

Instituto Politécnico Nacional

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

UNIDAD QUERÉTARO

POSGRADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

DISEÑO DE REFRIGERADOR SOLAR POR ADSORCIÓN PARA CLIMA CÁLIDO HÚMEDO

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRIA EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA

Jessica Guadalupe Trujeque Bolio

Director de Tesis: Dr. Gonzalo Alonso Ramos López

Querétaro, Qro. Marzo 2010.





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

 En la Ciudad de
 Querétaro
 siendo las
 19:00
 horas del día
 24
 del mes de

 Marzo
 del
 2010
 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada

 por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de
 CICATA-QRO

 para examinar la tesis de titulada:

DISEÑO DE REFRIGERADOR SOLAR POR ADSORCIÓN PARA CLIMA CÁLIDO HÚMEDO

Presentada por el alumno:

Trujeque	Bolio	Jessica Guadalupe									
Apellido paterno	materno	nombre(s)					_				
		Con registro: B	0	7	1	2	4	2			

aspirante de: Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis Dr. Gonzalo A. Ramos López Reynaldo Dra. Mónica Vidales Hurtado Dr. Reynaldo Carlos Pless Elling Dr. Juan Bautista Hurtado Ramos Dr. Martín de Jesús Nieto Pérez EL PRESIDENTE DEL COLEGIO Dr. Joaquín Salas Rodríguez NSTITUTO POLITECH CIENCIA APLICADA TECNOLOGÍA AVANZA UNIDAD QUERÉTARO DIRECCIÓN

SIP-14



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de <u>Querétaro</u> el día <u>22</u> del mes <u>Marzo</u> del año <u>2010</u>, el (la) que suscribe <u>Jessica Guadalupe Trujeque Bolio</u> alumno (a) del Programa <u>de Maestría en Tecnología avanzada</u> con número de registro <u>B071242</u>, adscrito a <u>CICATA-QRO</u>, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de <u>Dr. Gonzalo Alonso Ramos López</u> y cede los derechos del trabajo intitulado <u>DISEÑO DE REFRIGERADOR SOLAR POR ADSORCIÓN PARA CLIMA CÁLIDO</u> <u>HÚMEDO</u>, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección <u>wintgirl@gmail.com</u>. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Jessica Guadalupe Trujeque Bolio Nomore y firma

Agradecimientos

....A mi persona: porque *Hacer o no hacer algo, solo depende de nuestra voluntad y perseverancia* [Einstein].

A Lupita!!! Y el patrocinio de la *Pastelería Lupita Bolio* (se vendieron más de 1600 pasteles para hacer esta idea realidad).

En lo académico gracias a mi Sherpa, con nombre de poco peso (gramos), por llevarme y guiarme a la mitad de la cima, a paso pausado pero llegamos.

A los Doc que me aconsejaron: Nieto, Pless, Vidales, Castillo, Eva, Max.

A las muchachas de posgrado por su apoyo.

A los apoyos financieros: PIFI, CONACYT e IPN.

A mis Bro!!! (Jaimico y PP) y mi cuñis Meras.

A quienes hacen más amena mi vida. Mis amiguitos: Serch, César, Jesús, Mem, Rodri, Ángel, Rami, Néstor, Lenin, Eduardo Rincón, Dante, Álvaro, Toño, Arturito, los de ANES, los del Diplomado de energía, primas, Tania, primos, tías, los del diplomado de enología, Lily, los arquitectos de Vhsa y DF, los de CICATA, Milton, los de PEMEX, los de Vhsa, los del DF, CbtiS 32 generación 98-2001, las asistentes de Lupita y los de Queretown.

A la memoria de los que ya no están conmigo: Pá, Abu y Jerito.

Gracias Jere por enseñarnos que no hay que rendirnos.

Good bye the rockstar life style

Índice

Acta de revisión	1
Carta cesión de derechos	2
Agradecimientos	4
Índice	5
Índice de figuras	7
Índice de cuadros	8
Lista de símbolos y abreviaciones	9
Resumen	10
Abstract	11

Capítulo 1	
Introducción	12
Justificación	13
Energía Solar	15
Relación geométrica solar	19
Dispositivos de medición solar	22
Sistemas de Captación Solar	26
Radiación Solar en clima cálido húmedo	29
Refrigeración	32
Fluidos Refrigerantes	33
Normatividad en fluidos frigorígenos	34
Sistemas de refrigeración	37
Métodos de Refrigeración Solar	37
Reseña de los sistemas de refrigeración termosolar por sorpción	38
Refrigeración por Adsorción	40
Componentes de un sistema de refrigeración por adsorción	43
Colector Solar Adsorbedor	44
Condensador	46
Dispositivo de expansión	46
Evaporador	46
Modalidades de adsorbedores	47
Equilibrio de Adsorción	48
Adsorbentes	51
Sílicas	52
Zeolitas	54

Carbón activado	55
Bromuro de litio	56
	56
	50
Adsorbatos	56
Capítulo 2	
Materiales y métodos	58
Materiales Adsorbentes	58
Sílica 13X	58
Sílica Baker	60
Zeolita 25	62
Zeolita G	63
Cloruro de calcio	64
Fluidos refrigerantes	64
Métodos de caracterización de adsorbentes	65
Evaluación de la temperatura de desorción	66

Capacidad límite de adsorción	66
Comportamiento cíclico de adsorción	68
Evaluación de TGA	68
La presión de equilibrio de adsorción	69
Detalle del equipo de laboratorio empleado	71
Cálculos para el sistema de refrigeración	72
Propuesta del colector adsorbedor	73

Capítulo 3

Resultados	73
Evaluación de la temperatura de desorción	73
Capacidad límite de adsorción	76
Comportamiento cíclico de adsorción	81
Evaluación de TGA	82
La presión de equilibrio de adsorción	84
Resultados del Cálculo para el sistema de refrigeración	90
Modelo matemático de refrigeración	94
Condensador	98
Válvula de expansión	99
Diseño del evaporador	99
Propuesta del colector adsorbedor CPC	103
Propuesta del colector Adsorbedor plano	105
Capítulo 4	

Conclusiones

Discusiones	108
Bibliografía	110

Índice de figuras

1.1 Espectro de radiación solar	16
1.2 Detalle de espectro solar	17
1.3 Perihelio y afelio de la tierra	18
1.4 Descripción del movimiento aparente del sol	20
1.5 Descripción de los ángulos respecto a una superficie inclinada	20
1.6 Descripción de piranómetro	23
1.7 Descripción de pirheliómetro	24
1.8 Distribución global de la radiación	25
1.9 Promedio de la radiación global en México	25
1.10 Colectores solar planos sin concentración	27
1.11 Colectores solares con concentración	28
1.12 Climas de México	29
1.13 Componentes de un refrigerador por adsorción	43
1.14 Vista esquemática de CPC adsorbedor	44
1.15 Vista esquemática de colector plano adsorbedor	45
1.16 Isoterma de adsorción típica	48
1.17 sodalita	49
2.1 Perlas de sílica 13X	59
2.2 zeolita X	59
2.3 Isóteras del par zeolita 13X–Agua	60
2.4 Ordenamiento atómico de un cristal de SiO ₂	61
2.5 Sílica Baker	62
2.6 Zeolita 25 usada en experimentación	62
2.7 Zeolita G	63
2.8 Cloruro de calcio	64
2.9 Fluidos refrigerantes	64
2.10 Esquema del experimento de limite de adsorción	67
2.11 Componentes internos del experimento de presión residual	70
2.12 Componentes del experimento de presión residual	70
3.1 Gráfica de evaluación preliminar de la Temperatura de desorción para	Sílica
13X, Sílica Baker, zeolita G, Zeolita 25	
3.2 Procesos para la evaluación del límite de adsorción.	76
3.3 Gráfica de porcentaje en peso de fluido adsorbido.	78
3.4 Zeolita 25 antes y después del experimento de saturación con etanol.	79
3.5 CaCl ₂ antes y después del experimento de saturación con agua.	79
3.6 Series de adsorción de agua	81

3.7 Gráficas a y b de TGA	83
3.8 curva de calibración de TC 530	85
3.9 Presión de vapor de agua y metanol	86
3.10 Apariencia final del experimento de presión residual con 3ml	87
3.11 Gráfica de evaluación de 3ml de agua y metanol con sílica Baker y	
zeolita G.	87
3.12 Apariencia final del experimento de presión residual con 6ml.	88
3.13 Gráfica de evaluación de 6ml de agua y metanol con sílica Baker y	
zeolita G.	88
3.14 Apariencia final del experimento de presión residual con 8ml.	89
3.15 Gráfica de evaluación de 8ml de agua y metanol con sílica Baker y	
zeolita G.	89
3.16 Diagrama de sistema de refrigeración solar	94
3.17 Diagrama de flujo másico dentro del sistema de refrigeración	100
3.18 CPC	103
3.19 Diseño de CPC con apertura para 4 horas de insolación	104
3.20 Diseño de colector Adsorbedor plano	105

Índice de cuadros

1.1 Tabla de valores de irradiación solar global mensual en las capitales	31
1.2 Tabla de adsorbedores y su uso comercial más común en la	52
industria.	
1.3 Tabla de comparación de propiedades de los fluidos adsorbatos	57
3.1 Resumen de resultados del experimento de límite de adsorción.	77

Lista de símbolos y abreviaciones

- α Altura solar
- γ Acimut
- θ_z Angulo cenital
- φ Latitud del lugar
- δ Declinación
- n Día del año
- ω Angulo horario
- Φ Potencia frigorífica
- *C* calor específico (kJ/kg K)
- *COPC* coeficiente de operación de Carnot (adimensional)
- *COPH* coeficiente de operación entálpico (adimensional)
- CPC concentrador parabólico compuesto
- *FR* relación de flujo (adimensional)
- *h* entalpía específica (kJ/kg)
- m masa (kg)
- *P* presión (mBar)
- *q* calor (kJ)
- *T* temperatura (°C o K)
- V volumen (m³)
- ρ densidad (kg/m³)
- η Eficiencia del sistema (%)
- Δ incremento de una variable
- *m* Flujo másico

Subíndices

- a aire
 AD adsorbedor
 CO condensador
 EV evaporador
 w Agua
 R recinto de refrigeración
 T correspondiente a un proceso completo
- pot Potencia requerida

Resumen

La energía Solar tiene un enorme potencial, aun poco explotado, para energizar tanto ciclos de calentamiento como de refrigeración. En el presente trabajo se realiza el dimensionamiento de un sistema de refrigeración por adsorción para un volumen de 1 litro para el clima cálido húmedo. Para este propósito se estudiaron tres fluidos de trabajo: Agua, Etanol y Metanol, y un cinco materiales adsorbedores de bajo costo. Los materiales elegidos son de fácil adquisición en los mercados locales.

Se observó que todos los materiales desorben los fluidos antes mencionados a una temperatura de 140 °C, sin sufrir alteraciones visibles.

Se midió para todos los casos el límite de adsorción de los fluidos a temperatura ambiente, obteniéndose que para agua las zeolitas adsorben típicamente 23% mientras las sílicas 11%.Para metanol las zeolitas adsorben de 23% mientras que las sílicas alrededor de 10%, y para etanol las zeolitas adsorben alrededor de 28% mientras que las Sílicas 13%.

Para la temperatura objetivo de 3°C se concluye que solamente la pareja de trabajo Zeolita-G- Metanol ofrece una alternativa. Para un refrigerador de 1 litro de capacidad que alcance una temperatura de 3 °C, construido en base a Zeolita G y metanol con una cámara fría en base a Unicel se requiere de 6 kg de Zeolita, 350 ml de metanol y un colector solar plano de 0.5 m², el que tiene un costo estimado de \$ 1700 MXN.

Abstract

Solar energy has an enormous potential, still not fully exploited, to energyze both heating and refrigeration cycles. In the present work ,the dimensioning of an adsorption refrigeration system for a 1 liter volume operating in warm humid weather conditions is shown. For this purpose, three working fluids were evaluated: water, ethanol and methanol, and five low-cost adsorbing materials. The chosen materials are easily acquired in local markets.

It was observed that all materials desorb all the working fluids completely at a temperature of 140°C, without suffering noticeable alterations.

In all cases the adsorption limit was determined for all working fluids at room temperature, finding that for the case of water zeolites absorb typically 23%, while silica adsorbs 11. For methanol, zeolites adsorb 23% while the silica 10%. And for ethanol zeolites adsorb 28% while the silica adsorbs 13%.

For the target temperature of 3 °C it is concluded that only the working pair G-zeolite/methanol offers an option. For a 1-liter refrigerator operating at 3 °C, built based on the G-zeolite/methanol pair with a cold chamber constructed from styrofoam, the required adsorbant mass is 6 kg, the volume of working fluid is 350 ml, and a solar planar collector with an area of 0.5 m² is needed, giving a cost of 1700 mexican pesos.

1

Introducción

La refrigeración es un fenómeno cotidiano, natural, la mayoría de los seres vivos pueden auto refrigerarse con glándulas que los vuelven homeostáticos, es decir, se adaptan al medio y entorno que los rodea, manteniendo uniforme la temperatura interna en órganos vitales para así conservar una condición estable y constante. Algunos seres vivos presentan una vaso dilatación cutánea, en donde los poros permiten la salida de agua salina del cuerpo y a este efecto se le conoce como sudoración.[Koppe 2003].

La refrigeración artificial o mecánica se refiere a la acción de retirar calor dentro de un zona confinada para cambiar la temperatura interna de este espacio [Pilatowsky Figueroa 1993]. Hay muchos procesos y fines específicos para la producción de frio, como preservar alimentos, dar una sensación de confort o realizar un proceso.

El ser humano antes de producir frio comienza a recolectar bloques de agua congelada, consecuencia del deshielo de ríos y lagos. Posterior a esto el hombre notó que adicionando sales al hielo se mantiene una baja temperatura por más tiempo donde interviene el calor latente de fusión. Varios siglos después el hombre experimenta con mezclas refrigerantes, la presión de vapor del líquido-gas como pareja de trabajo, y cuando Faraday descubre la licuefacción de los gases bajo ciertas condiciones de presión y temperatura nace el principio de refrigeración [Rapin 2001].

Para refrigerar continuamente un espacio se requiere un fluido refrigerante, las características de los primeros refrigerantes mermaron el entorno atmosférico creando el daño a la capa de ozono. Actualmente en el mercado ya existen opciones ecológicas de fluidos refrigerantes o tecnología que no requiera este tipo de fluidos.

Justificación

Se estima que en el 2010 el mundo alcanzará una población de seis mil millones de personas [U.S. Gov. 2009]. Atender las necesidades de todos genera pérdidas de los recursos del suelo causando contaminación, deforestación, poniendo la biodiversidad en peligro y deteriorando las condiciones atmosféricas, contaminando aguas. La seguridad y disponibilidad energética es incierta, genera desequilibrios urbanos, dificultando la prestación de servicios básicos de agua, saneamiento, y suministro eléctrico, esto ejerce una presión sobre los recursos naturales por atención de demanda de alimentos, lo cual obliga a tomar en cuenta las variables medioambientales [Burtland 1987, Janeiro 1992].

La inercia con la que gira el mundo globalizado demandante de tiempo y comodidades, no se dentendrá por falta de tecnología amigable con el ambiente, es por esto que se debe hacer uso de responsable de los avances tecnológicos utilizando la energía que se nos proporciona gratuitamente (la solar). Los habitantes del planeta no pueden prescindir de la producción de frío, ya que la producción antropogénica de frío es necesaria para la preservación de productos en la industria alimentaria, en procesos, fabricación de hielo, transportación, refrigeración doméstica y para el acondicionamiento térmico de espacios fijos o móviles. Mayor relevancia tiene la producción de frío para la preservación de vacunas, biológicos y órganos vitales en el sector salud. Esta producción de frío tiene un consumo mundial de un 15 por ciento del total de la energía eléctrica generada [Pilatowsky Figueroa 2007]. Este consumo de energía, con las tecnologías actuales, conlleva emisiones de efecto invernadero por la quema de combustibles fósiles en centrales termoeléctricas. Actualmente ya existe tecnología alternativa que opera con energía solar y no requiere de la electricidad [Velásquez 2006].

Los dispositivos conversores de la irradiación solar a electricidad que habitualmente se integran a ciclos de refrigeración están basados en el principio fotovoltáico, suministrando el flujo eléctrico a compresores, elementos termoeléctricos y/o al soporte del suministro de potencia para la operación de bombas. Esta tecnología de paneles fotovoltaicos (PFV) es de elevado costo y generalmente emplea los mismos refrigerantes (CFC's) que cualquier refrigerador doméstico. Los refrigeradores de PFV recién comienzan a incorporarse al mercado, y por el momento tienen bajas eficiencias, de aproximadamente 10 %.[Spahis 2007].

Los dispositivos colectores de energía solar térmica dependen de la potencia de enfriamiento y directamente su geometría se dimensiona de acuerdo al grado de concentración demandada. El calor del sol cambia al fluido refrigerante de estado (vapor-líquido) dentro del sistema [Warwick 2009]. Los sistemas refrigerantes de adsorción (térmico-solar) presentan ahorro de energía en comparación con los sistemas basados en compresión de vapor, requieren de bajos niveles de temperaturas, son de control simple, sin vibraciones, bajo costo de operación, no presentan problemas de corrosión, y las parejas de trabajo instaladas no presentan sensibilidad a la posición de instalación. Aun tienen un bajo coeficiente de operación (COP), lo que se traduce a un alto volumen de lecho adsorbente y mayor peso en la instalación [Aristov 2007].

El mercado busca tecnologías de enfriamiento competitivas a los sistemas que operan habitualmente; al plantear un refrigerador solar por adsorción para clima cálido húmedo en México, es diseñar para las condiciones ambientales más críticas de insolación en una zona altamente demandante de tecnología de producción de frío [SENER 2005, Kwong 2007].

Para el caso de refrigeración, el costo depende fuertemente del costo del material absorbente. La búsqueda de materiales absorbentes con mejores características es importante pero también lo es la búsqueda de materiales de mas bajo costo. Contar con materiales con un mayor coeficiente de absorción permitirá construir refrigeradores solares más compactos e intrínsecamente más económicos. Contar con materiales de menor costo permitirá hacer esta tecnología más competitiva.

Al abordar este problema para un marco de investigación nacional, se espera que las respuestas sean específicas en el contexto de la situación, particularmente para el caso de México, un país con grandes posibilidades para la explotación de sus riquezas naturales una de las cuales es la cantidad de radiación solar obtenida diariamente. Puede traducirse a capital real, de ahí que el conocimiento y avance de las diferentes tecnologías relacionadas con la solar promete promover un mayor uso de este recurso y una mayor eficiencia la eficiencia en todas sus aplicaciones [Marroquín de Jesús 2008].

Energía solar

"Ante la avidez de energía que manifiesta la vida actual, resulta necesario tener conciencia plena de lo que significan las investigaciones de nuevas fuentes de energía para satisfacer las demandas presentes y futuras "[Manrique 1984].

La luz visible y rayos infrarrojos provenientes del reactor nuclear natural, nos proveen de energía gratuita que se puede aprovechar para activar sistemas para la producción de frío. El principal reto como investigador desarrollador de tecnología, es innovar, proponer ideas nuevas que reduzcan el costo de los equipos, que incrementen la eficiencia de operación y obtención de unidades más compactas. Al superar las barreras técnicas y económicas, podremos remplazar paulatinamente una de las tecnologías que más daño está causando al ambiente, por una tecnología limpia y sostenible [Aitken 2006]. El aprovechamiento de la energía solar en refrigeración refiere a la conversión directa de la radiación solar en calor y en electricidad, (conversión foto térmica y fotovoltaica, respectivamente).

El Sol es la estrella más cercana a la tierra y su núcleo tiene en su interior una temperatura aproximada de 15 millones de grados Celsius, y sin embargo en la superficie alcanza una temperatura promedio de 5770 °C. El sol es alimentado en su interior por reacciones nucleares. De su superficie se emiten radiaciones electromagnéticas en todas las direcciones. Un rayo del Sol tarda aproximadamente ocho minutos en llegar a la Tierra. La radiación solar abarca desde el ultravioleta pasando por la luz visible hasta el infrarrojo, lo que se conoce como el espectro solar, mismo que se muestra en la Fig 1.1.

La intensidad de la radiación solar varía según la longitud de onda. Se observa que el pico máximo de emisión corresponde al color verde, con una longitud de onda aproximada de 0.5 μ m. Por su forma el espectro de emisión del sol se asemeja al espectro de emisión de un cuerpo negro y puede ser aproximado por la radiación de un cuerpo negro de aproximadamente 6000 K.

El espectro electromagnético emitido por el sol corresponde a lo que en la figura 1.1 se describe como la curva de radiación extraterrestre. Cuando la radiación solar pasa a través de la atmósfera sufre un cambio en su espectro electromagnético en función de la absorción parcial de radiación debido al oxígeno en el aire y partículas de agua en la atmósfera. Para efectos de simulación de la radiación solar se emplea habitualmente el espectro de radiación solar a nivel de mar (curva amarilla en la fig 1.1). Como se puede observar en la misma imagen, el agua tiene un efecto muy importante sobre la radiación solar a nivel del mar. Es por esto, que para días nublados la radiación solar se ve enormemente disminuida. Para cuantificar la radiación solar que llega a la tierra se utilizan la unidades w/m² (watt por metro cuadrado) y para cuantificar la radiación solar total se utiliza el Wh/m²(watt por hora por metro cuadrado) [Universidad de El Paso 2009].



Figura 1.1 Espectro de radiación solar, muestra curva de radiación solar extraterrestre y la curva de radiación solar sobre el nivel del mar

Para poder entender las particularidades de cómo el espectro solar se hace llegar a la Tierra, esta gira alrededor del Sol; este movimiento se denomina movimiento de traslación, que se realiza durante aproximadamente un año [Guillen 2004]. La trayectoria que describe nuestro planeta es una elipse que se acerca a una trayectoria circular. En la figura 1.3 se ilustra como el Sol está en uno de los focos de la elipse, y nuestro planeta está más cerca del Sol el 15 de Enero (la distancia mínima se llama *perihelio*) y más lejos en junio (la distancia máxima se llama *afelio*)[Manrique 1984].

En la figura 1.2 se ilustran las longitudes de onda abarcadas por el espectro solar, abarcando desde el infrarrojo, pasando por luz visible y ultravioleta.



Figura 1.2 Regiones del espectro electromagnético donde se muestra a detalle el espectro solar.



Figura 1.3 Perihelio y afelio de la tierra

La tierra no sólo se mueve alrededor del Sol, sino que además gira en torno a un eje imaginario, en un movimiento que se llama rotación. El eje de rotación de la Tierra no es perpendicular al plano de la eclíptica, sino que forma un ángulo de 23.45°. Si se mide el ángulo que forman los trópicos de Cáncer y de Capricornio con respecto al ecuador, desde el centro de la Tierra, el primero será de +23.45° y el segundo de - 23.45°. Esta inclinación del eje de la Tierra con respecto al plano de la eclíptica es lo que ocasiona fundamentalmente las estaciones y por lo tanto la cantidad de radiación que se recibe del Sol en cada caso para una cierta etapa del año y a una latitud dada.

Fuera de la atmósfera, sobre cada m^2 le llegan 1,367 watts de potencia solar en promedio (95 W/m² en el ultravioleta, 640 W/m² en el visible y 618 W/m² en el infrarrojo), este valor recibe el nombre de constante solar extra-terrestre. [Sánchez 2007][Manrique 1984].

El Sol emite radiación caracterizada por su espectro. Esta radiación es absorbida por el sistema atmósfera-tierra, que se calienta y a su vez emite una radiación de características diferentes a la absorbida, preferentemente infrarroja. De la radiación que incide sobre el planeta solamente 47 % llega a la superficie terrestre, de esta 31 % como radiación directa y 16 % como radiación indirecta. La

radiación indirecta ó radiación difusa se origina en proceso de dispersión de la luz solar en las diferentes capas de la alta atmósfera y en las nubes. [Hinojosa 2007].

La atmósfera terrestre está constituida por una masa gaseosa estratificada. La variación vertical de la temperatura permite distinguir distintas regiones: tropósfera, estratósfera, ionósfera y la exósfera. Todo el vapor de agua se encuentra concentrado en la proximidad de la superficie terrestre y absorbe fuertemente la radiación solar en las regiones infrarrojas. Solamente la radiación solar extraterrestre comprendida entre 0.29 μ m y 2.3 μ m es transmitida, con atenuaciones, a la superficie de la tierra.

Relación geométrica solar

La descripción del movimiento aparente del sol, la inclinación solar, el ángulo horario y sus variaciones a lo largo tiempo, así como los efectos que tiene la masa de aire, nos sirven junto con otros parámetros meteorológicos para hacer estimaciones sobre el dimensionamiento de sistemas de equipos solares, ya que influye en la cantidad de rayos solares y dependen la lejanía o cercanía con el Sol, así como de la calidad y cantidad de los rayos solares determinados por la estación.

Desde la época de Copérnico, sabemos que es la Tierra gira alrededor del Sol en un año (movimiento de traslación), no obstante para ciertos cálculos solares es más conveniente emplear la concepción ptolemaica, considerando a la Tierra como fija y describiendo el movimiento del Sol como un movimiento aparente. Desde este punto de vista el sol está restringido a moverse con dos grados de libertad en el espacio. En consecuencia, su posición en el firmamento quedaría descrita mediante dos variables angulares: la altura solar y el acimut solar.

Es necesario tomar en cuenta el movimiento del sol para conocer la dirección de la radiación directa que cae sobre un plano dado en cualquier instante. Esto es importante en especial para los dispositivos solares que requieren de seguimiento solar. Para aplicaciones que no requieren de seguimiento solar también es conveniente conocer el movimiento aparente del sol a lo largo de un año para así poder elegir la orientación más conveniente de ese dispositivo, y evitar problemas de interferencia de objetos circundantes, como la proyección de sombras, entre otros.



Figura 1.4 Descripción del movimiento aparente del sol durante equinoccios y solsticios.

En la figura 1.4 se ilustra como es el movimiento del sol en el equinoccio, manteniéndose el sol en una posición 90° respecto al usuario, en el solsticio de verano el sol tiene una inclinación más hacia el norte, y el solsticio de invierno la declinación solar tiene una inclinación hacia el sur.

Y para la figura 1.5 se describen los ángulos respecto a una superficie inclinada, se hace referencia la altura solar (α), el acimut (γ), ángulo cenital (θ z), el cenit.



Figura 1.5 Descripción de ángulos respecto a una superficie inclinada.

Se definen los siguientes conceptos para la descripción de la relación geométrica solar.

- Altura solar ά (alpha): define el ángulo que la visual al sol forma con el horizonte.
- Acimut γ (gamma): define la desviación de los rayos del sol con respecto al sur verdadero (se mide con relación al sur).

El ángulo solar y acimut dependen de la posición geográfica en la que nos encontremos y en general dependen de tres parámetros:

- La latitud del lugar φ (phi): el ángulo que determina el lugar de interés sobre la tierra con respecto al plano del Ecuador es positivo si se mide respecto al norte y negativo respecto al sur.
- La declinación δ (delta): define la posición angular del sol al mediodía (el momento en que el sol esta mas alto en el firmamento con respecto al plano del ecuador). Es el índice de alejamiento de norte a sur y depende del día del año. Puede calcularse:

$$\delta = 23.45 sen \left(360 \bullet \frac{284 + n}{365} \right)^{(1.1)}$$

Donde *n* es el día del año. Los valores tabulares de delta (δ) se presentan en el anexo A1.

• El ángulo horario ω (omega): es igual a cero al mediodía solar y adquiere un valor de 15º de longitud por cada hora, siendo positivo en las mañanas y negativo por las tardes. Así, ω es, por ejemplo, igual a +30 a las 10:00, y ω es igual a -15 a las 13:00 horas.

Una vez determinados la latitud, la declinación y el ángulo horario, la altura y el acimut solares pueden calcularse fácilmente por medio de las siguientes ecuaciones.

 $sen\alpha = \cos\phi \cdot \cos\delta \cdot \cos\omega + sen\phi \cdot sen\delta$ (1.2)

$$sen\gamma = \cos\delta \cdot \frac{sen\omega}{\cos\alpha}$$
 (1.3)

Haciendo uso de las expresiones anteriores y considerando que al amanecer y atardecer la altura solar es cero, puede calcularse el número de horas de asoleamiento diario. Haciendo α =o en la ecuación (1.2) se obtiene que

$$\cos \omega_s = -\tan \phi \cdot \tan \delta$$
(1.4)

Dispositivos de medición solar

Hasta este momento únicamente hemos considerado características geométricas y radiométricas de la radiación solar. Sin embargo, para predecir o evaluar el funcionamiento de cualquier sistema de conversión de energía foto-térmica es necesario considerar adicionalmente efectos meteorológicos. Debido a la presencia de nubes tenemos la radiación solar directa y la radiación solar difusa, cuyas intensidades variarán en función de que tan nublado este el día. La presencia de nubes no se puede calcular, por lo que las variables meteorológicas se determinan experimentalmente. En base a los datos experimentales se pueden crear modelos que predigan la insolación diaria promedio esperada para una localidad en determinada época del año.

Se han desarrollado dos instrumentos para la medición de la radiación solar: el piranómetro para la radiación solar total y el pirheliómetro para la radiación solar directa. Ambos instrumentos tienen transductores que entregan señales eléctricas proporcionales a la radiación solar.

El instrumento más difundido es el piranómetro (solarímetro o actinómetro) es el instrumento para medir la irradiación global o flujo de radiación en kW/m², usualmente sobre una superficie horizontal. Funciona con una termopila (sensor de temperatura que transforma su lectura en impulsos eléctricos) sobre la cual incide la radiación a través de dos cúpulas semiesféricas de vidrio.



Figura 1.6 Piranómetro

En la figura 1.6 se ilustra el instrumento de medición piranómetro y a un lado un esquema del mismo de cómo se hace incidir la radiación solar, para el cual tenemos un disco de diferentes materiales (mostrado como blanco y negro) hay una diferencial de temperaturas entre ambos materiales dando como resultado la radiación solar expresada en kW/m².

El Pirheliómetro mide la intensidad de la incidencia normal de la radiación solar directa emitida por el disco solar, requiere de un seguidor y su funcionamiento se basa en la descripción que hace funcionar al piranómetro, con la diferencia que la información se guarda en un medio magnético para su posterior procesamiento informático.



Figura 1.7 Pirheliómetro

En la anterior figura 1.7 se ilustra el instrumento de medición Pirheliómetro y a un lado un esquema del mismo de cómo se hace incidir la radiación solar directa que pasa por del tubo de metal directo a la termopila.

En muchas estaciones meteorológicas se incluyen mediciones de radiación solar. Estas estaciones cuentan con sistemas automatizados de registro y comunicación a centros de acopio de información.

Con las mediciones realizadas con estos instrumentos, acumuladas por varios años, se han elaborado mapas de radiación promedio. La figura 1.8 muestra las distintas "curvas de nivel" de radiación global mundial, esta ilustración muestra la radiación solar media recibida en superficie expresada en W/m², oscilando entre un máximo de 250 W/m² en las siguientes regiones despejadas de nubosidad del Sahara y Arabia, hasta un mínimo de 75 W/m² en las islas brumosas del Ártico, la media global es de 170 W/m².



Figura 1.8 Distribución global de la radiación expresada en w/m²

La figura 1.9 presenta los datos de radiación global anual promedio para la República Mexicana. Se observa que la península de Baja California, la costa occidental y la parte de la península de Yucatán son las zonas mas favorecidas por la radiación solar. De una extensión territorial total de aproximadamente 2'000,000 km², casi el 40% del país recibe mas de 20.93MJ/m²/día ó 200 W/m².



Figura 1.9 Radiación global anual promedio para la República Mexicana

Sistemas de captación solar

Son los sistemas que transforman la energía del Sol en calor útil para las actividades del hombre.

La función de los colectores solares térmicos es la de absorber la radiación solar incidente sobre éstos y transferir la energía a un fluido que circula a través de los mismos. Existe una gran variedad de colectores solares y se clasifican según el grado de concentración de la energía solar captada, o por el nivel de temperatura del fluido calor-portador que producen (baja, media o alta temperatura).

Se puede hacer una clasificación de los colectores solares térmicos en dos grandes grupos:

Colectores solares planos, sin concentración: C = 1

Colectores concentradores solares, con concentración: C > 1

Dentro del primer grupo se tiene (fig. 1.10):

- Colectores de placa plana (con una o dos cubiertas).
- Colectores de placa plana con aislamiento térmico transparente (TIM).
- Colectores de tubos evacuados



Figura 1.10 Colectores solares planos sin concentración. A) colector de placa plana, b) colector de placa plana con aislamiento térmico transparente, c) colector de tubos evacuados.

Los colectores planos: son de los más utilizados para aplicaciones domésticas e industriales, presentan plana la superficie de absorción. Se clasifican en relación al fluido de transferencia que usan con ellos, por lo que existen los de medio líquido y de medio aire (gaseoso).

De forma general, son de montaje sencillo, su funcionamiento y operación son elementales, con la característica de ser modulares y complementarios, lo que permite su ampliación para cubrir la superficie que sea necesaria a relativamente bajo costo y accesibilidad. Los componentes con que se fabrican son muy diversos, de rendimientos térmicos variables, de fácil acceso. Sin embargo, no obstante que no requieren de grandes tecnologías para su instalación y orientación, permiten cualquier tipo de adiciones de dispositivos tecnológicos, superficies reflectoras y cualesquier elemento adicional que aumente su eficiencia. Por ejemplo, para el caso de los sistemas solares de medio líquido existen los que incluyen sistemas de serpentín, los de venas embutidas, los de tubos de calor y los combinados o mixtos, que pueden ser usados con líquidos o gases que fluyan a través de colectores solares planos metálicos o de cama de plástico [Rincón 2001].

Los colectores solares con concentración son mostrados en la figura 1.11 y pueden ser:

- Concentradores parabólicos compuestos (CPC) (estacionarios o con seguidor solar).
- Concentradores de canal parabólico (foco lineal).
- Concentradores de disco parabólico (foco puntual).
- Concentradores Fresnel (reflector o refractor).
- Concentradores de torre central.



Figura 1.11 Colectores solares con concentración. a) CPC, b) Concentrador de canal parabólico, c) Concentrador de Fresnel, d) Concentrador de disco parabólico, e) Concentrador de torre central.

En el caso de los colectores concentradores solares el CPC: Compuesto por una lámina reflectora. En todos los casos debe existir una reflectividad superior al 95%. Esta lámina recibe los rayos solares y por las propiedades de la parábola concentra los rayos incidentes en su foco, donde se encuentra el elemento receptor que contiene el fluido a calentar

Concentradores de cilindro parabólico: Formado por un cilindro parabólico en forma de espejo y un tubo ubicado en el foco de la parábola, por el cual circula el fluido a calentar.

Concentradores de disco parabólico: Formado por una superficie de revolución reflectora que concentra la radiación solar sobre un punto focal en el que se encuentra el receptor de calor.

Concentradores Fresnel: Puede lograrse una alta razón de concentración. Cada segmento concentra mediante refracción la radiación solar incidente en un receptor posicionado centralmente. Existen concentradores lineales y circulares. Los que utilizan lentes de Fresnel lineales pueden colocarse en hileras, requiriendo sólo un seguimiento unidimensional del sol.

Concentradores de torre central: En la parte superior de una torre a cuyo pie se distribuyen concéntricamente los espejos planos reflectantes.

Radiación solar en clima cálido húmedo

La conjunción de fenómenos meteorológicos que definen durante un largo periodo el estado promedio de la atmósfera y su evolución en un lugar dado, puede entenderse como consecuencia directa de la acción del sol sobre la tierra, accionando el ciclo del agua, haciendo posible la vida y conociendo diferentes tipos de climas [Guillen2004].

El clima de una región resulta de la combinación de las diversas propiedades de la atmósfera (humedad, temperatura, viento, presión atmosférica, etc.) durante un periodo extenso. El clima puede considerarse a diferentes escalas de tiempo (día, estación, año, milenio) y espacio (microclima que afecta a todo un continente o microclima, que afecta a una calle). La observación y reelección de datos de los climas sirven para describir, conocer y como previsión meteorológica [Laure Chemery 2003].



Figura 1.12 Climas de México. En turquesa se ubican los climas cálidos

En la figura anterior (1.12) se observa que predomina un clima seco y coincide en la ifigura 1.9 donde la irradiación solar es más intensa y para la zona climática que no cuenta con este privilegio es la región en color turquesa que pertenece al clima cálido húmedo.

Para describir el clima cálido húmedo se toman las siguientes consideraciones: el sol tiene un papel destacado en la evaporación del agua, proceso en el que inician las precipitaciones. Creando las condiciones para el clima cálido y húmedo, el cual se caracteriza por la homogeneidad en la temperatura con apenas 10°C de diferencia diurna, la vegetación ombrófila (verde todo el año), la humedad relativa

del lugar puede estar entre un 75-95%, relacionado con la alta capacidad higrométrica del aire caliente y la disponibilidad de agua debido a los cuerpos de agua, los suelos y la vegetación. Las regiones que presentan este clima reciben una gran cantidad de energía solar, pero a causa de la intensidad de evaporación el cielo está cubierto por cirros y cúmulo nimbos haciendo que la insolación no llegue a su duración máxima teórica. Esto limita el calentamiento del suelo durante el día y reduce el enfriamiento nocturno, originando un patrón de temperatura. Se puede apreciar en la tabla 1.1 elaborada por Galindo en su trabajo de medición satelital de irradiación solar para las capitales estatales de México.

Tabla 1.1 de valores de irradiación solar global mensual en las capitales estatales de México en MJ/m² [Galindo 1991]

Ciudad	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	Promedio
Aguascalientes	14	16	20	20	22	21	16	19	16	19	17	14	17.83
Campeche	14	14	19	25	19	21	20	18	19	18	16	14	18.16
DF	15	18	21	24	21	19	15	14	13	18	18	16	17.66
Ciudad Victoria	8	14	18	22	21	23	21	22	15	16	14	12	17.16
Colima	15	19	22	24	24	21	17	19	16	19	18	16	19.16
Cuernavaca	16	19	22	24	22	21	18	15	15	19	18	16	18.75
Culiacán	12	17	20	22	24	20	17	19	19	18	16	11	18.16
Chetumal	14	13	20	25	18	20	19	18	21	18	17	13	18
Chihuahua	10	14	18	23	22	21	21	20	19	18	14	10	17
Chilpancingo	15	19	23	24	21	17	17	17	14	18	17	17	18.25
Durango	12	17	20	23	22	19	14	17	16	18	15	13	17.16
Guadalajara	14	18	21	25	23	19	15	18	17	18	17	15	18.33
Guanajuato	14	17	20	23	22	20	16	18	15	18	17	14	17.83
Hermosillo	11	15	19	23	25	23	23	20	21	16	12	9	18.08
Jalapa	9	13	19	23	22	19	17	19	15	18	15	13	17.25
Mérida	14	14	19	25	20	22	20	19	20	18	16	14	18.25
Mexicali	11	14	19	22	24	23	24	21	21	16	11	8	17.83
Monterrey	8	15	18	22	20	22	20	21	15	12	12	10	16.25
Morelia	15	18	21	23	23	21	18	19	17	18	18	15	18.83
Oaxaca	14	16	20	23	19	16	14	17	13	19	18	15	17
Pachuca	14	16	19	22	18	18	15	17	13	17	17	15	16.75
Paz (Ia)	13	17	21	24	26	22	23	22	21	17	14	11	19.25
Puebla	15	17	22	24	21	20	18	18	15	19	17	14	18.33
Querétaro	15	17	20	23	20	19	15	17	13	18	18	14	17.41
Saltillo	9	15	20	22	21	22	19	20	15	15	13	12	16.91
San Luís Potosí	12	15	19	23	21	22	15	18	12	16	15	12	16.66
Tepic	13	18	21	24	24	22	16	20	18	19	17	15	18.91
Tlaxcala	15	17	19	23	20	18	17	17	15	19	17	14	17.58
Toluca	15	18	21	24	21	18	15	14	12	17	18	16	17.41
Tuxtla Gutiérrez	14	16	21	24	18	20	20	16	14	18	17	16	16.66
Villahermosa	12	13	19	23	20	20	19	19	16	18	16	14	17.41
Zacatecas	14	16	20	23	22	21	16	19	16	19	16	14	18

Refrigeración

Es la capacidad de extracción de carga térmica de las máquinas frigoríficas, se refiere al cambio de calor transferido Qentrada . En el sistema internacional esta capacidad es expresada en kW.

La tonelada de refrigeración es la unidad de medida empleada en los países anglosajones, especialmente en los E. U. A. Equivale a una potencia capaz de extraer 12000 BTUs (British Thermal Unit) de calor por hora, es decir que en el SI equivale a 3,516 kW. Otra unidad utilizada es el frigorie / hora (4180/3600 = 1,16 W) o la tonelada (3575 W).

La potencia de refrigeración dependerá de la aplicación, por ejemplo: un minibar requiere de 100W de refrigeración y consume 100W de energía eléctrica. O una recámara refrigerarla con 2KW de aire acondicionado que consume 1KW para el suministro eléctrico.

El fenómeno de refrigeración se debe a la energía almacenada en un cierto fluido es decir su energía interna (u).

La energía interna de un sistema incluye todo tipo de energía almacenada dentro de sus moléculas, de forma potencial y cinética.

La entalpía (H) de una sustancia es un término compuesto de energía, definido por la siguiente ecuación, donde se involucra la energía interna, la presión y el volumen del fluido.

$$H = u + P \cdot v \tag{1.5}$$

Debido a la presencia de la entalpía en todas las relaciones de flujo estable y balance de energía, esta es de gran importancia para cálculos de estimación frigorífica. Como la ecuación 1.5 involucra energía interna, presión y volumen se puede especificar la entalpía de vaporización para cada fluido, ésta representa la cantidad de energía necesaria para que la unidad de masa de una sustancia que se encuentre en equilibrio con su propio vapor a una presión de una atmósfera pase completamente del estado líquido al estado gaseoso.

Fluidos refrigerantes

Un refrigerante es un producto químico que se emplea para el proceso de refrigeración mecánica. Sus principales usos son en refrigeradores y acondicionadores de aire.

El principio de funcionamiento de las máquinas frigoríficas de compresión se expresa en el ciclo de Carnot, basándose en el diagrama de Mollier de un refrigerante cualquiera, donde se observa como las relaciones presión-temperatura-energía provocan al variar un cambio de estado en el refrigerante, pudiendo éste estar en fase gaseosa o líquida o en ambas a la vez. Es durante este proceso que se produce el intercambio energético con el medio secundario.

Hasta que en los años 1980 comenzaron las preocupaciones por la capa de ozono, los refrigerantes más usados eran los clorofluorocarbonos R-12 y R-22.

El primero era empleado principalmente para aire acondicionado de vehículos y para pequeños refrigeradores; el segundo para aire acondicionado, refrigeradores, y congeladores comerciales, residenciales y ligeros. Algunos de los primeros sistemas emplearon el R-11 por su bajo punto de ebullición, lo que permitía construir sistemas de baja presión. La producción de R-12 cesó en Estados Unidos en 1995, y se planea que el R-22 sea eliminado en el 2010. Se está empleando el R-134^a y ciertas mezclas (que no atentan contra la capa de ozono) en reemplazo de los compuestos clorados. El R410a (comúnmente llamado por su nombre comercial Puron) es una popular mezcla 50/50 de R-32 y R-125 que comienza a sustituir al R-22.

Normatividad en fluidos refrigerantes

Se sabe a partir de una primera indicación de Molina y Rowland en 1974, que los clorofluorcarbonos (CFC's), derivados del metano y del etano, empleados desde 1930 en la refrigeración y desde 1950 en otros sectores, son los responsables de la destrucción del ozono en la estratósfera, entre los 12 y 40 Km de altitud. Desde ese año se han estado desarrollando programas y estrategias nacionales para controlar la emisión y producción de agentes destructores de la capa de ozono.

Este daño ocurre a la capa de ozono por medio de los gases refrigerantes, que emanan durante el mantenimiento de un sistema de refrigeración o aire acondicionado ya que el gas no se confina en algún recipiente para ser reciclado y/o destruido y también por la disposición final del equipo refrigerante (refrigerador y/o aire acondicionado) que va a dar a los tiraderos de basura sin que se tenga la debida precaución, por lo que tras la destrucción del contenedor de los gases, estos escapan a la atmósfera.

Los refrigerantes sustitutos de los CFC's representan soluciones transitorias con un potencial menor de destrucción del ozono, pero aún así es necesario un adecuado manejo.

Existe únicamente una Norma Oficial Mexicana de Emergencia (NOM-EM-125-ECOL-1998), que establece las especificaciones de protección ambiental y fabricación importación dispositivos prohíbe la 0 de basados en clorofluorocarbonos (CFC's) que sean refrigeradores, refrigeradores-congeladores y congeladores electrodomésticos, enfriadores de agua, enfriadores-calentadores de aqua y enfriadores-calentadores de aqua para beber con o sin compartimento refrigerador, refrigeradores para uso comercial y acondicionadores de aire tipo cuarto.

La salud y el bienestar de un país pueden depender de los sistemas de refrigeración. Por ejemplo, la distribución de alimentos, el almacenamiento de vacuna y aplicaciones, médicas, industriales, comerciales y domésticas de todo tipo depende de los sistemas de refrigeración. Se necesitan nuevos refrigerantes que no contribuyan a la destrucción de la capa de ozono ni se sumen a los gases de efecto invernadero. En México se deben tomar medidas más serias en cuanto a legislación y normatividad y debe haber un mayor compromiso con los acuerdos mundiales relativos al cuidado del medio ambiente.

Propiedades de los fluidos refrigerantes

El refrigerante ideal tiene buenas propiedades termodinámicas, no es corrosivo y es seguro. Dichas propiedades son un punto de ebullición debajo de la temperatura deseada, un alto calor de vaporización, una densidad moderada en su forma líquida y una relativamente alta densidad en su forma gaseosa. Dado que el punto de ebullición y la densidad gaseosa son afectadas por la presión, los refrigerantes deben ser diseñados para una aplicación en particular, eligiendo la presión a la que operarán. Las propiedades corrosivas deben ser compatibles con los materiales usados para el compresor, tubos, evaporador y condensador. Las consideraciones sobre seguridad incluyen la toxicidad e inflamabilidad.

Punto de congelación. Debe de ser inferior a cualquier temperatura que existe en el sistema, para evitar congelaciones en el evaporador.

Calor latente de evaporación. Debe de ser lo más alto posible para que una pequeña cantidad de líquido absorba una gran cantidad de calor.

Volumen específico.- El volumen específico debe de ser lo más bajo posible para evitar grandes tamaños en las líneas de aspiración y compresión

Densidad. Debe de ser elevada para usar líneas de líquidos pequeñas.

Temperatura de condensación, a la presión máxima de trabajo. Debe ser la menor posible.

Temperatura de ebullición. Debe ser relativamente baja a presiones cercanas a la atmosférica.

Punto crítico. Debe ser lo más elevado posible.

No deben ser líquidos inflamables, corrosivos ni tóxicos.

Dado que deben interaccionar con el lubricante del compresor, deben ser miscibles en fase líquida y no nocivos para el aceite.

Los refrigerantes se aprovechan en muchos sistemas para refrigerar también el motor del compresor, normalmente un motor eléctrico, por lo que deben ser buenos dieléctricos, es decir, tener una baja conductividad eléctrica.

Clasificación de los fluidos refrigerantes.

Los refrigerantes pueden ser agrupados en:

Los inorgánicos, como el agua o el amoniaco

Los de origen orgánico (hidrocarburos y derivados):

Los CFC's, perjudiciales para la capa de ozono

Los HCFC's.

Los HFCs.

Las mezclas, azeotrópicas o no azeotrópicas.

Por su grado de seguridad:

GRUPO 1: no son combustibles ni tóxicos.

GRUPO 2: tóxicos, corrosivos o explosivos a concentraciones mayores de 3.5% en volumen mezclados con el aire.

GRUPO 3: tóxicos, corrosivos o explosivos a concentraciones menores o iguales a 3,5% en volumen.

Por sus presiones de trabajo:

Baja

Media

Alta

Muy alta

Por su función:

Primario si es el agente trasmisor en el ciclo frigorífico, y por lo tanto realiza un intercambio térmico principalmente en forma de calor latente.

Secundario si realiza un papel de intercambio térmico intermedio entre el refrigerante primario y el medio exterior. Realiza el intercambio principalmente en forma de calor sensible [Rapin 2003][PilatoWsky 1993][Velásquez 2006].
Sistemas de refrigeración

De la diversidad de procesos para producir frío se ha monopolizado el mercado con el método: compresión-expansión, le sigue el método de eyecto-compresión y posteriormente el de sorpción (absorción y adsorción). También está el método de efecto termoeléctrico (Peltier) y otros métodos ditermos como termo-acústicos o desmagnetización adiabática; estos últimos no son de interés a esta investigación ya que al momento no se han aplicado al enfriamiento solar [PilatoWsky Figueroa 2007].

Para el funcionamiento del método comercial de refrigeración basado en la compresión-expansión, se requiere de un fluido refrigerante que sufre un cambio de fase, fluye y evoluciona dentro del sistema de refrigeración; el fluido debe tener una temperatura de ebullición inferior a la temperatura ambiente en una presión atmosférica normal (1000 mBar), las presiones bajas del fluido en el evaporador oscila a los 20 mBar [Ferreira 2000]. Los métodos de sorpción se detallan a continuidad.

Métodos de refrigeración solar

La producción de frío en sistemas activados por el sol se puede realizar utilizando energía solar térmica o PFV. Los sistemas se pueden clasificar en dos grandes grupos: sistemas termosolares que están formados por un arreglo de colectores solares térmicos y una máquina de enfriamiento activada térmicamente, y los sistemas electrosolares compuestos por un arreglo de módulos fotovoltaicos y una máquina de enfriamiento activada [Rolle 1994].

La gran ventaja de estos sistemas es la transformación de energía solar en energía térmica o eléctrica, se puede realizar la producción de frío en el propio lugar de consumo, sin tener que efectuar transportes ni depender de infraestructuras propiedad de terceros. Los tipos básicos de tecnologías de enfriamiento solar, que pueden ser utilizadas tanto para climatización como para refrigeración son:

Enfriamiento por absorción: Se utiliza la energía solar térmica para vaporizar o liberar el refrigerante de la solución absorbente.

Enfriamiento por adsorción: Se utiliza la energía solar térmica para regenerar el lecho sólido, con la adición de calor se vaporiza o libera el refrigerante del adsorbente.

Enfriamiento evaporativo con desecante: Se utiliza la energía solar térmica para regenerar (secar) el desecante sólido o líquido.

Enfriamiento por eyecto compresión: Se utiliza la energía solar térmica para calentar el fluido de trabajo y evaporar el refrigerante.

Enfriamiento por compresión de vapor: Se utiliza energía solar térmica para activar un motor de calor de un ciclo Rankine.

Enfriador evaporativo, acondicionadores de aire y bombas de calor que se accionan con energía eléctrica por los sistemas solares fotovoltaicos.

Reseña de los sistemas de refrigeración termosolar por sorpción

Los métodos de enfriamiento termosolar se dividen en Absorción, Desecante y Adsorción. El interés por este desarrollo tecnológico se inicia hace más de 180 años; el enfriamiento por absorción lo produjo por primera vez Faraday en 1824, utilizando como fluido refrigerante amoniaco líquido y cloruro de plata, produciendo frío en un equipo intermitente. Quien inventó el sistema de refrigeración por absorción de operación continua fue el francés Ferdinand Carré y lo patentó en los Estados Unidos de América en 1860 [Pons 2009].

Doce años después de la invención de Carré, Alber Pifre presentó la primer máquina de enfriamiento operada con energía solar, esta unidad se utilizó para producir una pequeña cantidad de hielo [Whang 2006].

En los años subsiguientes se introdujeron numerosas mejoras en los sistemas de enfriamiento por absorción, pero hasta 1913 el alemán Edmund Altenkirch, sentó los principios de la termodinámica en las mezclas binarias para absorción, cuyas bases teóricas dieron inicio al desarrollo de una nueva generación de ciclos por absorción.

Después de la segunda guerra mundial, con el desarrollo de las mezclas de trabajo agua-bromuro de litio y amoniaco-agua, se inicia una época de gran auge de los equipos de absorción. Se introducen en el mercado equipos destinados tanto para aplicaciones domésticas, como unidades de gran capacidad. Aunque

los coeficientes de operación (COP) de estos ciclos eran relativamente bajos en aquel entonces, alrededor de 0.6 o 0.7, estos equipos gozaban de una gran aceptación, debida principalmente al bajo precio del gas que empleaban como fuente de energía y a problemas en el suministro de energía eléctrica en aquel entonces.

Tan importante fue el auge que, en el segmento de las grandes capacidades, estos equipos acaparaban el 25% del mercado norteamericano del siglo pasado [Kim 2008]. En esos tiempos los investigadores enfocaron sus esfuerzos al mejoramiento del diseño y eficiencia de los sistemas de refrigeración, de tal forma que fueron desarrollados varios sistemas novedosos, de los cuales algunos todavía se emplean hoy en día, con pequeños cambios, empleando materiales modernos y nuevos sistemas de transferencia de calor e instrumentación y control.

Tal es el caso de la unidad de producción de agua fría de la marca ARKLA, que fue adquirida por ROBUR y se continúa comercializando hasta la fecha. En 1976 alrededor de 500 sistemas de aire acondicionado operados con energía solar térmica fueron instalados en Estados Unidos de América, la mayoría de ellos fueron sistemas de absorción usando bromuro de litio-agua como mezcla de trabajo y acoplados a un arreglo de colectores solares de placa plana, el cual suministraba la energía necesaria para su operación [Velásquez 2006].

Japón al ser un país con escasos recursos naturales, y ante la disponibilidad del gas licuado procedente del sureste asiático, desde los años 70 y hasta la fecha sigue apostando por la climatización a gas o solar. Tanto es así, que en Japón por primera vez en 1975, los equipos de absorción superan en número a los equipos eléctricos instalados. Una década más tarde, los equipos de absorción dominan el 80% del mercado de grandes capacidades en ese país.

Este fenómeno se ha propagado a India, China y Corea. A principios de los 80s del siglo pasado, la compañía Carrier construyó un sistema demostrativo de enfriamiento de agua para aire acondicionado activado por energía solar, este prototipo fue diseñado para operar con agua caliente de baja temperatura y consistía en una unidad de enfriamiento por absorción bromuro de litio-agua de efecto simple, acoplada a un arreglo de colectores solares de placa plana. Lo interesante de este sistema fue que utilizaba aire como medio de enfriamiento, además de que era de baja capacidad (35 kW de enfriamiento). Posteriormente fue descartado el proyecto por resultar muy caro el subsistema de colección solar en esos tiempos.

Phillips en 1990 retomó la posibilidad de recuperar calor interno en el ciclo de absorción básico, en un amplio intervalo de concentraciones de solución absorbente, el cual después de comparar varios ciclos de absorción avanzados, con varios fluidos de trabajo, propuso que un ciclo GAX amoniaco-agua, (el término GAX se refiere a la inserción de un intercambiador de calor (X), entre el generador (G) y el absorbedor (A) [PilatoWsky Figueroa2007]), esta pareja de trabajo es más aceptable para el acondicionamiento de espacios del sector residencial, con un COP de 1.03 en modo de enfriamiento y 2.03 en calentamiento. El ciclo GAX es un sistema de absorción que provee un alto coeficiente de operación mayor que cualquier otro ciclo de un solo efecto y fundamenta su comportamiento en el traslape parcial del intervalo de temperaturas entre absorbedor y generador, permitiendo la transferencia de calor de la parte más caliente del absorbedor a la parte más fría del generador, razón por la cual se tiene un valor alto de COP.

Existen muchos otros ciclos avanzados que se basan en los principios desarrollados por Altenkich, como el ciclo Regenerativo GAX (R GAX), [Dao Kim 1978], multi GAX (M GAX)[Vasiliev 2001], poli ramificado Regenerativo GAX, [Rane1994], Intercambio de Vapor GAX (VX GAX)[Staicovici1995], entre otros. Varios de estos ciclos han sido estudiados operando con energía solar o en forma híbrida con los combustibles fósiles [ESTIF 2006]. Así como en los sistemas de absorción, también se han tenido avances en los sistemas de adsorción, enfriamiento por desecante, eyecto compresión, entre otras tecnologías alternativas [Leite 2004].

El interés y desarrollo por estos sistemas de refrigeración por adsorción surge en 1970 con la crisis energética mundial y los problemas causados por el uso de los compuestos CFC, en especial en la investigación y aplicación de los sistemas de refrigeración por adsorción y en las tecnologías alternativas de refrigeración [Velásquez 2006]. Tchenev fue pionero en esta área, quien estudió los ciclos básicos de adsorción liquido-sólido con la pareja de trabajo zeolita-agua, desarrollando sin número de investigaciones pero el costo de este sistema lo sigue haciendo no competitivo para comercialización. Algunas investigaciones se han enfocado en la reducción de costos y aumento de la eficiencia [Dind2005]. En 1980, Jaques Chiral desarrolló un sistema experimental donde obtuvo alentadores resultados prácticos con sistemas de adsorción y paneles de calentamiento solar. Pons y Guillemont concluyen que los sistemas de sorpción sólida son los ideales para trabajar solarmente [Pons 2009]. Ellos desarrollaron un prototipo con la pareja de trabajo carbón activado-metanol, esta maquina produce al menos 6 kilos de hielo por m² de panel solar cuando la insolación es alrededor de 20 MJ Día⁻¹

con un COP de 0.12, siendo esta máquina la de mayor producción de hielo [Ferreira2000][Aristov2007].

Los últimos avances de la tecnología de enfriamiento termo-solar han sido enfocados principalmente en el desarrollo de nuevos ciclos, nuevos fluidos de trabajo o aditivos, equipo de transferencia de masa y calor más eficiente y compacto, una mayor integración energética interna, sistemas de control automático más sofisticados y baratos, y nuevos materiales de construcción.

Refrigeración por adsorción

Estos sistemas basan su funcionamiento en la propiedad que poseen algunos sólidos de alta área superficial y porosidad de adsorber grandes cantidades de un vapor determinado y de restituir dicho vapor cuando se calientan. El refrigerante en forma de vapor es adsorbido sobre la superficie (principalmente la superficie interna) de un gránulo, perla o cristal de material adsorbente. El material adsorbido es retenido físicamente sin demasiada fuerza y puede ser liberado (desorbido) de modo relativamente fácil, ya sea por calor o al vacío. El proceso de adsorción es debido a las fuerzas de Van der Waals entre los átomos o moléculas del refrigerante y la superficie del adsorbente [Horn 2002]. El término adsorción se deriva de un proceso general denominado sorpción, que describe la transferencia periódica de energía en dos subprocesos (adsorción y desorción), en los cuales un medio sólido adsorbente bajo transferencia de energía adsorbe y desorbe una materia en estado gaseoso. El sistema de refrigeración se identifica por el fenómeno de adsorción, donde se produce el efecto de enfriamiento de dicho sistema, cuando el lecho adsorbente bombea todo el fluido gaseoso que sale del evaporador, haciendo la equivalencia del compresor en un sistema de compresión de vapor; de ahí que sea comúnmente llamado sistema de refrigeración por adsorción [Hildbrand 2004], [Aristov 2008].

El sistema de refrigeración por adsorción está compuesto por dos lechos de adsorbente, un condensador, una válvula de expansión y un evaporador donde se obtiene el efecto frigorífico. El enfriamiento requerido tanto en el condensador como en el lecho que realiza la adsorción se logra entregando calor al ambiente.

La operación inicia con un lecho saturado de refrigerante, al cual se le aplica calor solar para liberar dicho refrigerante, pasando éste al condensador donde se le retira calor latente y sale en forma líquida, posteriormente se pasa por la válvula de expansión donde baja su presión y temperatura, luego ya con baja temperatura entra al evaporador donde recibe calor del área o fluido a enfriar, el refrigerante al recibir calor se evapora y finalmente entra al otro lecho de adsorbente donde es atrapado/adsorbido. Esto continua hasta que el lecho que es calentado se agota o ya no tiene refrigerante, al mismo tiempo el lecho receptor termina saturado y se realiza el cambio de líneas para que ahora se caliente el lecho que contiene el refrigerante y lo adsorba el agotado. De esta forma se continúa produciendo el efecto frigorífico como si fuera un proceso continuo.

Los pares de trabajo (adsorbente/adsorbato) más comunes son Zeolita $13x-H_2O$ para temperaturas arriba de 0 °C y carbón activado 35/metanol para temperaturas por debajo de 0 °C. Otros menos comunes son *amoniaco/SrCl₂*, *agua/sílica gel* o *aire/sílica gel* en los ciclos abiertos [Pons 2009]. Estos sistemas se caracterizan por tener un COP bajo (de 0.4 - 0.7) y operar con baja temperatura (60 – 100 °C), por lo cual se pueden usar colectores más baratos, pero los materiales adsorbentes son de precio elevado haciendo la unidad de enfriamiento todavía de coste elevado [Velásquez 2006].

Desde hace mucho tiempo el principio de la adsorción ha sido empleado en diferentes campos de la técnica de procesos, pero su aplicación en técnicas de refrigeración o climatización es relativamente nuevo. Es entre los años veinte y treinta del siglo XX cuando se desarrolló la máquina de refrigeración por adsorción, desplazada enseguida por la aplicación de los compuestos CFC, descubiertos en aquella época en los sistemas de refrigeración por compresión. Una de las razones más notables para su sustitución fue el carácter intermitente de su funcionamiento [Restuccia 2004]. En 1927, la firma Copeland y la corporación americana Sílica-Gel Corp. presentaron una máguina de refrigeración por adsorción con sílica-gel. Esta tecnología fue luego introducida por la firma Safety Car Heating y Lighting Co. en el enfriamiento de vagones ferroviarios. Después de numerosas pruebas bajo las distintas condiciones, el sistema desarrollado convenció tanto que se comenzó a realizar su producción en serie y se construyeron 50 vagones ferroviarios con dicha tecnología de enfriamiento para el transporte de pescado. En este sistema fue utilizado SO_2 (dióxido de azufre) como refrigerante. Este tipo de equipo no pudo mantenerse por mucho tiempo en operación porque la sílica-gel disminuía su capacidad de adsorción con el tiempo. lo cual repercutía directamente en la disminución del rendimiento. En aquel entonces el agua fue utilizada en muy pocas ocasiones como medio refrigerante; tal es el caso de la firma Carrier Co., que construyó sistemas de aire acondicionado en los cuales se utilizó la combinación sílica-gel-agua como medio de trabajo en el sistema [Whang 2006].

Componentes de un sistema de refrigeración por adsorción

El sistema de refrigeración por adsorción funciona al incrementar la presión y temperatura dentro del colector adsorbedor que tiene retenido el fluido refrigerante en estado gaseoso, alcanzando el punto crítico para su condensación en el serpentín condensador y vuelve a su estado líquido, y eventualmente se subenfría en un recipiente contenedor, bajando su presión y temperatura, para posteriormente ser dosificado en una válvula de expansión en donde se dosifica la entrada del fluido en el cual la entalpía de vaporización del fluido, cambia de estado al fluido dentro del evaporador adonde sucede la extracción de calor o producción de frío, completando el ciclo volviéndose el fluido vaporizado al lecho adsorbente del colector adsorbedor. La figura 1.13 muestra los componentes del sistema de refrigeración por adsorción, las flechas en rojo que indican los procesos importantes del sistema.



Figura 1.13 Componentes de un refrigerador de adsorción

Colector solar adsorbedor

Ya se mencionaron en la sección anterior los tipos de dispositivos receptores de la energía solar. Como elemento contenedor del lecho adsorbente donde sucede la desorpción se pueden emplear los colectores planos o los CPC.



Figura 1.14 Vista esquemática del colector adsorbedor a) con vapor de agua adsorbido, b) con el vapor desorbido. 1) CPC, 2) Cubierta de vidrio, 3) Película selectiva, 4) Adsorbente, 5) Tubo Pyrex, 6) Tubo perforado.



Figura 1.15 Colector plano adsorbedor. A) lámina de cobre. B) corte esquemático del colector adsorbedor.

En la figura 1.14 se ilustra un CPC con el lecho adsorbente saturado (a) y desorbido (b). En la figura 1.15 se ilustra un colector plano con aletas triangulares para una mejor transferencia de calor.

La función del colector adsorbedor no importando su geometría es de regenerar el lecho adsorbente, captar la mayor cantidad de radiación solar en el menor tiempo posible para con calor romper los enlaces de Van der Waals, separar toda molécula gaseosa de fluido refrigerante adherida a las cavernas del material adsorbente, con la energía térmica acumulada incrementar la temperatura y presión en este dispositivo para poder condensar el fluido refrigerante. La eficiencia del colector adsorbedor depende del diseño geométrico, los materiales utilizados para su construcción y la cantidad de radiación recibida por metro cuadrado.

Condensador

En la etapa de 1 a 2 en la figura 1.13 el calor es rechazado al medio de enfriamiento o sumidero, y la mezcla tiene un cambio de fase a temperatura y presión constante, de vapor a líquido saturado, el cual está a una presión relativamente alta y es conducido a un dispositivo de expansión de 2 a 3 en la figura 1.13 [Romero 2006]. Los vapores emitidos del fluido provenientes del colector adsorbedor están en ebullición y no pueden licuarse, sólo mantiene a una presión elevada en el condensador. Una vez que la temperatura de condensación es superior a la del medio ambiente (enfriamiento por aire o agua) el vapor comprimido cede el calor que contiene (del cuerpo más caliente al más frío) y se condensa en el condensador. El líquido se vierte en el recipiente contenedor, de donde sale hacia un nuevo ciclo al evaporador.

Dispositivo de expansión

El dispositivo de expansión o en la mayoría de los casos una válvula de expansión u orificio, origina una caída de presión súbita al fluido de trabajo, es decir, el líquido se vaporiza parcialmente y por lo mismo se tiene un enfriamiento del fluido al expandirse reduciendo su temperatura de 3 a 4 en la figura 1.13 [Romero 2006].

Evaporador

El calor del producto a retirar en la cámara frigorífica, se transfiere hacia el evaporador, dando como resultado la evaporación del fluido de trabajo a presiones relativamente bajas de 4 a 1 en la figura 1.13 [Romero 2006]. El calor penetra en el refrigerador ya sea por radiación sobre las paredes exteriores del refrigerador, por conducción, a través del aislamiento y por convección, transportado por el aire en el interior del refrigerador y aportado por los productos que han de enfriarse. Esta aportación de calor se efectúa en forma de calor sensible y provoca la ebullición del líquido refrigerante en el interior del evaporador, llevándoselo el fluido refrigerante bajo la forma de calor latente de vaporización.

Modalidades de adsorbedores

El uso de los sólidos para eliminar sustancias cualesquiera ya sea gases o líquidos en soluciones ha sido ampliamente utilizado desde tiempos antiguos. Este proceso, conocido como adsorción, implica la preferencia de sustancias particionadas procedentes de la fase líquida o gaseosa para la superficie de un sustrato sólido [Ferreira 2000].

Desde los primeros días para decoloración de soluciones de azúcar se utilizaron huesos carbonizados y posteriormente para la eliminación de gases neuro tóxicos del campo de batalla se empleó carbón activado

Al día de hoy hay sólidos micropororsos con miles de aplicaciones, el fenómeno de adsorción se ha convertido en una herramienta útil para la purificación y separación. Los fenómenos de adsorción son naturales en la mayoría de los sistemas físicos, biológicos y químicos [Suzuky 1990].

En procesos de adsorción se emplean sólidos, como carbón activado y resinas sintéticas; se utilizan ampliamente en aplicaciones industriales y para la purificación de aguas y tratamiento de aguas residuales. El proceso de desorción consiste en la separación de una sustancia de una fase acompañada por su acumulación o concentración en la superficie de otro. La adsorción es diferente de la absorción, siendo este último un proceso en el que el material transferido de una fase a otra (por ejemplo, líquido) interpenetra la segunda fase para formar una "solución". Los adsorbentes se caracterizan en primer lugar por las propiedades de la superficie, tales como área de superficie y polaridad. Una gran superficie específica es preferible para proporcionar una gran capacidad de adsorción, pero la creación de una gran superficie interna en un volumen limitado inevitablemente da lugar a un gran número de poros de tamaño pequeño entre las superficies de adsorción. El tamaño de los microporos determina la accesibilidad de las moléculas del adsorbato a la superficie interior de adsorción, por lo que la distribución de tamaño de poro o microporo es otra propiedad importante para la caracterización de la adsorptividad de los adsorbentes, especialmente materiales como zeolitas y tamices moleculares de carbono que pueden ser específicamente diseñados con precisión y fabricados con distribuciones de tamaño de poro.

La polaridad de la superficie corresponde a la afinidad con las sustancias polares como el agua o los alcoholes. Están los adsorbentes polares o "hidrofílicos", tales como zeolitas, alúmina porosa, sílica gel, sílice-alúmina, o aluminosílicatos.

Por otra parte, adsorbentes no-polares son generalmente "hidrofóbicos" como los adsorbentes de carbono, polímeros y adsorbentes sílicalite son típicos adsorbentes no-polares. Estos adsorbentes tienen más afinidad para los hidrocarburos de petróleo que para el agua [IAS 2009].

Equilibrio de adsorción

En la práctica, la capacidad máxima de adsorción de un compuesto no puede ser utilizada en su totalidad, por los efectos involucrados con la transferencia de masa de en el proceso de contacto de un fluido al sólido. Para estimar en orden la capacidad de adsorción es esencial tener primero la información del equilibrio de adsorción. Posteriormente se hace un análisis cinético basado en la razón de cambio de conducción, esto dependiendo del proceso de contacto. La permuta más típica es la razón de cambio de la difusión de intrapartícula en un adsorbente sólido.

En la figura 1.16 se muestra una isoterma de adsorción, donde se evalúa de acuerdo al incremento de presión moviéndose en el eje de las x la temperatura.



Figura 1.16 Isoterma típica de adsorción

El equilibrio de adsorción es la propiedad más fundamental y se ha investigado acerca de las propiedades de los adsorbentes bajo ciertas circunstancias (concentración y temperatura) y como se vuelve una adsorción selectiva pudiendo coexistir dos o más componentes adsorbentes, pero estas relaciones algunas veces son insuficientes para predecir las isotermas de adsorción bajo ciertas condiciones de operación, para estos casos se consulta a:

Ley de Raoult: la relación entre la presión de vapor de cada componente en una solución ideal es dependiente de la presión de vapor de cada componente individual y de cada componente en la solución.

Ecuación de Gibbs: Describe el número de grados de libertad (L) en un sistema cerrado en equilibrio, en términos del número de fases separadas (F) y del número de componentes químicos del sistema (C). La relación está dada por: L=C-F+ 2, las variables intensivas necesarias para describir el sistema son la presión (+1), la temperatura (+1) y las fracciones molares relativas de los componentes de cada fase (+F (C-1)) de cada uno de los componentes de cada fase con un número máximo de grados de libertad m = F(C-1)+2 para un sistema cualquiera. La condición termodinámica importante es que en equilibrio el cambio de la energía libre de Gibbs cuando se producen pequeñas transferencias de masa entre las fases es cero. Esa condición equivale a que el potencial químico de cada componente sea el mismo en todas las fases, eso impone r = C(F-1) restricciones o ecuaciones más para un sistema en equilibrio. La regla de Gibbs para el equilibrio afirma precisamente que L = m - r = C - F + 2.

Principio de le Chatelier. Es el principio de la conservación de la energía postulando que si un sistema en equilibrio es perturbado, el sistema evoluciona para contrarrestar dicha perturbación, llegando a un nuevo estado de equilibrio químico. Los factores que afectan el equilibrio químico son: concentración (sólido-fluido), temperatura y presión.

Ecuación de Van`t Hoff: La termodinámica química relaciona la variación de la temperatura absoluta (T) con la variación de la constante de equilibrio (K)

por la diferencia de entalpía (ΔH) suministrada.

(1.6)

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$$
49

Si se asume que el calor de reacción no varía con la temperatura, la resolución de esta ecuación diferencial conduce a lo siguiente:

(1.7)

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

En esta ecuación K₁ es la constante de equilibrio a la temperatura absoluta T₁ y K₂ es la constante de equilibrio a la temperatura absoluta T₂. Δ H^o es el incremento de entalpía y R es la constante de los gases. Considerando las relaciones entre la energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio (G Δ °= Δ H°-T Δ S° y Δ G°= - RT*InK) (y), la ecuación también se podría escribir de la siguiente manera:

$$\ln K = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$
(1.8)

Por tanto, al representar valores de logaritmo natural de la constante de equilibrio medidos para cierto equilibrio versus el inverso de la temperatura se obtiene una línea recta, cuya pendiente negativa es igual al incremento de la entalpía dividida entre la constante de los gases, y la ordenada en el origen es igual a la incremento de entropía ΔS° dividida entre la constante de los gases.

Ecuación de Freundlich: Relaciona la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución: m=KC^{1/n}; m es el numero de gramos adsorbidos por gramo de adsorbente. C es la concentración y K y n son constantes, midiendo m como función de C y representando gráficamente los 10m contra 10c, es posible hallar los valores de n y k a partir de la pendiente y la intersección de la línea.

Ecuación de Langmuir: como isoterma de Langmuir o ecuación de adsorción de Langmuir, relaciona la adsorción de moléculas en una superficie sólida con la presión de gas o concentración de un medio que se encuentre encima de la superficie sólida a una temperatura constante. La expresión de la ecuación es la siguiente, donde θ es la fracción de cobertura de la superficie, *P* es la presión del gas o su concentración, y α es una constante.

$$\theta = \frac{\alpha \cdot P}{1 + \alpha \cdot P}$$

La constante α es la constante de adsorción de Langmuir y es mayor cuanto mayor sea la energía de ligadura de la adsorción y cuanto menor sea la temperatura.

Ecuación de BET: Brunauer, Emmett y Teller ampliaron la teoría de Langmuir, y formularon una ecuación, llamada generalmente ecuación de BET, que es de gran utilidad para la medición del área de superficie de partículas.

Permite estimar la parte de agua adsorbida en relación con el total de agua ligada. Cabe destacar también la importancia de conocer esas ecuaciones de equilibrio higroscópico, para calcular la entalpía de la vaporización del agua en los procesos de adsorción.

Adsorbentes

Los adsorbentes son sales orgánicas e inorgánicas, en su mayoría materiales micro porosos adsorbentes con estructura de alta superficie específica (200 - 2000 m^2/g). Las mas comúnmente utilizadas aparecen en la tabla 1.2.

Adsorbedor	Uso comercial			
Alúmina	(secado)			
Gel de sílice	(secado)			
Zeolita de tamices moleculares	(separación de gas y líquido, secado)			
Faujasitas	(separación de gas y líquido, secado)			
Mordenita	(separación de gas y líquido, secado)			
Bentonita	(separación de gas y líquido, secado)			
zeolitas naturales	(polímetros, biológico, iones, moléculas grandes)			
carbon activado	(separaciones de gas y líquido)			
Tamices moleculares de carbono	(estrecha distribución de poro)			
Nanotubos de carbono	(Para la fase de separación de gas)			
Cloruro de Calcio	(Para la fase de separación de gas)			
Nitrato y fosfato de calcio	(Para la fase de separación de gas)			
cloruro de Litio	(Para la fase de separación de gas)			
Bromuro de Litio	(Para la fase de separación de gas)			

Tabla 1.2 Adsorbedores y su uso comercial más común en la industria.

Estos materiales representan la gran parte comercial de los materiales adsorptivos y también se aplican para la adsorción en separaciones en fase líquida.

Sílicas

Las sílicas son zeolitas hidrofóbicas sintetizadas en laboratorio, ya que no se encuentran en la naturaleza. Generalmente, entre mayor sea la razón de silicio y aluminio, más hidrofóbica es la Sílica.

Los intentos iniciales para sintetizar la zeolita simularon las condiciones volcánicas. Finalmente en 1949 se sintetizó la zeolita hidrofílica bajo condiciones hidrotérmicas (a menos de 100 °C) y se reportó la síntesis de una zeolita de sílice pura. Otros investigadores han sintetizado una gran variedad de zeolitas (sílicas) hidrofílicas e hidrofóbicas [IAS 2009].

La sílice pura SiO_2 es un material como el cuarzo, químicamente inactivo apolar pero cuando tiene un grupo funcional hidroxilo (grupo silanol), la superficie se vuelve muy polar e hidrófila. Es un adsorbente preparado por coagulación de

partículas de una solución coloidal de ácido silícico (3 a 5 nm), seguido por la deshidratación controlada. Los sílicatos de sodio líquido son neutralizados por el ácido sulfúrico y entonces la mezcla es coagulada para formar un hidrogel. El gel se lava para eliminar el sulfato de sodio que se forma durante la reacción de neutralización. Luego se seca, se muele y se tamiza. Partículas esféricas de gel de sílice son preparadas por el secado por atomización de hidrogel con aire caliente.

Tiene dos tipos de distribución de tamaño de poro que se utilizan comercialmente., tipos, A y B, que tienen diferentes formas de isotermas de adsorción de vapor de agua. Esta diferencia se origina en el hecho de que el tipo A está controlado para formar poros de 2;0=3;0*nm*, mientras que el tipo B tiene poros más grandes de cerca de 7,0 nm. La superficie interior tiene aproximadamente 650 m^2 / g (tipo A) y 450 m^2 / g (tipo B). El gel de sílice contiene alrededor de 0,04 a 0,06 g H_2O / de la combinación de agua después de calentamiento a 350 °C y si pierde esta agua, ya no es hidrófilo y pierde la capacidad de adsorción de agua.

Las composición genérica del gel de sílice es:

 $Me_{x/n} (AIO_2)_x (SiO_2)_y m H_2O$

Donde *x*, *m* y *n* son números enteros correspondientes a la celdilla unidad y *Me* es un catión metálico de valencia n [Covian 1991]. Los diversos tipos de zeolitas incluyendo las sintéticas (sílicas) se originan de las diferentes formas de coordinación de los tetraedros formados por su estructura de red tridimensional de SiO₄ y AlO₄ denominados unidad fundamental, enlazados por sus átomos de oxígeno (ver figura 1.17), la originas estructuras poliédricas más o menos complejas. Así se forman cavidades o canales de distinto tamaño. La sílica 13x pertenece al grupo de la Faujasita, la celdilla unidad:

(Na₈₆ (AIO₂)₈₆ (SiO₂)₁₀₆ · .264 H₂O)



Figura 1.17 a) Coordinación tetraédrica de SiO₄ y AlO₄ en la sílica, b) Estructura de la unidad "Sodalita"

Está constituida por unidades sodalita (Figura 1.17b) coordinadas tetraédricamente a través de prismas hexagonales formados al unirse las caras hexagonales de éstas.

La celdilla unidad Octaedro truncado: 36 ejes, 24 vértices, 6 caras cuadradas y 6 caras hexagonales. Un átomo tetraédrico situado en cada vértice, los átomos de oxígeno situados entre los átomos tetraédricos pero no necesariamente en los ejes (En la figura 1.17 los ejes no significan enlaces, simplemente indican la geometría del poliedro).

Zeolitas

Las zeolitas naturales son minerales sílicatos que aparecen en la naturaleza en yacimientos al aire libre. Las zeolitas sintéticas se producen industrialmente por procedimientos que semejan los procesos naturales ocurridos a lo largo de las eras geológicas de la tierra. Las zeolitas naturales a diferencia de las sintéticas se caracterizan por su abundancia, resistencia y resultados de utilización que determinan los costos de producción y operación bajos y atractivos.

Las Particularidades cristalo-químicas de zeolitas, estas especies minerales de los aluminosílicatos hidratados de *Na, K y Ca* (\pm *Ba* \pm *Sr y Mg*) cuentan casi con 40 especies minerales. La estructura de una zeolita se basa en un tetraedro que está formado por cuatro átomos de oxigeno enlazados con un átomo de silicio por medio de sus cuatro electrones de valencia ver figura 1.17 sección a). Estos tetraedros se conectan en las esquinas de los oxígenos para formar los cristales. Cuando el aluminio está presente durante la formación de los cristales, se sustituye el silicio por los átomos de aluminio, el cual tiene solamente tres electrones de valencia que falta es proporcionado

generalmente por un átomo de hidrogeno o de sodio debido a que estos elementos se encuentran típicamente en el agua hidratada. Todas las especies minerales de esta familia tienen la estructura tridimensional micro porosa de armazón con cavidades voluminosas y comunicantes en las cuales se disponen grandes cationes, principalmente de *Ca*, *Na*, *K*, *Sr*, *Ba* y moléculas de agua [Yang 2003]. La formula general es: $(Na_2K_2, Ca)[(Al, Sl)O_2] nxH_2O$. La resistencia mecánica, química y térmica de las zeolitas naturales posibilita:

Su modificación para obtener fertilizantes, sustratos, pesticidas y fungicidas.

Como intercambiadores de iones (en control de la contaminación, agricultura, reciclaje de desechos de nutrición).

Adsorbentes (desecadores y purificadores de gases, separación de N_2 y O_2 del aire, obtención del oxígeno de alta pureza).

Su utilización para tratamientos de medios corrosivos como industriales.

Carbón activado

El carbón activado es un carbón micro poroso carbonoso adsorbente. Comercialmente el carbón activado disponible se le prepara a partir de carbones en materiales carbón-contenedores como el carbón (antracita o lignito), lignito, madera, cáscara de nuez, del petróleo y a veces de síntesis alta de polímetros. Estos materiales son los primeros pirolizados y carbonizado en varios cientos de grados centígrados durante el proceso de fracción volátil y de los productos bajos moleculares de la pirolisis removidos de material carbonoso incinerado [Yang 2003]. El proceso de activación es mediante gases oxidantes, como el vapor por encima de 800 °C o el dióxido de carbono en temperaturas más altas. Los micros poros se forman durante la activación del proceso. El rendimiento de carbón activado a partir de materias primas en la mayoría de casos inferior al 50% y a veces por debajo del 10 %. La carbonización y la activación también se puede realizar utilizando productos químicos inorgánicos como cloruro de zinc o ácido fosfórico, se le conoce como efecto catalítico por la condensación de los hidratos de carbono pirolizados. La reacción a bajas temperaturas aumenta sus características de rendimiento durante la carbonización. En este proceso precursor de Micro poros se forma cuando toma lugar en torno a la carbonización de cristales muy finos de sal inorgánica y lavado de la sal en acido después de la carbonización lo que produce Micro poros que son mas grandes que las de diámetro formado por la activación de la fase gaseosa. Este método proporciona la mayor adsorción en los Micro poros que prefieren moléculas más grandes.

Bromuro de litio

Se utiliza ampliamente en aire acondicionado y en otras aplicaciones. Sin embargo, como el agua es el refrigerante estos sistemas no son apropiados donde el evaporador esté por debajo de 0 °C, por la congelación del medio de refrigeración. El agua tiene el calor latente de vaporización más alto de todos los líquidos. El bromuro de litio es soluble en agua en un rango muy alto de concentraciones. Dentro de las ventajas de este par está su baja presión de trabajo y baja corrosión a los metales [Romero 2006].

Cloruro de calcio

Es un compuesto químico, inorgánico, mineral, utilizado como medicamento y mezcla refrigerante.

Es una sal solida a temperatura ambiente y se comporta como un típico iónico halide. Puede ser producido directamente de la piedra caliza, solamente las cantidades se producen como subproducto del proceso solvay. Tiene como característica que es delicuescente en agua.

Adsorbatos

Agua

Compuesto químico cuya fórmula es H_2O , cambia de estado liquido a gaseoso a una temperatura de 100 °C (P = 1000 mbar) es un líquido insípido, inodoro e incoloro en cantidades pequeñas. El agua sirve como transmisor de calor porque posee el segundo índice más alto de capacidad calorífica específica (sólo por detrás del amoníaco) y una elevada entalpía de vaporización (40.65 kJ mol⁻¹); ambos factores se deben al enlace de hidrógeno entre moléculas. Un átomo de hidrógeno sirve como puente entre el átomo de oxígeno al que está unido covalentemente y el oxígeno de otra molécula. La estructura anterior se denomina enlace de hidrógeno o puente de hidrógeno hace que las moléculas de agua se adhieran electrostáticamente, estos puentes se pueden romper fácilmente con la llegada de otra molécula con un polo negativo, positivo o con calor.

Metanol

Compuesto químico cuya fórmula es CH_4O , cambia de estado liquido a gaseoso a una temperatura de 65 °C (P = 1000 mbar) líquido de baja densidad, incoloro, es afín a trabajar con enlaces de hidrogeno, su entalpía de vaporización es de 17.46 kJ mol⁻¹.

Etanol

Compuesto químico cuya fórmula es C_2H_6O , cambia de estado liquido a gaseoso a una temperatura de 78 °C (P = 1000 mbar) líquido de baja densidad, incoloro, es afín a trabajar con enlaces de hidrogeno, su entalpía de vaporización es de 27.76 kJ mol⁻¹.

Fluido	∆ vaporización KJ/mol	<i>P</i> densidad En g⋅l	Gramos por mol	Energía Para vaporizar 1 g	Temperatura de ebullición A 1 atm.	Calor específico.
Agua	40.657	.997	18	731.826	100 °C	1
Metanol	17.46	.741	26	453.960	64.7 °C	1.37
Etanol	27.76	.789	46	1, 276	78 °C	2.42

Tabla 1.3 comparación de propiedades de los fluidos adsorbatos.

2

Materiales y métodos

En este capítulo se detallan los materiales y métodos empleados para la caracterización de los adsorbentes como del fluido de trabajo (pareja de trabajo). La caracterización de los materiales es muy importante ya que determinan directamente el costo del refrigerador. La capacidad de adsorción (y por lo tanto de refrigeración) está directamente relacionada con la superficie específica del material y con su volumen de poros. Este parámetro establece el costo de la operación de adsorción, pues determina tanto la cantidad de adsorbente necesaria, como el volumen de adsorbedor ocupado en el equipo o el área de recepción del dispositivo de adsorción (tantos m² de colector solar), lo que a su vez influye indirectamente sobre el costo total del equipo [Morales 2006].

Materiales adsorbentes

En esta sección se describe con mayor detalle que en el capítulo anterior las peculiaridades de los materiales empleados en la experimentación.

Sílica 13X

Uno de los tipos de sílica gel empleado corresponde a la descripción comercial de la Sílica 13X.



Figura 2.1 Vista de perlas de Sílica 13X



Figura 2.2 Zeolita X de sodio: a) celdilla unitaria b) cavidad β c) canales 8.9 λ

En la figura 2.2 se describe la estructura de la sílica 13X. La celdilla unitaria (fig.2.2.a) contiene ocho grandes cavidades, denominadas cavidades β ó Faujasita (fig. 2.2.b), de 13 λ de diámetro interno, delimitadas por ocho unidades sodalita enlazadas por las caras hexagonales, de ahí que habitualmente se la denomine como zeolita 13X. En nuestro caso se trata de una Zeolita sintética y por lo tanto se le denomina *Sílica 13X*. Las cavidades se unen mediante aberturas de 8.9 λ de diámetro interno, formadas por anillos de doce lados y que discurren a través de la estructura en la dirección (1,1,0), (fig. 2.2.c) [Covian 1991].

En la figura 2.3 se aprecian las isósteras del par Zeolita 13X-H₂O [Ramos 2006]. De la figura se desprende que el límite de absorción se encuentra alrededor de 26% para agua.



Figura 2.3 Isósteras del par adsortivo Zeolita 13X– H₂O [Ramos 2006]

Sílica Baker

Hemos denominado SÍLICA BAKER a la Sílica Gel Desecante (6-18 Mallas) y tamaño de perla promedio de 1.4 mm, comercializada por J.T.Baker (fig. 2.5) como material desecante para laboratorio grado reactivo (3401-01 lote s/n) con una absorción nominal de 27%. De acuerdo a la información proporcionada por el fabricante a través de su página Web, este producto contiene sílica sintética amorfa (fig. 2.4), que no debe ser confundida con la sílica cristalina como el cuarzo, la cristobalita o la tridymita, o con la tierra diatom'ácea u otras formas que ocurren naturalmente de zeolita amorfa que con frecuencia contienen formas cristalinas. Su proceso de obtención se realiza aprovechando la diferencia entre la tensión superficial de una solución coloidal (reacción química entre el ácido sulfúrico y el sílicato sódico) y la de un precipitante para la formación de geles. Del obtención resultan perlas geometría proceso de unas de esférica.

Independientemente de su estructura interna, esta forma esférica asegura una distribución uniforme y regular del material adsorbente, confiere una facilidad de paso al fluido a tratar sin la formación de canales ni cavidades en el lecho y da lugar a una menor abrasión. Esta sílica tiene un indicador (cloruro de cobalto (II)). Cuando es calentado a su descomposición puede formar carbonoxidos y siliconas. Este reacciona con el fluoruro de hidrógeno, el flúor, el difluoruro de oxígeno, el trifluoruro de cloro, ácidos fuertes, bases fuertes.

De acuerdo con Chang [Chang 2000] la sílice del tipo amorfa, es aguella que su estructura se ha formado rápidamente y carece de una distribución tridimensional regular de átomos. Una de las particularidades de esta sílica es su porosidad, presenta alta área superficial de tendencia meso- y macro-porosa, propiedad que se logra en el medio de condensación agregando agentes porógenos o surfactantes tales como Triton X-100 $(C_8H_{17}(C_6H_4)(EO)_{10}H),$ Brij-56 (C₁₆H₃₃(EO)₁₀)H), Pluronic F108 (PEO-PPO-PEO), surfactantes que involucran interacciones electroestáticas, de difícil remoción con solventes corrosivos haciendo que su coste sea muy elevado, esta sílica con indicador tiene un precio en el mercado de 3600 pesos mexicanos el kilo.



Figura 2.4 a) Ordenamiento atómico de un cristal de SiO₂- b) Estructura amorfa de SiO



Figura 2.5 Sílica Baker empleada en los experimentos de determinación de capacidad adsorptiva

Zeolita Desiccite 25

La zeolita 25 es una bentonita de origen natural que tiene aplicaciones que cumplen especificaciones de uso militar. La marca comercial empleada en la experimentación es la DESICCITE 25, con un tamaño granular promedio de 1.16 mm.





Figura 2.6 a) presentación comercial de zeolita desecante 25, b) vista de los gránulos de la zeolita.

Zeolita G

Hemos denominado ZEOLITA "G" al material de Zeolita comercial habitualmente empleado como arena higiénica para gatos. Concretamente el material empleado se comercializa en México bajo el nombre CATSAN de la marca Waltham y tiene un precio al público de \$15.66 MXN el kilogramo (2009). El fabricante no da mayores especificaciones del producto. En el presente trabajo se utilizó el lote 730C1.



Figura 2.7 Zeolita "G". a) Empaque de la arena para gatos. b) Presentación de la zeolita G

Cloruro de Calcio

EL CaCl₂ anhidro utilizado para la experimentación fue un deshumidificador comercial de marca CERO HUMEDAD (cuyo contenido principal es cloruro de calcio) en una presentación de perlas con un tamaño promedio de 1.9 mm.



Figura 2.8 Cloruro de calcio anhidro a) Presentación de empaque marca cero-humedad. b) vista de las perlas dentro del matraz listo para experimentación

Fluidos Refrigerantes



Figura 2.9 Fluidos refrigerantes empleados en la experimentación.

A continuación se describe sucintamente los fluidos refrigerantes empleados en la experimentación.

Agua

El agua empleada en los experimentos es agua destilada grado reactivo. El agua empleada es provista por la marca J.T.Baker (ver fig. 2.9).

Metanol

El metanol empleado en los experimentación es grado reactivo, provisto por la marca comercial J.T.Baker. (Ver fig. 2.9)

Etanol

El etanol empleado en los experimentos es grado reactivo, provisto por la marca comercial Fermont (ver fig. 2.9).

Métodos de caracterización de Adsorbentes

Los materiales adsorbentes se distinguen por su estructura molecular que les confiere una gran capacidad de adsorción, y se puede medir esta propiedad de los materiales microporosos.

Un método para observar la capacidad de adsorción es la estimación cuantitativa del tamaño y distribución del número de poros por difracción de rayos X.

Para evaluar la capacidad adsorptiva de los materiales utilizados en este trabajo se realiza el ejercicio de medir la capacidad adsorptiva y la desorptiva aplicando dos métodos por análisis termogravimétrico: manual (pesado por el usuario) e instrumental (por un espectro de TGA).

Evaluación de la temperatura de desorción

La temperatura de desorción se puede determinar empleando el método termogravimétrico. Para este efecto se pesa una masa determinada de material adsorbente, se satura con fluido de interés, se pesa nuevamente, se introduce en un desecador de temperatura controlada por un tiempo determinado y se vuelve a pesar. En nuestro caso se empleó una masa de 100 g. La temperatura inicial de desecado fue de 375 K y el tiempo de cada proceso de desecado de 2 horas. Antes de cada pesado se dejó enfriar la muestra en un desecador. Se procedió a pesar tan pronto la muestra estuviera aproximadamente a temperatura ambiente para evitar artificios en el proceso. El proceso de desecado se repite a temperaturas de desecado superiores. La temperatura máxima empleada es de 413 K. En todos los casos el pesado se realiza con una balanza analítica con una resolución de 0.1 mg.

Capacidad Límite de Adsorción

Para determinar la capacidad límite de adsorción es necesario saturar la muestra del adsorbente de interés con vapor del refrigerante de interés. Para este efecto se empleó el arreglo experimental mostrado en la figura 2.10.

La muestra del adsorbente de interés (previamente desorbido) se coloca en el matraz Erlenmeyer de la izquierda. En el matraz de la derecha se encuentra el refrigerante. La bomba de vacío se emplea para evacuar el matraz que contiene el adsorbente antes de realizar el experimento a fin de evitar la interferencia de los gases y/o humedad del aire. Como muestra se emplean siempre alrededor de 100 g de material adsorbente y como refrigerante siempre 200 ml.



Figura 2.10 Componentes del Experimento 3 (Límite de adsorción). 1) Fluido que llega en forma de vapor. 2) Adsorbente. 3) Fluido líquido que requiere ser vaporizado. 4) Bomba mecánica para hacer vacío. 5) Globo.

El procedimiento de la medición es el siguiente: Una vez colocados adsorbente y refrigerante en sus respectivos recipientes, se procede a evacuar la línea y el matraz que contiene el adsorbente por espacio de varios minutos (cerrando la comunicación con el matraz que contiene el refrigerante). Se cierra la válvula (o estrangula la manguera) que conecta al vacío y en su lugar se coloca el dispositivo controlador de sobrepresión (globo). Se pone a hervir el refrigerante y se inunda con vapor del refrigerante todo el sistema. Una vez iniciado el hervor se reduce la temperatura de la parilla hasta mantener una presión de vapor más o menos constante (evidenciada por una cierta expansión del globo). Se expone a los vapores a la muestra durante 2 horas. En el caso de la segunda experimentación

del límite de adsorción, después de realizar el vacío se ventea el sistema empleando una pequeña cantidad de gas argón colocado previamente en el globo.

Después del proceso de adsorción se extrae el material del matraz y se procede a pesarlo. Después de cada experimento se desorbe el material durante 24 horas a 140 °C.

Comportamiento cíclico de adsorción/desorción

Es importante verificar que el material adsorbente pueda tener varios ciclos de adsorción/desorción o identificar problemas de saturación irreversibles o degradación del material. Esto se puede estudiar analizando el comportamiento del material en ciclos repetitivos de adsorción/desorción.

Para este efecto se emplea el mismo arreglo y la misma secuencia de experimentación que para el "Limite de Adsorción", repitiéndola sucesivamente par el mismo par fluido-adsorbente.

Evaluación de TGA

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés Thermal gravimetric analysis) determina los cambios de masa debidos a los cambios de temperatura. Está técnica cuenta con una micro-balanza y un calefactor usualmente capaz de alcanzar temperaturas del orden de 1000 °C. La muestra colocada en un pequeño recipiente (cápsula) de alúmina es colocada en la balanza y calentada mientras se monitorea su peso. En nuestro caso se empleó un equipo NETZSCH STA 409 PC/PG de la marca Netsch. Las muestras se muelen previamente en un mortero de ágata y se ciernen a través de un tamiz calibrado de malla 100. La muestra se hidrata y se introduce al TGA y se mide la pérdida de peso en función de la temperatura. Las muestras tienen una masa típica de 1.1 g, y las mediciones se realizan en atmósfera de argón con una rampa de temperatura de 0.5 °C por minuto.

La presión de equilibrio de adsorción

En operaciones prácticas no se puede emplear la capacidad límite de adsorción debido a los procesos de transferencia de masa involucrados en el proceso de contacto entre solido y el fluido. Para estimar la capacidad de adsorción práctica o dinámica es necesario estudiar el equilibrio de adsorción [Suzuki 1990].

Para este propósito se desarrolló un cámara de vacío especial que pudiera contener tanto al adsorbente de interés como al fluido de trabajo, que se pudiera evacuar y en la que se pudiera medir la presión en tiempo real. La fig. 2.11 muestra un diagrama esquemático de la cámara de vacío. Consta de un recipiente inferior de aluminio en el que se coloca el adsorbente, un recipiente para contener el refrigerante, un medidor de presión (Vacuómetro), una línea para realizar vacío o ventear y un puerto de entrada para el refrigerante. Se verificó que el refrigerante al ser inyectado en forma líquida únicamente pudiera caer en el recipiente sin tener contacto directo con el adsorbente. Por así convenir al experimento se decidió que el sello fuera de O-ring y tanto el recipiente como la tapa de aluminio. Se emplearon los pasa-muros disponibles en el mercado que son típicamente de acero inoxidable. Alcanzar las condiciones apropiadas de hermeticidad llevó un tiempo considerable.

En la figura 2.12 se aprecia una vista panorámica del experimento con la bomba de vacío, la cámara de vacío, el vacuómetro instalado y el sistema de medición.

Los experimentos se realizan empleando la siguiente secuencia: Se coloca el material absorbente previamente desecado (24 h a 140 °C), se cierra el recipiente, se evacúa hasta 0.1 mBar y se procede a inyectar el fluido refrigerante en cantidades predeterminadas. Se deja estabilizar el sistema por espacio de 30 min y se procede a inyectar más fluido. Al final del ciclo de experimentación se ventea el sistema, se abre rápidamente y se verifica si hay fluido de trabajo residual en el recipiente del fluido.



Figura 2.11 Esquema interior del experimento 5. 1) Vacuómetro TC530. 2) Válvulas de apertura y cierre. 3) Jeringa inyectora de fluido. 4) Recipiente contenedor líquido. 5) Lecho adsorbedor.



Figura 2.12 componentes del experimento 5 (presión residual de adsorción): 1) Multímetro para lectura en mili volts. 2) Multímetro para lectura en mili amperes (en 3). 3) Control de alimentación de corriente (en 5). 4) Válvulas de estrangulamiento. 5) Vacuómetro TC530. 6) Recipiente de aluminio contenedor del adsorbente. 7) bomba para hacer vacío en el sistema.

Detalle del equipo de laboratorio empleado

El equipo usado:

Balanza analítica marca Denver-Instrument, modelo APX-200, con capacidad de 200g; resolución=0.1 mg

Horno de desecado marca Riossa, modelo H-33, opera hasta 475 K, la determinación de la temperatura se hace mediante un termómetro de mercurio.

Parrilla eléctrica marca Thermolyne modelo SP46925, opera hasta 375 K.

Bomba mecánica de vacío Marca Welch modelo Duo-Seal 1400.

Mortero de ágata.

Tamiz de pruebas físicas marca MONT INOX, Malla 100, de acero inoxidable, con abertura a 149 micrones.

Matraces Erlenmeyer marca KIMAX-Kimble USA de 250ml con tapones de hule

Espectrómetro TGA marca Netsch Modelo STA 409 PC/PG, del Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer y Técnicas Complementarias de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN (Zacatenco, México D.F.).

Multímetro Digital Keithley

Medidor de Presión Pirani

Medidor de Presión Varian TC 530

Caja de poliestireno expandido, con ΔT caracterizada, paredes de 0.1 m de espesor de cada lado, al centro un espacio de refrigeración para 1 l.

Cálculos del sistema de refrigeración

Para el dimensionamiento del sistema de refrigeración solar por adsorción partiremos de un sistema de refrigeración en un espacio confinado de 0.1 m *0.1 m *0.1 m (1 I) de capacidad de refrigeración y plasmamos el ejercicio del cálculo de la carga de enfriamiento. Se procede tomando en cuenta el calor sensible para el agua, que es la energía a extraer del producto para llevarlo a una temperatura de refrigeración (TR). Este cálculo no es para el calor de respiración, sino el proveniente de los factores ambientales; temperatura del aire circundante.

Luego se realiza el cálculo del calor sensible en el recinto de refrigeración. Para condiciones ambientales se asume que el recinto de refrigeración alberga un volumen de aire de 0.001 m³ algo razonable donde se pueda almacenar 0.2 l de agua. Lo que interesa es tener la temperatura del recinto menor a lo que se quiere refrigerar; se proponen 3 °C.

Ya una vez obtenido el calor sensible del recinto se estima la carga total de refrigeración y viene dada por la suma de las dos cargas anteriores, al resultado anterior se le agregó un factor de seguridad del 1.14 para involucrar las pérdidas de frío en el recinto de refrigeración.

Del resultado anterior, la carga total de refrigeración se obtiene un resultado teórico, pero si involucramos datos reales de transferencia de calor y conductividad térmica del aislante sugerido (poliestireno expandido) llegamos al dimensionamiento para refrigerar 1 litro. Para la evaluación del comportamiento de la caja aislante de unicel ya tenemos los corolarios de la capacidad adsorptiva de las muestras con los diferentes fluidos, dimensionando peso de adsorbente y masa de refrigerante, logrando determinar la cantidad de energía diaria que se requiere para evaporar el fluido y mantener a temperatura constante el espacio confinado a refrigerar. Después de tener la carga total de refrigeración describimos matemáticamente esta situación real con un modelo matemático, en el cual se hacen algunos supuestos y se consideran algunas simplificaciones de esta realidad (proceso de refrigeración).
Para la elaboración del modelo matemático se hicieron las siguientes consideraciones:

Existen condiciones de equilibrio termodinámico en todo el sistema.

El sistema opera en estado estacionario.

El fluido de trabajo se encuentra en saturación a la salida del condensador y el evaporador.

Se desprecian pérdidas y ganancias de calor a través de los diferentes componentes del sistema y de la tubería.

Se desprecian las pérdidas de presión a lo largo de todo el sistema.

El trabajo efectuado por el adsorbedor es isentrópico.

El proceso a través de las válvulas es isoentálpico.

Y entrando más en los pormenores se realizan las consideraciones para el diseño del condensador, válvula de expansión, en detalle el diseño del evaporador.

Para completar el diseño del refrigerador solar por adsorción, hace falta su motor, el generador principal: el colector adsorbedor. Se tienen dos propuestas ya que en la literatura se reporta que la geometría empleada es de colectores planos y colectores parabólicos compuestos.

Propuesta del colector adsorbedor

Se dimensiona de acuerdo a la cantidad de radiación solar promedio mensual para el estado de Tabasco, datos reportados en la tabla 1.1. y también se toman en cuenta las consideraciones de los resultados de la capacidad adsorptiva de las muestras de materiales analizados.

3

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización del adsorbente y la pareja de trabajo, así como los cálculos del diseño de un refrigerador solar por adsorción de 1 litro de capacidad. Al final del capítulo se proponen los materiales y dimensiones del sistema y los elementos involucrados en éste de acuerdo a los resultados obtenidos.

Evaluación preliminar de temperatura de desorpción

Primeramente se procedió a la determinación de la temperatura y tiempo de desecado de los materiales adsorbentes. Para este efecto se tomó una muestra arbitraria de cada uno de los materiales (cloruro de calcio, zeolita 25, sílica 13X, sílica Baker y zeolita G). y se desecó a 150 °C por 24 h en mufla eléctrica. Se observó que salvo en caso de la sílica 13X, las muestras no mostraban cambios evidentes. En la literatura proporcionada por el fabricante de uno de los materiales se sugiere reactivarlo calentándolo por 12 h a 118 °C. se procedió a elegir una temperatura que no implicase cambios notorios en la muestra.

Para este efecto se empleó el método termo-gravimétrico. Se tomó una muestra de 100 g de adsorbente hidratado con la humedad del medio ambiente (alrededor del 30%). Se pesó, se calentó en un desecador por espacio de dos horas cada vez a una temperatura controlada, sucesivamente a 100 °C , 120 °C , 130 °C , 140 °C, pesando la muestra antes de cada incremento de temperatura. La Fig. 3.1 a), muestra los pesos obtenidos antes del experimento y en cada paso de pesado, para el caso de sílica 13X. Como se puede observar, ya a una temperatura de 100 °C la masa es de 91 g, lo que implica una desorción de casi 10% de agua. A las siguientes temperaturas se registra prácticamente el mismo peso, por lo que podemos asumir que el agua contenida se liberó ya desde la temperatura de 100

°C. Para este material una temperatura de 120 °C y 2 h resultan suficientes para una desorción total. Para este material se verificó que a 140 °C no se observaba cambios evidentes en su capacidad de adsorción. Se hicieron evaluaciones similares para los otros adsorbentes: zeolita 25, zeolita G y cloruro de calcio con los fluidos de trabajo agua y metanol, (ver Fig 3.1 b), c), d)), por lo que se determinó que si bien es cierto que 12 h y 120 °C eran suficientes, para mayor seguridad se emplearon 24 h a 140 °C en todos los casos.



Figura 3.1 Curvas de pérdida de peso para a) sílica 13X b) Zeolita 25 c) cloruro de calcio y d) zeolita G.

El primer trazo para cada muestra indicado en las gráficas en color verde es la humedad contenida en el material, después de desorberla se procedía a trabajar con agua (línea azul), una vez desorbido el material se procedía a trabajar con metanol (línea naranja).

Limite de adsorción

Para evaluar la cantidad máxima de fluído que puede adsorber cada material a temperatura ambiente se utilizó el arreglo experimental que se detalla en la sección 2.3.2. En este sistema se evaluaron muestras de sílica 13X, zeolita 25, zeolita G, cloruro de calcio formando pareja de trabajo con agua, metanol o etanol (12 combinaciones). Adicionalmente se evaluó la capacidad adsorptiva en la sílica Baker únicamente con agua.



Figura 3.2 Procesos para la evaluación del límite de adsorción

El curso del experimento era el siguiente (Método A):

Primeramente se pesaban 100 g del adsorbente de interés previamente desorbido por 24 horas y le colocaba en el matraz A. En el Matraz B se coloca el fluido de trabajo.

Se hace vacío al sistema mediante la bomba mecánica (paso 1) mientras la conexión al matraz B permanece cerrada, se desconectaba físicamente la bomba del sistema (paso 2) y se colocaba el dispositivo regulador de sobre-presión (globo desinflado) y se abría la conexión hacia el matraz B.

Se calienta el matraz B hasta que el líquido hierva, se reduce el calor para que ebulla a fuego lento. Se controla la presión del vapor con un dispositivo regulador expandible: Este proceso de adsorción se limitó a dos horas para cada fluido.

Transcurrido el tiempo se extrae el material del matraz A y se pesa.

Este procedimiento se mejoró posteriormente ante la posibilidad de que a la hora de realizar el cambio de la bomba y conectar el dispositivo se introdujera humedad. Se estrangulaba la manguera que conectaba a la bomba manteniendo el vacío en el sistema y se conectaba el globo lleno de argón para inundar el sistema con un gas seco (Método B).

En la grafica de la figura 3.3 en el eje de las *x* se tienen las muestras de cada material adsorbente y una simbología para cada proceso de adsorción con el fluido de interés, y para el eje de las *y* el porcentaje de la masa adsorbida

			PORCENTAJE ADSORBIDO DE:		
Método	MUESTRA		AGUA	METANOL	ETANOL
А	Sílica 13x		11.70	10.21	13.4
В	Sílica 13x		8.027	10.21	-
А	Zeolita G		27.94	25.03	27.92
В	Zeolita G		23.28	23.78	-
A	Cloruro Calcio	de	66.67	21.8	18.73
A	Zeolita 25		12.30	11.11	30.53
В	Sílica Baker		13.08	-	-

Tabla 3.1 Resumen de resultados del límite de adsorción. 17 combinaciones totales de muestras adsorbentes y fluidos candidatos para ser el agente refrigerante.



Figura 3.3 Resultados del porcentaje en peso de fluido absorbido por cada uno de los materiales al cabo de 2 h de exposición a sus vapores.

En la figura 3.3 y en la tabla 3.1 se resumen los resultados del porcentaje de fluido adsorbido después de 2 horas de exposición a los vapores. Se observa que en general cada material adsorbe a los tres fluidos en aproximadamente el mismo porcentaje. Las excepciones son zeolita 25 para etanol (casi tres veces superior al agua) y Cloruro de Calcio para agua (más de tres veces superior a los otros fluidos).



Figura 3.4 zeolita 25 antes a) y después b) del experimento de saturación con etanol. Se puede apreciar que el material se separó del líquido (línea roja) y su morfología cambió a un polvo fino con formación de lodos (flecha verde).



Figura 3.5 Cloruro de calcio antes a) y después b) del experimento de saturación con agua. Se puede apreciar que en a) el material es granulado, y en b) el material forma un bloque sólido que al aumentar de volumen rompió el matraz (ver contornos de color azul y rojo).

De todos los materiales las sílicas absorben relativamente menor cantidad (alrededor de 11%), seguido por zeolita 25, cloruro de calcio y el material que mejor adsorción muestra es la zeolita G (alrededor de 24% para todos los fluidos).

Para el caso de zeolita 25 con etanol, se observó una retención por mucho mayor que para el caso de agua o metanol. Sin embargo, en el momento de proceder a su pesado, al momento de destapar el matraz B, su apariencia física cambió espontáneamente de una material granulado a un polvo fino formando una especie de lodo con apariencia limosa, segregando una gran parte del líquido que inicialmente había absorbido. El cambio de apariencia se puede observar en la figura 3.4 Debido a este súbito cambio de morfología y a la sospecha de que conllevara cambios impredecibles en su capacidad de adsorción es que se dejó de trabajar con este material.

Cloruro de calcio mostró una enorme adsorción para el caso de agua. Esta adsorción estuvo acompañada también de cambios morfológicos, ya que pasó de ser un material granulado a integrarse en un solo bloque sólido, que al aumentar de volumen rompió el matraz que lo contenía. En la figura 3.5 se puede apreciar el cambio morfológico sufrido por los gránulos de cloruro de calcio.

Prácticamente para todas las combinaciones material-fluido se hicieron experimentos de límite de adsorción empleando el primer procedimiento (método A). Durante el curso de estos experimentos se observaron pequeñas complicaciones que originaron el cambio de procedimiento incluyendo al gas argón (método B) descrito líneas arriba. Solamente en algunos casos se repitieron los experimentos con este segundo método. Los resultados se muestran también en las Fig. 3.3 y la tabla 3.1.

Con este segundo método se redujo la condensación de fluidos dentro del matraz B que se observó en algunos casos con el Método A, y con ello esta fuente de error sistemático en las mediciones de límite de adsorción. En la Tabla 3.1 se puede observar que para el caso de los materiales analizados con los dos métodos y el fluido agua, una pequeña diferencia en los resultados. Con el método B se observa que para zeolita 13X el valor es 30% menor que el medido con el método A, mientras que para zeolita G esta diferencia es de 16%. Para el caso de metanol no se observa cambio medible en sílica 13X por el cambio de método, y para zeolita G una disminución del orden de 7%.

En el caso de sílica Baker únicamente se empleó el método B y el fluido agua, ya que salvo una ligera diferencia en el límite de adsorción se observó en un estudio preliminar que sus propiedades eran similares a los de la sílica 13X.

Apreciación de repetibilidad de sorpción

Para esta evaluación se empleó también el método termogravimétrico. Las muestras se sometieron a ciclos repetidos de adsorción/desorción.

Las muestras empleadas fueron: sílica gel tipo 13X, zeolita 25 y zeolita G. Cada muestra consistía de 100 gramos de material, hidratada con la humedad relativa del medio ambiente (alrededor del 30%) en 24 horas. Después de pesadas fueron desecadas a 140 °C por espacio de 2 horas, al cabo de lo cual fueron nuevamente pesadas para determinar la cantidad de agua adsorbida en dos ciclos de desorción-adsorción.

Como se observa en la fig. 3.6 para la zeolita 25 y sílica 13X, la adsorción va disminuyendo poco menos de un 0.009 % en cada ciclo. Para la zeolita G se observa al inicio un incremento de un 1.017% en peso, al cual le sigue después de haber sido activada (calentada) la zeolita G, tiene un decremento de 1.014%.



Fig. 3.6 Comportamiento cíclico de adsorción de agua

Análisis termogravimétrico (TGA)

A fin de corroborar con una técnica más sensible los datos experimentales de la sección 3.2 se realizaron mediciones termo-gravimétricas de algunos de los materiales, únicamente con agua. La metodología en este estudio se describe en la sección 2.3 Los experimentos se realizaron con las muestras de zeolita 25, zeolita G, sílica 13X y sílica Baker; cada muestra consistía de 1 g de material, molido en un mortero de ágata y tamizado con una malla Standard No. 100.

Las figuras 3.7 a y 3.7 b muestran los resultados de TGA para la pérdida de peso de las muestras con un contenido inicial de agua de aproximadamente 25% en peso.

En la figura 3.7 a), se observa que hasta aproximadamente los 60 °C ninguno de los materiales muestra pérdida de peso. A partir de esta temperatura la muestra de sílica Baker empieza a perder peso más rápidamente que las otras muestras, seguido de sílica 13X. Las dos zeolitas empiezan a perder peso a una temperatura de aprox. 70 °C. En todas las curvas se observa un comportamiento cinético complejo, caracterizado por una primera pérdida rápida de agua, seguido por un proceso más lento de pérdida de agua. En todos los casos la perdida rápida ocurre antes de alcanzar los 80 °C. El proceso de pérdida lenta se prolonga hasta aproximadamente los 105°C a 140°C, dependiendo del material. A temperaturas superiores a 140 °C todos los materiales han alcanzado un peso estable. Este resultado está en muy buen acuerdo con los resultados obtenidos en la sección 3.2.

Se observa un porcentaje perdido de agua en relación a su valor inicial, en la figura 3.7 b) se observa que los picos más pronunciados indican la liberación de un diferencial de masa es decir agua desorbida a una temperatura de 70 °C; este primer pico indica la liberación del fluido en función de la temperatura, agua que se encuentra atrapada en las cavernas del sólido microporoso y representa el máximo porcentaje de adsorción. El segundo pico acentuado revela el rompimiento de los enlaces de Van der Waals indicando la desorción total del material adsorbente a una temperatura aproximada de 110 °C.

En la figura 3.7 Se puede observar que hay una liberación precipitada en la zeolita 25 y zeolita G, siguiéndole la sílica 13X y por último la sílica Baker, más en la segunda cresta se aprecia que la temperatura máxima de desorción oscila entre los 105 y 110 °C.



Figura 3.7 a) Pérdida de peso respecto al aumento de temperatura, b) se muestra la derivada de las curvas de la figura 3.7 a).

Presión de Equilibrio de adsorción

La presión de equilibrio de adsorción se determinó empleando el arreglo experimental descrito en la sección 2.3.5. Una muestra de 100 g del absorbente de interés previamente desorbido. Se coloca en el recipiente, sobre éste el recipiente que contendrá al líquido refrigerante, inicialmente vacío. El recipiente se cierra y se hace vacío mediante la bomba mecánica, hasta llegar típicamente a 0.2 mBar. El fluido de trabajo de interés se coloca en la jeringa de la tapa del recipiente. Una vez que el vacío se ha estabilizado se procede a dejar entrar una cantidad determinada de fluido al recipiente. Este fluido cae en el recipiente interior previsto para el efecto. Tan pronto ingresa el fluido hay un incremento en la presión. Se deja transcurrir un tiempo relativamente largo (de unos 60 minutos) hasta que se observa que la presión se equilibra.

Para la medición del vacío se emplea un medidor de vacío tipo termo cúpula, modelo TC 530 de la marca Varian. Dado que no se contaba con un instrumento de alimentación de corriente apropiado, se tuvo que desarrollar el circuito que proporcionaba el amperaje de 163-165 mA según lo especificado por el fabricante de TC530. Se procedió a calibrarlo con otro Medidor de Vacío de referencia. La señal de salida del TC530 se tomó con un multímetro de 6 ½ Dígitos (Keithley). Se calibra la termo cúpula TC 530 que es el instrumento con el rango adecuado para la lectura de presión residual, este instrumento manda mediante una señal al multímetro la lectura de voltajes, para posteriormente convertir estos milivolt a milibar (ver figura 3.8).

Para la toma de datos del experimento de calibración estas se realizaron a los 100, 10, 4, 1, 0.4, 0.1 y 0.6 m Bar del vacuómetro Pirani marca MKS unidad 953 gauge controller indicando la correspondiente lectura del vacuómetro TC 530; para posteriormente adecuar una ecuación que interprete cualquier lectura en milivolt del TC 530 y convertirla a mBar para la interpretación de los resultados de presión residual.

Para realizar los experimentos se emplearon las muestras de sílica Baker y zeolita G, con los fluidos de trabajo agua y metanol. Las graficas obtenidas de este experimento son las esperadas como las ya reportadas por Aristov 2008, donde se estudia una nueva metodología de la dinámica de adsorción/desorción de agua en Sílica/cloruro de calcio.



En la figura 3.8 se muestran círculos verdes de los datos tomados del experimento con el pirani vs la lectura del TC 530. En azul la curva dada por la ecuación resultante del cálculo de interpolación de datos.

Dentro del sistema ocurre que se evapora todo el fluido con facilidad en un periodo de 1 hora, sin dejar residuos dentro del recipiente contenedor que se encuentra al interior del sistema, como se aprecia en la figura 3.9 se pueden comparar los resultados obtenidos en las gráficas de las figuras 3.11, 3.13 y 3.15 donde se alcanza una presión de trabajo para la obtención de temperaturas oscilantes de 3 a 5 °C.



Figura 3.9 Presión de vapor para agua y metanol, graficando presión contra temperatura.

En la grafica de la figura 3.11 se observa que para cada una de las muestras evaluadas el inicio de los experimentos es de 1 a 2 mBar, la diferencia de condiciones es que conforme se iba adquiriendo práctica en los experimentos en el sistema se disminuía la ruptura de vacío. Una vez que se alcanzó una atmósfera aceptable dentro del sistema, se inyecta 1 ml para la sílica/agua en color azul. Como se puede ver este experimento dura aproximadamente 4 horas, 1 hora para alcanzar las condiciones deseadas, 1 hora de recuperación cuando se inyecta el primer mililitro y subsiguientemente hasta haber inyectado 3 ml. Para las gráficas en color rojo, turquesa y amarillo se asumió que se podía evaporar 3 ml en 1 hora, siendo esto correcto y a diferencia del primer experimento no se observó una recuperación de vacío tan notable como en la gráfica azul.



Figura 3.10 Muestra la apariencia final de las muestras y en el recipiente se aprecia que no tuvo residuos al final del experimento.



Figura 3.11 Gráfica que evalúa 3 ml de agua y metanol con la sílica Baker y zeolita G.



Figura 3.12 Apariencia terminal de la evaluación para 6 ml de agua y metanol con la sílica Baker y zeolita G.



Figura 3.13 Gráfica que evalúa 6 ml de agua y metanol con la sílica Baker y zeolita G.



Figura 3.14 Apariencia terminal de la evaluación para 8 ml de agua y metanol con la sílica Baker y zeolita G.



Figura 3.15 Gráfica que evalúa 8 ml de agua y metanol con la sílica Baker y zeolita G.

Se evaluó para la sílica Baker y zeolita G añadiendo 6 ml de agua y metanol en un vacío parcial de 2 mBar ver figuras 3.12 y 3.13, perdiéndose el semi vacío del sistema cerrado por la inyección del fluido. Observando que intenta recuperarse muy evidente en los datos de agua-sílica en la figura 3.13, logrando incrementar a 3-7 mBar.

Dentro del sistema ocurre que se evapora todo el fluido con facilidad para las muestras con sílica-agua y metanol, y para la zeolita con metanol; en un periodo de tres horas, sin dejar residuos dentro del recipiente contenedor que se encuentra al interior del sistema, como se aprecia en la figura 3.14, pero para la zeolita con agua al pasar el periodo de tres horas queda en el recipiente la cantidad de casi 1 ml. Observándose este comportamiento para la evaluación de zeolita-agua en 8 ml.

Resultados del cálculo de la carga de enfriamiento del sistema de refrigeración

Cálculo del calor sensible de campo para el agua:

Es la energía a extraer del producto para llevarlo a la temperatura de refrigeración (T_R) [Mijangos 2009].

Dicho calor se puede calcular con la siguiente expresión:

$$q_w = C_w m (T_1 - T_2) \tag{3.1}$$

Donde: q_w Calor sensible del agua , kJ.

 C_w Calor especifico del agua, kJ/kg K.

m Masa, kg.

 T_1 Temperatura de campo, °C

 T_2 Temperatura de enfriamiento o almacenamiento, se asume de 3° C

$$q_w = \left(4.18 \ \frac{kJ}{kg^{\circ}C}\right)(,2kg)(30^{\circ}C - 3^{\circ}C) = 225.7 \ kJ$$

Cálculo del calor sensible en el recinto de refrigeración

A condiciones ambientales se asume que el recinto de refrigeración alberga un volumen de aire de 0.001 m^3 , donde se puede almacenar 0.2 I de agua. Las propiedades del aire a 25 °C:

 $C_a = 1.005 \text{ kJ/kg °C}$ $\rho_a = 1.145 \text{ kg/m3}.$ La masa de aire del recinto es:

$$m_a = Va \cdot \rho_a = (0,001m^3)(1,145kg/m^3) = 0,00145kg$$

y el calor sensible del aire en el recinto es:

$$q_a = \left(1,005\frac{kJ}{kg^{\circ}C}\right)(0,00145kg)(30^{\circ}C - 3^{\circ}C) = 0.03934 \ kJ$$

Cálculo de la carga total de refrigeración

La carga total de refrigeración viene dada por la suma de las dos cargas anteriores, al resultado anterior se le agregó un factor de seguridad del 1.14 para involucrar las pérdidas de frío en el recinto de refrigeración, así se siguió hacer el cálculo consecutivo [Mijangos 2009].

$$q_T = q_w + q_a \tag{3.2}$$

Sustituyendo valores en 3.2

$$q_T = (225.7 + 0.03934)(1.14)=225.744 \text{ kJ}$$

Pérdidas de la caja aislante de unicel

Para dimensionar las pérdidas debido a la transmisión de calor a través de las paredes se realizó un experimento colocando una masa de hierro ($C_p=0.46024$ kJ/kg)) de 129.39g a 1 °C en el interior de la caja y observando su proceso de calentamiento. Se observó que el hierro requiere de 60 s para elevar su temperatura en 1 °C, aprox, cuando la diferencia de temperatura con el exterior es de 20 °C. La cantidad de calor que recibe en ese tiempo es:

$$Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Sustituyendo

 ΔQ = (129.39 g)(0.11 cal/g°C)(1°C) = 14.23 cal (0.0524 kJ) Esto implica una entrada de calor de *Pot*= 0.0524 kJ/60 s= 0.873 W

Para calcular el total de la energía requerida en 24 horas:

Con estas consideraciones, si solamente se considera para colocar los 200 g de agua en el refrigerador, se requieren 75.43 kJ + 225.744 kJ = 301.174 kJ para refrigerarlo hasta 3 °C y mantenerlo frío por 24 horas.

Ahora calcularemos la masa que es necesario evaporar considerando las entalpías de vaporización para obtener esta energía térmica.

La entalpía de vaporización del agua es 2257 kJ./kg. = 133 g La entalpía de vaporización del metanol es 1104 kJ/kg. =272 g

Pese a que la saturación de la capacidades de adsorción de la zeolita G-agua es de 7.9%, en la sección 3.4 vimos que la presión de equilibrio que se estable es de alrededor de 5 mBar. Con esta presión la temperatura mínima alcanzable con agua sería muy superior a 12 °C (ver fig 3.9), que es superior a la temperatura objetivo. Lo mismo sucede con las otras combinaciones de agua y Silica.

Empleando Metanol y Zeolita-G, observamos en la misma sección que la presión de equilibrio se establece alrededor de 4 mBar cuando se absorben 6 ml en 100g de absorbente (lo que equivale a una absorción del 4.7%). Con esta presión (ver figura 3.9) se obtiene una temperatura mínima de 4°C, lo que está cerca de nuestro objetivo. Usaremos este valor para el dimensionamiento. El par Metanol –

(3.3)

Silica arroja presiones de equilibrio superiores a 15 mBar, lo que limitaría el refrigerador a temperaturas superiores a 12 °C.

Para los 272 g de Metanol requerimos 5790 g de zeolita G.

Para alcanzar los 3°C objetivo , solamente el par Metanol-Zeolita-G ofrece perspectivas.

El costo de los 6 kg de Zeolita -G es de alrededor de \$72 MXN en el mercado local.

Modelo matemático del sistema de adsorción

El sistema que se propone con la pareja de trabajo Sílica-agua.

Para la elaboración del modelo matemático se hicieron las siguientes consideraciones ya mencionadas en la sección 2.4:

Existen condiciones de equilibrio termodinámico en todo el sistema.

El sistema opera en estado estacionario.

El fluido de trabajo se encuentra en saturación a la salida del condensador y el evaporador.

Se desprecian pérdidas y ganancias de calor a través de los diferentes componentes del sistema y de la tubería.

Se desprecian las pérdidas de presión a lo largo de todo el sistema.

El trabajo efectuado por el adsorbedor es isentrópico.

El proceso a través de las válvulas es isoentálpico.

El cálculo de las propiedades del sistema y el análisis del mismo se llevaron a cabo mediante la solución del siguiente algoritmo:

Se dan como datos de entrada las temperaturas T_1 , T_2 , T_4 y T_5 (ver Fig. 3.16),

además el calor disipado del evaporador $q_{\scriptscriptstyle EV}$.



Figura 3.16 Esquema del sistema de refrigeración por adsorción.

Debido a las condiciones de saturación se asume que en el condensador y evaporador se obtiene:

$$P_2 = (\mathsf{T}_2) \tag{3.4}$$
$$P_4 = P(\mathsf{T}_4)$$

(3.5)

Por la condición (5) de la sección (3.7):

$$P_1 = P_2 = P_5$$
 (3.6)

$$P_3 = P_4$$

(3.7)

De la consideración (3) sección (3.7) se calculan las entalpías a la salida del condensador y el evaporador con las siguientes ecuaciones:

$$h_2 = h(T_2)$$
 (3.8)
 $h_4 = h(T_4)$

(3.9)

Asumiendo que el vapor a la salida del adsorbedor-desorbedor está en condiciones de sobrecalentamiento, su entalpía es:

$$h_1 = h(P_1, T_2)$$

(3.10)

El volumen específico del fluido refrigerante a la salida del adsorbedor se calcula como:

$$h_{\mathsf{P}}=\mathsf{V}_4(\mathsf{P}_1-\mathsf{P}_4)$$

(3.11)

El cambio de entalpía en el adsorbedor es:

$$v_1 = v(T_1)$$

La entalpía a la salida del adsorbedor se calcula como:

$$h_1 = h_4 + \Delta h_P \tag{3.13}$$

Definiendo la relación de flujo (*FR*) como la razón del flujo de masa que pasa en adsorbedor-desorbedor entre el flujo de masa del fluido de trabajo se tiene:

$$FR = \frac{m_4}{m} \tag{3.14}$$

Efectuando los balances de masa y energía en el adsorbedor, y haciendo uso de la ecuación (3.14), m₁ se calcula como:

$$m = \frac{q_{EV}}{h_4 - h_2} \tag{3.15}$$

De la ecuación (3.14) se tiene:

(3.16)

(3.12)

Del balance de masa en el adsorbedor se calcula m₅:

$$m_5 = m_4 - m_1$$

(3.17)

Asumiendo que el proceso a través de la válvula de expansión es isoentálpico:

h₂=h

(3.18)

Los calores absorbidos o disipados en los diferentes componentes del sistema se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$q_{CO}=m_1(h_1-h_2)$$

(3.19)

 $q_{AD}=m_1h_4-m_5h_2$

(3.20)

Definiendo el coeficiente de operación como la carga de calor extraída en el evaporador entre la energía suministrada al sistema se tiene:

$$COPH = \frac{q_{EV}}{q_{AD}} \tag{3.21}$$

Por otro lado el coeficiente de operación de Carnot para un sistema de adsorción continuo es:

$$COPC = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} \cdot \frac{T_4}{(T_2 - T_4)}$$
(3.22)

Donde: T1, T2 y T4

Finalmente se calcula la eficiencia del sistema de refrigeración:

$$\eta = \frac{COPH}{COPC} \cdot 100[\%] \tag{3.23}$$

Diseño del condensador

La condensación es el paso del estado gaseoso al estado líquido. La condensación de un vapor se obtiene de dos maneras:

por compresión hasta la presión correspondiente a la tensión del vapor saturante del fluido a la temperatura considerada.

por enfriamiento hasta la temperatura correspondiente a la tensión de vapor saturante del fluido en cuestión.

En este caso se ocupa la opción dos ya que para la uno se necesita de un compresor que requiere de suministro eléctrico.

La cantidad de calor que ha de evacuarse en el condensador comprende:

El calor sensible de los vapores sobrecalentados

El calor sensible del líquido hasta una temperatura que se aproxima todo lo posible a la del medio de enfriamiento.

Para un condensador de aire en su construcción deben considerarse tres parámetros.

la superficie de intercambio comprendido.

la superficie interna del tubo serpentín (primaria).

la superficie de las aletas, la cantidad de éstas queda limitada por el espacio necesario para el paso de aire a mayor velocidad posible

la naturaleza del metal que conforma la superficie primaria y secundaria.

el coeficiente de transmisión global del condensador, se halla en función de la velocidad del aire a través del haz de condensación.

En la condensación del refrigerante, el intercambiador de calor requerido se puede diseñar por dos métodos:

Método exacto aplicando las ecuaciones de Navier-Stokes junto con las de transferencia de calor.

Método práctico calculando la superficie de un condensador de aire en función de la potencia frigorífica y de utilización.

La potencia térmica que debe evacuarse se expresa:

$$\Phi_k = \Phi_0 \mathbf{x} \mathbf{k}$$

(3.24)

En la que ϕ_0 representa la potencia frigorífica desarrollada en la evaporación.

K representa, teniendo siempre en cuenta las condiciones de funcionamiento (θ_0 , θ_k), el equivalente del trabajo de compresión.

El valor del coeficiente global de transmisión de un condensador de aire está comprendido entre 22 y 30 W/m² °C. La temperatura de condensación de fluido es de 12 a 15 °C superior a la temperatura ambiente.

La potencia térmica del condensador puede también determinarse por la formula:

$$\Phi_k = \Phi_0 x \rho$$

(3.25)

P es la potencia del colector.

Válvula de expansión

Su función es hacer una disminución de la presión y temperatura al amoniaco para producir el efecto de refrigeración en el evaporador, es un proceso isoentálpico. Para el equipo propuesto se suponen caudales muy pequeños; por lo cual es más conveniente utilizar un tubo capilar.

Diseño del evaporador

El evaporador es un intercambiador de calor que absorbe el flujo térmico que proviene del medio a enfriar. El paso del flujo térmico del refrigerante al medio exterior se rige por:

El coeficiente global de transmisión de calor del evaporador, de la superficie del evaporador y de la diferencia existente entre la temperatura del evaporador y la del medio a enfriar.

Realizando balances de materia y energía para un evaporador de un efecto.

Donde:

ma Flujo másico de alimentación, kg/s

- \dot{m}_{α} Flujo másico del vapor del refrigerante evaporado, kg/s.
- ${}^{\dot{m}}_{\rho}$ Flujo másico del producto, kg/s
- \dot{m}_{v} Flujo másico del vapor caliente de entrada, kg/s.
- H_{α} Entalpía de alimentación de la temperatura de entrada.
- H_{ρ} Entalpía de la temperatura de salida.
- H_v Entalpía del vapor calentado.
- H_c Entalpía del fluido condensado del vapor de entrada.

Esquema de flujos y temperaturas en un evaporador de simple efecto ver figura 3.17.



Figura 3.17 Flujo másico.

Se cumple que:

$$\dot{m}_{\alpha} = \dot{m}_{a} + \dot{m}_{\rho} \tag{3.26}$$

$$\dot{m}_{\alpha} = \dot{m}_{\rho}$$
 (3.27)

$$\dot{m}_{\alpha}H_{\alpha} + \dot{m}_{v}H_{v} = \dot{m}_{a}H_{a} + \dot{m}_{\rho}H_{\rho} + \dot{m}_{c}H_{c}$$

$$(3.28)$$

La entalpía de la alimentación Ha puede calcularse de la expresión:

$$H_{\alpha} = C_{\rho 0} (T_{\alpha} - 0^c ircC) \tag{3.29}$$

Donde $C_{\rho 0}$ es el calor específico del líquido diluido de la alimentación.

De manera similar, la entalpía del producto H_p es:

$$H_{\rho} = C_{\rho}(T_{\rho} - 0^{c}ircC) \tag{3.30}$$

Donde C_{ρ} es el calor específico del líquido concentrado o producto.

Para el intercambiador de calor, la ecuación para los cálculos respectivos es:

$$q = UA(T_v - T_1) = m_v H_v - m_c H_c$$
(3.31)

q = tasa de transferencia de calor (W).

A =Área de transferencia de calor del intercambiador (m²).

U = Coeficiente total de transferencia de calor (W/m² °K)

Para el cálculo del evaporador se toma en cuenta la capacidad frigorífica (sección 3.7). Es la cantidad total de calor que puede pasar a través de la superficie de intercambio, adsorbido del recinto, cámara o local a refrigerar y que se utiliza para la vaporización del fluido refrigerante. Se expresa en kcal/h o kJ/h.

Toda la transferencia de calor se da por conducción, radiación y convección simultáneamente.

De la ecuación fundamental de transmisión de calor, y suponiendo conocido el coeficiente total de transmisión o transferencia de calor *U*, se tendrá:

$$Q_E V = U A \Delta T_m l \tag{3.32}$$

Sólo que la diferencia media logarítmica, ΔT_{ml} , se obtiene con la siguiente expresión:

$$\Delta T_m l = \frac{(T_e - T_r) - (T_s - T_r)}{ln\left(\frac{T_e - T_r}{T_s - T_r}\right)}$$
(3.33)

Propuesta del colector adsorbedor CPC

Los colectores parabólicos compuestos (CPC) representan una de las mejores opciones para el enfriamiento termosolar, ya que pueden ser estacionarios, colectar radiación difusa y directa, son fáciles de construir y de bajo precio. En forma estacionaria se pueden obtener temperaturas entre 60 y 230 °C, con concentraciones entre 2 y 5. Para el clima cálido húmedo ofrecen la ventaja de temperaturas superiores en días semi-nublados.



Figura 3.18 CPC [UACM 2009], para uso de calentamiento domestico de agua.

Se toma como propuesta la geometría sugerida por Rincón [UACM 2009]. En la figura 3.19 se presenta la sección transversal del modelo a construir, el cual consiste en un reflector CPC simétrico truncado con partes parabólicas. En verde se muestra el área de captación de rayos, se hace el mismo procedimiento para el lado izquierdo de la imagen.



Figura 3.19 Diseño de CPC con apertura para 4 horas de insolación.

Se diseña para recibir cuatro horas de radiación solar sin seguidor, siguiendo las formulas 3.34 y 3.3, donde θ_0 es el semi ángulo de aceptación (para este caso 30°), *t* es el parámetro del ángulo que forma la parábola del canal receptor y *a* es el área del cilindro.

$$\frac{x(t)}{a} = \frac{\sin\theta_0 \cdot \cos(t-\theta_0) - (\frac{\pi}{2} + \theta_0 + t)\cos t}{1 + \sin(t-\theta_0)} + \cos(\theta_0)$$
(3.34)
$$\frac{y(t)}{a} = \frac{\cos\theta_0 \cdot \cos(t-\theta_0) - (\frac{\pi}{2} + \theta_0 + t)\sin t}{1 + \sin(t-\theta_0)} - \sin(\theta_0)$$
(3.35)
$$\frac{\pi}{2} + \theta_0 \le t \le \frac{3\pi}{2} - \theta_0$$

El volumen de zeolita que se requiere emplear para refrigerar 1 l de capacidad es: 5790 g / 1.13 g* ml = 5.1 l =0.005 m³

Se cotizó un tubo de aluminio de cedula 40 de 0.1m de diámetro con un espesor de 0.005 m, y 0.6 m de largo, tiene un costo de \$250 MXN. El costo de la lámina de aluminio anodizado de alta tecnología requerida es de \$1200 mxn. Costo final CPC \$1450.El Costo total del Refrigerador sería de alrededor de \$2150 MXN.

Propuesta del Colector Plano-Adsorbedor

En esta sección se hacen los cálculos para un colector solar plano que permita operar el refrigerador de 1 litro.

Para operar este refrigerador manteniéndolo a 3 °C durante las 24 h se requiere de 6 kg de Zeolita y 350 ml de metanol como se expuso en la sección 3.6.

Para el proceso de desorción se requieren 306 kJ aproximadamente. Los cálculos se realizarán con una irradiación promedio diaria de 12 MJ que corresponde a la irradiación solar más baja para el clima cálido húmedo.

Tomando en cuenta únicamente 4 horas de irradiación solar se requiere completar el proceso de desorción en este tiempo, conservadoramente podemos asumir irradiación de 650 W/m² durante ese tiempo, con lo que un área de colector de 0.25 m² colectaría el calor necesario, de no haber pérdidas por conducción dentro del material. Por esta razón es conveniente sobredimensionar el área expuesta a 0.5 m². El volumen que ocupa la zeolita es de 0.005 m³, lo que nos lleva a construir un colector de aprox. 1 cm de espesor. Tomando en cuenta un precio comercial de lámina de cobre de \$765 MXN / m² el costo de material sería de aproximadamente \$1000 MXN. El Costo total del Refrigerador ser´ia de alrededor de \$1700 MXN.



Figura 3.20 partes del colector adsorbedor plano (CAP), a) CAP, b) marco de aluminio anodizado, c) cubierta de vidrio templado, d) placa absorbedora, e) aislante de poliestireno, f) caja galvanizada del colector.

4

Conclusiones

En este capítulo, se presenta un conglomerado de resultados resumidos.

Resumen de resultados

Se evaluaron cuatro materiales candidatos para absorbente (denominados sílica 13X, zeolita 25, zeolita-G y cloruro de calcio) y tres fluidos de trabajo (agua, metanol y etanol) constituyendo 12 posibles pares de trabajo.

Todos los materiales desorben los fluidos antes mencionados a una temperatura de 140 °C, sin sufrir alteraciones visibles, como lo sucedido a la sílica 13X que aparentemente se quemó a una temperatura superior de 150 °C.

Se midió para todos los casos el límite de absorción de los fluidos a temperatura ambiente, obteniéndose que para agua las zeolitas adsorben típicamente 23-27% mientras las sílicas 11-13%. Para metanol las zeolitas absorben de 23-25% mientras que las sílicas alrededor de 10%, y para etanol las zeolitas absorben alrededor de 28% mientras que las Sílicas 13%. cloruro de calcio mostró una marcada preferencia por agua (67%) mientras que su absorción de metanol y etanol se asemejaba a la de las zeolitas.

De los materiales estudiados dos sufrieron cambios físicos importantes por lo que tuvieron que ser descartados en el diseño final. Zeolita 25 cambió súbitamente su estado físico de granulado a un polvo fino, después de adsorber un 30% de etanol en uno de los experimentos. Cloruro de calcio también cambió su estado físico al lícueserse los gránulos y al aumentar su volumen rompiendo el recipiente que lo contenía.

Tanto las Sílicas (13X y Baker) como Zeolita G mostraron estabilidad y absorciones reproducibles para los tres fluidos.

El análisis de TGA mostró que todos los materiales tienen una cinética de desorción compleja en el caso de agua, iniciando con un proceso rápido de desorción a 70 °C, seguido de un proceso más lento que inicia a 100 °C aproximadamente y que concluye exponencialmente alrededor de 140 °C.

Los estudios de equilibrio de absorción arrojaron que para el caso de agua las presiones de equilibrio con masa absorbidas de aproximadamente 6%. Se establecen en 4 mBar para sílica y 8 mBar para zeolita. Para el caso de metanol con una masa absorbida de aproximadamente 8%. Las presiones de equilibrio se establecen en 15 mBar para Sílica y 4 mBar para zeolita.

Para alcanzar una temperatura de refrigeración de 3 °C los cálculos arrojan que se requiere de una presión de trabajo de 0.7 mBar para el caso de agua y de 4 mBar para el caso de metanol.

Discusiones

Si bien no podemos prescindir de la refrigeración, se opta por la búsqueda de esta tecnología que satisfaga necesidades medioambientales, requeridas en esta época que aboga por reformas energéticas previendo la seguridad energética de un país como México, en un tiempo donde no se puede derrochar la energía y se plantea el ahorro y uso eficiente de la energía, donde se buscan las alternativas a los combustibles fósiles, donde la refrigeración representa un gasto energético representativo a nivel mundial, donde los fluidos refrigerantes empleados no debieran ser nocivos con la atmósfera.

En este trabajo, se muestra una propuesta de diseño de un refrigerador solar por adsorción para uso en clima cálido húmedo. Donde se opta por la tecnología de adsorción en vez de la tecnología solar por absorción ya madura en el mercado, que emplea refrigerantes que no permean la capa de ozono pero dañan al hombre. La refrigeración por adsorción tiene sus desventajas en cuanto a área de captación solar y eficiencias de operación comparada con los otros sistemas.

El resultado de este trabajo es un refrigerador de 1 litro de capacidad que alcance una temperatura de 3 °C, construido en base a Zeolita G y metanol con una cámara fría en base a Unicel se requiere de 6 kg de Zeolita, 350 ml de metanol y un colector parabólico compuesto de 0.15 m², el que tiene un costo estimado de \$ 1450 MXN. El costo de un colector plano para las mismas funciones es de aproximadamente \$1000 MXN. En cuanto al costo del colector la diferencia no es muy grande, por lo que se puede elegir el CPC que tiene mejor desempeño para días semi-nublados. Una ventaja cualitativa del CPC sería la geometría cilíndrica del absorbedor que resolvería problemas de mecánica de la construcción del dispositivo.

El costo de los adsorbedores y las capacidades adsorptivas varía en cada material, si en los trabajos de investigación antes realizados en el mundo en esta área, muestran resultados excelentes, emplean adsorbentes de la más alta capacidad adsorptiva. Si bien la capacidad de la zeolita G es aceptable con un 8% el costo beneficio de este material hace interesante esta propuesta de diseño de refrigerador solar por adsorción.

Se deja abierta la posibilidad de seguir con esta investigación y adecuar la mecánica del colector Adsorbedor cilíndrico, por las condiciones de semivacío en las que trabaja el material adsorbente. Se pudieran mejorar las características adsorptivas modificando el material. De construir el prototipo y probar el
funcionamiento en el clima cálido húmedo. Escalarlo y dimensionarlo para otras zonas climáticas y requerimientos específicos en el mercado.

Bibliografía

[Aitken 2006] Aitken Donald, "White Paper", Publisher Mosches, 2006, Pages 39-43, Volume 1, Eu.

[Aristov 2007] Aristov Yu I And D.M. Chalev And Giovanni, Restuccia, "Simulation And Design Of A Solar Driven Thermo chemical Refrigerator Using New Chemisorbents", Science Direct, Journal Chemical Engineering 2007

[Aristov 2008] Aristov Yu I And B. Dawoud And I. Glaznev And A. Elyas, "A New Methodology Of Studying The Dynamics Of Water Sorption/Desorption Under Real Operating Conditions Of Adsorption Heat Pumps: Experiment", Ed.Elsevier, Journal Heat And Mass Transfer, 2008, Pages 4966-4972, Volume 51.

[Burtland 1987] Burtland, "Nuestro Futuro En Común", Informe De Comisión De Medio Ambiente Y Desarrollo, 1987, Madrid, España.

[Chungloo 2006] Chungloo Sudaporn And Limmeechokcha Bundit; "Application Of Passive Cooling Systems In The Hot And Humid Climate: The Case Of Study Of Solar Chimney And Wetted Roof In Thailand", Ed Science Direct 2006, Pag 3341-3351.

[Conde 2004] Conde M.; "Aqueous Solutions Of Lithium And Calcium Clhorides: Property Formulations For Use In Air Conditioning Equipment Design", Ed Conde Engineering 2004 Pag 1-27.

[Covian 1991] Covian Sánchez Ignacio "Tesis: Síntesis de zeolita 13x para su uso en detergentes" Universidad complutense de Madrid, España 1991.

[Dind 2005] Dind Philippe And Cherbuin Olivier And Catherine Hildbrand And Julien Mayor. "La Rèfrigeration Solaire At Adsorption", Ecole D Ingenieurs Du Canton De Vaud", Journal Solar Energy, 2005, Pages 3-5.

[Enalmex 2009] Enalmex, "Energía Alternativa De México", Http://Www.Enalmex.Com/Paginas/Como.Htm, 2009 Tamaulipas México [ESTIF 2006] European Solar Thermal Industry Federation, Solar Assisted Cooling -State Of Art, Ed. Key Issues For Renewable Heat In Europe, Journal Eie/04/204/S07.38607, 2006 Pag 1-21.

[Faramarz 2007] Faramarz Sadr, "Thermo chemical Heat Pump", Ed. Hogsklan Igavle, 2007, Course Project Of Renewable Energy.

[Ferreira 2000] Ferreira Leite And Daguenet Michel, "Performance Of A New Solid Adsorption Ice Maker With Solar Enrgy Regeneration", Pergamon, Journal Energy Conversion & Management, 2000, Pages 1625-1647, Volume 41.

[Galindo 1991] Galindo, S. Castro y M. Valdez. "Satellite derived irradiance over Mexico" UNAM Atmósfera pag 189-201 año 1991.

[Glasnev 2008] Glaznev I.S. And Yuri Aristov, "Kinetics Of Water Adsrption On Loose Grains Of Sws-1I Under Isobaric Stages Of Adsorption Heat Pumps: The Effect Of Residual Air", Science Direct, Journal Heat And Mass Transfer, 2008, Pages 5823-5827, Volume 51,

[Guillen 2004] Guillen Solís Omar; "Energías Renovables Una Perspectiva Ingenieril", Ed Trillas 2004 Primera Edición México DF.

[Halder 2005] Halder Gregory And Kepert Cameron; "In Situ Single-Crystal X-Ray Diffraction Studies Of Desorption And Sorption In A Flexible Nanoporous Molecular Framework Material", Acs Publications, Journal Of The American Chemical Society", 2005, Pages 7891-7900, Volume 127.

[Hans 2003] Hans Martin Henning And Hendrik, Glaser, "Solar Assisted Adsorption System For A Laboratory Of University Freiburg", Published By Frauhofer-Institute Fûr Solare Energiesysteme, 2003, Germany.

[Hildbrand 2004] Hildbrand Catherine And Dind Philipe And Pons Michel And Buchter Florian, "A New Solar Powered Adsorption Refrigerator With High Performance", Ed. Science Direct, 2004, Vol. 77, Serie: Solar Energy, Pag 311-318, Tercera Edición Septiembre.

[Hinojosa 2007] Hinojosa Palafox Jesús Fernando,"Concentradores Solares", Memoria De 31 Semana Nacional ANES 2007 Zacatecas México.

[Holm 2008] Holm Dieter; "White Paper", Publisher Mosches, 2008, Pages 51-71, Volume 2, Eu

[Holman 1972] Holman J.P, "Heat Transfer" McGraw-Hill 1972 Third Edition.

[Hu 1998] Hu Erick; "A Study Of Thermal Decomposition Of Methanol In Solar Powered Adsorption Refrigeration Systems", Pub: Pergamon Ed. Science Direct 1998 Pag 1-10.

[Huaykaew 2002] Huaykaew R. And Muang Suthep And Mai, Chiang, "Performance Analysis Of A Solar Adsorption Heating And Cooling System", Published By Department Of Mechanical In Thailand, 2002

[IAS 2009] International Adsorption Society, "What Is Adsorption?", Http://Www.Ias.Vub.Ac.Be 2009, Belgium.

[Janeiro 1992] Janeiro 1992 Agenda 21-Onu, "Cumbre De La Tierra", Conferencia De Las Naciones Unidas Sobre Medio Ambiente Y Desarrollo, Rio De Janeiro, Brasil.

[Khattab 2006] Khattab Nagwa Mohamed; "Enviromentally Friendly And Energy Saving Portable Solar Refrigerator", Ed. National Research Center El Behouth, Journal Solar Energy Departament 2006 Pag 1-15

[kIM 2008] Kim D.S. And Ferreira Infante; "Solar Refrigeration Options -A State Of The Art Review-", Science Direct", Journal Refrigeration", 2008, Pages 3-15, Volume 31.

[Koppe 2003] Koppe Christina And Mc\'Gregor Glenn And Michelozzi Paola, "Heat Health Warning Systems", Ed World Health Organization, Journal Health And Global Environmental Change, 2003 Pages 1-124, Volume 2, Copenhagen, Denmark

[Kwong 2007] Kwong Fai Fong And Tin Tai Chow, "Application Potential Of Solar-Assisted Desiccant Cooling System In Sub-Tropical Hong Kong" Ed. Proceedings Of Clima. 2007 Pag 1-10.

[Larousse2003] Laure Chémery "los climas cambios en la atmósfera" SPES editorial S.L 2003, España.

[Leite 2004] Leite A.P.F. And Grilo M.B. Andandrade R.R.D. And Belo F.A. Meunier And F; "Experimental Data On A Solar-Powered Adsorption Refrigerator For Ice Production Using Activated Carbon-Methanol Pair", Ed. Science Direct 2004 Vol 17.

[Manrique 1984] José A. Manrique "Energía solar: fundamentos y aplicaciones fototérmicas", Ed. Harla, México 1984,.

[Mijangos 2008] Mijangos Santos Margarito, "tesis: diseño de un sistema de refrigeración por absorción con la utilización de energía solar" Chapingo, México. Octubre 2008.

[Morales 2006] Morales Cas Ana María "Tesis: Simulación molecular del equilibrio de adsorción mediante el método Monte Carlo" Universidad Rey Juan Carlos, España 2006.

[Motoyuky 1990] Motoyuky Suzuki, "Adsorption Engineering", Elsevier 1990 First Edition Volume 25.

[Parkes 1955] Parkes G.D. And Phil Ma., "Química Inorgánica Moderna", Ed El Ateneo 1955 Quinta Edición Vol 25

[Pelezar 1982] Pelezar And Reid And Chan, "MicrobiologÍa", McGraw Hill, 1982 Pag. 378, 4ta Edición México.

[Pilatowsky 1993] Pilatowsky Isaac And Best Brown Roberto And A. Barderas,"Métodos De Producción En Frío", Publica UNAM, 1993 Primera Edición México DF.

[Pilatowsky 2007] Pilatowsky Figueroa Isaac, "Refrigeración Solar", Memoria ANES, 2007, Curso De Actualización, Vol 31.

[Pons 2009] Pons Michel;"Thermodynamic Analysis Of Adsorption CyclesOperatedWithHeat-RegenerationHttp://Www.Limsi.Fr/Individu/Mpons/Than.Htm, 2009 France.

[Prokopiev 1999] Prokopiev Serge And Yuri Aristov; "Selective Water Sorbents For Multiple Applications Temperature Independent Curves Of Applications, 9. Temperature Independent Curves Of Micro pores" Ed. Elsevier Science Volume 67 Nº 2 Pages 345-352 1999 Amsterdam

[Ramos 2002] Ramos Miguel And Horn Manfred, "Diseño De Un Prototipo Experimental De Refrigeración Por Adsorción", Publicado En El Seminario Iberoamericano De Nuevas Fuentes Y Uso Racional De La Energía, 2002, Pag. 1-16", Volumen 11, DF., México.

[Rane 1994] Rane, M. V. And Erickson, D. C., "Advanced Absorption Cycle: Vapor Exchange Gax", International Heat Pump Conference 1994 New Orleans, E.U.

[Rapin 2001] Rapin Pierre And Jacquard Patrick, "Formulario Del Frío", Ed. Alfa Omega 2001.

[Restuccia 2004] Restuccia Giovanni And Freni Angelo And Vasta Salvatore And Tokarev Mikhail And Aristov Yu I; "Ecologically Sound Adsorption Chiller Based On Composite Cacl2 In Silica Gel: Laboratory Prototype", Journal Chemestry For Sustainable Development 2004 Pag. 211-216.

[Rincón 2001] Rincón Eduardo, "aplicaciones de energía solar térmica" México 2001.

[Rolle 1994] Rolle Kurt. "Thermodynamics And Heat Power", Ed. Merril 1994fourth Edition.

[Romero 2006] Romero Romo Gerardo Martín, "tesis: análisis termodinámico de ciclos de refrigeración por absorción (amoniaco-agua)" IPN- ESIME México DF 2006.

[Sánchez 2007] Sánchez Juárez Aarón,"Bombeo De Agua Mediante Sistemas Fotovoltaicos", Memoria De 31 Semana Nacional ANES 2007 Zacatecas México.

[SENER 2005] Sener, "Balance Nacional De Energia 2005", Subsecretaría De Planeación Y Desarrollo Tecnológico Dirección General De Información Y Estudios Energéticos, Reporte 2005 Paginas 1-124, Volumen 1 Df., México.

[Spahis 2007] Spahis N. And A. Addoun And H. Mahmoudi; "Study On Solar Adsorption Refrigeration Cycle Utilizing Activated Carbon Prepared From Olive Stones", Science Direct, Journal Renewable Energy 2007 Pages 415-420, Volume 10.

[Staicovici 1995] Staicovici M.D. "Polybranched Regenerative Gax Cooling Cycles", International Journal Refrigeration Volume 18 Number 5 Pages 318-328 Year 1995 New Orleans, E.U.

[Suzuki 1990] Suzuki M. "Adsorption Engineering", Elsevier 1990.

[Techajunta 1999] Techajunta S. And Chirattananon S. And R. Exell, "Experiments In A Solar Simulator On Solid Desiccant Regeneration And Air Dehumidification For Air Conditioning In A Tropical Humid Climate", Pergamon, Journal Renewable Energy, 1999, Pages 549-568, Volume 17.

[Threlkeld 1970] Threlkeld, "Ingeniería Del ámbito Térmico", Ed. Prentice Hall 1970.

[Tiansuwan 1998] Tiansuwan J. And J. Hirunlabh, "Mathematical Model Of An Activaded Carbon-Ethanol Refrigerator", Ed Thammasat, Journal Renewable Energy, 1998, Pages 66-71, Volume 3, Thailand

[Universidad de El paso 2009] Universidad De el paso, "Energía Solar", Grupo De investigación tecnologíca, Texas 2009.

[U.P.BURGOS 2001] Universidad Politecnica De Burgos, "Refrigeración Solar Por Adsorción", Ed. Grupo De Refrigeración Solar Y Tecnología Del Frio, 2001, Pages 1-10.

[U.W. 2009] University Of Warwick, "Adsorption Refrigeration & Heat Pumping". Www.Eng.Warwick.Ac.Uk/~Esrec/Energy/Index.Html, 2009, England.

[UACM 2009] Universidad Autónoma de la ciudad de México, curso de Tecnología solar domestica para calentamiento de agua; diseño, manufactura, dimensiones e instalación. Programa de Energía. 17-20 y 24-27 de Marzo 2009

[USGov 2009] Goverment Of The Unites States Of America; "Censo Poblacional Mundial,-Popclockw" Www.Census.Gov/Cgi-Bin/Ipc/Popclockw, 2009, E.U.A.

[Vasiliev 2001] Vasiliev L.L. And Mishkinis D.A. And Antukh A.A; "Solar-Gas Solid Sorption Refrigerator", Ed. Academic Puplisher, Journal Adsorption, 2001, Pages 149-161.

[Velásquez 2006] Velásquez Limón Nicolás, "Refrigeración Solar", Memoria Anes", 2006, Curso De Actualización, Vol 30.

[Velásquez 2006] Velásquez Limón Nicolás, "Notas Del Curso De Refrigeración Solar", Memoria 30 Semana Nacional ANES 2006 Veracruz México.

[Whang 2006] Whang R.Z And Olvera R.G; "Adsorption Refrigeration -An Efficient Way To Make Good Use Of Waste Heat And Solar Energy", Science Direct, Journal Progess In Energy And Combustion Science, 2006, Pages 424-458, Volume 32.

[Yang 2003] Yang Ralph T. "Adsorbents, Fundamentals And Applications", Ed Jon Willey & Sons Inc 2003 First Edition.

[Zhang 2007] Zhang X.J. And L.M. Qiu; "Moisture Transport And Adsorption On Silica Gel-Calcium Chloride Composite Adsorbents", Science Direct Journal Energy Conversion And Management 2007, Pages 320-326. Vol. 48