

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PUCP

**ESTUDIO DE LAS ALTERNATIVAS DE SISTEMAS DE
REFRIGERACIÓN POR ADSORCIÓN**

**TRABAJO DE INVESTIGACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO
DE BACHILLER EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN INGENIERÍA
MECÁNICA**

AUTOR

Leonardo Bravo Paredes

ASESOR:

Enrique José Barrantes Peña

Lima, agosto, 2020

RESUMEN

En el presente trabajo se analiza la propuesta del empleo de sistemas de refrigeración por adsorción como alternativa a los sistemas convencionales de compresión de vapor. Se presentan los tipos de adsorción y su aplicación en la refrigeración, caracterizada principalmente a nivel comercial por su uso en *chillers*. Se encuentran algunas ventajas, en primer lugar, porque puede ser energizado por fuentes de calor de bajo nivel y renovable, como la energía solar, y en su forma básica prácticamente no requiere de energía eléctrica. Además, los sistemas basados en adsorción física se destacan por su baja complejidad y facilidad de mantenimiento. Seguidamente, se realiza una revisión de algunos pares de adsorción empleados en sistemas de refrigeración resaltando sus principales características y comparándolos brevemente según su desempeño e impacto ambiental. Posteriormente, se presentan algunas relaciones encontradas en la literatura, tanto para el estudio del proceso de equilibrio de adsorción según el par de adsorción como para el análisis termodinámico del sistema, así como algunos parámetros de desempeño, como el PER y COP eléctrico que permiten su comparación con otros sistemas de refrigeración. Finalmente, se comentan algunos ciclos que permiten mejorar y aprovechar los procesos de transferencia de calor y masa para obtener un mejor desempeño global. De este modo, se presenta este tipo de sistema como una alternativa que permitiría satisfacer las necesidades de refrigeración y reducir la dependencia de fuentes primarias no renovables.

ÍNDICE

RESUMEN.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
ÍNDICE DE TABLAS	vi
LISTA DE SÍMBOLOS.....	vi
INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1 - Procesos de Adsorción.....	3
1.1. Tipos de adsorción.....	5
1.1.1 Adsorción química.....	5
1.1.2 Adsorción física.....	6
1.2. Equilibrio de adsorción.....	7
1.3. Aplicación de la adsorción a un sistema de refrigeración	7
1.4. Aplicaciones comerciales	10
Referencias Bibliográficas del Capítulo 1	14
Capítulo 2 - Pares de adsorción.....	16
2.1 Características de adsorbentes, adsorbatos y pares	16
2.2 Adsorbentes físicos.....	20
2.2.1. Carbón activado (AC).	20
2.2.2. Silica-gel.....	22
2.2.3. Zeolita.....	23

2.2.4.	Fosfatos alumino-metálicos.....	24
2.2.5.	MOF's.	24
2.3	Adsorbentes químicos.....	25
2.3.1.	Cloruros metálicos.....	25
2.3.2.	Hidruro metálico – hidrógeno	26
2.3.3.	Óxido metálico – Oxígeno	27
2.4	Adsorbentes compuestos	27
2.4.1.	Adsorbente compuesto – agua.....	28
2.4.2.	Adsorbente compuesto – amoniaco.....	29
2.4.3.	Adsorbente compuesto – metanol.	29
2.5	Comparación.....	30
	Referencias Bibliográficas del Capítulo 2	41
	Capítulo 3 - Fundamentos del proceso de adsorción.....	46
3.1	Teoría y ecuaciones de adsorción.....	46
3.2	Ecuaciones de equilibrio de adsorción	46
3.2.1.	Modelo de Dubinin.....	46
3.2.2.	Modelo de Langmuir.....	47
3.2.3.	Modelo de Freundlich.	48
3.2.4.	Modelo de Toth.	48
3.3	Cinética de adsorción.....	54

3.4	Análisis termodinámico del ciclo de refrigeración por adsorción	55
3.4.1.	Calores involucrados en el ciclo de refrigeración por adsorción.	55
3.4.2.	Parámetros de desempeño del ciclo.	62
3.4.3.	Balace de energía.	64
	Referencias Bibliográficas del Capítulo 3	66
	Capítulo 4 - Ciclos de refrigeración por adsorción	68
4.1.	Ciclo básico intermitente	68
4.2.	Ciclo continuo.....	69
4.2.1.	Ciclos de recuperación de calor.	70
4.2.2.	Ciclos de onda térmica	72
4.2.3.	Ciclos con cambio de masa	74
4.3.	Ciclo de regeneración paso por paso	77
	Referencias Bibliográficas del Capítulo 4	78
	Conclusiones	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Esquema de Sistema de refrigeración por adsorción solar	8
Figura 2 Diagrama de Clapeyron del ciclo básico	9
Figura 3 Variación de la capacidad de refrigeración vs Temperatura de agua caliente	12
Figura 4 Curvas de COP vs Temperatura de agua caliente de entrada para chillers de sorción. 13	
Figura 5 - Pares de adsorción empleados en refrigeración	19
Figura 6 Diagrama vant' Hoff del ciclo de refrigeración hidruro metálico – Hidrógeno	26
Figura 7 Ciclos de refrigeración por adsorción	68
Figura 8 Sistema de refrigeración sin válvulas	69
Figura 9 Diagrama de Clapeyron del Ciclo de recuperación de calor de 2 lechos	71
Figura 10 Paso de onda térmica entre dos lechos adsorbentes	73
Figura 11 Distribución de temperaturas y transferencia de calor en un ciclo de onda térmica ideal.....	73
Figura 12 Ciclo de onda térmica convectiva	74
Figura 13 Diagrama de Clapeyron del ciclo de recuperación de masa.....	75
Figura 14 Fases del ciclo de resorción.....	76
Figura 15 Deshumidificación y regeneración en lecho adsorbente giratorio	77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Chillers de adsorción comerciales	11
Tabla 2 Propiedades físicas de algunos refrigerantes comunes para sistemas de adsorción	20
Tabla 3 Comparación entre pares adsorbentes según su naturaleza	30
Tabla 4 Calores de adsorción para algunos pares de adsorción	32
Tabla 5 Pares de adsorción e impacto ambiental	33
Tabla 6 Prototipos de refrigeración solar de ciclo básico según pares	36
Tabla 7 Expresiones de la capacidad de adsorción en el equilibrio según el par empleado	49
Tabla 8 Expresiones de calor de adsorción según el tipo de modelo de SRA	58
Tabla 9 Resultados del chiller de adsorción en el edificio del laboratorio en Perpignan	64
Tabla 10 Resultados del chiller de adsorción en el Fraunhofer ISE	64
Tabla 11 Parámetros de desempeño y características de algunos ciclos con y sin recuperación de calor.....	70

LISTA DE SÍMBOLOS

- β : Coeficiente de expansión volumétrica [K^{-1}]
- C_{Lref} : Calor latente del refrigerante [kJ/kg]
- C_{mcond} : Calor específico de la masa metálica del condensador [kJ/kgK]
- C_{mevap} : Calor específico de la masa metálica del evaporador [kJ/kgK]
- Cp_{ad} : Calor específico del adsorbente [kJ/kgK]
- Cp_{metal} : Calor específico del metal del lecho adsorbente [kJ/kgK]
- Cp_{ref} : Calor específico del refrigerante [kJ/kgK]
- Cp_{refg} : Calor específico el refrigerante en estado gaseoso [kJ/kgK]
- D_{s0} : Coeficiente de difusión superficial [m^2/s]
- E : Energía característica de adsorción [kJ/mol]

E_a : Energía de activación de la superficie de difusión [J/mol]
 h_{des} : Entalpía específica de desorción [kJ/kg]
 h_f : Entalpía específica de líquido saturado [kJ/kg]
 h_{fg} : Entalpía específica de vaporización [kJ/kg]
 h_g : Entalpía específica de vapor saturado [kJ/kg]
 L : Calor latente de vaporización [kJ/kg]
 m_a : Masa del adsorbato [kg]
 M_{ad} : Masa de adsorbente [kg]
 M_{mcond} : Masa metálica del condensador [kg]
 $M_{metalad}$: Masa metálica en el lecho adsorbente [kg]
 M_{mevap} : Masa metálica en el evaporador [kg]
 M_{ref} : Masa del refrigerante [kg]
 $M_{refevap}$: Masa del refrigerante en el evaporador [kg]
 $M_{refevap0}$: Masa de refrigerante en el evaporador en condiciones de equilibrio [kg]
 P : Presión [Pa]
 $P_s(T)$: Presión de saturación correspondiente a la temperatura T del adsorbente [Pa]
 q : Capacidad de adsorción [kg/kgads]
 Q_h : Fuente de calor [J]
 Q_I : Calor de radiación solar [J]
 Q_{ads} : Calor de adsorción [J]
 $Q_{aportado}$: Calor aportado [J]
 Q_c : Carga térmica [J]
 Q_{caliso} : Calor sensible del proceso de calentamiento isostérico [J]
 Q_{cond} : Calor de condensación [J]
 Q_{des} : Calor del proceso de desorción [J]
 Q_{enfiso} : Calor sensible durante el enfriamiento isostérico del lecho adsorbente [J]
 Q_{evap} : Calor latente de vaporización del refrigerante [J]
 Q_{frio} : Calor del “frío” producido [J]
 $Q_{lat@Tcond}$: Calor latente del refrigerante a la temperatura de condensación [J]
 $Q_{lat@Tevap}$: Calor latente del refrigerante a la temperatura de evaporación [J]

$Q_{lib@evap}$: Calor liberado en el evaporador [J]
 $Q_{lib@sens}$: Calor sensible liberado por el refrigerante desde T_{cond} hasta T_{evap} [J]
 Q_{sh} : Calor de adsorción [J]
 \dot{Q}_{in} : Calor que ingresa por unidad de tiempo [W]
 \dot{Q}_{out} : Calor que sale por unidad de tiempo [W]
 R_p : Radio promedio de los granos del adsorbente [nm]
 R : Constante universal de los gases ideales [J/molK]
 R_{vapor} : Constante de gas ideal del vapor [kJ/kgK]
 T : Temperatura [K]
 T_{ads} : Temperatura de adsorción [K]
 T_{amb} : Temperatura ambiente [K]
 T_{cond} : Temperatura de condensación [K]
 $T_{coolant}$: Temperatura del líquido encargado de refrigerar el lecho adsorbente [K]
 T_{des} : Temperatura de desorción [K]
 T_{evap} : Temperatura de evaporación [K]
 T_{gen} : Temperatura de regeneración [K]
 T_{max} : Temperatura máxima [K]
 T_{ref} : Temperatura del refrigerante [K]
 v_g : volumen específico del refrigerante en fase gaseosa [m³/kg]
 W : Capacidad de adsorción [cm³/g]
 W_0 : Capacidad máxima de adsorción [cm³/g]
 X : Capacidad de adsorción [kg/kg o g/g]
 X_0 : Capacidad de adsorción máxima [kg/kg o g/g]
 x_{min} : Capacidad de adsorción mínima en el ciclo [kg/kg o g/g]
 x_{des} : Capacidad de adsorción en el proceso de desorción [kg/kg o g/g]
 x_{max} : Capacidad de adsorción máxima en el ciclo [kg/kg o g/g]
 ΔH_s : Cambio de entalpía en la adsorción [J/mol]
 ΔH_{des} : Entalpía de desorción [J/mol]

Abreviaturas

AC: *Activated carbon*

ACF: *Activated carbon fiber*

COP: *Coefficient of Performance*

COP_{eléctrico}: COP calculado en base a la energía eléctrica recibida

COP_{solar}: COP calculado en base a la energía solar recibida

CPC: *Compound Parabolic Collector*

EAC: *Extruded Activated Carbon*

GAC *Granular Activated Carbon*

GWP: *Global Warming Potential*

HTMH: *Low Temperature Metal Hydride*

HTS: *High Temperature Salt*

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LDF: *Linear Driving Force*

LTMH: *High Temperature Metal Hydride*

LTS: *Low Temperature Salt*

MOF: *Metal Organic Framework*

ODP: *Ozone Depletion Potential*

PE: *Primary energy*

PER: *Primary Energy Ratio*

PTC: *Parabolic Trough Collector*

Q_{mHT}: Calor liberado a temperatura media del hidruro metálico de alta temperatura (HTMH) [J]

Q_{mLT}: Calor liberado a temperatura media del hidruro metálico de baja temperatura (LTMH) [J]

SCE: *Specific cooling energy* [kJ/kg]

SCP: *Specific Cooling Capacity* [W/kg]

SRA: *Sistemas de Refrigeración por Adsorción*

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los problemas de cambio climático y sostenibilidad se han intensificado y han sido puntos críticos a tratar en alianzas globales e investigaciones. Prueba de ello son las iniciativas que se han planteado para controlar las actuales prácticas que muchas veces no regulan el uso de recursos no renovables y afectan negativamente al medio ambiente. En el presente trabajo se abarca esta problemática desde la necesidad del empleo de sistemas de refrigeración.

Algunos de los inconvenientes de los actuales sistemas de compresión de vapor convencionales es que muchos refrigerantes contienen componentes basados en materiales como los compuestos fluorocarbonados que afectan negativamente a la capa de ozono al descomponer los átomos de ozono mediante reacciones químicas. Además, un punto cuestionable en estos sistemas es que dependen de una fuente de energía no térmica. Por ejemplo, los compresores de vapor requieren de energía eléctrica para su funcionamiento. Esta a su vez puede haber sido obtenida a partir de alguna fuente no renovable, o cualquiera sea el caso, requiere de recursos adicionales para la transferencia de esa energía. De esta manera, surge la cuestión de si existen métodos alternativos de refrigeración y si es posible emplear directamente energía térmica para conseguir el efecto de refrigeración. Luego de una revisión de la literatura se encontró que entre los tipos de sistemas existentes destacan los sistemas de Sorción, es decir, los de absorción y adsorción. Este último tipo de sistema será abordado en el desarrollo del presente trabajo de investigación. principalmente porque presentan mayor rendimiento empleando una fuente de calor de baja temperatura, que pueden ser renovable, un bajo impacto ambiental y muy bajo mantenimiento.

El empleo básico del fenómeno de adsorción con aplicaciones de refrigeración es una tecnología cuyo origen se produjo en el siglo pasado. Diversos factores como el desarrollo de los sistemas de

refrigeración por compresión y su bajo costo de instalación dejó relegado el uso del fenómeno de adsorción para este fin. Sin embargo, en los últimos años se ha recobrado el interés por estos sistemas y se han desarrollado diversos trabajos que buscan mejorar el rendimiento másico y térmico del proceso. En estos se evalúan las capacidades específicas de enfriamiento, nuevos pares adsorbente-adsorbato e innovaciones en los ciclos de refrigeración.

En el mercado actual, existen algunos proveedores de *chillers* que emplean el fenómeno de adsorción para producir el efecto de enfriamiento de agua. Sin embargo, estos ocupan grandes volúmenes y su eficiencia térmica no es tan alta. Por otro lado, recientemente se han desarrollado proyectos como una alternativa para la refrigeración de vacunas, tales como Coolar de Alemania y STAR, de la Universidad de Dayton, Ohio, USA. Finalmente, Hycool es un proyecto cofundado por varias empresas en conjunto con la unión europea, que plantea un sistema híbrido, en el que un sistema de refrigeración por adsorción opera junto a uno convencional a nivel industrial.

El presente trabajo presenta una revisión bibliográfica de las alternativas de un sistema de refrigeración por adsorción. Inicialmente se definen algunos conceptos de los procesos de adsorción y cómo se aplica para conseguir un efecto de refrigeración. Posteriormente, se presentan los diversos pares de adsorción, clasificados según el principio de adsorción, sus parámetros de operación y una comparación de estos. Seguidamente, se indican los fundamentos analíticos mediante los que se analizan estos sistemas. Finalmente, se hace mención a algunas tecnologías desarrolladas para conseguir un enfriamiento continuo y mejorar el rendimiento del proceso.

El objetivo general del presente trabajo es realizar el estudio de las alternativas de un sistema de refrigeración por adsorción. Como objetivos específicos se plantea: definir los fundamentos del proceso de refrigeración por adsorción, identificar las variables involucradas en el proceso de adsorción y estudiar las alternativas para mejorar el rendimiento térmico y másico del proceso.

Capítulo 1 - Procesos de Adsorción

El proceso de adsorción es un fenómeno superficial que se genera debido a la afinidad que tienen dos sustancias. Este consiste en la adherencia de una sobre la superficie de otra. La adherida o capturada recibe el nombre de adsorbato, mientras que la otra, adsorbente. Existen diversos pares que presentan esta afinidad. Además, existen un límite máximo en la cantidad de adsorbato que cierto adsorbente puede contener, según sus condiciones termodinámicas, por ejemplo, presión y temperatura. Cuando el proceso llega a un equilibrio, se denomina al adsorbente como saturado. Para liberar el adsorbato se emplea generalmente la aplicación de energía térmica, aunque como indica Ruthven (1984) para sistemas por lotes cíclicos existen cuatro métodos básicos de regeneración: por oscilación térmica, oscilación de presión, extracción de gas de purga y la desorción por desplazamiento. Como se mencionó en el último método, este proceso inverso recibe el nombre de Desorción o Regeneración.

La capacidad de adsorción máxima, por ejemplo, en los adsorbentes sólidos se define por la cantidad de poros que presenta. Muchos de estos adsorbentes presentan valores de varios cientos de metros cuadrados por gramo, superando incluso valores de más de 2000 m²/g para adsorbentes avanzados como los nanocubos de organosilica periódica mesoporosa, según Wei et al (2016), y 4200 m²/g para adsorbentes elaborados a partir de asfalto pre-tratado (uGil-P) como indican Jalilov et al (2016). Se debe reconocer, sin embargo, que también existen tipos de poros según el tamaño que estos tengan. Según la clasificación IUPAC, aquellos cuyo diámetro sea inferior a 2 nm se denominan microporos, entre 2 y 50 nm, mesoporos, y mayores a 50 nm, macroporos. En este sentido, la selección de un par se realiza según diversos factores, determinados según la aplicación, puesto que esta determina valores de presión y temperatura de operación que afectan al proceso.

Asimismo, algunas características físicas, afectan el desempeño másico y térmico del proceso de adsorción. Por ejemplo, Dieng y Wang (2001) indican que una gran área específica involucra un gran número de poros de tamaño reducido y esto puede afectar negativamente la accesibilidad del adsorbato, reduciendo el rendimiento másico del proceso.

Por otro lado, Chi Tien (2019) presenta algunos modos de operación de los procesos de adsorción:

- Adsorción en recipientes agitados

Se realiza la adsorción por lotes en recipientes agitados para conseguir el contacto entre el fluido y el adsorbente. La agitación permite una distribución uniforme de la concentración del adsorbente.

- Adsorción en tanques de flujo continuo

Se añade una cantidad de adsorbente para remover un componente, e.g. de un flujo de agua.

- Adsorción en lecho fijo

Consiste en el flujo del adsorbato a través de una columna que contiene los adsorbentes. Algunas aplicaciones son la eliminación de contaminantes de una solución líquida o vapores tóxicos de flujos de gases. Este también es un proceso por lotes, es decir, el proceso de adsorción continua hasta que el adsorbente se satura. Llegado este momento será necesaria la reactivación del adsorbente (desorción). Esto indica que el uso de más de una columna de adsorbente puede permitir conseguir un efecto continuo.

- Adsorción en lecho móvil

Se realiza con las fases en movimiento. Este puede ser paralelo, a contra corriente o perpendicular. Este último se utiliza debido a que permite obtener una mejor transferencia de masa. Sin embargo, los costos de mantenimiento y construcción son mayores.

Estas modalidades encuentran su aplicación en procesos de fase líquida en: decoloración, secado, remoción de tanto olores como sabores, colores y sustancias, tratamiento de aguas, recuperación de compuestos entre otros. Por otro lado, en procesos de adsorción de gases se presentan: recuperación de vapores solventes orgánicos, deshidratación de gases, remoción de olores, captura de CO₂, entre otros. Algunos métodos de análisis químico como la cromatografía se basan en este fenómeno.

1.1. Tipos de adsorción

Dentro de los fenómenos de adsorción se identifican 2 tipos, según la naturaleza del proceso: adsorción física (o fisisorción) y química (o quimisorción).

1.1.1 Adsorción química

En la adsorción química se producen cambios en las estructuras químicas en las sustancias, mediante reacciones químicas donde hay intercambio de electrones. En este proceso se forma una sola capa monomolecular de adsorbato en la superficie del adsorbente. El calor de adsorción/desorción es mucho mayor al del calor de adsorción de un proceso de fisisorción, alcanzando, según Hassan y Mohamad (2012), niveles de hasta 800 kJ/mol. Esta característica permite la mejora de la capacidad de enfriamiento específica por kilogramo de adsorbente (SCP o *Specific Cooling Capacity*). Sin embargo, como indican Wang et al (2014) en estos procesos, debido a la aglomeración e hinchazón de las sales, se requieren volúmenes de expansión de 2 veces el volumen del adsorbente para asegurar una buena transferencia de masa y calor. Ante ello se están desarrollando nuevos adsorbentes compuestos, como el trabajo de Wu et.al (2017) donde se desarrolla un nuevo compuesto de SrCl₂-NEG con *Carbon-Coated Nickel* para mejorar el desempeño de adsorción del SrCl₂-NEG solo. Además, Wang et al (2014) señalan que se produce

un fenómeno de histéresis entre la adsorción y desorción, ya que la energía de activación de este último proceso es mucho mayor que la del primero y equivale a la suma de este y el calor de adsorción. Cabe mencionar que Gonzáles Martín (2006) indica que generalmente requieren temperaturas más altas que la fisisorción.

1.1.2 Adsorción física

Por otro lado, el fenómeno de adsorción física se produce debido a fuerzas de atracción entre las moléculas de dos sustancias. Estas, como indica Ruthven (1984) son fuerzas de van der Waals y otras de carácter electrostático como interacciones por polarización, dipolo y cuadrupolo. Cada una de ellas afecta en mayor medida según el adsorbente, y ocasionan que las moléculas del adsorbato se adhieran a la superficie del primero. Las características de este proceso dependen mayormente de la eficiencia de la transferencia de calor y de masa en el adsorbente. Hassan y Mohamad (2012) indican que la entalpía de adsorción es del mismo orden que el calor de condensación del gas. Las moléculas se pueden separar aplicando calor que generalmente no supera los 80 kJ/mol y, a diferencia de la adsorción química, no es tan selectiva y puede ocurrir entre cualquier sistema adsorbente-adsorbato. Otra diferencia es que ocurre en capas multimoleculares. Gonzáles Martín (2006) menciona que la presión y temperatura son generalmente las variables empleadas para definir el estado del sistema. Además, se debe reconocer que la cantidad de gas que se adsorbe en un lecho adsorbente sólido a presión constante decrece cuando la temperatura aumenta y, a igual temperatura, la cantidad adsorbida aumenta cuando la presión incrementa.

Cabe mencionar que, en ambos casos, el proceso de adsorción es exotérmico mientras que el de desorción, endotérmico. Esto implica que, durante la adsorción, el adsorbente incrementa su temperatura, mientras que la del adsorbato disminuye. Por otro lado, debido a la dificultad de

revertir el proceso de adsorción química, Goyal (2016) menciona que la mayoría de sistemas de refrigeración por adsorción emplean adsorción física. De esta manera, la simplicidad resulta favorable a la posible aplicación a un entorno rural.

1.2. Equilibrio de adsorción

Originalmente, la superficie del adsorbente se encuentra no balanceada y no saturada. A medida que esta se balancea con las moléculas del adsorbato se generan incrementos de la concentración de estos en las zonas porosas del adsorbente. Sin embargo, en determinado momento, las moléculas de adsorbato que llegan al adsorbente no permanecen unidas, sino que, como mencionan Hassan y Mohamad (2012) algunas rebotan. El proceso de adsorción llega a su equilibrio cuando la velocidad con la que se desorben, es decir, cuando se separan del adsorbente, igualan a la velocidad con la que se adsorben. Como se mencionó, la cantidad adsorbida en el equilibrio será dependiente de la presión del gas y la temperatura del proceso.

1.3. Aplicación de la adsorción a un sistema de refrigeración

El fenómeno de adsorción se puede aprovechar en un sistema de refrigeración simple, reemplazando el compresor por un lecho adsorbente. Este, muchas veces recibe el nombre de compresor térmico. De esta manera se puede prescindir del uso de energía eléctrica para la activación de un compresor convencional.

Los componentes principales de un sistema de refrigeración por adsorción de “ciclo básico” son: un evaporador donde se extrae el calor del ambiente u objeto a refrigerar, un condensador que permite evacuar el calor, válvulas que permiten controlar el proceso y un lecho adsorbente.

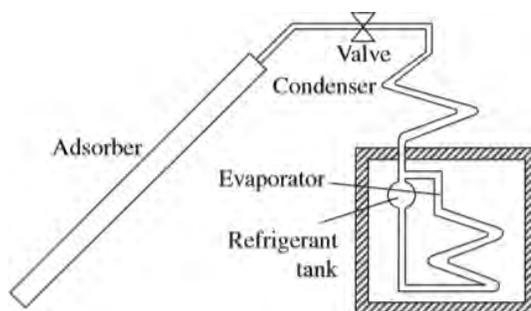


Figura 1 Esquema de Sistema de refrigeración por adsorción solar
 Tomado de "Adsorption Refrigeration Technology", por Wang et al, 2014

El proceso detallado se suele explicar mediante el uso de diagramas de Clapeyron en que se grafica $\ln(P)$ vs $-1/T$ tanto para el reactor o lecho adsorbente como para el ciclo de refrigeración del refrigerante. Para el adsorbente, el ciclo teórico se conforma por dos rectas de presión constante y dos de concentración constante denominadas también isósteras. Se debe reconocer que, en los sistemas de refrigeración solares de ciclo básico intermitente, el efecto de refrigeración se produce durante la noche y la desorción se lleva a cabo durante el día. De esta manera se aprovecha la energía solar térmica como suministro de calor para producir la desorción/regeneración y la convección natural del aire a temperatura nocturna para enfriar el lecho adsorbente y alcanzar la presión de evaporación a la temperatura deseada. Esta extracción de calor no se debe confundir con la transferencia de calor que ocasiona la condensación del refrigerante, ya que este último proceso se efectúa a temperatura diurna. Cabe resaltar que en este proceso se depende totalmente de las condiciones ambientales de la ubicación del sistema.

Las cuatro etapas del lecho adsorbente se describen a continuación:

- 1-2: Calentamiento isostérico: En el estado (1) el lecho se encuentra a la presión de saturación del refrigerante correspondiente a la temperatura ambiente. En este estado se encuentra saturado del adsorbato/refrigerante con la concentración máxima del ciclo. Luego, se inicia el proceso de calentamiento a concentración de adsorbato constante, o

calentamiento isostérico, donde la temperatura del lecho alcanza la temperatura de desorción o regeneración (T_{reg} o T_{gen} en la Figura 2).

- 2-3 Desorción: En el punto (2) se alcanza la presión de diseño del condensador, o presión de saturación del refrigerante a temperatura ambiente. A medida que aumenta la temperatura a presión constante, se producirá la desorción, reduciéndose la concentración de adsorbato en el lecho y la condensación del mismo en su paso por el condensador. La transferencia de calor hacia el adsorbente a presión constante continuará hasta que este alcance su temperatura máxima. En esta, la concentración de equilibrio del adsorbato presentará su mínimo valor en el ciclo, concentración que corresponde al punto (3).

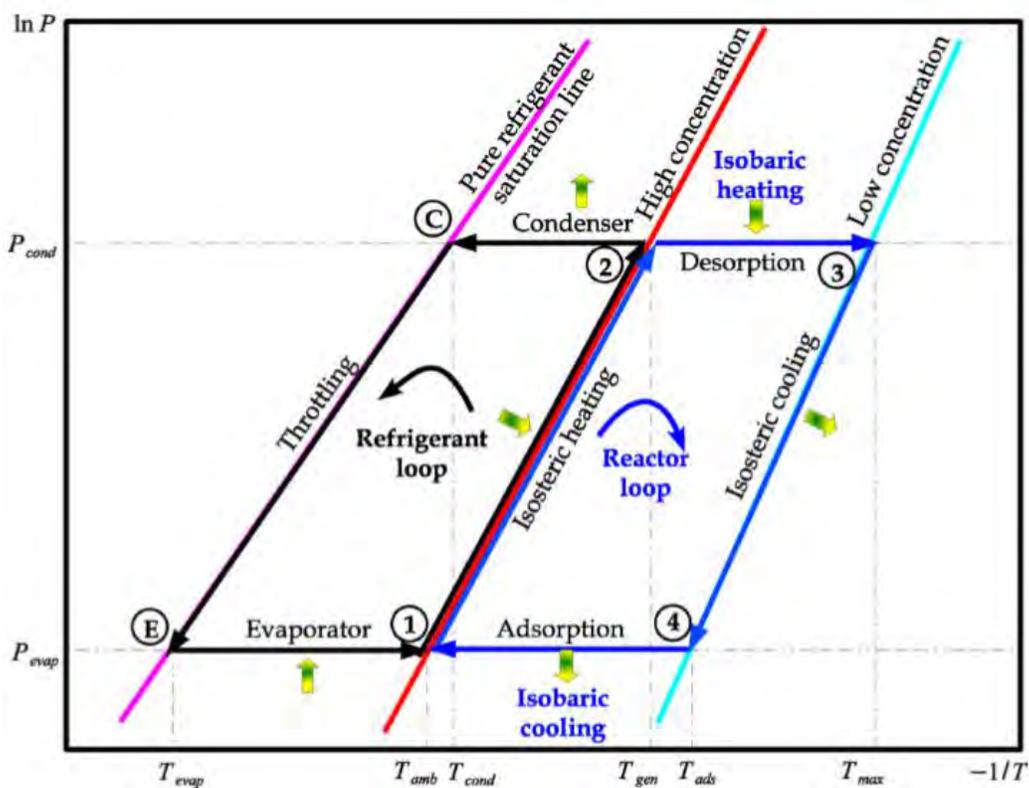


Figura 2 Diagrama de Clapeyron del ciclo básico

Tomado de "A review on solar-powered closed physisorption cooling systems", por Hassan y Mohamad, 2012

- 3-4 Enfriamiento isostérico: Posteriormente, se aísla el reactor del condensador y se inicia el proceso 3-4. Este consiste en el enfriamiento a concentración constante del adsorbente hasta que alcance la presión de evaporación nuevamente.
- 4-1 Adsorción: Este proceso para los sistemas solares de ciclo básico, empieza durante la noche. En este ocurre la evaporación del refrigerante en el evaporador y la adsorción del mismo en el lecho hasta que alcanza el punto de saturación o máxima concentración.

1.4. Aplicaciones comerciales

Actualmente se encuentran *chillers* que emplean este sistema de enfriamiento y se energizan por fuentes de calor de bajo nivel (*Low grade heat*). Algunos de estos emplean sistemas más complejos que el ciclo básico anteriormente mostrado. Por ejemplo, pueden lograr producir enfriamiento continuo alternando ciclos de refrigeración con más de un lecho adsorbente. A continuación, se presentan algunos modelos de *chillers* comerciales. El rango de capacidades nominales de enfriamiento va desde 4,5 kW hasta 1180 kW. Algunos fabricantes encontrados son:

- SolabCool de Países Bajos: ofrecen dos modelos que emplean el par silica-gel y agua. El primero es de 4,5 kW independiente, para aplicaciones domésticas. El otro modelo, también de 4,5 kW permite incrementar la capacidad en múltiplos de 4,5 al combinar *chillers* del mismo modelo (en la Tabla 1 se aprecia el modelo independiente de 4,5 kW).
- InvenSor: empresa de Alemania. Presenta *chillers* con capacidades entre 10 kW - 105 kW que emplean el par zeolita-agua (en la Tabla 1 se presenta el modelo de 10 kW).

Tabla 1
Chillers de adsorción comerciales



Fabricante	SolabCool	InvenSor	FAHRENHEIT
Capacidad y par de adsorción	4,5 kW – módulos de n(4,5 kW) (Silica gel – agua)	10 kW - 105 kW (Zeolita - agua)	(8 kW - 100 kW) Silica gel - agua (25 kW - 75 kW) Zeolita - agua (46,7 kW - 135,5 kW) Híbrido



Fabricante	GBU	Nishiyodo	Bry-Air
Capacidad y par de adsorción	50 kW – 430 kW (Silica gel - agua)	72 kW – 630 kW (Silica gel - agua)	11 kW – 1180 kW (Silica gel - agua)

- FAHRENHEIT: empresa también alemana, antiguamente conocida como SorTech AG. Presentan modelos que emplean los pares silica-gel y agua (8 kW – 100 kW), zeolita-agua (25 kW - 75kW) y una línea de *chillers* híbridos (46,7 kW - 135,5 kW) (En Tabla 1 se muestra el modelo de 50 kW)
- GBU: empresa alemana. Ofrece *chillers* con capacidades nominales entre 50 kW y 430 kW. El par empleado es silica-gel agua.
- Nishiyodo: fabricante japonés. Presenta modelos con capacidades nominales entre 72 kW - 630 kW. Emplean el par silica-gel agua.
- Bry-Air, empresa con sede en la India, perteneciente al grupo Pahwa. La capacidad nominal de sus *chillers* está entre 11 kW - 1180 kW. También emplean el par silica-gel agua.

Cabe mencionar que Zhai y Wang (2009) mencionan que para sistemas de aire acondicionado de baja capacidad se prefieren estos tipos de sistemas de refrigeración sobre los de absorción. Esto también se puede apreciar en el gráfico presentado por Sztékler et al (2019) (Figura 3).

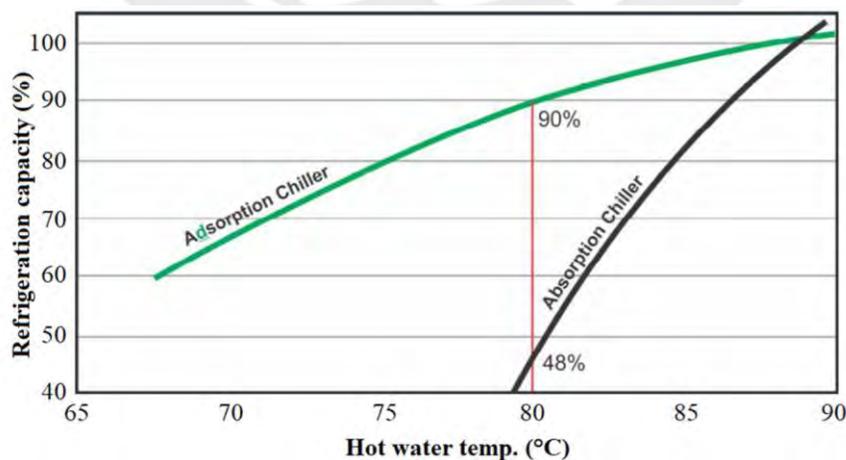


Figura 3 Variación de la capacidad de refrigeración vs Temperatura de agua caliente
Tomado de “Adsorption Chiller – Technical Data Sheet”, por Bry Air, 2015

En la Figura 3, extraída de la hoja de datos de un *chiller* de la empresa Bry Air, se muestra que, tanto para bajas capacidades como para bajas temperaturas, el rendimiento indicado por el coeficiente de performance es mayor para los de adsorción. En el mismo gráfico se aprecia que existe una mayor caída de la capacidad de enfriamiento de un *chiller* de absorción que uno de adsorción a medida que la temperatura desciende desde 90°C aproximadamente.

El mayor rendimiento a bajas temperaturas de los *chillers* de adsorción también se aprecia en el gráfico presentado por Henning et al (2009). En este caso, se indican las temperaturas a las cuales se realiza la comparación. A diferencia de los *chillers* por adsorción, en el caso de los que operan por absorción, no pueden emplear agua a menos de aproximadamente 70 °C para la regeneración.

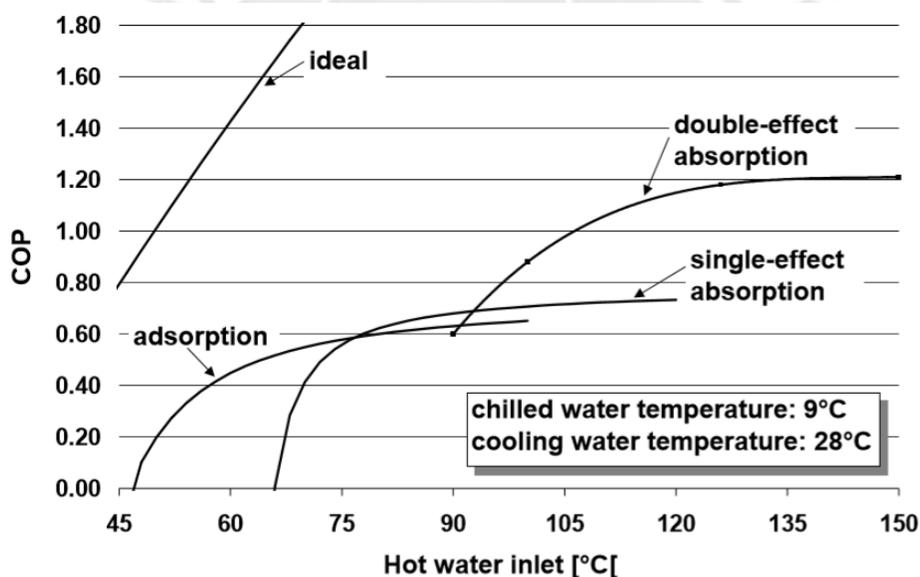


Figura 4 Curvas de COP vs Temperatura de agua caliente de entrada para chillers de sorción
 Tomado de "Solar cooling and refrigeration with high temperature lifts – Thermodynamic background and technical solution", por Henning et al, 2008

Además, en el mercado se pueden encontrar empresas que han desarrollado productos y prototipos en base al principio de enfriamiento por adsorción, y que han publicado diversas patentes. Ejemplos de ello son las empresas Zeo-Tech GmbH y Coolar.

Referencias Bibliográficas del Capítulo 1

- Bry Air (2015). *Adsorption Chiller – Technical Data Sheet*. Recuperado de https://www.bryair.com/pdf/Adsorption_Chiller_C-Frame_tech_data.pdf
- Bry Air (s/f). *Adsorption Chiller*. Recuperado de <https://www.bryair.com/products-solutions/adsorption-chillers/adsorption-chiller/>
- Dieng, A. O., & Wang, R. Z. (2001). Literature review on solar adsorption technologies for ice-making and air-conditioning purposes and recent developments in solar technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5(4), 313–342. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(01\)00004-1](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(01)00004-1)
- FAHRENHEIT. (2019). *Technical Data | eCoo 30*. Recuperado de <https://fahrenheit.cool/?wpdmdl=3087>
- GBU mbH. (1995). *Adsorption Chiller NAK*. Recuperado de <http://smartenergy-form.arch.illinois.edu/pdf/Archive/adsorption%20chiller.pdf>
- González Martín, M. I. (2006). *Refrigeración solar por adsorción con sistema de captación CPC: experimentos y modelo* [Universidad de Burgos]. <https://doi.org/10.36443/10259/56>
- Goyal, P., Baredar, P., Mittal, A., & Siddiqui, A. R. (2016). Adsorption refrigeration technology – An overview of theory and its solar energy applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1389–1410. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.027>
- Hassan, H. Z., & Mohamad, A. A. (2012). A review on solar-powered closed physisorption cooling systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2516–2538. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.068>
- Henning, Hans-Martin & Häberle, Andreas & Guerra, Marco & Motta, Mario. (2008). Solar cooling and refrigeration with high temperature lifts – Thermodynamic background and technical solution. Recuperado de http://publica.fraunhofer.de/eprints/urn_nbn_de_0011-n-664722.pdf
- InvenSor (s/f). *InvenSor LTC 10 e plus*. Recuperado de <https://invensor.com/en/products/>
- Jalilov, A. S., Li, Y., Tian, J., & Tour, J. M. (2017). Ultra-High Surface Area Activated Porous Asphalt for CO₂ Capture through Competitive Adsorption at High Pressures. *Advanced Energy Materials*, 7(1), 1–7. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600693>
- Nishiyodo Air Conditioner Co. (s/f). *Adsorption chiller*. Recuperado de <https://docplayer.net/41755082-Stop-the-global-warming-and-save-the-great-ocean-conveyor-belt-with-adsorption-chiller.html>

- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Hoboken, NJ, Estados Unidos: Wiley.
- Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- SolabCool (s/f). *SolabChiller*. Recuperado de <http://www.solabcool.com/pages/downloaddownload/?p=website&d=contentfile&l=1&o=82>
- Sztekler, K., Kalawa, W., Stefański, S., Mika, Ł., Krzywański, J., Grabowska, K., & Nowak, W. (2019). Integration adsorption chillers with conventional power plant. *E3S Web of Conferences*, 108, 01011. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201910801011>
- Tien, C. (2019). Introduction to Adsorption. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-00297-2>
- Wang, R., Wang, L., & Wu, J. (2014). Adsorption Refrigeration Technology: Theory and Application. In *Adsorption Refrigeration Technology* (1st ed.). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118197448>
- Wei, Y., Li, X., Zhang, R., Liu, Y., Wang, W., Ling, Y., El-Toni, A. M., & Zhao, D. (2016). Periodic Mesoporous Organosilica Nanocubes with Ultrahigh Surface Areas for Efficient CO₂ Adsorption. *Scientific Reports*, 6(1), 20769. <https://doi.org/10.1038/srep20769>
- Wu, Q., Lu, Y., Tang, K., Wang, Y., Roskilly, A. P., & Zhang, H. (2017). Experimental Exploration of a Novel Chemisorption Composite of SrCl₂-NEG Adding with Carbon Coated Ni. *Energy Procedia*, 105(0), 4655–4660. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1009>
- Zeo-Tech GmbH. (s/f). Zeo Tech. Recuperado de <https://www.zeo-tech.de/>
- Zhai, X. Q., & Wang, R. Z. (2009). A review for adsorption and adsorption solar cooling systems in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6–7), 1523–1531. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.09.022>

Capítulo 2 - Pares de adsorción

2.1 Características de adsorbentes, adsorbatos y pares

En la literatura se encuentran diversos pares que han sido empleados y evaluados tanto experimental como analíticamente. Sin embargo, para decidir qué par emplear es necesario analizar las características deseadas en cuanto a sus propiedades y condiciones del lugar donde se ubicará el sistema. Wang et al (2014) mencionan que las propiedades térmicas tienen una gran influencia en el desempeño del sistema, así como el costo inicial. Por ejemplo, se debe tener en cuenta la temperatura de la fuente de calor disponible, que, en el caso de sistemas solares, se determina por los valores de radiación solar del lugar y el tipo de colector a emplear. De igual modo, se debe seleccionar el tipo de ciclo adecuado para satisfacer las necesidades, sea continuo o intermitente como se verá en el Capítulo 4. Entonces, se puede afirmar que cada par tiene ventajas en distintas condiciones de operación.

Otros criterios, como mencionan Bataineh y Alrifai (2015), Goyal (2016), Hassan y Mohamad (2012) es que **el refrigerante (o adsorbato) tenga las siguientes características:**

- Bajo costo y disponibilidad en el mercado
- Baja toxicidad, no ser inflamable ni corrosivo (como referencia en la norma ASHRAE 34 se clasifica a los refrigerantes según niveles de toxicidad e inflamabilidad)
- Bajo volumen específico en estado líquido
- Baja temperatura de congelamiento, en el caso de fabricación de hielo, debajo de 0°C.
- Alta estabilidad química para evitar formación de sustancias que desfavorezcan el proceso
- Alta estabilidad térmica en el rango de temperaturas de operación

- Tamaño molecular pequeño para favorecer la adsorción en los poros del adsorbente
- Alto calor latente de vaporización por unidad de volumen para minimizar el flujo necesario, así como una alta relación de calor sensible vs calor latente
- Alta conductividad térmica
- Baja viscosidad y bajo calor específico
- Bajo impacto al medio ambiente (ODP y GWP)
- Idealmente, presentar valores de presión de saturación ligeramente superiores a la presión atmosférica en la temperatura normal de operación

Luego, algunas **propiedades ideales del adsorbente** planteadas por Dusane y Ghuge (2016), Hassan y Mohamad (2012), González Martín (2006) y Fernandes (2014) son:

- Poder adsorber una gran cantidad de adsorbato a bajas temperaturas (Tamb)
- Desorción de la mayoría, idealmente toda la masa adsorbida, del adsorbato a la temperatura de la fuente de calor disponible (González Martín indica que esta condición generalmente es excluyente con la primera)
- Bajo calor específico, el calor sensible acumulado durante la fase de calentamiento debe ser “bajo” a comparación del calor de desorción/adsorción
- Buena conductividad térmica para disminuir el tiempo del ciclo
- No tóxicos, no corrosivos
- Bajo costo y amplia disponibilidad

Hassan y Mohamad (2012) también presentan algunas **características deseadas para el par:**

- No deben formar una fase sólida en el rango de composición y temperatura a la que serán sometidos, compatibilidad química y física.

- Alta capacidad de regeneración luego de múltiples ciclos de operación.
- Alta variación de la concentración del adsorbente en un pequeño rango de temperatura
- Operar a una baja temperatura de regeneración

Dieng y Wang (2001) mencionan que los adsorbentes pueden ser clasificados por sus propiedades superficiales, tales como área y polaridad. Como se mencionó anteriormente, es importante conseguir un equilibrio entre una gran área y un adecuado tamaño de los poros del adsorbente. Además, los adsorbentes se pueden clasificar según la afinidad que tienen con algunas sustancias. Aquellos que presentan propiedades polares son llamados también hidrofílicos, tales como zeolitas, alúminas, silica-gel, entre otros. Por otro lado, los adsorbentes no polares presentan afinidad por sustancias como hidrocarburos, tales como metanol, etanol, etc. Sin embargo, la clasificación más común que se presenta en la literatura es debido al tipo de adsorción que actúa en los pares (física o química).

En la Figura 5 se presenta una clasificación de los pares empleados en sistemas de refrigeración por adsorción. Seguidamente, se indicarán algunas características de operación que se obtienen con cada uno.

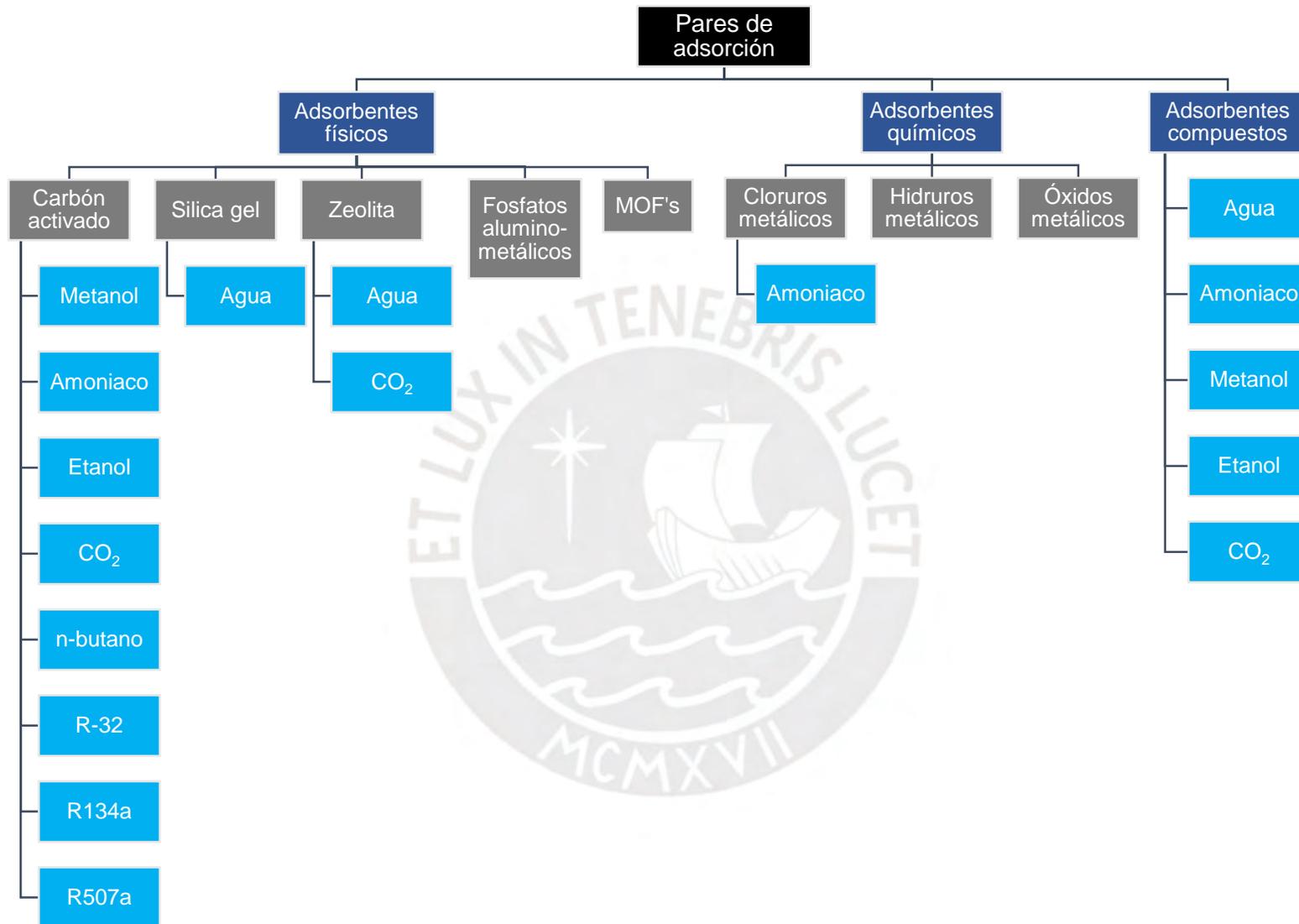


Figura 5 - Pares de adsorción empleados en refrigeración

Adaptado de "Recent updates on the adsorption capacities of adsorbent-adsorbate pairs for heat transformation applications" por Shabir et al, 2020

2.2 Adsorbentes físicos

Entre los más conocidos están la sílica-gel, la zeolita y el carbón activado. La selección de cada par se determina, generalmente, por la aplicación y las condiciones del lugar. Algunos adsorbatos comunes, que se emplean según el adsorbente, son el agua, amoníaco, metanol y etanol. Algunas de las propiedades de estas sustancias se presentan a continuación, adaptadas de la tabla presentada por Wang et al (2014):

Tabla 2

Propiedades físicas de algunos refrigerantes comunes para sistemas de adsorción

Refrigerante	Fórmula química	Punto normal de ebullición (°C)	Peso molecular	Calor latente de vaporización L (kJ/kg)	Densidad ρ (kg/m ³)	$\rho \times L$ (MJ/m ³)
Amoniaco	NH ₃	-34	17	1368	681	932
Agua	H ₂ O	100	18	2258	958	2163
Metanol	CH ₃ OH	65	32	1102	791	872
Etanol	C ₂ H ₅ OH	79	46	842	789	665

Nota. Tomado de “Adsorption Refrigeration Technology”, por Wang et al., 2014

2.2.1. Carbón activado (AC).

Es fabricado a partir de tratamientos térmicos de materiales carbonáceos, tales como cáscaras de coco, madera, lignita, etc. Este consiste en una descomposición térmica y posterior activación para la apertura de los poros al ser sometidos a CO₂ o vapor a altas temperaturas (700-1100°C). Presenta áreas específicas entre 500-1500 m²/g. Sus propiedades varían según el material base y el método de obtención. Se pueden encontrar en forma de polvos, microporosos, granulados, tamices moleculares y fibras. Las fibras de carbón activado (ACF) presentan mejores desempeños de transferencia de masa y de calor. Generalmente, se pueden obtener mejoras en el COP de entre

10-20% y la capacidad de adsorción del ciclo es mejorada entre 2 y 3 veces. Sin embargo, algunas desventajas son la alta resistencia térmica de contacto entre las fibras y la pared del adsorbente, su conductividad térmica anisotrópica, y baja densidad lo cual incrementa el volumen del adsorbente.

Diversos prototipos de sistemas de refrigeración con carbón activado han sido implementados. En la literatura se encuentran principalmente sistemas que emplean el par carbón activado y metanol. Algunos parámetros de operación según el par de trabajo se presentan a continuación:

AC-Metanol:

- Temperatura de desorción aproximadamente de 100°C
- Calor de adsorción entre 1800-2000 kJ/kg
- Desventajas: Toxicidad, vacío requerido, baja conductividad del metanol
- El metanol se descompone en dimetil-éter a temperaturas mayores a 120°C
- Manufactura compleja debido a que una pequeña infiltración de aire en el sistema de vacío puede afectar mucho el desempeño.
- ACF valores de adsorción de específica de 0,55 kg/kg_{ads} pero baja conductividad térmica (0,0893 W/mK)
- AC valores de adsorción específica de 0,44 kg/kg_{ads}

AC-Amoniaco:

- Calor de adsorción similar al del metanol (2000-2700 kJ/kg)
- Calor latente de vaporización mayor al del metanol

- Presión de operación (aproximadamente 16 bar a una temperatura de condensación de 40°C) mayor que la del metanol lo cual implica que la transferencia de masa es mejor y se pueden reducir los tiempos del ciclo
- Permite temperaturas de fuentes de calor superiores a 200°C
- Critoph (2004) obtuvo valores de SCP de 2000 W/kg con un colector de placa plana a 200°C y una T_{evap} de 15°C con tiempo mínimo de ciclo de 1200 s.
- El amoníaco es incompatible con el cobre por problemas de corrosión.
- Capacidad de adsorción menor que la del metanol
- Requiere mayores cuidados en el sellado debido a la toxicidad del amoníaco

AC-Etanol:

- Calor de adsorción entre 1200-1400 kJ/kg
- Calor latente de vaporización 30% menor que el del metanol según Wang et al (2014)
- COP es entre el 25 y 33% que el obtenido para el par AC metanol, según Li (2004)
- El Sharkawy (2014) indicó que su capacidad de adsorción fue de 1,2 kg/kg_{ads} con T_{ads} entre 20-60°C y T_{reg} de 80°C. Además, obtuvo un COP de 0,8 con T_{evap} de 15°C. Finalmente, obtuvo una SCE de 420 kJ/kg con una T_{evap} de 7°C.
- Empleando ACF, Sah et al (2015), indica que con una T_{reg} de 60-95°C obtuvieron un COP de 0,6 con un tiempo de ciclo de 600-700 s.

2.2.2. Silica-gel.

Wang et al (2014) indican que es un tipo de silica sintética. Está compuesta a partir de granos óxidos de silicio SiO_4 hidratado conectados a una red de silica coloidal. Algunas variaciones son los tipos de Silica gel A y B. El primer tipo contiene tamaños de poros de 2-3 nm, mientras que el

segundo, 0,7 nm. Presenta áreas superficiales específicas entre 100-1000 m²/g. Debido a su grupo hidroxilo es capaz de adsorber agua. Sin embargo, la mayor desventaja de este par es que es imposible obtener temperaturas debajo a 0°C debido a la congelación del agua. Además, el límite superior de temperatura de trabajo de la silica gel es 120°C debido a que, según Elsheniti (2018) a mayores temperaturas se destruye.

Silica gel-agua:

- Las mayores ventajas son la baja temperatura de regeneración y el uso de agua como refrigerante con cero ODP, y cero GWP además de un mayor calor latente que el metanol.
- En la literatura se registra que puede trabajar inclusive con T_{reg} de hasta 50°C
- Capacidad de adsorción aproximadamente de 0,2 kg/kg_{ads}
- Calor de adsorción entre 2500-2800 kJ/kg
- Requieren presiones de vacío menores a las del par AC metanol.
- Karellas et al (2018) indican que, para un ciclo de una sola etapa con presión de vacío, una T_{evap} de 6,7°C, T_{cond} 29,4°C y T_{reg} de 80°C, el COP teórico puede alcanzar 0,68 y presentar una SCE de 217,3 kJ/kg.
- Por las características descritas anteriormente se prefiere su uso para aire acondicionado, debido también a la facilidad de obtener comercialmente silica gel.

2.2.3. Zeolita.

La zeolita es un cristal aluminosilicato. Existen alrededor de 40 tipos de zeolitas naturales, las empleadas en refrigeración por adsorción son chabazite, sodium chabazite, cowlesite, and faujasite. Según Allohui (2015) presentan áreas de superficie específicas de entre 500-800 m²/g. Asimismo, más de 150 zeolitas artificiales pueden ser sintetizadas y obtener tamaños de poros

distribuidos de manera uniforme. Se denominan mediante letras o grupos de letras. Ejemplos son Zeolita A, X, Y, etc. Algunas empleadas en sistemas de refrigeración son las Zeolitas 4A, 5A, 10X, 13X. Los tamices de zeolita se destruyen a temperaturas de 600-700°C, pero su aplicación se limita a temperaturas de regeneración de entre 200-300°C.

Zeolita-agua:

- Para el par Zeolita-agua se encuentra que el calor de adsorción está entre 3300-4200 kJ/kg, según Askalany (2013), las naturales presentan valores inferiores que las sintéticas.
- A comparación del par AC-metanol, pueden presentar mayores valores de COP y SCP para temperaturas de regeneración mayores a 200°C.
- Wang (2006) presentó un *chiller* que proporcionaba agua a 8-12°C energizado por gases de combustión a 350-450 °C. Se obtuvo un COP de 0,25 cuando la capacidad fue 5 kW y T_{evap} 6,5°C, con un tiempo de ciclo de 1320 s y un SCP de 200 W/kg.
- En ciclos de doble lecho adsorbente como el propuesto por Vasta (2012) permitió obtener un COP de 0,4 y un SCP de 600 W/kg.

2.2.4. Fosfatos alumino-metálicos

Los AIPOs y SAPOs presentan menor afinidad por el agua que la zeolita, pero mayor que la de la sílica-gel. Además, comparándolos con la zeolita, requieren menor temperatura para operar, y, como menciona Shi (2015) presentan una cinética de adsorción más rápida. Sin embargo, debido a su proceso de manufactura aún son costosas.

2.2.5. MOF's.

Los materiales denominados como *Metal Organic Frameworks* o son naturalmente hidrofílicos aunque, como menciona Elsheniti (2018) también tienen aplicación en conjunto con

etanol y metanol. Además, Karellas et al (2018) mencionan que se caracterizan por tener un gran área superficial específica y bajas temperaturas de regeneración. Sin embargo, tienen la desventaja de una baja estabilidad cíclica hidrotérmica que reduce su capacidad de adsorción.

2.3 Adsorbentes químicos

Como mencionan Wang et al (2014), las fuerzas que intervienen en este tipo de procesos son debido a procesos de complejación, coordinación, hidrogenación y oxidación. A continuación, se describen algunos pares de quimisorción.

2.3.1. Cloruros metálicos.

En este caso intervienen fuerzas de complejación. Sus principales ventajas son los altos valores de adsorción, mayores a $1 \text{ kg/kg}_{\text{ads}}$ (casi 5 veces la de silica gel-agua) para la mayoría de cloruros y la presión de operación mayor a la atmosférica, es decir, no requiere bomba de vacío ni involucra los problemas que ello conlleva. El más común es el CaCl_2 , aunque tanto este como el SrCl_2 presentan mejor capacidad de adsorción que el MgCl_2 , y BaCl_2 según Wang et al. (2009). Cabe mencionar que los cloruros metálicos también se operan con metanol como adsorbato. Este tipo de cloruros también se emplean como base para elaborar adsorbentes compuestos. Además, poseen un amplio rango de temperaturas de operación. Sin embargo, presentan problemas de *swelling* y aglomeración que afectan negativamente la transferencia de calor y masa.

Cloruro metálico – Amoniaco:

Wang (2013) presentó un sistema de fabricación de hielo en cascada (2 etapas) que empleaba como adsorbentes al CaCl_2 y al BaCl_2 . En la primera, el amoniaco desorbido del CaCl_2 se adsorbe por el BaCl_2 . Luego, en la segunda fase el amoniaco desorbido por BaCl_2 se condensa y el CaCl_2

lo adsorbe. Para ello, la fuente de calor tuvo una temperatura de T_{reg} 75-85°C y la de enfriamiento, $T_{coolant}$ 25°C. Se obtuvo un COP 0,127 cuando la temperatura de refrigeración fue T_{ref} 15°C.

2.3.2. Hidruro metálico – hidrógeno

Presenta la ventaja de un amplio rango de temperaturas, entre -100°C y 500°C, así como una gran velocidad de reacción, alto calor de reacción y alta densidad. Sin embargo, presenta las desventajas de ser muy costoso como para emplearse en sistemas de refrigeración comunes además del peligro que representa la inflamabilidad y carácter explosivo del hidrógeno, según Wang et al. (2014) Debido a ello, en la actualidad, las investigaciones de estos sistemas buscan mejorar la eficiencia del ciclo.

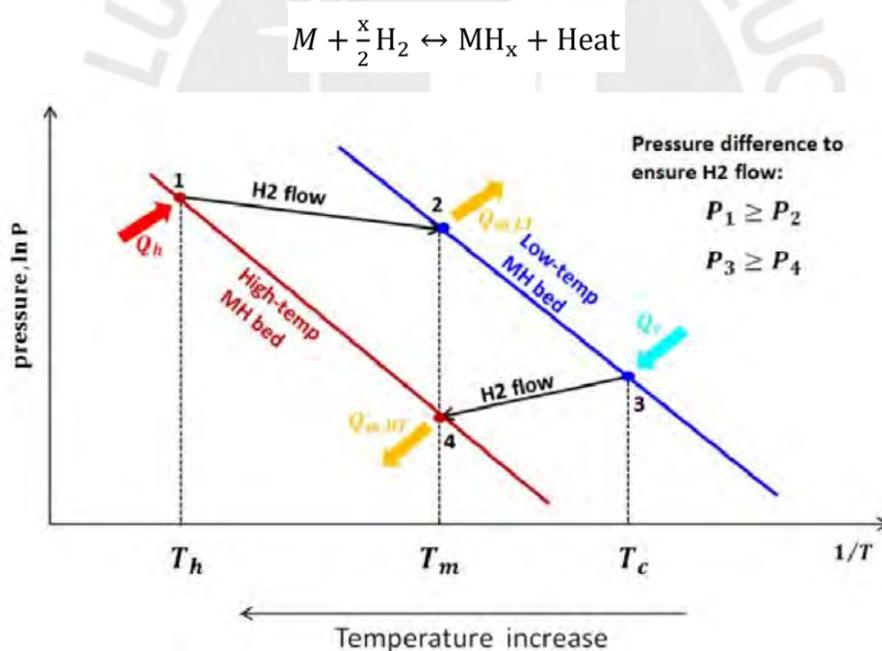


Figura 6 Diagrama van't Hoff del ciclo de refrigeración hidruro metálico – Hidrógeno
 Tomado de "Metal-hydride adsorption systems for space conditioning in commercial and residential buildings",
 por Zhong y Glanville, 2014

El ciclo simple de estos sistemas provee un efecto de enfriamiento intermitente. Para resolver esta cuestión, como indica Muthukumar et al. (2018), se pueden emplear arreglos en paralelo. El principio de funcionamiento de ambas fases del ciclo se aprecia en un diagrama vant' Hoff. En esta se aprecia que la carga térmica o Q_c ocasiona que el H_2 del LTMH sea adsorbido por el HTMH y se libere Q_{mHT} . En la otra mitad del ciclo, una fuente de calor Q_h produce que el H_2 del HTMH sea adsorbido por el LTMH y se libere Q_{mLT} . Una gran ventaja es que permiten emplear fuentes de calor de bajo nivel. Sin embargo, los COP's que se suelen conseguir son inferiores a 1. Estos sistemas, además de funcionar también como bombas de calor, se pueden emplear como almacenamiento de energía térmica.

2.3.3. Óxido metálico – Oxígeno

En este caso se emplea un óxido metálico como adsorbente y el oxígeno como adsorbato. Se ha encontrado aplicación en sistemas de refrigeración criogénica con temperaturas de evaporación de entre 60 - 100 K.

2.4 Adsorbentes compuestos

Los adsorbentes compuestos se componen de una matriz porosa y al menos un adsorbente físico y químico. Este nuevo adsorbente permite afrontar las desventajas ya mencionadas de los adsorbentes químicos a la vez que permiten conservar sus ventajas. De esta manera se pueden reducir los problemas de aglomeración e hinchazón de las sales a la vez que se aprovechan sus grandes capacidades de adsorción. Además, Askalany (2013) menciona que la matriz porosa permite incrementar la conductividad térmica y permeabilidad.

2.4.1. Adsorbente compuesto – agua.

Ejemplos de adsorbentes compuestos que se emplean con agua son: silica gel y cloruros, así como zeolita y espuma de aluminio

Silica gel y/o carbón activado y cloruros + agua.

Silica gel y cloruro:

- Aristov (2002) demostró que, empleando CaCl_2 y LiBr con silica gel micro y mesoporosa, la capacidad de adsorción mejoró hasta $0,75 \text{ g/g}_{\text{ads}}$. Asimismo, se tuvieron las siguientes condiciones de operación: T_{des} entre $7\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión entre $1 \text{ kPa}\text{-}10 \text{ kPa}$. El COP obtenido fue aproximadamente $0,8$ cuando la temperatura de evaporación fue $7 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Otro ejemplo son las investigaciones realizadas al adsorbente SWS-1L (cloruro de calcio confinado a silica gel mesoporosa) por San and Hsu (2009) que permitieron incrementar el COP en 51%

Carbón activado microporoso y silica gel + CaCl_2 :

- También se puede mencionar la mejora de COP y SCP que obtuvieron Tso y Chao (2012) de $0,37$ a $0,7$ y de 65 W/kg a 378 W/kg respectivamente a comparación del uso único de carbón activado como adsorbente.

Carbón activado + CaCl_2 :

- Ye et al (2014) emplearon diferentes composiciones de tela de fibra de carbón activado y CaCl_2 . Se obtuvieron altas capacidades de adsorción y un COP de $0,7$ para aplicaciones de aire acondicionado ($T_{\text{evap}} 10 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{cond}} 33,75 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{reg}} 88,4 \text{ }^\circ\text{C}$)

Zeolita y espuma de aluminio:

- Hu et al (2009) obtuvieron un COP de 0,55 cuando T_{reg} fue 250°C y T_{evap} 10°C. Asimismo, se determinó que el SCP pudo alcanzar los 500 W/kg con un tiempo de ciclo de 20 min y capacidad máxima de adsorción de 0,22 g/g_{ads}.

2.4.2. Adsorbente compuesto – amoniacó.

Se pueden encontrar compuestos de grafito expandido y cloruro de calcio, como presentan Oliveira et al (2007) con valores de SCP superiores a 1000 W/kg y COP de 0,35 con valores de T_{evap} entre -20 y -30 °C con T_{reg} de 150°C y un tiempo de ciclo de 5 min. Además, Veselovskaya et al (2010) emplearon BaCl₂ y vermiculita en un *chiller* con T_{reg} entre 80-90 °C, y obtuvieron un COP de 0,54 y SCP entre 300 y 680 W/kg, con un tiempo de ciclo entre 6-12 min, con T_{cond} de 30 °C y T_{evap} , 10 °C. Asimismo, Grekova et al (2012) desarrollaron un sistema binario BaCl₂+BaBr₂ y vermiculita con SCP de 1200 W/kg y Wang et al (2006), sistemas productores de hielo con SCP de 493,2 W/kg y COP 0,35 para un ciclo de 50 min.

Karellas et al (2018), por su parte, presentan investigaciones de Zhong (2007), Veselovskaya (2010) y Li (2009). El primero obtuvo un COP de 0,598 cuando T_{evap} fue 15 °C, T_{reg} , 61 °C y T_{cond} , 35 °C con un ciclo standard. El último propuso emplear un compuesto obtenido a partir del tratamiento de CaCl₂ en una solución de grafito para evitar problemas de aglomeración y que mejoró la transferencia de masa debido al incremento de su homogeneidad.

2.4.3. Adsorbente compuesto – metanol.

Lu y Wang (2014) presentan un sistema en el que emplean un sistema a base de LiCl y silica-gel para un sistema de energía solar de una sola etapa, en que se obtuvo un COP de 0,41 cuando T_{evap} fue 15,2 °C, T_{cond} 31,4 °C y T_{reg} 85,2 °C; mientras que un COP de 0,13 cuando T_{evap}

fue $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{cond}} 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{reg}} 88\text{ }^{\circ}\text{C}$. También, Gordeeva et al (2009) evaluaron el rendimiento de un adsorbente en base a LiCl y SiO₂ que obtuvo un COP entre 0,32-0,4 y un SCP óptimo de 2500 W/kg cuando T_{evap} fue $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{cond}} 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{des}} 85^{\circ}\text{C}$.

Askalany (2013) hace referencia a Maggio (2009) donde, mediante una simulación de un sistema de producción de hielo empleando LiCl y silica gel obtuvo un COP máximo de 0,33 y producción de 20 kg/m^2 , así como una $T_{\text{evap}} -10^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{reg}} 47-57\text{ }^{\circ}\text{C}$. La presión del ciclo varió desde 3,5 kPa hasta 20 kPa con un tiempo de ciclo de 24 h.

2.5 Comparación

De manera general se observan las temperaturas de operación y desempeños conseguidos empleando algunos pares de adsorbentes físicos, químicos y compuestos mediante la tabla de comparación que propone Askalany (2013). A continuación, se presenta la tabla adaptada.

Tabla 3
Comparación entre pares adsorbentes según su naturaleza

	Par de trabajo	COP	SCP (W/kg)	T_{evap} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{gen} ($^{\circ}\text{C}$)
Adsorbentes físicos	AC/amoniaco	0,61	2000	-5	100
	AC/metanol	0,78	16	15	90
	AC/etanol	0,8	N.A.	3	80
	Silica gel/agua	0,61	208	12	82
	Zeolita/agua	0,4	600	6,5	350
Adsorbentes químicos	Cloruro metálico/amoniaco	0,6	N.A.	-10	52
	Hidruro metálico/hidrógeno	0,83	300	-50	85
	Óxido metálico/agua	N.A.	78	100	200
Adsorbentes compuestos	Silica gel y cloruros/agua	0,8	N.A.	7	70
	Silica gel y cloruros/metanol	0,33	N.A.	-10	47
	Cloruros y medio poroso/amoniaco	0,35	1200	-15	117,5
	Zeolita y espuma de aluminio/agua	0,55	500	10	250

Nota: Adaptada de “An overview on adsorption pairs for cooling”, por Askalany (2013)

En esta se aprecia que algunos pueden operar con temperaturas relativamente bajas, desde 52°C para los pares clásicos, como en el caso de los cloruros metálicos con amoníaco, 82°C para sílica gel con agua y, 80 y 90°C para carbón activado con etanol y metanol, respectivamente. Por otro lado, se observa que para algunos pares compuestos estas temperaturas de operación se reducen y se presentan valores de inclusive 47°C y 70°C para los adsorbentes compuestos sílica gel-cloruros con metanol y agua, respectivamente. También se aprecian las temperaturas de evaporación que se pueden conseguir y que determinarán la aplicación del sistema. En este aspecto, con los adsorbentes físicos se pueden obtener temperaturas de hasta -5°C, mientras que, con los adsorbentes compuestos, de manera específica con los hidruros metálicos, se alcanzan temperaturas de hasta -50°C. Finalmente con los adsorbentes compuestos se pueden obtener temperaturas más versátiles entre -15 y 7°C.

En la literatura también se encuentran investigaciones en que se realiza la comparación del desempeño de algunos adsorbentes para ciertas condiciones. Por ejemplo, Kühn, Römer y Ziegler (2018) realizan una comparación de valores como temperatura mínima de desorción y variación en la cantidad de masa de refrigerante por variación de cantidad de masa de adsorbente. En base a datos experimentales de otros autores para cinco adsorbentes: LiBr, [mmim][DMP], Zeotype AQSOA-Z01, Zeotype AQSOA-Z05 y Sílica Gel RD, determinan que algunos adsorbentes son superiores cuando se cumplen ciertas condiciones de temperaturas de evaporación, condensación, adsorción y desorción. Se determinó que para temperaturas de liberación de calor de 25°C la mejor opción es AQSOA-Z05 y para temperaturas de 30°C, AQSOA-Z01. Sin embargo, para temperaturas mayores a 30°C no es recomendable emplear ninguna de estas zeolitas. Cuando se tienen altas temperaturas de liberación de calor, la Sílica gel RD es la mejor opción, ya que también es posible asegurar una buena transferencia de masa y de calor con sistemas que empleen este

adsorbente. El análisis realizado por los autores es válido cuando el aumento de temperatura en el ciclo es lo suficientemente amplio. Caso contrario, el error del modelo aumenta.

Por su parte Allouhi (2015) presentó un artículo donde analiza 7 pares de adsorción (AC/Metanol, ACF/Metanol, AC/Etanol, Zeolita/Etanol, AC/Amoniaco, Zeolita/Agua y Silica gel/agua) para su uso en un sistema de enfriamiento por adsorción energizado por energía solar. Para ello empleó 2 indicadores, la capacidad de adsorción y el COP solar. Mediante MATLAB, determinó que el par con mayor capacidad de adsorción fue ACF-metanol (0,34) y el de mayor COP solar, el par silica gel-agua (0,3843). El autor también incluye indicadores económicos y climatológicos tales como alto desempeño, costo reducido, ausencia de efectos nocivos para el medio ambiente, alto grado de seguridad. Tomando este último punto en cuenta, el agua es el refrigerante que presenta mejores características y no tiene riesgo de inflamación o toxicidad, y la silica-gel tiene la ventaja de ser comercial, de fácil obtención.

Seguidamente, se presenta una tabla con los calores de adsorción de algunos pares. En esta se encuentran datos de los trabajos de Goyal (2016), Sarbu (2015), Wang et al (2014), Hassan (2013), Demir (2007), y Sur y Das (2010)

Tabla 4
Calores de adsorción para algunos pares de adsorción

Par de adsorción	Calor de adsorción (kJ/kg)	Presión de trabajo (bar)
Silica gel-agua	2500-2800	0,01-0,3
Silica gel-metanol	1000-1500	-
AC-metanol	1800-2000/1400	0,01-0,35
AC-etanol	1200-1400	-
AC-amoniaco	2000-2700	3-10,4
AC-etileno	1000-1200	-
AC-agua	2300-2600	-

Zeolita-agua	3300-4200	3,4-8,5
Zeolita-amoniaco	4000-6000	3,5-7
Zeolita-metanol	2300-2600	-
Alumina activada-agua	3000/2480	-
Cloruro de calcio-metanol	1800-2000	-
Hidruros metálicos- H ₂	2300-2600	-
Compuestos complejos – sales y amoniaco o agua	2000-2700	-

Nota: Adaptada de de Goyal (2016), Sarbu (2015), Wang et al (2014), Hassan (2013), Demir (2007), y Sur y Das (2010)

De igual modo, se pueden encontrar valores que permitan tener una referencia del impacto ambiental que pueda ocasionar el uso de ciertos pares. Para ello Smroukh presentó una tabla con algunos valores de ODP y GWP (Tabla 5)

Tabla 5

Pares de adsorción e impacto ambiental

Adsorbente	Adsorbato	Capacidad de adsorción máx	Tads	P(bar)	ODP	GWP
Carbón activado	5FP	0,88	NA	0,0666	NA	NA
SWCNT	CH ₄	0,021	25	21	0	NA
SWCNT	CO	0,042	25	20	0	NA
Carbón activado	CO ₂	0,084	30	1	0	1
Fibra de carbón activado	CO ₂	4.629 mmol/g	50	0,65	0	1
MOF-5	CO ₂	0.092.4	23	NA	0	1
Polythiophene-carbon I	CO ₂	0,12	25	1	0	1
Polythiophene-carbon II	CO ₂	0,125	25	1	0	1
SWCNT	CO ₂	0,1042	25	19,8	0	1
TiO ₂ (TNTs)	CO ₂	0.269 mmol/g	25	1	0	1
Zeolita 13X	CO ₂	1.77 mmol/g	NA	NA	0	1
ZIF09	CO ₂	0.2098	0	NA	0	1
Carbón activado	Dietil-eter	2.0028 x 10 ⁻³	35	0,309	0	NA
Carbón activado	Etanol	1,2	NA	NA	0	NA
NB	Etanol	0,68	27	NA	0	NA
Maxsorb III	Etanol	1,2	20	NA	0	NA

Tabla 5*Pares de adsorción e impacto ambiental*

Carbón activado granular	Fluorobenceno	0,388	25	NA	NA	NA
Carbón activado	H ₂	0,055	30	6	0	5,8
Hidruros metálicos	H ₂	0,073	NA	0,6	0	NA
SWCNT	H ₂	0,065	25	19,2	0	NA
(MCM-41)-CaCl ₂	H ₂ O	0,75	40	NA	0	NA
(SBA-15)-CaCl ₂	H ₂ O	0,7	50	NA	0	NA
NA	H ₂ O	0,7	27	NA	0	NA
Silica gel-CaCl ₂ (SWS-1L)	H ₂ O	0,275	30	NA	0	NA
Atapulgita	H ₂ O	0,2	NA	NA	0	NA
Attapulgita-LiCl	H ₂ O	0,44	30	1,5 x 10 ⁻³	0	NA
CaCl ₂	H ₂ O	0,9	NA	NA	0	NA
Carbón activado	H ₂ O	0,02	27	9 x 10 ⁻³	0	NA
Carbón activado-silica gel-CaCl ₂	H ₂ O	0,23	27	9 x 10 ⁻³	0	NA
FAM Z02	H ₂ O	0,2	30	NA	0	NA
Polímero de coordinación poroso	H ₂ O	0,21	30	NA	0	NA
Zeolita 13X-CaCl ₂	H ₂ O	0,404	25	8,7 x 10 ⁻³	0	NA
Zeolita-espuma de aluminio	H ₂ O	0,22	NA	NA	0	NA
Polímero de coordinación poroso	Metanol	0,19	30	NA	0	2,8
Silica-LiCl	Metanol	0,6	30	NA	0	2,8
Carbón activado	N ₂	0,00756	30	1	0	NA
Carbón nano poroso (CSG)	N ₂	0,375	22	0,9333	NA	NA
Fibras de carbon activado	N ₂	0,75	-4	NA	0	NA
SWCNT	N ₂	0,019	25	19,2	0	NA
Zeolita	N ₂	0,04	0	1	0	NA
Maxsorb III	<i>n</i> -Butane	0,8	25	2,3234	0	4
Maxsorb III	<i>n</i> -butano	0,8	35	2,3	0	4
BaCl ₂	NH ₃	0,18	35	1,5	0	0
CaCl ₂	NH ₃	0,97	35	4	0	0
Carbón activado	NH ₃	0,29	NA	NA	0	0
Carbón activado-CaCl ₂	NH ₃	0,78	30	NA	0	0
Carbón monolítico	NH ₃	0,3837	25	NA	0	0
Grafito expandido - CaCl ₂	NH ₃	0,239	NA	NA	0	0
MgCl ₂	NH ₃	0,38	35	2	0	0
NaBr-MnCl ₂	NH ₃	0,649	30	NA	0	0

Tabla 5*Pares de adsorción e impacto ambiental*

NH ₄ Cl–MnCl ₂	NH ₃	0,747	30	NA	0	0
SrCl ₂	NH ₃	0,87	35	2,5	0	0
Vermiculita–BaCl ₂	NH ₃	0,25	30	NA	0	0
Vermiculita–BaCl ₂	NH ₃	0,4	37	NA	0	0
Fibra de carbon activado	NO	5,546 mmol/g	50	0,56	0	NA
Carbón nano poroso (CSG)	R-11	0,735	22	0,9333	1	4000
Carbón activado	R-113	0,85	NA	0,5333	0,8	5000
Carbón nano poroso (CSG)	R-114	0,625	22	0,9333	1,0	9300
Carbón nano poroso (CSG)	R-114a	0,581	22	0,9333	NA	NA
Carbón nano poroso (CSG)	R-115	0,477	22	0,9333	0,6	9300
Carbón nano poroso (CSG)	R-12	0,644	22	0,9333	1	8500
Carbón nano poroso (CSG)	R-124	0,505	22	0,9333	0,022	480
Carbón nano poroso (CSG)	R-125	0,496	22	0,9333	NA	NA
Carbón nano poroso (CSG)	R-13	0,491	22	0,9333	1	11700
Carbón nano poroso (CSG)	R-134	0,505	22	0,9333	NA	NA
Carbón activado granular	R134a	1,68	25	NA	0	1300
Maxsorb III	R134a	2	30	8	0	1300
Carbón nano poroso (CSG)	R-134a	0,478	22	0,9333	0	1300
Alúmina activada	R-141b	0,4	25	NA	0,11	630
Carbón activado	R-141b	0,66	NA	0,9333	0,11	630
Carbón activado extruido (EAC)	R-141b	0,62	25	NA	0,11	630
Carbón activado granular (GAC)	R-141b	0,56	25	NA	0,11	630
Fibra de carbón activado	R-141b	0,69	25	NA	0,11	630
Tamiz molecular de carbón	R-141b	0,385	25	NA	0,11	630
Carbón nano poroso (CSG)	R-21	0,669	22	0,9333	0,04	210
Carbón nano poroso (CSG)	R-22	0,57	22	0,9333	0,055	1700
Carbón activado	R-225cb	0,86	NA	0,4	0,033	620
Carbón nano poroso (CSG)	R-23	0,409	22	0,9333	NA	NA
Carbón nano poroso (CSG)	R-30	0,631	22	0,9333	NA	NA
Carbón nano poroso (CSG)	R-40	0,378	22	0,9333	NA	NA
Maxsorb III	R507	1,3	20	NA	0	3300
Fibra de carbon activado	SO ₂	9,086 mmol/g	50	0,52	0	NA

Nota: Tomada de “Adsorption working pairs for adsorption cooling chillers: A review based on adsorption capacity and environmental impact.”, por Shmroukh (2015)

A continuación, se presentan algunos estudios realizados ordenados según el par. Estos en su mayoría consisten de sistemas de enfriamiento que emplean el ciclo básico con un solo lecho adsorbente. Los datos que se presentan corresponden a investigaciones de Fernandes (2014), Goyal (2016), Sah (2015) e investigaciones encontradas en la literatura de años más recientes.

Tabla 6
Prototipos de refrigeración solar de ciclo básico según pares

a) Carbón activado-metanol b) Carbón activado-amoniaco c) Zeolita-agua d) Silica-gel-agua e) Otros

a)

Par de trabajo	Referencia	Año	País	Aplicación	Tipo de colector solar	Área (m ²)	Masa de hielo producida	COP solar	Radiación solar	Tevap (°C)	Tipo
Carbón activado y metanol	Delgado	1982	Francia	Fabricación de hielo		4	25 kg/día	0,15			Simulación
	Pons	1986	Francia	Fabricación de hielo	Placa plana	6	6 kg/(m ² .día)	0,10-0,12 (neto)	16-19 MJ/día		Experimental
	Pons	1987	Francia				((7 kg/m ²)) dice Goyal	0,1-0,12 (neto)	19-22 MJ/(m ² .día)		Experimental
	Passos Lemmini	1989 1990	Brasil Marruecos	Refrigerador	Placa plana		-	0,156 (neto) 0,114	20 MJ/m ²		Simulación Simulación
	Medini	1991	Túnez	Fabricar hielo		0,8	4 kg/día	0,074 (neto)	19,5	-5 a -15	Experimental
	Boubakri	1992	Marruecos	Fabricar hielo		1	4-5,2 kg/día	0,08-0,12 (neto)	MJ/(m ² .día)		Experimental
	Tan	1992	China	Fabricar hielo		1,1	3 kg/día	0,09	22 MJ/(m ² .día)		Experimental
	Exell	1993	Tailandia	Fabricar hielo	Placa plana con tubos	0,97	4 kg/día	0,1-0,123 (neto)		-7 a -12	Experimental
	Headley	1994	Trinidad y Tobago	Fabricar hielo	CPC	2	1kg	0,007-0,017 (neto)	10,6-26,8 MJ/(m ² .día)	-6	Experimental
	Mhiri	1996	Túnez	Fabricar hielo	Placa plana	4	12 kg/día	0,14-0,19	5-17 MJ/m ²	-5	Experimental
	Sumathy	1999	China	Fabricar hielo	Placa plana	0,92	4-5 kg/día	0,1-0,12	17-19 MJ/m ²	-6	Experimental
	Boubakri	2000	Francia	Fabricar hielo	Placa plana con condensador	1	11,5 kg/día	0,19	29 MJ/(m ² .día)		Simulación
	Wang	2000	China	Híbrido	Tubo de vacío	2	10 kg/día	0,14 (sistema)	22-24,6 MJ/día (con lámpara)	-2	Experimental / Simulación
	Leite	2000	Brasil	Fabricar hielo	Placa plana con tubos	1	7-10 kg/(m ² .día)	0,124-0,155 (neto)	20-23 MJ/m ²	-2	Simulación
	Wang	2001					73,1 W/kg	0,4	100°C		

Wang RZ	2002	China	Híbrido	Tubo de vacío	3	9 kg	0,04-0,05 (sistema)	61 MJ/día (con lámpara)	-1,5	Experimental
Zhang	2002	China	Híbrido	Placa plana rotacional	0,4 (x2)	-	0,18	21,6 MJ/día	5	Simulación
Li	2002	China	Híbrido	Placa plana	1	5,5 kg/m ²	0,115	17,4 MJ/(m ² .día)		Experimental
Li	2002	China	Fabricar hielo	Placa plana	1,5	7-10 kg	0,13-0,14	28-30 MJ/día (con lámpara)		Experimental
Li	2002	China	Fabricar hielo	Placa plana	1,5	12,43 kg	0,193			Simulación
Buchter	2003	Burkina Faso	Fabricar hielo	Placa plana	2		0,09 - 0,13	22-25 MJ/(m ² .día)		Experimental
Anyanwu	2003	Nigeria	Enfriador de agua	Placa plana con tubos	1,2	-	0,036 - 0,057		1 a 8,5	Experimental
Dai	2003	China	Ventilación	Placa plana	5	-	0,12		8	Simulación
Yeung	2003	China	Fabricar hielo (híbrido?)	Tubos al vacío	2		0,56 (ciclo?)	6 kg/día		Simulación
Khattab	2004	Egipto	Fabricar hielo	Cubierta de vidrio + reflector		6,9-9,4 kg/(m ² .día)	0,136-0,159 (neto)	17-20 MJ/(m ² .día)		Experimental
Li	2004	China	Fabricar hielo	Placa plana	0,94	4 kg/(m ² .día)	0,11-0,12	16.18 MJ/(m ² .día)		Experimental
						5 kg/(m ² .día)	0,12-0,14	18.22 MJ/(m ² .día)		Experimental
Lemmini	2005	Marruecos		Placa plana	0,72		0,04-0,08	12,4-27,3 MJ/m ²	8,1 a -5,6	Experimental
Luo	2005	China	Fabricar hielo	Placa plana	1,2	3,2-6,5 kg/m ²	0,083-0,127	15-23 MJ/m ²		Experimental
Wang SG	2005					27 W/Kg	0,18	<120°C		
Boubakri	2006	Francia	Fabricar hielo	Placa plana	1	5,2 kg/día	0,14	27 MJ/(m ² .día)	-10	Simulación
Martín	2006	España		CPC			0,08-0,1			Simulación
Leite	2007	Brasil	Fabricar hielo	Placa plana con tubos + reflector	1 (x2)	6,05 kg/m ²	0,085 (neto)	23,7 MJ/(m ² .día)	-4,6	Experimental
González y Rodríguez	2007	España	Fabricar hielo	CPC	0,55	0 kg	0,096	19,5 MJ/(m ² .día)	-1,1	Experimental
Chekirou	2007	Argelia		Placa plana con tubos			0,184	26 MJ/m ²	-5	Simulación
Lemmini	2007	Marruecos		Placa plana	0,72		0,036-0,078	11,6-28,4 MJ/m ²	6,2 a -11,1	Experimental
Vasta	2008	Italia	Fabricar hielo	Placa plana	1,5	2-5 kg/día	0,045-0,11 (neto)			Simulación
Ogueke	2008	Nigeria	Enfriador de agua	Placa plana con tubos	1,2	-	0,023 (neto)			Simulación
Huizhong et al	2008	China					0,114-0,121	15,3-17,1 MJ/m ²	-2,8 a -4,5	Solar cooling Tube

González	2009	España	Fabricar hielo	CPC	0,55	0,06-0,4 kg/m ² 2,2 kg/m ²	0,117-0,087			Simulación
Hassan	2011	Canadá		Placa plana con tubos	1		0,211	900 W/m ² (max)		Simulación
Ahmed	2011	Egipto	Fabricar hielo	Placa plana con tubos + reflector		1,38-3,25 kg/m ²	0,07-0,11	12,4-25,2 MJ/m ²		(Ciclo básico)
Suleiman	2012	Nigeria	Híbrido	Placa plana	2	-	0,024		0	Simulación
Hassan	2013	Arabia Saudita	Fabricar hielo	Placa plana	2	27,82 kg/día	0,618 (ciclo)	24,18 MJ/m ²	-5	Simulación
Qasem	2013	Arabia Saudita	Fabricar hielo	Placa plana con tubos	1	13 kg/día	0,24	24,84 MJ/(m ² .día)	-4	Simulación
Baiju	2013		Refrigerador	CPC	3		0,196 (día) 0,335 (noche)			Two stage
Santori	2014	Italia	Fabricar hielo	Placa plana con tubos	1,2	5 kg/día	0,08 (neto)	28,7 MJ/día	-12,4	Experimental
Allohui	2016	Zimbabue Camerún Sudán del sur Kenia				3,18 W/kg 2,38 W/kg 2,13 W/kg 1,89 W/kg	0,131 0,132 0,128 0,122	1100 W/m ² 750 W/m ² 800 W/m ² 900 W/m ²		Simulación
Ambarita	2016	Indonesia		Placa plana	0,25		0,065-0,085	11,5-17,4 MJ/m ²	9,7 a 7,3	Experimental
Islam	2016	Japón	Fabricar hielo	Placa plana		3 kg	0,12	223 W/m ² invierno 865 W/m ² verano	0 a -12 °C	Experimental
Moreno García et al	2018	Colombia	Enfriador de agua	Placa plana	1,1			634 – 1150 W/m ² pico		Experimental
Atalla	2018	Egipto	Fabricar hielo	Placa plana cubierta acrílico	0,8	0,4 kg	0,146 neto	23 MJ/m ²	-1,8	Experimental
Sitorus	2018	Indonesia	Refrigerador	Placa plana	1		0,037-0,043	12,6-17,8 MJ/m ²	3,42 a 3,09	Experimental
Wang	2018	China	Refrigerador	CPC	1,36		0,14	600 W/m ² promedio (lab)		Experimental
Hadj	2020	Argelia	Fabricar hielo			11,16	0,618 (ciclo)		-3	Simulación

b)

Par de trabajo	Referencia	Año	País	Aplicación	Tipo de colector solar	Área (m ²)	Masa de hielo producida	COP solar	Radiación solar	Tevap (°C)	Tipo
Carbón activado y amoniaco	Critoph	1994	Inglaterra	Fabricación de hielo	Placa plana con tubos	1,4	3-4 kg	0,04 (neto)	Lámpara	-1	Experimental
	Critoph	1997	Inglaterra		Placa plana con tubos	1,4		0,061-0,071 (neto)	13,8-19,8 MJ (con lámpara)	0	Experimental
	Niemann et al	1997	Alemania	Fabricación de hielo	CPC	140	500 kg/día	0,43 (ciclo)	23 MJ/(m ² .día)	-10	Experimental (2 Adsorbedores)
	Oliveira	2004	Brasil	Fabricación de hielo			1,2 – 1,6 kg/día	0,08			Experimental
	Aghbalaou et al	2004	España		CPC			0,144		0	Simulación
	Al Mers et al	2006	Marruecos	Refrigerador	Placa plana con tubos			0,105			Simulación
	El fadar et al	2009	Marruecos	Refrigerador	CPC + heat pipe			0,18			Simulación
	Loajari et al	2011	Marruecos	Refrigerador	Placa plana con tubos			0,111			Simulación

c)

Par de trabajo	Referencia	Año	País	Aplicación	Tipo de colector solar	Área (m ²)	Masa de hielo producida	COP solar	Radiación solar	Tevap (°C)	Tipo
Zeolita y agua	Tchernev	1982	USA	Fabricación de hielo		1	-	0,15	21,6 MJ/m ²		Simulación (Ciclo básico)
	Dupont et al	1986	Francia	Fabricación de hielo	Placa plana	0,8	7 kg/m ² 3,71-8,14 kg/m ²	0,1 0,04-0,14			Experimental (Ciclo básico)
	Grenier et al	1988	France		Placa plana	20	7 kg/m ² 3,71-8,14 kg/m ²	0,1 (neto)	17,8-25,3 MJ/m ²	-2,5 a 1	Experimental
	Zhang y Wang	2002	China	Híbrido/Comb.	CPC	2	.	0,33		5	Experimental
	Li et al	2003	China	Refrigerador	Tubos al vacío		-	0,25-0,3 (teórico)			Simulación
	Ramos et al	2003	Perú	Refrigerador	Cocina solar parabólica	1	-			-8,7	Experimental
	Amber et al	2011	Nigeria		CPC	0,27	-			11-9,8	
	Omisanya et al	2012	Nigeria	Enfriador de agua	CPC	1	-	0,8-1,5 (ciclo)	14,7 MJ/m ²	11	Experimental
Kreussier y Bolz	s/f	Alemania	Enfriador de agua	Tubos al vacío + reflector	3	-	0,08	25,9 MJ/m ² (con lámpara)	0	Experimental	

d)

Par de trabajo	Referencia	Año	País	Aplicación	Tipo de colector solar	Área (m ²)	Masa de hielo producida	COP solar	Radiación solar	Tevap (°C)	Tipo
Silica gel y agua	Sakoda y Suzuki	1986	Japón		Placa plana	0,25		0,2		5	Simulación
	Kluppel y Guegle	1987	Brasil	Refrigerador	Placa plana con tubos			0,055		<4	Experimental
				Enfriador de agua	Placa plana con tubos	-		0,077		12	Experimental
	Gurgel et al	2000	Brasil	Enfriador de agua	Placa plana con tubos	1	-	0,17	23,8 MJ/(m ² .día)	5	Simulación
	Mayor y Dind	2002	Suiza	Fabricar hielo	Placa plana con tubos	1	-	0,10-0,15			Simulación
	Hildebrand et al	2004	Suiza	Fabricar hielo	Placa plana con tubos	2	4,7 kg/(m ² -día)	0,12-0,23	>20 MJ/(m ² ..día)		Experimental
	Brites	2013	Portugal	Fabricar hielo	Placa plana	1		0,07		0	Experimental
	Bouzeffour	2016	Argelia	Refrigerador	Placa plana	0,63		0,083-0,09	18,2-19,6 MJ/m ²	8 a 5	Experimental
	Souissi et al	2019	Túnez	Refrigerador	Placa plana	0,36	0-0,98	0,024-0,078	9,3-10,2 MJ	0	Experimental

e)

Par de trabajo	Referencia	Año	País	Aplicación	Tipo de colector solar	Área (m ²)	Masa de hielo producida	COP solar	Radiación solar	Tevap (°C)	Tipo
Carbón activado y Etanol	Li et al	2004	China	Fabricar hielo	Placa plana	0,94	0	0,029	18,2 MJ		Experimental
SrCl₂ y Amoniaco	Bansad et al	1997	India	Refrigerador	Tubos al vacío	2,1	-	0,081	26 MJ/m ²		Experimental
	Erhard et al	1998	Alemania		Placa plana con tubos			0,05-0,08		-5	Experimental
					Tubos al vacío	4,2	2,8 kg/m ²	0,069 (neto)	20 MJ/(m ² .día)	-15	Experimental
CaCl₂ y Amoniaco	Iloeje et al	1995	Nigeria	Fabricar hielo	Placa plana con tubos		-	0,14			Experimental
Silica gel + LiCl + Metanol	Maggio et al	2009	Italia	Fabricar hielo	Placa plana con tubos	1,5	20 kg/m ²	0,33 (neto)			Simulación
Residuos de aceitunas y metanol	Abu-Hamdeh et al	2013	Arabia Saudita	Refrigerador	PTC con tubos	3,7	-	0,03 (neto)	56,2 MJ/m ² (on site)	4	Simulación

Nota: Adaptada de “Review and future trends of solar adsorption refrigeration systems”, por Fernandes et al, 2014

Referencias Bibliográficas del Capítulo 2

- Allouhi, A., Kousksou, T., Jamil, A., El Rhafiki, T., Mourad, Y., & Zeraouli, Y. (2015). Optimal working pairs for solar adsorption cooling applications. *Energy*, 79(C), 235–247. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.11.010>
- Allouhi, A., Kousksou, T., Jamil, A., Agrouaz, Y., Bouhal, T., Saidur, R., & Benbassou, A. (2016). Performance evaluation of solar adsorption cooling systems for vaccine preservation in Sub-Saharan Africa. *Applied Energy*, 170, 232–241. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.123>
- Ambarita, H., & Kawai, H. (2016). Experimental study on solar-powered adsorption refrigeration cycle with activated alumina and activated carbon as adsorbent. *Case Studies in Thermal Engineering*, 7, 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2016.01.006>
- Aristov Y., Restuccia G, Cacciola G, Parmon VN. (2002). A family of new working materials for solid sorption air conditioning systems. *Applied Thermal Engineering*, 22(2):191–204. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(01\)00072-2](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(01)00072-2)
- Askalany, A. A., Salem, M., Ismael, I. M., Ali, A. H. H., Morsy, M. G., & Saha, B. B. (2013). An overview on adsorption pairs for cooling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19, 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.037>
- Attalla, M., Sadek, S., Salem Ahmed, M., Shafie, I. M., & Hassan, M. (2018). Experimental study of solar powered ice maker using adsorption pair of activated carbon and methanol. *Applied Thermal Engineering*, 141, 877–886. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.06.038>
- Bataineh, K. M., & Alrifai, S. (2015). Recent trends in solar thermal sorption cooling system technology. *Advances in Mechanical Engineering*, 7(5), 1–20. <https://doi.org/10.1177/1687814015586120>
- Bouzeffour, F., Khelidj, B., & Tahar abbes, M. (2016). Experimental investigation of a solar adsorption refrigeration system working with silicagel/water pair: A case study for Bou-Ismaïl solar data. *Solar Energy*, 131, 165–175. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.043>
- Critoph, R. E., & Metcalf, S. J. (2004). Specific cooling power intensification limits in ammonia-carbon adsorption refrigeration systems. *Applied Thermal Engineering*, 24(5–6), 661–678. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2003.11.004>
- Demir, H., Mobedi, M., & Ülkü, S. (2008). A review on adsorption heat pump: Problems and solutions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(9), 2381–2403. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.06.005>

- Dieng, A. O., & Wang, R. Z. (2001). Literature review on solar adsorption technologies for ice-making and air-conditioning purposes and recent developments in solar technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5(4), 313–342. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(01\)00004-1](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(01)00004-1)
- Dusane, B. M., & Ghuge, C. (2016). A Review On Solar Adsorption Refrigeration System. *IOSR Journal of Engineering (IOSRJEN)*, 06(11), 7–13. http://iosrjen.org/Papers/vol6_issue11/Version-1/B0611010713.pdf
- El-Sharkawy, I. I., Saha, B. B., Koyama, S., He, J., Ng, K. C., & Yap, C. (2008). Experimental investigation on activated carbon-ethanol pair for solar powered adsorption cooling applications. *International Journal of Refrigeration*, 31(8), 1407–1413. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2008.03.012>
- Elsheniti, M. B., Elsamni, O. A., Al-dadah, R. K., Mahmoud, S., Elsayed, E., & Saleh, K. (2018). Adsorption Refrigeration Technologies. In *Sustainable Air Conditioning Systems: Vol. i* (Issue tourism, p. 13). InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.73167>
- Fernandes, M. S., Brites, G. J. V. N., Costa, J. J., Gaspar, A. R., & Costa, V. A. F. (2014). Review and future trends of solar adsorption refrigeration systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 102–123. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.081>
- González Martín, M. I. (2006). *Refrigeración solar por adsorción con sistema de captación CPC: experimentos y modelo* [Universidad de Burgos]. <https://doi.org/10.36443/10259/56>
- Gordeeva, L. G., Freni, A., Aristov, Y. I., & Restuccia, G. (2009). Composite Sorbent of Methanol “Lithium Chloride in Mesoporous Silica Gel” for Adsorption Cooling Machines: Performance and Stability Evaluation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(13), 6197–6202. <https://doi.org/10.1021/ie8016303>
- Goyal, P., Baredar, P., Mittal, A., & Siddiqui, A. R. (2016). Adsorption refrigeration technology – An overview of theory and its solar energy applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1389–1410. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.027>
- Hadj, M. A. (2020). *Étude et dimensionnement d'un réfrigérateur solaire à adsorption dans la région saharienne d'Algérie* (tesis doctoral). Université Kasdi Merbah Ouargla, Argelia.
- Hassan, H. Z. (2013). Energy analysis and performance evaluation of the adsorption refrigeration system. *ISRN Mechanical Engineering*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/704340>
- Hassan, H. Z., & Mohamad, A. A. (2012). A review on solar-powered closed physisorption cooling systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2516–2538. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.068>

- Hu Peng, Yao Juan-Juan, Chen Ze-Shao. (2009). Analysis for composite zeolite/foam aluminum–water mass recovery adsorption refrigeration system driven by engine exhaust heat. *Journal of Energy Conversion and Management* 50(2):255–61. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.022>
- Islam, Md. P., & Morimoto, T. (2016). Thermodynamic performances of a solar driven adsorption system. *Solar Energy*, 139, 266–277. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.09.003>
- Jones, J. (1987). *Oxygen chemisorption cryogenic refrigerator*. No. 4697425. Washington; DC: Oficina de Patentes y Marcas de EE.UU. Recuperado de <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19880004841/downloads/19880004841.pdf>
- Kühn, R., Römer, J., & Ziegler, F. (2018). Comparison of ab- and adsorbents for low temperature heat driven sorption cooling machines. *International Journal of Refrigeration*, 95, 133–145. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2018.07.019>
- Karellas, S. & Roumpedakis, T. & Tzouganatos, N. & Braimakis, K. (2018). Solar Cooling Technologies. <https://doi.org/10.1201/9781315163178>
- Li, M., Huang, H. B., Wang, R. Z., Wang, L. L., Cai, W. D., & Yang, W. M. (2004). Experimental study on adsorbent of activated carbon with refrigerant of methanol and ethanol for solar ice maker. *Renewable Energy*, 29(15), 2235–2244. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2004.04.006>
- Li, S. L., J. Y. Wu, Z. Z. Xia, and R. Z. Wang. (2009). “Study on the Adsorption Performance of Composite Adsorbent of CaCl₂ and Expanded Graphite with Ammonia as Adsorbate.” *Energy Conversion and Management* 50 (4): 1011–1017. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.12.014>
- Lu, Z. S., and R. Z. Wang. (2014). “Study of the New Composite Adsorbent of Salt LiCl/Silica Gel-Methanol Used in An Innovative Adsorption Cooling Machine Driven by Low Temperature Heat Source.” *Renewable Energy* 63: 445–451. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.10.010>
- Maggio G, Gordeeva LG, Freni A, Aristov YuI, Santori G, Polonara F, et al. (2009). Simulation of a solid sorption ice-maker based on the novel composite sorbent lithium chloride in silica gel pores. *Applied Thermal Engineering* 29(8-9):1714–1720. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.07.026>
- Moreno García, F. E., Bandarra filho, E. P., & Guevara Ibarra, D. (2018). Diseño y evaluación de un sistema de refrigeración experimental trabajando por adsorción solar. *Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería*, 26(4), 622–630. <https://doi.org/10.4067/s0718-33052018000400622>
- Muthukumar, P., Kumar, A., Raju, N. N., Malleswararao, K., & Rahman, M. M. (2018). A critical review on design aspects and developmental status of metal hydride based thermal machines. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(37), 17753–17779. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.157>

- Oliveira RG, Wang RZ, Wang C. (2007) Evaluation of the cooling performance of a consolidated expanded graphite calcium chloride reactive bed for chemi- sorption icemaker. *International Journal of Refrigeration* 30(1):103–112. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2006.08.003>
- Sah, R. P., Choudhury, B., & Das, R. K. (2015). A review on adsorption cooling systems with silica gel and carbon as adsorbents. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.039>
- San, J. Y., & Hsu, H. C. (2009). Performance of a multi-bed adsorption heat pump using SWS-1L composite adsorbent and water as the working pair. *Applied Thermal Engineering*, 29(8–9), 1606–1613. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.07.008>
- Sarbu, I., & Sebarchievici, C. (2015). General review of solar-powered closed sorption refrigeration systems. *Energy Conversion and Management*, 105, 403–422. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.084>
- Shabir, F., Sultan, M., Miyazaki, T., Saha, B. B., Askalany, A., Ali, I., Zhou, Y., Ahmad, R., & Shamshiri, R. R. (2020). Recent updates on the adsorption capacities of adsorbent-adsorbate pairs for heat transformation applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119(November 2019), 109630. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109630>
- Shmroukh, A. N., Ali, A. H. H., & Ookawara, S. (2015). Adsorption working pairs for adsorption cooling chillers: A review based on adsorption capacity and environmental impact. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 445–456. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.035>
- Sitorus, T. B., Abda, S., Ariani, F., & Tugiman. (2018). The performance of a solar collector on adsorption refrigerator. *Journal of Physics: Conference Series*, 1114, 012015. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1114/1/012015>
- Souissi, M., Guidara, Z., & Maalej, A. (2019). Experimental study on a new solar refrigerator with intermittent adsorption cycle. *Energy for Sustainable Development*, 49, 89–99. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2019.01.006>
- Sur, A., & Das, R. K. (2010). Review on Solar Adsorption Refrigeration Cycle. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)*, 6340, 190–226. https://www.iaeme.com/MasterAdmin/uploadfolder/IJMET_01_01_015/IJMET_01_01_015.pdf
- Tso, C. Y., and Christopher Y. H. Chao. (2012). Activated Carbon, Silica-Gel and Calcium Chloride Composite Adsorbents for Energy Efficient Solar Adsorption Cooling and Dehumidification Systems. *International Journal of Refrigeration* 35 (6): 1626–1638. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2012.05.007>

- Vasta S., Freni A., Sapienza A., Costa F., Restuccia G. (2012). Development and lab-test of a mobile adsorption air-conditioner. *International Journal of Refrigeration* 235:701–708. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2011.03.013>
- Veselovskaya, J. V., R. E. Critoph, R. N. Thorpe, S. Metcalf, M. M. Tokarev, and Yu I. Aristov. (2010). Novel Ammonia Sorbents ‘Porous Matrix Modified by Active Salt’ for Adsorptive Heat Transformation: 3. Testing of ‘BaCl₂/Vermiculite’ Composite in a Lab-Scale Adsorption Chiller. *Applied Thermal Engineering* 30 (10): 1188–1192. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.01.035>
- Wang DC, Xia ZZ, Wu JY. (2006). Design and performance prediction of a novel zeolite–water adsorption air conditioner. *Energy Conversion Management* 47:590–610. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.05.011>
- Wang, L., Chen, L., Wang, H. L., & Liao, D. L. (2009). The adsorption refrigeration characteristics of alkaline-earth metal chlorides and its composite adsorbents. *Renewable Energy*, 34(4), 1016–1023. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.08.003>
- Wang, R. Z., and R. G. Oliveira. (2006). Adsorption Refrigeration—An Efficient Way to Make Good Use of Waste Heat and Solar Energy. *Progress in Energy and Combustion Science* 32 (4): 424–458. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.01.002>
- Wang, Y., Li, M., Du, W., Yu, Q., Ji, X., & Ma, X. (2018). Performance comparative study of a solar-powered adsorption refrigerator with a CPC collector/adsorbent bed. *Energy Conversion and Management*, 173, 499–507. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.080>
- Ye, Hong, Zhi Yuan, Shiming Li, and Lei Zhang. (2014). Activated Carbon Fiber Cloth and CaCl₂ Composite Sorbents for a Water Vapor Sorption Cooling System. *Applied Thermal Engineering* 62 (2): 690–696. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.10.035>
- Zhong, Y., R. E. Critoph, R. N. Thorpe, Z. Tamainot-Telto, and Yu I. Aristov. 2007. Isothermal Sorption Characteristics of the BaCl₂–NH₃ Pair. In A Vermiculite Host Matrix. *Applied Thermal Engineering* 27 (14–15): 2455–2462. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2007.02.011>
- Zhong, Y., & Glanville, P. (2014). Metal-hydride adsorption systems for space conditioning in commercial and residential buildings. *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings (IMECE)*, 8A, 1–9. <https://doi.org/10.1115/IMECE2014-39943>

Capítulo 3 - Fundamentos del proceso de adsorción

3.1 Teoría y ecuaciones de adsorción

Según Wang et al (2014), el proceso de adsorción en los sistemas de fisisorción se puede tratar como el ingreso y condensación del adsorbato en los poros del adsorbente. Además, el mismo autor menciona que muchas veces el calor de adsorción es similar al calor de condensación del refrigerante (adsorbato). El equilibrio muchas veces se analiza como la igualdad del potencial químico de la fase gaseosa como la fase adsorbida.

3.2 Ecuaciones de equilibrio de adsorción

Diversos autores han propuesto modelos para el estudio del equilibrio de adsorción. Algunos empleando relaciones a partir de principios termodinámicos y estadísticos y otros a partir de resultados experimentales. A continuación, se encuentran los modelos encontrados por Hassan (2015), los cuales se presentan de forma general mediante coeficientes que varían según el par.

3.2.1. Modelo de Dubinin.

En este método se aproxima la distribución del volumen de microporos a una curva de Weibull.

$$W = W_0 \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{P_s(T)}{P} \right) \right]^n \right\}$$

Donde:

W es la capacidad de adsorción [cm³/g]

W₀ es la capacidad máxima de adsorción [cm³/g]

R, es la constante del adsorbato en fase gaseosa [kJ/kgK]

E, la energía característica de adsorción [kJ/mol]

$P_s(T)$, la presión de saturación correspondiente a la temperatura T del adsorbente n , depende de la homogeneidad de la superficie del adsorbente

Cabe mencionar que, en el anterior modelo, cuando $n=2$ esta se denomina como ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R). Asimismo, en la literatura se puede encontrar la ecuación Dubinin-Astakhov (D-A) que es una generalización de la ecuación D-R, manteniendo n variable. Esta se ha empleado para pares de adsorbentes microporosos con adsorbatos gaseosos, como el carbón activado que presenta alta heterogeneidad de sus poros.

La ecuación (D-A) Dubinin Astakhov:

$$W = W_0 \exp \left\{ -D \left[T \ln \left(\frac{P_s(T)}{P} \right) \right]^n \right\}$$

Donde D es el coeficiente de afinidad y es función de la microestructura del adsorbente

En el caso de que la densidad se asuma constante en el rango de temperaturas del proceso, se puede usar masa y W [cm^3/g] cambia por X [g/g]

Asimismo, en la literatura se pueden encontrar simplificaciones de estas ecuaciones que se consiguen al, por ejemplo, asumir que el adsorbato se comporta como gas ideal. Este es el caso de la ecuación propuesta por Tamainot-Telto y Critoph (1997):

$$X = X_0 \exp \left\{ -K \left[\frac{T}{T_s(P)} - 1 \right]^n \right\}$$

3.2.2. Modelo de Langmuir.

Emplea principios termodinámicos y estadísticos y principalmente el equilibrio dinámico de igualdad de ratio de adsorción y desorción para establecer una relación. Tiene aplicación tanto en los sistemas de fisisorción como los de quimisorción.

$$X = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{X_{0i} \alpha_i P}{1 + \alpha_i P}$$

Cuando se trabaja con orden 3:

$$X_{0i} = \sum_{j=0}^{j=3} \frac{a_{j,i}}{T^j} \quad \wedge \quad \alpha_i = b_{0,i} \exp\left(\frac{E_i}{T}\right)$$

Los parámetros $a_{j,i}$, $b_{0,i}$ y E_i se determinan experimentalmente.

3.2.3. Modelo de Freundlich.

Es una ecuación empírica

$$X = X_0 \left(\frac{P}{P_s(T)} \right)^{(1/n)}$$

Saha et al (2017), indican que, Miyazaki et al, modificando la expresión de Freundlich, denomina la ecuación S-B-K:

$$X = A(T) \left(\frac{P}{P_s(T)} \right)^{B(T)}$$

$$A(T) = \sum_{i=0}^{i=3} A_i T^i \quad y \quad B(T) = \sum_{j=0}^{j=3} A_j T^j$$

Sin embargo, como menciona Hassan (2015), la ecuación de Freundlich no es válida para rangos de presión muy altos o muy bajos.

3.2.4. Modelo de Toth.

Toth, por su parte, plantea el siguiente modelo:

$$X = X_0 \frac{\beta P}{[1 + (\beta P)^\tau]^{1/\tau}}$$

Donde los parámetros β y T dependen del par

Además, β se puede calcular de la siguiente manera:

$$\beta = \beta_0 \exp[Q_{ads}/(RT)]$$

Donde R , es la constante de gas del adsorbato

Algunas expresiones encontradas en la literatura se presentan por Shabir et al (2020). A continuación, se presenta la tabla adaptada en base a los pares y el tipo de ecuación para la que se han determinado experimentalmente los valores de sus parámetros:

Tabla 7

Expresiones de la capacidad de adsorción en el equilibrio según el par empleado

Par de trabajo	Modelo de adsorción	Tipo	Ecuación del modelo	Ref
Silica gel – agua	D-A	Tipo A++ Tipo A5BW Tipo RD 2560	$W = W_0 \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{P_s(T)}{P} \right) \right]^n \right\}$	Thu et al (2013)
	Freundlich	Tipo A	$\frac{W}{W_0} = \left[\frac{P}{P_s} \right]^{1/n}$	Chihara y Suzuki (1983)
	S-B-K	Tipo RD	$W = A(T_s) \left[\frac{P_s(T_w)}{P_s(T_s)} \right]^{B(T_s)}$ $A = \sum_{i=0}^{i=3} A_i T_s^i \quad B = \sum_{i=0}^{i=3} B_i T_s^i$	Saha et al (2003)
	Toth	Tipo A Tipo RD	$\left(\frac{W}{w_0} \right) = \frac{bP}{(1 + (bP)^t)^{1/t}}; b = b_0 \exp \left(\frac{Q_{st}}{RT} \right)$	Chua et al (2002)
	Toth multi-temperatura	Grado 40	$\left(\frac{W}{w_0} \right) = \frac{aP}{(1 + (bP)^t)^{1/t}}; b = b_0 \exp \left(\frac{E}{T} \right)$ $a = a_0 \exp \left(\frac{E}{T} \right); t = t_0 + (c/T)$	Wang y LeVan (2009)
Guggenheim-Anderrson-De Boer	Tipo RD	$W = \frac{W_m CK(P/P_s)}{(1 - K(P/P_s)) \left(1 - K \left(\frac{P}{P_s} \right) + CK(P/P_s) \right)}$ $W_m = W_{m0} \exp \left(\frac{q_m}{RT} \right)$	Sultan et al (2016)	

Tabla 7

Expresiones de la capacidad de adsorción en el equilibrio según el par empleado

		$C = C_0 \exp\left(\frac{\Delta H_c}{RT}\right) K = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_k}{RT}\right)$	
Zeolita – agua	D-A	Binderless 13X AQSOA- Z01 AQSOA- Z02 AQSOA- Z03	Mette et al (2014) Wei et al (2017)
		$W = W_0 \exp\left\{-\left[\frac{RT}{E} \ln\left(\frac{P_s(T)}{P}\right)\right]^n\right\}$	
	D-A modificada	Zeolita natural	Solmus et al (2010)
	Toth multi- temperatura	13X 5A	Wang y LeVan (2009)
		$W = W_0 \exp(-kA); A = \left(\frac{T}{T_s} - 1\right)^n$ $\left(\frac{W}{w_0}\right) = \frac{aP}{(1 + (bP)^t)^{1/t}}; b = b_0 \exp\left(\frac{E}{T}\right)$ $a = a_0 \exp\left(\frac{E}{T}\right); t = t_0 + (c/T)$	
Zeolita – CO2	Langmuir	13X-K	Garshasbi et al (2017)
	Langmuir- Freundlich	Tipo T (T1)	Jian et al (2013)
	Langmuir multisitio	13X	Cavenati et al (2004)
	Toth	Binderless 5A Chabazite LiX LiY NaX KX KY RbX RbY CsX CsY	Mendes et al (2017) Watson et al (2012) Walton et al (2006)
		$\left(\frac{W}{w_0}\right) = \frac{bP}{1 + bP}; b = b_0 \exp\left(\frac{Q_{st}}{RT}\right)$ $\left(\frac{W}{w_0}\right) = \frac{bP^t}{1 + (bP)^t}$ $\frac{q_i}{q_{mi}} = K_i P \left(1 - \frac{q_i}{q_{mi}}\right)^{a_i}$ $K_i = K_i^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right)$ $\left(\frac{W}{w_0}\right) = \frac{bP}{(1 + (bP)^t)^{1/t}}; b = b_0 \exp\left(\frac{Q_{st}}{RT}\right)$ $n = \frac{n_s KP}{[1 + (KP)^m]^{1/m}}$	

Tabla 7*Expresiones de la capacidad de adsorción en el equilibrio según el par empleado*

	Ley de Henry	CHA STT BEA FER MFI	$W = KP$	Pham et al (2014)
Compuesto – agua	D-A	Alumina/Zeolita 13X LiCl2/Silica gel	$W = W_0 \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{P_s(T)}{P} \right) \right]^n \right\}$	Gong et al (2010) HT et al (2017)
	Toth	CaCl2/Silica gel (SWS-1L)	$\left(\frac{W}{w_0} \right) = \frac{bP}{(1 + (bP)^t)^{1/t}}; b = b_0 \exp \left(\frac{Q_{st}}{RT} \right)$	Saha et al (2009)
Polímero – agua	Guggenheim-Anderson-De Boer	PS-I PS-II	$W = \frac{W_m CK(P/P_s)}{(1 - K(P/P_s)) \left(1 - K \left(\frac{P}{P_s} \right) + CK(P/P_s) \right)}$ $W_m = W_{m0} \exp \left(\frac{q_m}{RT} \right)$ $C = C_0 \exp \left(\frac{\Delta H_c}{RT} \right) K = K_0 \exp \left(\frac{\Delta H_k}{RT} \right)$	Sultan et al (2015, 2016)
	MOF-agua	D-A	Aluminium fumarate	$W = W_0 \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{P_s(T)}{P} \right) \right]^n \right\}$ Elsayed et al (2016)
MOF-etanol	D-A	MIL -101Cr	$W = W_0 \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{P_s(T)}{P} \right) \right]^n \right\}$	Rezk et al (2013)
	Toth	MIL -101Cr	$W = W_s \frac{bP}{(1 + (bP)^t)^{1/t}}; b = b_0 \exp \left(\frac{Q}{RT} - \frac{Q}{RT_0} \right)$ $W_s = W_0 \exp \left(\phi \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \right)$	Saha et al (2015)
MOF-CO2	Langmuir	Aluminum Fumarate	$\left(\frac{W}{w_0} \right) = \frac{bP}{1 + bP}; b = b_0 \exp \left(\frac{Q_{st}}{RT} \right)$	Coelho et al (2016)
Carbón activado- metanol	D-A	Carbo Tech A35/1 G32-H NORIT R1-Extra NORIT RRX3-Extra CarboTech C40/1	$W = W_0 \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{P_s(T)}{P} \right) \right]^n \right\}$	Zhao et al (2012) Henninger et al (2012) Passos et al (1986) Jing et al (1994)

Tabla 7

Expresiones de la capacidad de adsorción en el equilibrio según el par empleado

		RÜTGERS CG1-3 207EA 207C WS-480 LH DEG PKST Chinese (LSZ30) Thai MD6070	$W = W_0 \exp \left\{ -D \left[T \ln \left(\frac{P_s(T)}{P} \right) \right]^n \right\}; D = \left(\frac{R}{E} \right)^n$	
	D-R	Maxsorb-III Tsurumi actívate charcoal (HC-20C)	$W = W_0 \exp \left\{ -D \left[T \ln \left(\frac{P_s(T)}{P} \right) \right]^2 \right\}; D = \left(\frac{R}{E} \right)^2$	El- Sharkawy et al (2009)
	Langmuir	FX-400 KF-1000	$\left(\frac{W}{w_0} \right) = \frac{bP}{1 + bP}; b = b_0 \exp \left(\frac{Q_{st}}{RT} \right)$	Hamamoto et al (2006)
Carbón activado- etanol	D-A	Maxsorb-III KOH-H2 treated Maxsorb-III H2 treated Maxsorb-III ACP(A-20) ACP(A-15) SRD 1352/3 FR 20 AP4-60 ATO COC-L1200	$W = W_0 \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{P_s(T)}{P} \right) \right]^n \right\}$ $W = W_0 \exp \left\{ -D \left[T \ln \left(\frac{P_s(T)}{P} \right) \right]^2 \right\}; D = \left(\frac{R}{E} \right)^2$ $W = W_0 \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{P_s(T)}{P} \right) \right]^n \right\}$	El Sharkawy et al (2015, 2008, 2014, 2014, 2006) Brancato (2015) El Sharkawy (2015)

Tabla 7*Expresiones de la capacidad de adsorción en el equilibrio según el par empleado*

	Toth	WPT-AC M-AC	$\left(\frac{W}{w_o}\right) = \frac{bP}{(1 + (bP)^t)^{1/t}}; b = b_0 \exp\left(\frac{Q_{st}}{RT}\right)$	Pal et al (2017)
	Langmuir	NORIT RX-3	$\frac{W}{w_o} = \frac{bP}{1 + bP}$	Elsayed (2014)
Carbón activado- nbutano	D-A	Maxsorb-III Puede que hayan más	$W = W_0 \exp\left\{-\left[\frac{RT}{E} \ln\left(\frac{P_s(T)}{P}\right)\right]^n\right\}$	Saha et al (2008)
	Langmuir	Granular activated carbón (GAC) Ajax	$\frac{W}{w_o} = \frac{bP}{1 + bP}$	Fiani et al (2000) DD et al (1991)
Carbón activado-CO2	D-A	Maxsorb-III ACF (A-20) BPL Norit R1 Extra ACF-A10 Norit RB3 Norit Darco	$W = W_0 \exp\left\{-\left[\frac{RT}{E} \ln\left(\frac{P_s(T)}{P}\right)\right]^n\right\}$ $P_s = \left(\frac{T}{T_c}\right)^k P_c$	Jribi et al (2017) Saha et al (2011) Himeno et al (2005) Singh et al (2017)
	Langmuir multisitio	Honey comb Monolith AC Beads	$\left(\frac{q_i}{q_{i,ma}}\right) = K_i P \left[1 - \left(\frac{q_i}{q_{i,max}}\right)\right]^{a_i}$ $K_i = K_i^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right)$	Shen et al (2010) Ribeiro et al (2008)
	Langmuir Freundlich	AC/TEA AC/MEA	$\frac{W}{w_o} = \frac{bP^t}{1 + (bP)^t}$	Bezerra et al (2011)
	Toth	OXA-GAC	$\left(\frac{W}{w_o}\right) = \frac{bP}{(1 + (bP)^t)^{1/t}}; b = b_0 \exp\left(\frac{Q_{st}}{RT}\right)$	Shafeeyan et al (2015)
	D-A	ACF A-20 Maxsorb-III SAC-2	$W = W_0 \exp\left\{-\left[\frac{RT}{E} \ln\left(\frac{P_s(T)}{P}\right)\right]^n\right\}$	Askalany et al (2013) Sultan et al (2018)
	D-A	ACF A-20 Maxsorb-III GAC	$W = W_0 \exp\left\{-\left[\frac{RT}{E} \ln\left(\frac{P_s(T)}{P}\right)\right]^n\right\}$	Saha et al (2009)

Tabla 7

Expresiones de la capacidad de adsorción en el equilibrio según el par empleado

		Chemviron Fkuka		Askalany et al (2012) Saha et al (2012) Akkimaradi et al (2001)
Carbón activado-R507a	D-A	ACF A-20 Maxsorb-III	$W = W_0 \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{E} \ln \left(\frac{P_s(T)}{P} \right) \right]^n \right\}$	Loh et al (2012) Saha et al (2008)

Nota. Adaptada de “Recent updates on the adsorption capacities of adsorbent-adsorbate pairs for heat transformation applications”, por Shabir et al., 2020

3.3 Cinética de adsorción

El proceso de adsorción física, como menciona Ruthven (2008) en Karge y Weitkamp (2008), está controlado por resistencias a la difusión, producidas por el transporte de masa. El análisis teórico de estos fenómenos es complejo. Ante ello, para realizar el cálculo de la cinética de adsorción, autores como Rezk (2012) emplean el modelo *Linear Driving Force* o LDF, donde se desprecia la resistencia a la transferencia de masa interparticular y el vapor de agua puede alcanzar todos los granos del adsorbente. Cabe mencionar que este modelo, como indica Ruthven (1984), pierde validez cuando las isotermas de adsorción presentan un comportamiento altamente no-lineal. La relación del modelo LDF se define como:

$$\frac{dw}{dt} = k \times (w_0 - w(t))$$

Donde

w es la cantidad adsorbida, que toma el valor de w_0 en el equilibrio [g/g]

Este w_0 no se debe confundir con la capacidad de adsorción máxima

k es el coeficiente de transferencia de masa, como lo indica Sakoda y Suzuki (1984):

$$k = \left(\frac{15D_{s0}}{R_p^2} \right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

En esta expresión,

D_{s0} es el coeficiente de difusión superficial [m^2/s],

R_p , el radio promedio de los granos del adsorbente [nm],

E_a , la energía de activación de la superficie de difusión [m^2/s].

3.4 Análisis termodinámico del ciclo de refrigeración por adsorción

3.4.1. Calores involucrados en el ciclo de refrigeración por adsorción.

Tal como mencionan Wang et al (2014) se pueden encontrar 7 calores involucrados en el proceso de adsorción básico. Cabe mencionar que para el cálculo de estos se necesitará emplear una de las funciones observadas que indica el valor de la cantidad de adsorbato adsorbido x en función de P y/o T . Además de ello, se requerirá una expresión para el calor de adsorción. Las expresiones para el cálculo de los calores en el ciclo se indican a continuación. Para comprender mejor cada término ver la Figura 2 Diagrama de Clapeyron del ciclo básico

a) Calor sensible del proceso de calentamiento isostérico.

$$Q_{caliso} = \int_{T_{amb}}^{T_{gen}} C_{p_{ad}}(T)M_{ad}dT + \int_{T_{amb}}^{T_{gen}} C_{Lref}(T)(M_{ad}x_{max})dT + \int_{T_{amb}}^{T_{gen}} C_{p_{metal}}(T)M_{metal}dT$$

Donde el primer término representa al calor sensible del adsorbente, el segundo al calor sensible del refrigerante y el tercero, al del metal contenido en el lecho adsorbente.

b) Calor del proceso de desorción.

$$Q_{des} = \int_{T_{gen}}^{T_{max}} C_{p_{ad}}(T)M_{ad}dT + \int_{T_{gen}}^{T_{max}} C_{Lref}(T)(M_{ad}x)dT + \int_{T_{gen}}^{T_{max}} C_{p_{metal}}(T)M_{metal}dT - \int_{T_{gen}}^{T_{max}} h_{des}M_{ad}\left(\frac{dx}{dT}\right)dT$$

Es relevante mencionar que el término dx/dT permite evaluar el calor de adsorción de una masa de refrigerante (M_{ad})(dx) que representa la masa diferencial del adsorbato que evoluciona en función de la temperatura.

c) Calor sensible durante el enfriamiento isostérico del lecho adsorbente

$$Q_{enfiso} = \int_{T_{ads}}^{T_{max}} C_{p_{ad}}(T)M_{ad}dT + \int_{T_{ads}}^{T_{max}} C_{Lref}(T)(M_{ad}x_{min})dT + \int_{T_{ads}}^{T_{max}} C_{p_{metal}}(T)M_{metalad}dT$$

d) Calor de adsorción liberado durante el proceso de enfriamiento

$$Q_{ads} = \int_{T_{amb}}^{T_{ads}} C_{p_{ad}}(T)M_{ad}dT + \int_{T_{amb}}^{T_{ads}} C_{Lref}(T)(M_{ad}x)dT + \int_{T_{amb}}^{T_{ads}} C_{p_{metal}}(T)M_{metalad}dT$$

$$+ \int_{T_{amb}}^{T_{ads}} M_{ad}h_{ads}dx - \int_{T_{ads}}^{T_{amb}} C_{p_{ref}}(T)M_{ad}\left(\frac{dx}{dT}\right)(T - T_{evap})dT$$

Es importante mencionar que el último término representa el calor que se transfiere desde la fase gaseosa del adsorbato que se va evaporando y presenta una diferencia de temperatura de $T - T_{evap}$ donde T varía en el lecho adsorbente desde T_{ads} hasta T_{amb} .

e) Calor latente de vaporización del refrigerante

$$Q_{evap} = M_{ad}\Delta x Q_{lat@T_{evap}}$$

f) Calor de condensación

$$Q_{cond} = M_{ad}\Delta x Q_{lat@T_{cond}} + \int_{T_{gen}}^{T_{max}} C_{p_{ref}}(T)M_{ad}\left(\frac{dx}{dT}\right)(T - T_{cond})dT$$

g) Calor sensible liberado por el refrigerante desde T_{cond} hasta T_{evap} .

$$Q_{lib@evap} = \int_{T_{cond}}^{T_{evap}} C_{Lref}(T)M_{ad}\Delta x dT$$

Se resalta la importancia de diferenciar que los calores calculados en el lecho adsorbente emplean la cantidad de adsorbato total que contienen en diversos puntos del ciclo $(M_{ad})(x)$, mientras que los referentes a elementos como el condensador y evaporador y la transición del primero al último se calcula con la cantidad de adsorbato que se libera del lecho adsorbente $(M_{ad})(\Delta x)$ ya que solo esta masa es la que circula por ellos.

Además, es importante recordar que, en el ciclo básico, dados T_{amb} y T_{evap} y sus respectivas presiones de saturación, con las isósteras se pueden obtener los 4 puntos del diagrama de Clapeyron. Esto define un valor de Δx y se puede calcular la cantidad de masa de adsorbente necesaria. Considerando la capacidad como el calor en el evaporador:

$$\frac{\text{Capacidad}}{\Delta x \int_{T_{cond}}^{T_{evap}} C_{Lref}(T) dT} = M_{ad}$$

Entonces, la cantidad de adsorbato máxima que se requiere adsorber será:

$$M_{ref} = x_{max} M_{ad}$$

Luego se debe recordar que es necesaria una expresión para calcular el calor de adsorción en función de la temperatura para poder calcular los calores de los procesos de adsorción y desorción del ciclo. Para ello existen diversas propuestas, la mayoría se basa en la ecuación de Clausius Clapeyron y hasta la actualidad surgen nuevas formas para evaluar este valor en función de diversas variables como temperatura, presión entre otras, tomando o no en cuenta diferencias ocasionadas por considerar al adsorbato como gas ideal. En el caso más simplificado, algunos autores consideran el calor de adsorción constante [kJ/kg] y ello les permite evaluar el calor que se genera en una determinada masa. Esto se puede observar en la tabla que presenta Sah (2017) donde además de indicar algunas ecuaciones de equilibrio, se indican qué expresiones se emplearon para evaluar el calor de adsorción.

El autor hace la distinción de los modelos planteados según 3 tipos: modelos termodinámicos, de parámetros concentrados, y modelos de transferencia de calor y masa. El orden en que se mencionan es el de la complejidad de los mismos. Generalmente, en los primeros se obtienen los límites máximos de desempeño del sistema. No se considera la influencia de transferencia de calor ni de masa y se plantean ecuaciones de balance de energía en estado estacionario. Por otro lado, en los modelos de parámetros concentrados o “*Lumped parameter models*” se considera el cambio de las temperaturas, presiones, masa en el tiempo, pero no se consideran aspectos de distribución espacial. Estos modelos se basan en 3 ecuaciones: balance de energía, de masa y ecuaciones de equilibrio de adsorción. Se basan en ecuaciones diferenciales ordinarias. No obstante, no se consideran aspectos geométricos del lecho adsorbente. Por último, los modelos de transferencia de calor y masa se basan en cuatro ecuaciones: balance de energía, conservación de masa, momento y ecuaciones estado del sistema adsorbente-adsorbato. La geometría del lecho sí es considerada. Para todo ello se emplean ecuaciones diferenciales parciales y métodos numéricos como diferencias, volúmenes o elementos finitos donde son necesarias técnicas iterativas

Tabla 8

Expresiones de calor de adsorción según el tipo de modelo de SRA

	Par de adsorción	Calor de adsorción	Referencia
Modelos termodinámicos	Zeolita 4A-agua	$b(w) = b_0 + b_1w + b_2w^2 + b_3w^3 = \Delta H(w)/R$	Cacciola (1995)
	Zeolita 13X-agua		
	Carbón activado 35- Metanol		
	Carbón activado- Metanol	$E = \beta \times E_0$	Henninger (2012)
	Carbón activado- Amoniaco	$H = R(P, T)A \frac{T}{T_{sat}}$	T-Telto (2009)

Modelos de parámetros concentrados	Carbón activado-Metanol	$\Delta H_{st}(w) = -B(w)R$	Vasta (2008)
	Carbón-Metanol	$\Delta H_{st}(w) = ART/T_{sat}$	Khattab (2006)
	ACF-Metanol	1200 kJ/kg	Umair (2014)
	ACF-Metanol	$\frac{\Delta H_{st} - h_{fg}}{E} = \left[\ln\left(\frac{W_0}{W}\right)\right]$	Saha (2007)
	Silica gel-agua	2800 kJ/kg	Saha (1995)
	Silica gel-agua	2800 kJ/kg	Chua (1999)
	Silica gel-agua	2150 kJ/kg	Wang (2007)
	Silica gel-agua	2800 kJ/kg	Wang (2005)
	Silica gel-agua	2939 kJ/kg	Rezk (2012)

Modelos de transferencia de calor y masa	Carbón activado-Metanol	Cte	Anyanwu (2001)
	Carbón activado-Metanol	Cte	Li (2003)
	Carbón activado AX21-Amoniaco	1500 kJ/kg	Amar (1996)
	Zeolita NaX-agua	3200 kJ/kg	
	Zeolita-agua	3200 kJ/kg	Leong (2006)
	Carbón activado monolítico-Amoniaco	$q_{st} = L \frac{T}{T_{sat}}$	Critoph (2001)
	Carbón activado-Metanol	Cte	Cortés (2009)
	Carbón activado-Metanol	$q_{st} = L(T) + RT \ln\left(\frac{P_s(T)}{P}\right) + \left[\frac{aRT}{nD}\right] \left[T \ln\left(\frac{P_s}{P}\right)\right]^{1-n}$	Cheikrou (2013)
	Carbón activado-Metanol	Ecuación de Clausius-Clapeyron $\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_a = -\frac{q_{st}}{RT^2}$	Leite (2000)
	Carbón activado-Metanol	Ecuación de Clausius-Clapeyron	Ammar (2015)

Carbón activado- Amoniaco	Ecuación de Clausius-Clapeyron	Fadar (2009)
Carbón activado- Amoniaco	Ecuación de Clausius-Clapeyron	Louajari (2011)
Silica gel-agua	2500 kJ/kg	Allohui (2014)
Silica gel-agua	2800 kJ/kg	Alam (2000)
Silica gel-agua	2693 kJ/kg	Chua (2004)
Silica gel-agua	2800 kJ/kg	Chua (1999)

Nota: Tomado de "An overview of modelling techniques employed for performance simulation of low-grade heat operated adsorption cooling systems", por Sah et al., 2017

En la ecuación de Clausius Clapeyron se debe reconocer que bajo las dos condiciones que mencionan Moran y Shapiro (2014): el volumen específico del líquido saturado sea despreciable a comparación del que corresponde al vapor saturado, y la presión es lo suficientemente baja como para emplear la ecuación de gas ideal, se puede expresar de la siguiente forma:

$$\left(\frac{d \ln P}{d T}\right)_{sat} = \frac{h_g - h_f}{RT^2}$$

En el caso del calor de adsorción isostérico:

$$\left(\frac{d \ln P}{d T}\right)_{x=const} = \frac{-\Delta H_s}{R_{vapor} T^2}$$

Donde ΔH_s , es el cambio de entalpía en la adsorción y $-\Delta H_s$, el calor de adsorción isostérico

De la literatura se presentan algunas propuestas para la cuantificación del calor de adsorción. Leite (1996) presenta la siguiente relación, empleada también por González (2006). En esta se considera a la fase gaseosa del adsorbato como gas ideal y emplea a ecuación de adsorción de D-A modificada:

$$\Delta H_{des} = L + RT^{(g)} \ln \frac{P_s}{P} + \frac{RT^{(g)}\beta}{nD} \left[T^{(g)} \frac{P_s}{P} \right]^{1-n}$$

Donde,

ΔH_{des} , es la entalpía de desorción [J/mol]

L es el calor latente de vaporización [kJ/kg]

β , el coeficiente de expansión volumétrica [1/K]

R , la constante de gas ideal [J/molK]

P_s , la presión de saturación [Pa]

Wang et al. (2014) presentan una relación que es muy similar a la de Tamainot-Telto y Critoph (2001). En el trabajo de ellos se indica que la expresión general es:

$$\Delta H_{des} = RA \frac{T}{T_{sat}}$$

Donde,

A , la constante que corresponde a la pendiente de la curva de saturación del diagrama de clapeyron ($\ln P$ vs $-1/T_{sat}$)

R , la constante de gas ideal [kJ/kgK]

T , la temperatura del adsorbente [K]

T_{sat} , la temperatura de saturación [K] correspondiente a la presión

Rupam (2019) recientemente presenta una derivación de una expresión para el calor de adsorción isostérico que contiene un término de corrección a la expresión obtenida mediante la ecuación de Clausius Clapeyron. El autor menciona que este término representa el comportamiento de la masa adsorbida respecto a los cambios de temperatura y presión durante el proceso de adsorción debido a que la fase gaseosa no es un gas ideal.

$$\Delta H_{ads} \cong T v_g \left(\frac{\partial P}{\partial m_a} \right) \frac{dm_a}{dT} + RT^2 \left(\left[\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right]_{m_a} \right)$$

Luego, en función de la cantidad adsorbida “ x ” o “ q ”:

$$\Delta H_{ads} = h_{fg} + E \ln \left(\frac{q^*}{q} \right)^{1/n} + T v_g \frac{dP}{dT} (P, T)$$

$$h_{fg} = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(P_{sat})$$

3.4.2. Parámetros de desempeño del ciclo.

Si se tienen en cuenta los calores descritos, es posible establecer una expresión para el coeficiente de performance del ciclo:

$$COP = \frac{Q_{frio}}{Q_{aportado}} = \frac{Q_{evap} - Q_{lib@evap}}{Q_{caliso} + Q_{des}}$$

En la literatura también se encuentra el parámetro COP_{solar} . Este se calcula con el calor por radiación solar en el tiempo del ciclo en vez de los calores aportados reales del ciclo. En ocasiones se calcula solo con el efecto de refrigeración del calor latente de evaporización del refrigerante.

$$COP_{solar} = \frac{Q_{frio}}{Q_I} = \frac{Q_{evap} - Q_{lib@evap}}{\int_{tamanecer}^{tatardecer} I(t) A_{col} dt}$$

Un indicador del efecto refrigerante específico, por unidad de tiempo de ciclo y masa de adsorbente empleado se denomina como SCP o “*specific cooling power*”. Al igual que en el caso anterior, algunos autores emplean únicamente el calor latente de evaporización en el evaporador para su cálculo. Este parámetro resulta muy útil al momento de estimar una cantidad de adsorbente a emplear para una carga. Su cálculo se realiza mediante la siguiente expresión:

$$SCP = \frac{Q_{frio}}{M_{ad}t_{ciclo}} = \frac{Q_{evap} - Q_{lib@evap}}{M_{ad}t_{ciclo}}$$

Finalmente es importante reconocer el uso de coeficientes que permitan la comparación de estos sistemas con otros de refrigeración. Para ello se han definido coeficientes como el Ratio de energía primaria o PER por sus siglas en inglés (*Primary Energy Ratio*) o el COP eléctrico o $COP_{electric}$. El primero, como menciona Henning (2013) se define como la razón entre el frío útil suministrado y el consumo de energía primaria (PE) que energiza el sistema en un cierto intervalo de tiempo (e.g. estación de enfriamiento), mientras que el segundo indica la razón entre el frío producido en cierto intervalo de tiempo y la energía eléctrica empleada. La expresión del PER es la siguiente:

$$PER = \frac{\int_{t_0}^{t_1} \dot{Q}_e dt}{PE|_{t_0, t_1}} = \frac{Q_e}{PE|_{t_0, t_1}}$$

Y en el caso de un sistema convencional de compresión de vapor:

$$PER = \frac{Q_e}{PE} = \frac{Q_e}{W_{elect}} \frac{W_{elect}}{PE} = \frac{Q_e}{W_{elect}} \varepsilon_{elect \text{ de la red}}$$

Por otro lado, el COP eléctrico se puede calcular mediante:

$$COP_{electric} = \frac{\int_{t_0}^{t_1} \dot{Q}_e dt}{\int_{t_0}^{t_1} P_{electric} dt}$$

Algunos valores referenciales de estos parámetros se presentan a continuación. Henning (2013) presenta el caso de un *chiller* de adsorción (silica-gel agua) empleado en el edificio de un laboratorio ubicado en Perpignan, Francia. El sistema empleó un *chiller* con capacidad nominal de 7,5 kW con 24 m² de colectores solares de placa plana y doble cubierta. Los resultados de este en el 2009 fueron los siguientes:

Tabla 9

Resultados del chiller de adsorción en el edificio del laboratorio en Perpignan

2009	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Setiembre	Promedio
COPeléctrico total	5,5	4,7	4,6	4,0	4,4	4,6
Ahorro de energía primaria (PE)	49,3%	40,3%	38,8%	30,2%	35,8%	38,9%

Nota: Tomado de "Solar Cooling Handbook: A Guide to Solar Assisted Cooling and Dehumidification Processes", por Henning, 2013

Asimismo, Núñez (2010) presenta los resultados de un sistema que emplea un chiller de adsorción en el instituto Fraunhofer ISE en Alemania que emplea 20m² de colectores solares de placa plana. Este podía operar también como bomba de calor.

Tabla 10

Resultados del chiller de adsorción en el Fraunhofer ISE

Modo	COP _{th}	COP _{elecACS}	COP _{elec sys}	PER _{ACS}	PER _{sys}
	kWh _{heat/cold} /kWh _{heat}	kWh _{heat/cold} /kWh _{elec}		kWh _{heat/cold} /kWh _{PE}	
Refrigeración	0,46	16,1	6,3	0,93	0,74
Calefacción	1,25	45,6	17,7	1,59	1,38

Nota: Tomado de "Thermally driven cooling: technologies, developments and applications", por Núñez, 2010
ACS: Adsorption cooling system, representa al chiller, sys: Sistema total

3.4.3. Balance de energía.

Con los calores descritos anteriormente se puede establecer un balance considerando un modelo de parámetros concentrados considerando áreas totales para las transferencias de calor de entrada y de salida. En el caso de que se requiera mayor complejidad en el análisis, el volumen control diferencial indicará la diferencia de flujos de calor según la cantidad de dimensiones que se requiera.

Balance de energía del proceso 1-2 (Calentamiento isostérico) o 3-4 (Enfriamiento isostérico):

$$\frac{dT}{dt} (M_{ad} C_{p_{ad}}(T) + (M_{ad} x) C_{L_{ref}}(T) + M_{metal_{ad}} C_{p_{metal}}(T)) = \sum \dot{Q}_{in} - \sum \dot{Q}_{out}$$

Balace de energía del proceso 2-3 (Desorción) o 4-1 (Adsorción):

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} (M_{ad} C_{p_{ad}}(T) + (M_{ad} x) C_{L_{ref}}(T) + M_{metalad} C_{p_{metal}}(T)) \\ = \sum \dot{Q}_{in}' - \sum \dot{Q}_{out}' + h_{des} M_{ad} \left(\frac{dx}{dT} \right) + (1 - \delta_1) C_{p_{refg}} M_a \frac{dx}{dt} (T_e - T_a) \end{aligned}$$

Donde $\delta_1 = 1$ para el proceso de desorción, y $\delta_1 = 0$, para adsorción.

Además, se puede plantear el balance de energía para el condensador:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (M_{mcond} C_{mcond} T_{cond} + M_{ref} C_{p_{ref}} T_{cond}) \\ = \delta_1 \left[-L M_{ad} \frac{dx_{des}}{dt} + C_{L_{ref}} M_{ad} \frac{dx_{des}}{dt} (T_{cond} - T) - \sum \dot{Q}_{out}'' \right] \end{aligned}$$

Donde, el término $\sum \dot{Q}_{out}''$ dependerá del mecanismo que se emplee para liberar calor.

Y, finalmente, en el evaporador:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (M_{mevap} C_{mevap} T_{evap} + M_{refevap} C_{p_{ref}} T_{evap}) \\ = (1 - \delta_1) \left[-L M_a \frac{dx_{ads}}{dt} + \dot{Q}_{carga} \right] \\ + \delta_1 \left[\delta_2 C_{L_{ref}} (T_{evap} - T_{cond}) M_a \frac{dx_{des}}{dt} - (1 - \delta_2) L M_a \frac{dx_{des}}{dt} \right] \end{aligned}$$

Donde, $\delta_2 = 1$ cuando $T_{cond} \leq T_{evap}$, y $\delta_2 = 0$, cuando $T_{cond} > T_{evap}$

Además, como mencionan Wang et al (2014), el balance de masa del líquido en el evaporador se puede plantear simplemente como:

$$\frac{dM_{refevap}}{dt} = M_{refevap0} - M_a \frac{dx}{dt}$$

Donde $M_{refevap0}$ es la masa de refrigerante en el evaporador en condiciones de equilibrio.

Referencias Bibliográficas del Capítulo 3

- Ferrera, A. (1996). Sistema frigorífico a adsorção utilizando carvão ativado-metanol com regeneração por energia solar. Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal da Paraíba: Campina Grande.
- González Martín, M. I. (2006). *Refrigeración solar por adsorción con sistema de captación CPC: experimentos y modelo* [Universidad de Burgos]. <https://doi.org/10.36443/10259/56>
- Hassan, H. Z., Mohamad, A. A., Alyousef, Y., & Al-Ansary, H. A. (2015). A review on the equations of state for the working pairs used in adsorption cooling systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 600–609. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.008>
- Henning, H.-M., Motta, M., & Mugnier, D. (2013). *Solar Cooling Handbook: A Guide to Solar Assisted Cooling and Dehumidification Processes*. Ambra.
- Moran, M. J., Shapiro, H. N., Boettner, D. D., & Bailey, M. B. (2014). *Fundamentals of engineering thermodynamics*. Hoboken, NJ : Wiley
- Núñez, T. (2010). Thermally driven cooling: technologies, developments and applications. Recuperado de http://www.energy-cie.ro/archives/2010/nr_4/v4-03_nunez_thomas.pdf
- Rezk, A. R. M., & Al-Dadah, R. K. (2012). Physical and operating conditions effects on silica gel/water adsorption chiller performance. *Applied Energy*, 89(1), 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.11.021>
- Rupam, T. H., Islam, M. A., Pal, A., Chakraborty, A., & Saha, B. B. (2019). Thermodynamic property surfaces for various adsorbent/adsorbate pairs for cooling applications. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 144, 118579. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118579>
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Hoboken, NJ, Estados Unidos: Wiley.
- Sah, R. P., Choudhury, B., Das, R. K., & Sur, A. (2017). An overview of modelling techniques employed for performance simulation of low-grade heat operated adsorption cooling systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74(January 2016), 364–376. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.062>
- Shabir, F., Sultan, M., Miyazaki, T., Saha, B. B., Askalany, A., Ali, I., Zhou, Y., Ahmad, R., & Shamshiri, R. R. (2020). Recent updates on the adsorption capacities of adsorbent-adsorbate pairs for heat transformation applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119(November 2019), 109630. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109630>
- Tamainot-Telto, Z., & Critoph, R. E. (1997). Adsorption refrigerator using monolithic carbon-ammonia pair. *International Journal of Refrigeration*, 20(2), 146–155. [https://doi.org/10.1016/s0140-7007\(96\)00053-9](https://doi.org/10.1016/s0140-7007(96)00053-9)

- Tamainot-Telto, Z., & Critoph, R. E. (2001). Monolithic carbon for sorption refrigeration and heat pump applications. *Applied Thermal Engineering*, 21(1), 37–52. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(00\)00030-2](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(00)00030-2)
- Wang, R., Wang, L., & Wu, J. (2014). Adsorption Refrigeration Technology: Theory and Application. In *Adsorption Refrigeration Technology* (1st ed.). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118197448>



Capítulo 4 - Ciclos de refrigeración por adsorción

Wang (2014) elabora una clasificación para los ciclos de adsorción existentes. En el diagrama siguiente se aprecia que existen diversas variaciones del ciclo continuo que han sido desarrolladas para mejorar la eficiencia térmica y másica del proceso. Algunos se han analizado teóricamente y demuestran grandes mejoras en el COP, sin embargo, por temas constructivos, es muy difícil implementarlos. No obstante, algunos de ellos, como los sistemas de recuperación de masa, son actualmente muy usados

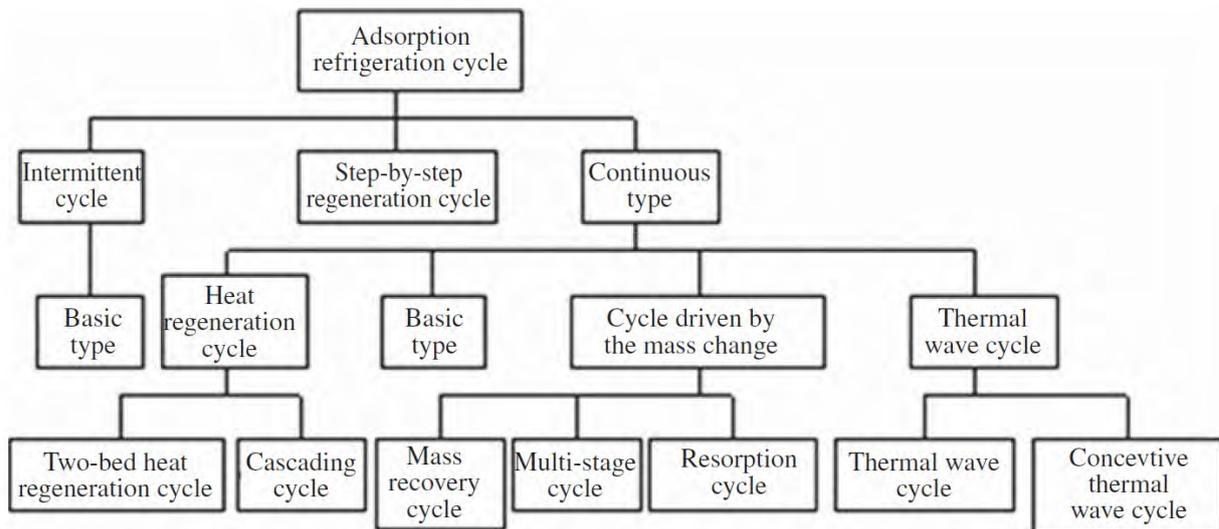


Figura 7 Ciclos de refrigeración por adsorción
Tomado de “*Adsorption Refrigeration Technology*”, por Wang (2014)

4.1. Ciclo básico intermitente

Este ciclo es el graficado en la Figura 2. En su expresión más simple carece de válvulas, como el diseño presentado por Li et al. (2004). Su principal ventaja es la simpleza constructiva. Sin embargo, su aplicación puede estar limitada debido a que existe una dependencia directa de las condiciones climatológicas del lugar de uso y el rendimiento que se obtiene es bajo, con COP's solares entre 0,023-0,33 haciendo que el sistema sea voluminoso.

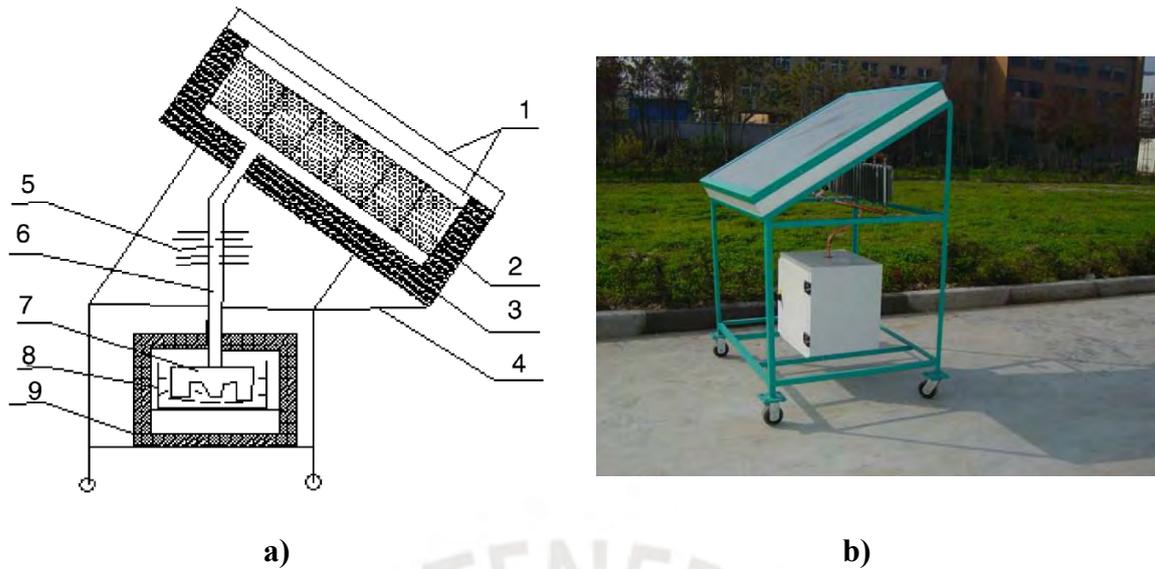


Figura 8 Sistema de refrigeración sin válvulas

- a) Partes del sistema: 1. Placa cubierta 2. Lecho adsorbente 3. Materiales de aislamiento 4. Marco de hielo 5. Condensador 6. Tubería de conexión 7. Evaporador 8. Tanque de agua 9. Caja
 b) Fotografía del sistema fabricado

Tomado de “*Development of no valve solar ice maker*”, por Li et al, 2004

4.2. Ciclo continuo

Ante las desventajas de los ciclos intermitentes, se plantean diversas técnicas para lograr un funcionamiento continuo y mejorar el desempeño másico y térmico del proceso. Esto se consigue mediante sistemas de recuperación de calor y masa, tales como el empleo de un fluido caloportador entre lechos, sistemas en cascada, onda térmica, entre otros. Muchos de estos sistemas requieren del uso de más de un lecho adsorbente. En la Tabla 11 se presentan algunos parámetros de desempeño conseguidos al implementar estas tecnologías

Tabla 11 Parámetros de desempeño y características de algunos ciclos con y sin recuperación de calor

T de evap (°C)	Par de adsorción	COP	SCP (W/kg)	Características	Datos
8	AC/NH ₃		1000	Ciclo de onda térmica convectiva	Cal
1	ACF/CaCl ₂ /NH ₃	0,6	330	Calentamiento con heat pipe, adsorbente compuesto	Exp
3	AC/NH ₃	0,67	557	Ciclo de onda térmica convectiva	Cal
-10	SrCl ₂ -NH ₃	0,32	230	Sistema de efecto simple	Exp
-25	(MnCl ₂ +NiCl ₂)-NH ₃	0,4	70x2	Sistema de efecto doble	Cal
-10	Hidruro metálico/H ₂	0,43	25x2	Ciclo de onda térmica	Exp
3	Grafito/Silica gel/agua		35x2	Adsorbente compuesto para intensificar transferencia de calor	Exp
10	Silica gel/agua	0,4	85	Evaporador tipo split heat pipe	Exp
5	Zeolita/agua	0,9	125x2	Ciclo intermitente con onda térmica convectiva	Cal
-15	CaCl ₂ /AC/Amoniaco	0,41	731	Adsorbente compuesto, calentamiento y enfriamiento tipo heat pipe	Exp
-25	CaCl ₂ /AC/Amoniaco	0,36	627,7	Adsorbente compuesto, calentamiento y enfriamiento tipo heat pipe	Exp
-15	CaCl ₂ /grafito/Amoniaco	0,3	1000	Adsorbente compuesto	Cal

Nota: Tomada de "A review on adsorption working pairs for refrigeration", por Wang (2009)

Cal: Cálculo, Exp: Experimental

4.2.1. Ciclos de recuperación de calor.

Ciclo de recuperación de calor de dos lechos.

Este sistema se plantea en vista de que el lecho adsorbente se somete a un cambio ente calentamiento y posterior enfriamiento para continuar el ciclo, lo cual reduce el aprovechamiento de la energía térmica. En vista de ello se propone emplear un fluido caloportador que conecte ambos lechos en el momento en que uno ha finalizado el proceso de desorción y se encuentra caliente por lo cual requiere evacuar el calor, mientras que el otro ha culminado el proceso de adsorción y necesita calor para su regeneración. De esta manera

se aprovecha el flujo de calor del lecho caliente al frío para este proceso. Evidentemente, existe un límite termodinámico en esta transferencia y, finalmente, el calor remanente del lecho caliente se libera al ambiente. A la razón entre el calor regenerado con este sistema y el calor necesario para regenerar el lecho sin el sistema, se denomina coeficiente de recuperación.

En el diagrama de Clapeyron, este sistema se puede definir idealmente como la igualdad entre el calor que gana el primer lecho frío ($Q_{1-2}+Q_{2-5}$) y el calor que libera el lecho caliente ($Q_{3-4}+Q_{4-6}$). En condiciones ideales T_5 sería igual a T_6 , pero Wang et al (2014) mencionan que generalmente se observa una diferencia de 5 a 10 °C entre estas dos temperaturas, donde T_6 es mayor a T_5 .

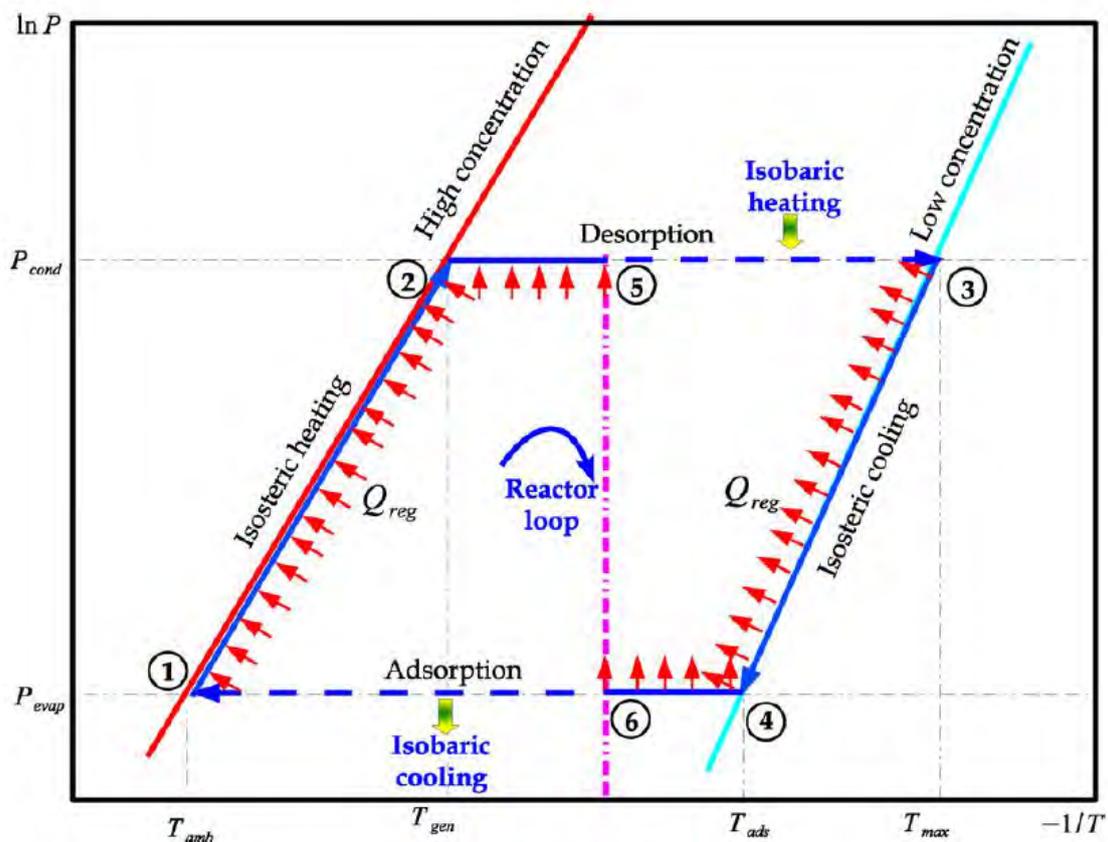


Figura 9 Diagrama de Clapeyron del Ciclo de recuperación de calor de 2 lechos Tomado de "A review on solar-powered closed physisorption cooling systems", por Hassan y Mohammad, 2012

Hassan y Mohammad (2012) también muestran un esquema simplificado del sistema de recuperación de calor de dos lechos. Cabe resaltar que se requiere de un adecuado sistema de válvulas para el direccionamiento del fluido caloportador y el empleo de 2 bombas adicionales. Ello incrementa la complejidad del sistema, pero compensa la mejora del COP obtenida.

Ciclo en cascada

En el ciclo en cascada se emplean 2 o más pares de adsorción. El principio se basa en que uno de los pares presenta mayores temperaturas de operación que el otro. El primer modo de operación consiste en emplear el calor de adsorción del lecho de mayor temperatura para activar el proceso de desorción del par que requiere una fuente de menor nivel; mientras que el segundo utiliza el calor de condensación. De esta manera, se aprovecha mejor la fuente de calor y se emplea pares que presenten mejor desempeño operando a ciertos niveles de temperaturas. Además, como mencionan Sur y Das (2010) este tipo de ciclo se emplea cuando existe una gran diferencia entre la temperatura de la fuente de calor o del ambiente y la temperatura del evaporador o del espacio refrigerado. En la literatura se encuentra que el par zeolita-agua ha sido empleado en este tipo de sistemas debido a que su temperatura de operación es generalmente superior a la de los otros adsorbentes físicos, ello se puede observar en la Tabla 3.

4.2.2. Ciclos de onda térmica

Principio de onda térmica

Consiste en emplear dos lechos que operan desfasados en conjunto con un solo evaporador, condensador, y un enfriador y un calentador, así como una bomba para el flujo del fluido caloportador. El principio, establecido por Shelton () consiste en reducir tanto la necesidad de la fuente externa de calor de desorción hasta en un 80%. Por ejemplo, si se empieza a describir el ciclo en el lecho caliente, el fluido caloportador tiene una temperatura

reducida conseguida en el enfriador y fluye a través de este lecho a una velocidad reducida al nivel de que alcanza su temperatura elevada antes de salir del lecho. Si se dibuja el cambio del nivel de temperatura en las ordenadas y la posición del lecho en las abscisas, la forma de la curva es similar a una onda con una gran pendiente cerca al inicio del lecho. Posteriormente, este fluido se calienta en el calentador a la temperatura mayor de operación y pasa al lecho frío donde alcanza la temperatura de este antes de salir y posteriormente se enfría hasta la temperatura necesaria en el enfriador. Wang (2014) menciona que para estos ciclos es necesaria una amplia diferencia entre las temperaturas. Sur y Das (2010) por otro lado, mencionan que hasta la fecha de su estudio no se habían presentado prototipos satisfactorios que empleen este tipo de tecnología.

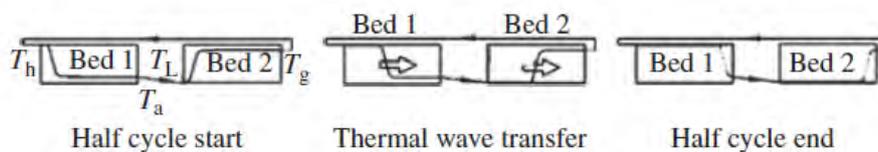


Figura 10 Paso de onda térmica entre dos lechos adsorbentes
Tomada de "Adsorption Refrigeration Technology", por Wang (2014)

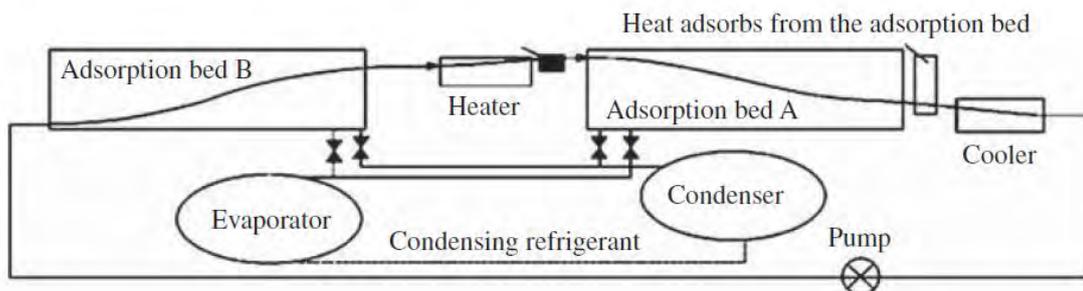


Figura 11 Distribución de temperaturas y transferencia de calor en un ciclo de onda térmica ideal

Tomado de "Adsorption Refrigeration Technology", por Wang (2014)

Ciclo de onda térmica convectiva

En este tipo de sistema el fluido caloportador es el mismo refrigerante. Este es calentado o enfriado en un intercambiador de calor, según el lecho se encuentre en proceso de desorción o

adsorción, respectivamente. En el primer proceso se debe reconocer que cuando el gas calentado entra al lecho adsorbente, este saldrá junto con el refrigerante desorbido. Una parte de este flujo pasa al condensador y entra como líquido al recipiente colector. Luego se da el proceso de adsorción (b) en la Figura 12, donde el sentido de bombeo se invierte y el gas permitirá extraer el calor del lecho adsorbente mientras el refrigerante fluye y es adsorbido desde el evaporador. El nombre de este ciclo, como menciona Wang (2014) se debe a que se produce un gradiente de temperatura con una pendiente pronunciada en la dirección del flujo del gas en el lecho adsorbente. Este gradiente se desplazará en el tiempo en la dirección de este flujo. Por último, cuando se emplean dos lechos con ciclos desfasados se puede recuperar el calor de adsorción liberado por un lecho para energizar el proceso de desorción del otro.

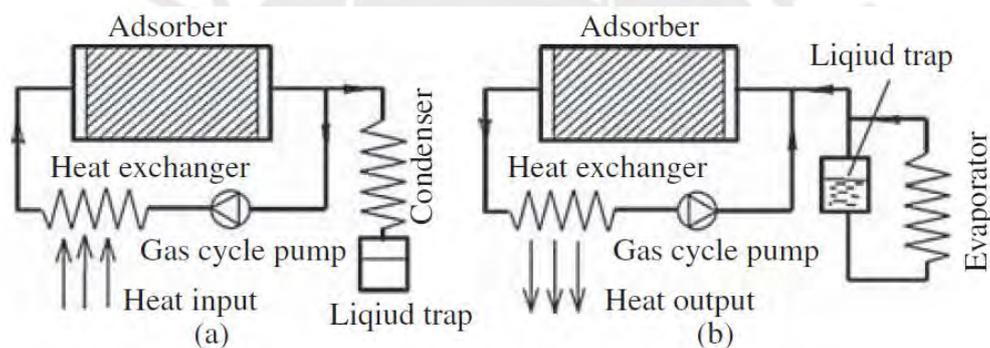


Figura 12 Ciclo de onda térmica convectiva
Tomado de “*Adsorption Refrigeration Technology*”, por Wang (2014)

4.2.3. Ciclos con cambio de masa

Recuperación de masa.

Este ciclo plantea la conexión de los dos lechos adsorbentes mientras uno se encuentra frío y con una presión similar a la de evaporación y el otro caliente, a una presión de condensación. Esto permite incrementar el proceso de desorción del lecho caliente. Debido a la diferencia de presiones se produce el flujo de adsorbato e idealmente, el lecho frío alcanza una temperatura mayor (1'), mientras el otro a una inferior (3'), ambos a una misma presión final. Como mencionan Hassan y Mohammad (2012) esto permite incrementar la diferencia

entre la concentración máxima y mínima en el ciclo, lo cual permite aumentar la capacidad de refrigeración. Cabe mencionar que las mejoras obtenidas por este sistema dependerán de la diferencia de presiones en los procesos de adsorción y desorción, que dependen del par de adsorción empleado. Sur y Das (2010) mencionan que este sistema es uno de los más empleados con resultados satisfactorios.

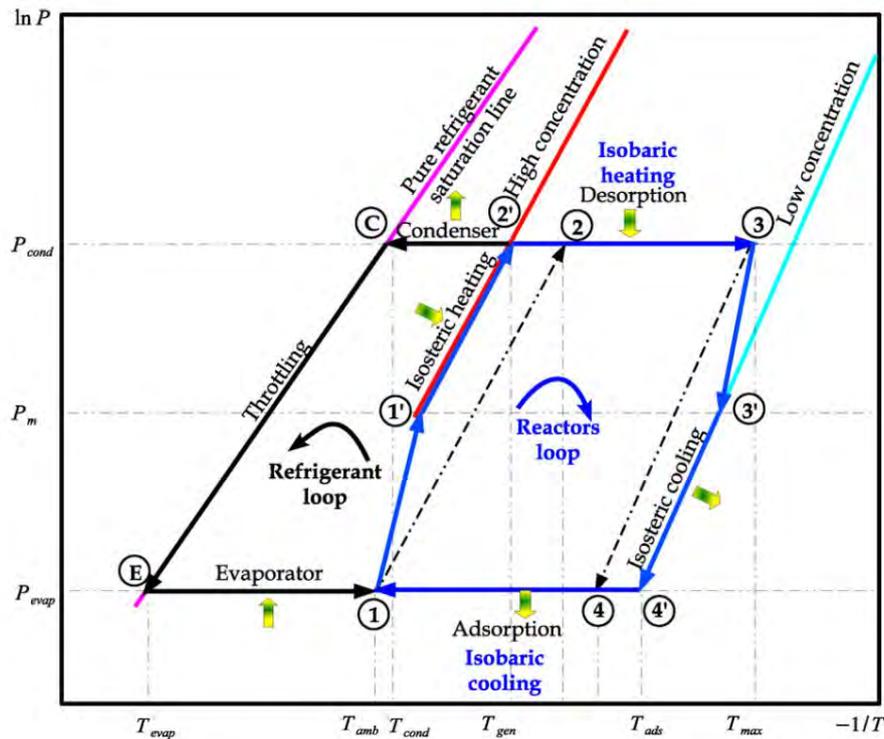


Figura 13 Diagrama de Clapeyron del ciclo de recuperación de masa
Tomada de “A review on solar-powered closed physisorption cooling systems”, por Hassan y Mohammad, 2012

Ciclo multi-etapa

En este ciclo se emplea un arreglo de lechos adsorbentes que tienen funciones que alternan a lo largo del proceso de refrigeración. Wang (2014) plantea la explicación de este ciclo mediante un sistema de 3 etapas, en el cual se emplean 6 lechos adsorbentes. En este sistema, dos lechos (N°3 y N°6) se conectan al evaporador y funcionan inicialmente como adsorbentes, mientras que los demás están funcionando como condensadores.

Ciclo de resorción

Este ciclo plantea el uso de dos o más lechos adsorbentes para que uno de estos pueda cumplir también la función de condensador y evaporador. Para ello se requiere de dos o más pares de adsorción que presenten diferente temperatura de adsorción a la misma temperatura. El sistema también puede operar como bomba de calor. Lu (2016) emplea el ejemplo de emplear amoníaco y dos sales como pares de adsorción. A la sal que reacciona a la menor temperatura lo denomina LTS (*Low Temperature Salt*) y al de alta temperatura, HTS (*High Temperature Salt*). El autor menciona también, que algunas ventajas de emplear este sistema es que se prescinde de un refrigerante que cambie de fase, por lo tanto, presenta mayor seguridad en un entorno de grandes vibraciones comparado con un sistema de adsorción convencional. Asimismo, la presión de operación es menor a la del ciclo convencional, y presenta mayores capacidades de enfriamiento debido a que emplea el calor de desorción para la producción de “frío” y a que, en el caso específico del amoníaco, su entalpía de desorción es casi el doble que la de vaporización.

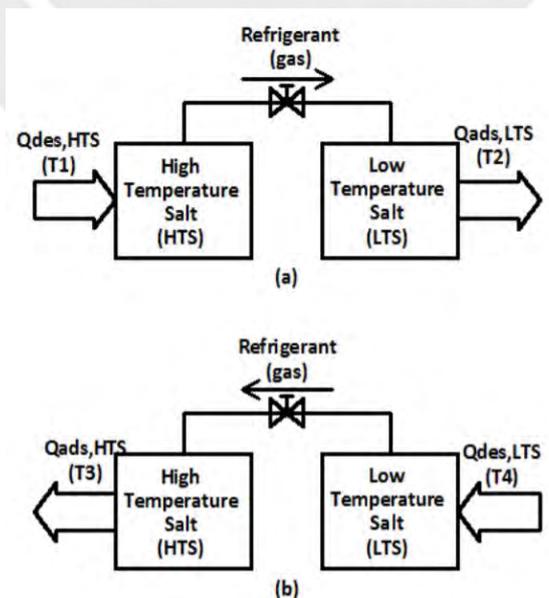


Figura 14 Fases del ciclo de resorción

Tomado de “*A resorption cogeneration cycle for power and refrigeration*”, por Lu, 2016

4.3. Ciclo de regeneración paso por paso

Wang et al (2014) denominan así al ciclo que emplea un lecho adsorbente giratorio. Este sistema se emplea para deshumidificación, refrigeración y aire acondicionado. A diferencia de los ciclos anteriores de tipo cerrado, este presenta un ciclo abierto. Su nombre proviene debido a su proceso de desorción, el cual se divide en dos pasos. En el primero, el adsorbente adsorbe el calor de desorción del flujo de aire precalentado (este se precalienta con el calor de adsorción liberado en el proceso de adsorción). En el segundo, se provee de calor de desorción mediante aire que es calentado a la temperatura de desorción máxima por una fuente externa. El efecto de refrigeración se consigue mediante evaporación de agua que se rocía en el aire que ha sido previamente deshumidificado. En estos adsorbentes, una sección del área total cumple la función de deshumidificación, mientras que en la otra se produce el proceso de regeneración mediante el proceso en dos pasos descrito.

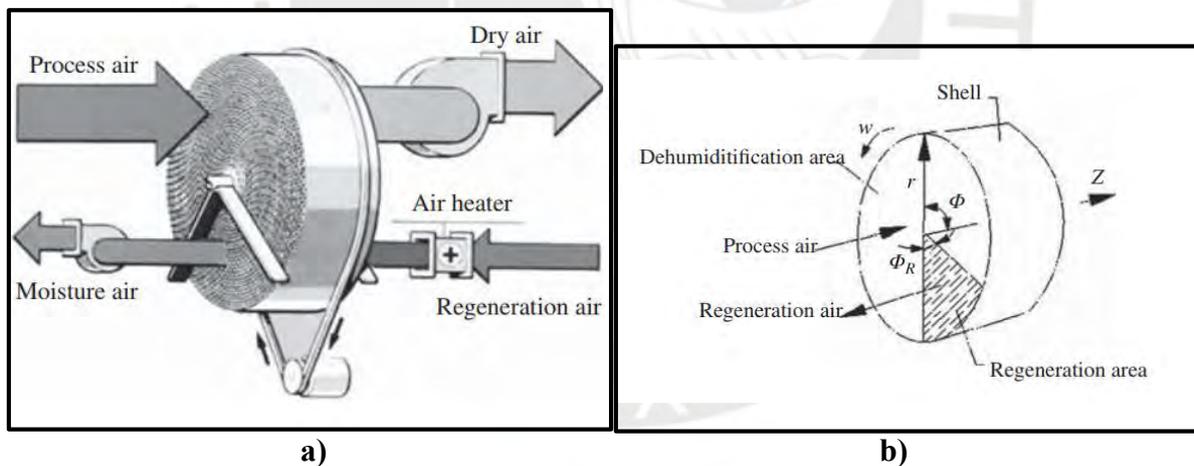


Figura 15 Deshumidificación y regeneración en lecho adsorbente giratorio

a) Rueda deshumidificadora b) Áreas de deshumidificación y regeneración
Tomado de “*Adsorption Refrigeration Technology*”, por Wang, 2014

Referencias Bibliográficas del Capítulo 4

- Hassan, H. Z., & Mohamad, A. A. (2012). A review on solar-powered closed physisorption cooling systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2516–2538. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.068>
- Li, M., Sun, C. J., Wang, R. Z., & Cai, W. D. (2004). Development of no valve solar ice maker. *Applied Thermal Engineering*, 24(5–6), 865–872. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2003.10.002>
- Lu, Y. (2016). A resorption cogeneration cycle for power and refrigeration. Newcastle University. Thesis, School of Mechanical and Systems Engineering. New Castle upon Tyne. <http://hdl.handle.net/10443/3515>
- Sur, A., & Das, R. K. (2010). Review on Solar Adsorption Refrigeration Cycle. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)*, 6340, 190–226. https://www.iaeme.com/MasterAdmin/uploadfolder/IJMET_01_01_015/IJMET_01_01_015.pdf
- Wang, R., Wang, L., & Wu, J. (2014). Adsorption Refrigeration Technology: Theory and Application. In *Adsorption Refrigeration Technology* (1st ed.). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118197448>
- Wang, L. W., Wang, R. Z., & Oliveira, R. G. (2009). A review on adsorption working pairs for refrigeration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(3), 518–534. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.12.002>
- Wolak, E. (2017). The cooling effect by adsorption-desorption cycles. *E3S Web of Conferences*, 14, 01052. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20171401052>

Conclusiones

Los sistemas de refrigeración por adsorción física permiten generar un impacto ambiental muy reducido al poder ser energizados por energía térmica de niveles bajos, y en el caso de energía solar térmica, por una fuente renovable. Si bien los valores de $COP_{\text{térmico}}$ para el caso de la fisisorción se encuentran entre 0,4 y 0,8, y los de COP_{solar} , entre 0,024 y 0,33, parámetros como el PER y $COP_{\text{eléctrico}}$ permiten realizar una mejor comparación, ya que reflejan qué tan bien se emplea la energía primaria que acciona el sistema. Un PER de 0,73 y $COP_{\text{eléctrico}}$ con valores entre 4-6,3 revelan las ventajas del uso de los sistemas de refrigeración por adsorción. Además, el desarrollo de nuevos pares de adsorción y ciclos de recuperación de calor y masa permiten mejorar el rendimiento del proceso. El estudio analítico de estos sistemas permite analizar el desempeño de estos sistemas y nuevas tecnologías. Sin embargo, es importante comprobar experimentalmente la validez de cada propuesta. Cabe destacar el trabajo que se ha realizado en la investigación de sistemas de carbón activado y metanol, debido a su aplicación para fabricación de hielo en entornos rurales. Sin embargo, algunos pares con materiales inocuos, como la sílica gel o zeolita y agua son también atractivos porque no presentan ningún riesgo para los usuarios y en el caso de la sílica-gel agua puede ser energizado con temperaturas inferiores a 50°C .

Finalmente, se concluye que los sistemas de refrigeración por adsorción son una alternativa atractiva ante los sistemas de refrigeración convencionales en aplicaciones de conservación de productos y aire acondicionado. Su desarrollo permitiría reducir el actual impacto negativo sobre la capa de ozono, los gases de efecto invernadero, así como el consumo de electricidad, más aún en temporadas de altas temperaturas. En nuestro país, esta tecnología se presenta como una alternativa interesante para la conservación de productos en localidades rurales.