referencia. Radermacher (1981) propuso fijar los valores de 10 kJ/mol para el absorbente puro y de 20 kJ/mol para el refrigerante puro, ambos en la fase líquida y a una temperatura de referencia de 353.15 K. En nuestro caso, para que los estados de referencia coincidiesen con la ecuación de estado propuesta por Tillner-Roth(1993) para el NH₃/H₂O, y puesto que estos son los únicos componentes existentes en la fase vapor, se decidió tomar como referencia los valores de la entalpía del amoníaco y del agua a una temperatura de referencia de 303.15 K obtenidos a partir de dicha ecuación de estado. De esta manera, las propiedades de la fase vapor pueden determinarse usando ésta.

La curva de entalpía del vapor a la temperatura de referencia se determina a partir de la composición del vapor y de las entalpías de los componentes puros, teniendo en cuenta que en el vapor estas dependen de la presión (ecuación D-1). Los valores de entalpía del amoníaco y

del agua fueron tomados del Lemmon et al. (NIST Standard Reference Database N° 69). En el caso de la fase vapor, el calor de mezcla (q) puede despreciarse.

$$h_v = y \cdot h_v^{NH_3} + (1-y) \cdot h_v^{H_2O} + q \quad (D-1)$$

El siguiente paso es determinar la curva de entalpía del líquido a la temperatura de referencia. Este cálculo debe hacerse a partir de los valores de entalpía de vapor ya que los únicos valores calorimétricos de los que se dispone para la fase líquida son las capacidades caloríficas. En primer lugar se calculan los valores de la entalpía líquida en los extremos del rango de composición. En el caso del amoníaco puro, se obtiene restando la entalpía de vaporización a la temperatura de referencia (17.89 kJ/mol según Lemmon et al.) al valor de la entalpía del amoníaco puro en fase vapor a la misma temperatura. En el caso del absorbente, teniendo en cuenta que en el vapor existe únicamente agua mientras que en líquido es una solución acuosa de hidróxido sódico, es necesario determinar la entalpía de vaporización usando la idealización de la ecuación de Clausius-Clapeyron, que relaciona la presión y temperatura de equilibrio con la entalpía de vaporización a una composición determinada (ecuación D-2):

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (D-2)$$

Los valores de presión, temperatura y composición se obtuvieron de Salavera et al. (2005). Por ejemplo, cuando la composición de hidróxido en absorbente es del 4 % en fracción másica, el resultado para la entalpía de vaporización es de 37.97 kJ/mol.

Para las composiciones intermedias el cálculo se basa en lo siguiente: a una concentración determinada, la diferencia entre la entalpía del vapor y la entalpía del líquido, a una misma temperatura, corresponde al calor de vaporización total isotérmico (q_{tv}), es decir, el calor absorbido por un mol de solución líquida a una composición determinada, para vaporizar completamente dicho mol a temperatura constante.

En el caso de un sistema ternario como el que nos ocupa, el término “vaporización total” es engañoso, puesto que el hidróxido no es volátil. Sin embargo, puesto que la concentración de sal en el absorbente se fija desde un principio en la construcción del diagrama, se supone que el término “vaporización total” implica que la sal desaparece del sistema sin gasto de energía en la misma extensión que se volatiliza el agua.

El calor de vaporización isotérmico no se puede determinar directamente a partir de datos experimentales. Sin embargo, la entalpía de vaporización calculada a partir de la ecuación de

Clausius-Clapeyron puede ser de gran ayuda. La vaporización debe darse a presión y temperatura constante, lo cual no sucede cuando se trata de un sistema multicomponente. Sin embargo, en el rango de temperatura y presión de interés se puede suponer que la entalpía de la fase líquida no depende de la presión, por lo que el calor de vaporización diferencial isotérmico (q_{dv}) se aproxima al determinado a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron. De esta manera, la vaporización de un mol de sustancia, que viene dado por el calor total de vaporización isotérmico, se calcula como

$$q_{iv} = \frac{1}{M_0} \int_{M_0}^0 q_{dv}(x) dM \quad (D-3)$$

donde M_0 es el número de moles que faltan por vaporizar.

La resolución de la integral de la ecuación (D-3) se llevó a cabo por medio de un método iterativo programado en lenguaje MatLab, cuyo esquema se muestra en la Figura (D-1). Una explicación detallada del proceso puede encontrarse en Radermacher (1981).

Puesto que los datos de presión, temperatura y composición de Salavera et al. (2005) se limitan a una composición de amoníaco del 10 % al 40 % en fracción másica, se fijó ésta última como composición máxima para calcular el calor de vaporización total isotérmico, para evitar errores al extrapolar hasta la concentración de amoníaco puro.

Los valores de calor de vaporización total isotérmicos obtenidos de la ecuación (D-3) se restan para cada composición a los valores de entalpía del vapor para obtener la entalpía del líquido a la temperatura de referencia en el rango de composición desde 0 % hasta 40 % en fracción másica de amoníaco. Para el resto de composiciones (del 40 % al 100 %) se extrapolaron los valores de entalpía puesto que la entalpía de amoníaco líquido a la temperatura de referencia fue calculada anteriormente.

Finalmente, para calcular la entalpía del líquido a otras temperaturas distintas a la de referencia, se requiere la capacidad calorífica (ecuación D-4):

$$h_l(T) = h_h(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T C_p(T) dT \quad (D-4)$$

La capacidad calorífica a presión constante para la mezcla NH₃/H₂O/NaOH se obtuvo de Salavera et al. (2006).

Para la fase vapor, las entalpías de la solución pueden determinarse directamente a partir de la ecuación de estado de Ibrahim y Klein (1993).

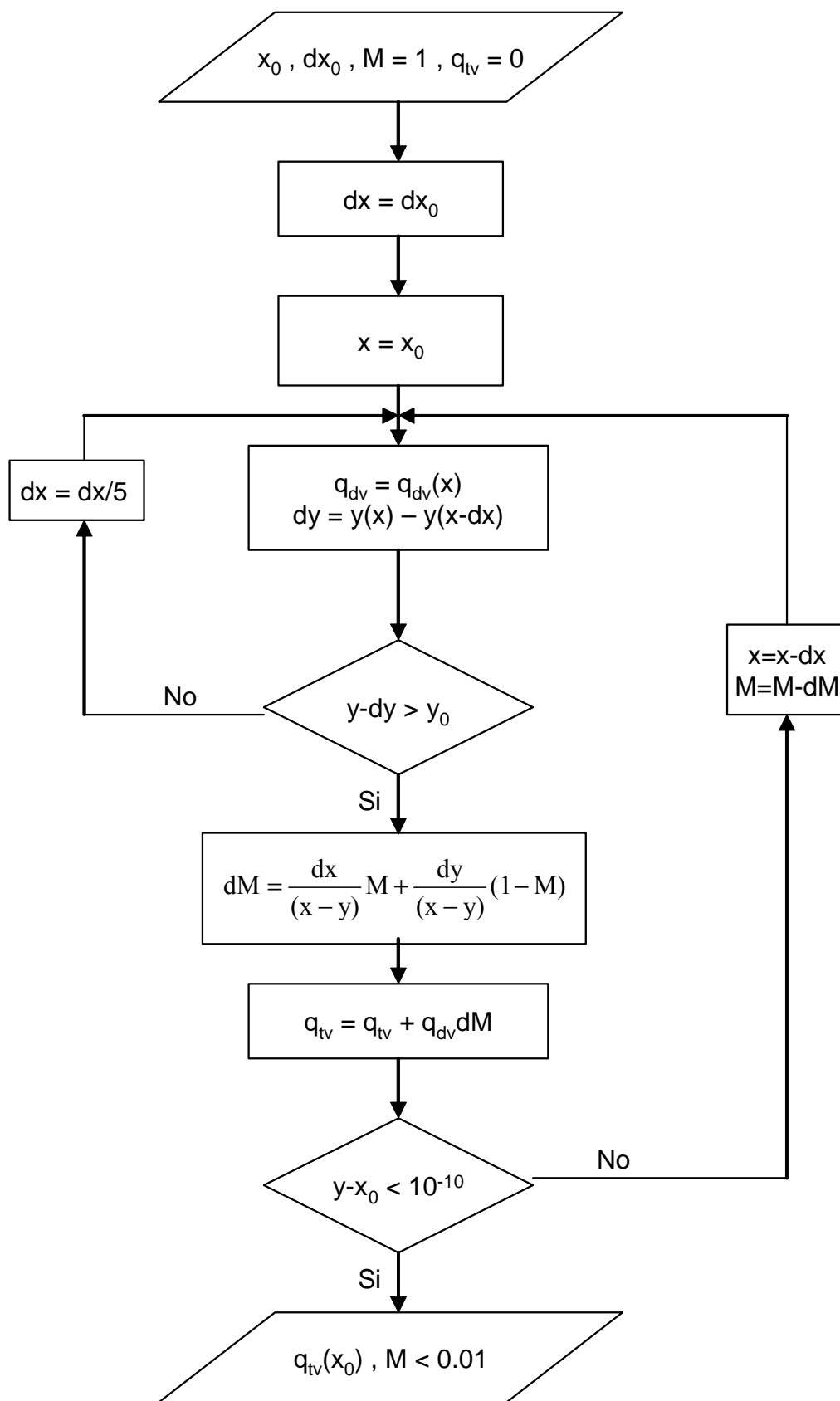


Figura D-1. Esquema del cálculo iterativo para determinar el calor total de vaporización isotérmico.

D.1.2. Resultados

En la Figura D-2 se muestra el diagrama entalpía-composición para una composición del 4 % en NaOH en el absorbente. En dicho diagrama se representan las isothermas desde 293.15 K hasta 353.15 K para la fase vapor y la fase líquida.

Los resultados obtenidos para la entalpía del líquido ($H/kJ \cdot kg^{-1}$) se correlacionaron en función de la temperatura (T/K) y de la fracción másica de amoníaco (w_1) por medio de la ecuación (D-5), cuyos parámetros son característicos de cada diagrama entalpía-composición construido, es decir, de cada composición de hidróxido en el absorbente. En la Tabla D-1 se muestran los parámetros calculados para composiciones de 4 % y 8 % de NaOH en la mezcla absorbente.

$$H / kJ \cdot kg^{-1} = \sum_{i=0}^3 a_i \cdot w_1^i + T \cdot \sum_{i=0}^3 b_i \cdot w_1^i + T^2 \cdot \sum_{i=0}^3 c_i \cdot w_1^i \quad (D-5)$$

Tabla D-1. Coeficientes de la ecuación (D-5) para la fracción másica de 4 % y 8 % de NaOH en el absorbente.

i	a		b		c	
	w ₃ = 4 %	w ₃ = 8 %	w ₃ = 4 %	w ₃ = 8 %	w ₃ = 4 %	w ₃ = 8 %
0	-8.261×10 ²	-1.344×10 ¹	4.171×10 ⁰	7.855×10 ⁻²	-1.632×10 ⁻⁴	-3.034×10 ⁻⁶
1	-5.224×10 ²	-8.353×10 ⁰	-4.823×10 ⁻²	-8.335×10 ⁻³	9.164×10 ⁻⁵	-1.813×10 ⁻⁶
2	5.895×10 ²	6.850×10 ⁰	-8.794×10 ⁻⁵	-2.669×10 ⁻⁶	1.250×10 ⁻⁷	3.793×10 ⁻⁹
3	-7.961×10 ⁻¹	1.996×10 ⁰	2.451×10 ⁻¹²	-3.183×10 ⁻⁷	-3.449×10 ⁻¹⁵	4.523×10 ⁻¹⁰

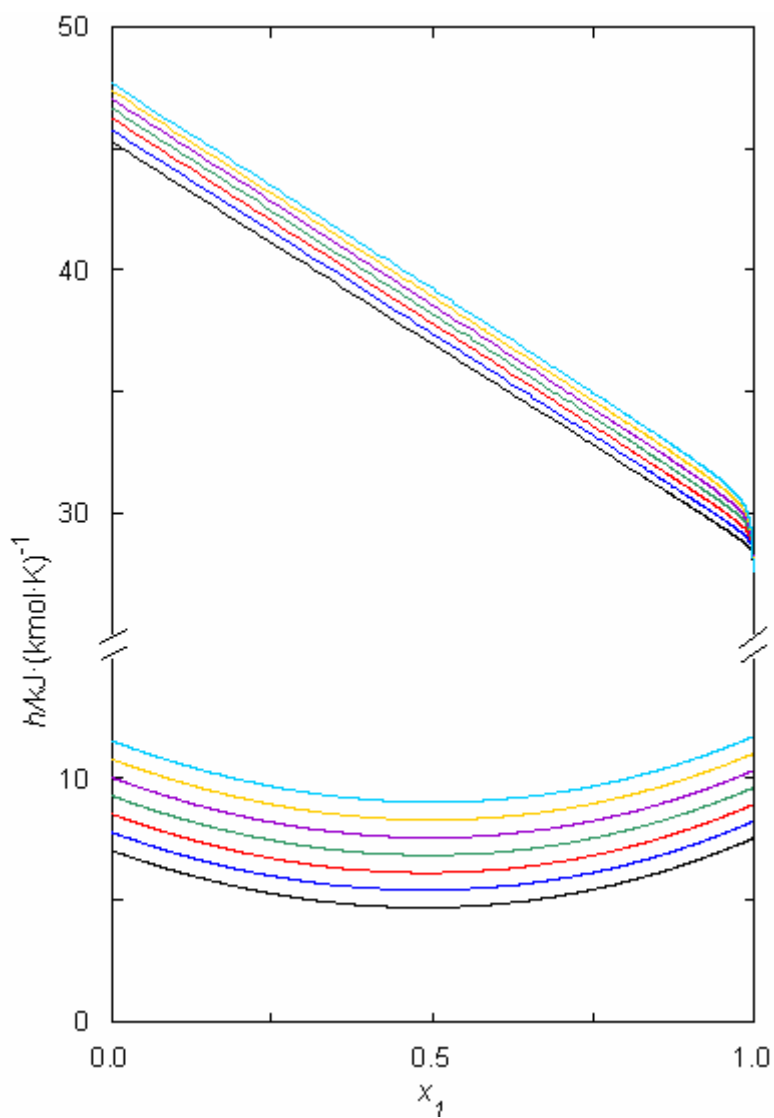


Figura D-2. Diagrama Entalpía-Composició per a la mescla NH₃/H₂O/NaOH. (—) – 293.15K; (—) – 303.15 K; (—) – 313.15K; (—) – 323.15 K; (—) – 333.15 K; (—) – 343.15 K; (—) – 353.15 K.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
REFRIGERACIÓ PER ABSORCIÓ CON NH₃/H₂O/HIDRÓXIDS
Marieta Simona Steiu
ISBN:978-84-693-4054-7/DL:T.991-2010