

## Determinación del coeficiente de difusión de amoníaco en agua mediante interferometría digital óptica

R. Rives\*, D. Salavera, A. Coronas

*Grupo de Ingeniería Térmica Aplicada - CREVER, Departamento de Ingeniería Mecánica, Universitat Rovira i Virgili, 43007 Tarragona.*

\*ronny.rives@estudiants.urv.cat

### Resumen

El presente trabajo describe un método experimental para la determinación del coeficiente de difusión de refrigerantes naturales, como el amoníaco en líquidos absorbentes, como el agua, por medio de un interferómetro Mach-Zehnder. Los patrones de franjas formados por las interferencias entre dos haces, uno que atraviesa una muestra y otro una referencia, se visualizan con una cámara digital de alta resolución. El procedimiento utilizado para determinar la diferencia de fase entre los haces del interferómetro se basa en la transformada de Fourier y se llevó a cabo mediante el desarrollo de un código en MATLAB®. Esta diferencia de fase determina el cambio en el índice de refracción de la mezcla amoníaco/agua, a partir del cual se pueden determinar variables relacionadas como la temperatura o la concentración en todo el campo de visión. Dicha información no solo está disponible en estado estacionario, sino que permite monitorear la evolución del campo de concentración en el tiempo. Finalmente, el coeficiente de difusión se determina realizando un análisis inverso del perfil de concentración experimental.

**Palabras clave:** coeficiente de difusión interferometría digital óptica, amoníaco, agua, proceso de absorción.

### Introducción

---

En la actualidad, el sector de la calefacción y climatización de edificios e industrias es responsable de la mitad de la energía que se consume en la Unión Europea (UE) [1]. De la energía primaria consumida por el sector, la mayor parte proviene de combustibles fósiles. Por ello, deben encontrarse soluciones tecnológicas que permitan reducir el consumo de energía y las emisiones contaminantes asociadas. En este contexto, el estudio y desarrollo de las tecnologías de refrigeración y bombas de calor de absorción han ganado un renovado interés, ya que son tecnologías que se activan térmicamente y permiten aprovechar el calor a baja temperatura y revalorizarlo a mayor temperatura para su posterior uso. La energía de activación puede provenir de fuentes renovables o puede ser calor residual de cualquier proceso industrial o de cogeneración[2], lo que destaca su potencial de ahorro de energía primaria. Además, estas tecnologías utilizan refrigerantes naturales, como agua, amoníaco o dióxido de carbono, que no comportan ninguna carga ambiental. Este conjunto de características convierte a las tecnologías de absorción en una atractiva propuesta para hacer frente a los actuales desafíos energéticos y ambientales del sector de la climatización y la refrigeración.

Las tecnologías de refrigeración y bombas de calor de absorción emplean como fluidos de trabajo mezclas de fluidos, refrigerante/absorbente, con distintas volatilidades. Aunque se han propuesto numerosos pares, los más utilizados en sistemas comerciales son: amoníaco/agua y agua/bromuro de litio. Sin embargo, a pesar de sus buenas prestaciones, ambos pares tienen

inconvenientes que limitan el uso de las tecnologías de absorción en muchos campos e impiden el desarrollo de nuevos ciclos o aplicaciones [3]. Por ello, se han realizado numerosos esfuerzos en la búsqueda de nuevos pares refrigerante/absorbente, que resuelvan los problemas que los fluidos convencionales presentan.

Los fluidos de trabajo deben satisfacer ciertos requerimientos para su uso apropiado en los sistemas de absorción. Estos requerimientos sirven de base para adoptar criterios apropiados a la hora de identificar y seleccionar nuevos pares refrigerante/absorbente. No obstante, la selección final de los absorbentes más apropiados debe justificarse mediante estudios experimentales del proceso de absorción. La eficiencia de este proceso dinámico, donde las propiedades fisicoquímicas del sistema cambian en el tiempo, afecta en gran medida al rendimiento del sistema [4] y a las prestaciones en general de las tecnologías de absorción.

El proceso de absorción del vapor de amoníaco por el absorbente tiene lugar con la transferencia combinada de masa y calor entre el vapor refrigerante y el líquido absorbente, donde el refrigerante pasa de la fase vapor a la líquida, liberando una cantidad de calor que hay que transferir al medio de disipación (aire exterior o agua de refrigeración). Este proceso transcurre en dos etapas; primero el vapor refrigerante se condensa en la superficie del absorbente y luego se difunde en su interior. La cinética del proceso de absorción está fuertemente dominada por la etapa de difusión que determina la masa de refrigerante que es absorbida en cada instante de tiempo [5]. Una mejor difusión permite mayor disponibilidad de moléculas absorbentes libres en la interfase, lo que favorece la velocidad del proceso de absorción [4], de ahí que se desee que el refrigerante exhiba un alto coeficiente de difusión en el absorbente. El coeficiente de difusión es la propiedad fisicoquímica que rige el transporte molecular de un componente en un sistema debido a un gradiente de concentraciones. El conocimiento de esta propiedad es esencial para el apropiado diseño de los absorbedores de los sistemas de refrigeración [1]. Sin embargo, en detrimento de su importancia, por lo general existe una pobre comprensión de los mecanismos físicos que rigen la difusión en el proceso de absorción. El desarrollo de enfoques teóricos fiables ha estado limitado por la complejidad de las interacciones soluto-solvente (refrigerante-absorbente) y de las enormes estructuras moleculares de algunos medios absorbentes, como los líquidos iónicos.

En la tecnología de absorción, un mayor coeficiente de difusión del refrigerante en el medio absorbente permite reducir el tamaño del absorbedor, haciendo el sistema más compacto y disminuyendo el costo del equipo. Aunque esta propiedad se puede estimar con buenos resultados en el caso de los gases mediante la teoría cinética, la situación no es tan favorable en el caso de los líquidos por su complejidad [2], por lo que su determinación en mezclas líquidas se realiza con técnicas de medición precisas y métodos adecuados. En este sentido, una de las técnicas experimentales más precisas que se han utilizado en mezclas líquidas es la interferometría óptica [6].

La interferometría óptica es una técnica ampliamente utilizada para medir el cambio en el índice de refracción de un medio a una longitud de onda determinada, a partir del cual se pueden determinar propiedades relacionadas como la temperatura o la concentración [7]. Esta técnica se ha empleado en diversas ramas de la ciencia y la ingeniería para el monitoreo online de procesos debido a su precisión, alta resolución, respuesta instantánea y naturaleza no intrusiva [8]. En particular, el interferómetro Mach-Zehnder (MZI) se ha utilizado en la determinación de coeficientes de difusión en mezclas líquidas desde hace más de cinco décadas [9].

Mialdun *et al.* [6, 7, 10–12] han implementado y desarrollado un método basado en la interferometría digital óptica (ODI) para determinar los coeficientes de difusión isotérmico y de termodifusión en sistemas líquidos binarios y ternarios. Ellos han validado esta técnica utilizando como datos de referencia el “*benchmark de Fontainebleau*” [7]. En particular, dichos autores

diseñaron una celda de dos flujos a contracorriente para determinar el coeficiente de difusión isotérmico en una mezcla ternaria de tetralina-isobutilbenceno-dodecano [12]. El método experimental descrito en su trabajo puede utilizarse como base para determinar el coeficiente de difusión de refrigerantes en la mezcla refrigerante/absorbente durante el proceso de absorción. Aunque en este caso, es necesario realizar algunas modificaciones relacionadas con el procedimiento empleado y el diseño de la instalación experimental. Por ejemplo, se debe considerar que el tiempo para que se alcance la estabilidad térmica del interferómetro y la celda está afectado por el calor liberado en la absorción del refrigerante. Esto influye en la selección de la imagen de referencia apropiada para obtener el perfil de concentraciones en la mezcla refrigerante/absorbente. Otra modificación importante es relativa al diseño de la celda y de la instalación, que se debe principalmente al hecho de que uno de los fluidos, el refrigerante, se encuentra en estado gaseoso. En esencia, estas modificaciones son debidas a las características de los procesos estudiados, difusión y absorción en cada caso, que, aunque relacionados tienen particularidades que las diferencian.

El presente trabajo describe un método experimental basado en la técnica ODI para la determinación del coeficiente de difusión de refrigerantes naturales, como el amoníaco, en líquidos absorbentes, como el agua, durante el proceso de absorción. El método propuesto se pone en práctica analizando la difusión de amoníaco en agua mediante la implementación de un interferómetro Mach-Zehnder. Los patrones de franjas formados se visualizan con una cámara digital (CCD) con resolución espacial de 1000x1000 píxeles. El procedimiento utilizado para determinar la diferencia de fase entre los haces de luz del interferómetro se basa en la transformada de Fourier [4] y se lleva a cabo mediante el desarrollo de un código en MATLAB® [13]. Luego, esta diferencia de fase se utiliza para determinar el cambio en el índice de refracción de la mezcla, a partir del cual se pueden determinar magnitudes relacionadas como la temperatura o la concentración en todo el campo de visión [5]. Dicha información no solo está disponible en estado estacionario, sino que permite monitorear la evolución del campo de concentración en el tiempo. Finalmente, el coeficiente de difusión se determina realizando un análisis inverso del perfil de concentración experimental. Esta propiedad y otras relevantes para el proceso de absorción servirán como criterios para la selección de los absorbentes más apropiados para refrigerantes naturales en futuros trabajos.

## Sección experimental

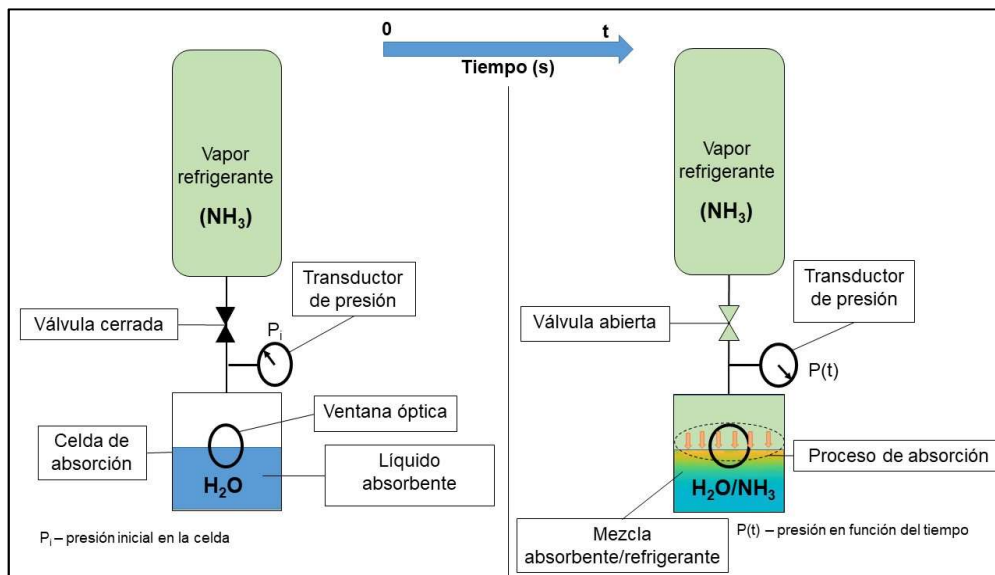
---

En este estudio, amoníaco gas anhidro (pureza 99,98 % en masa, CAS no. 7664-41-7, suministrado por Carbueros Metálicos) es absorbido por agua (grado de pureza milliQ). Durante el proceso de absorción, la temperatura y presión del sistema se registran con un sistema de adquisición de datos y el proceso se visualiza mediante la implementación de un interferómetro Mach-Zehnder. La determinación del coeficiente de difusión del amoníaco en agua se realiza mediante un método basado en la interferometría digital óptica.

### **Instalación experimental para el estudio del proceso de absorción**

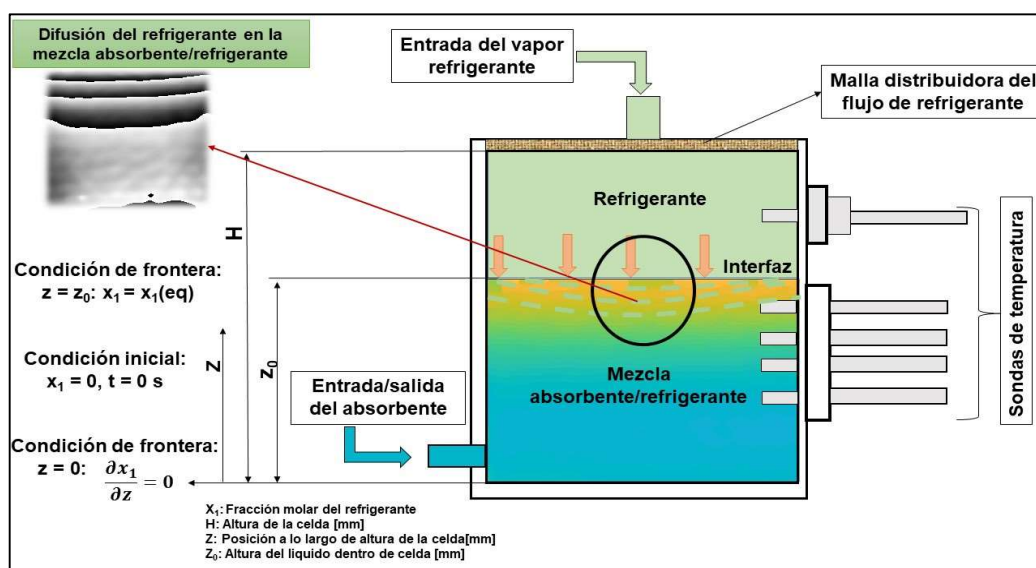
Para estudiar el proceso de absorción se diseñó e implementó un dispositivo experimental como se muestra en la Figura 1. El dispositivo consta de una celda que contiene el líquido absorbente ( $H_2O$ ) conectada con un depósito cilíndrico que contiene el refrigerante en fase vapor ( $NH_3$ ). Inicialmente, cuando la válvula está cerrada, la celda y el depósito están aislados uno del otro. Al abrir la válvula, el refrigerante se expande en la celda y el proceso de absorción tiene lugar. Por esta razón, la celda se denomina celda de absorción. Esta configuración ha sido utilizada anteriormente en la literatura para estudiar el proceso de absorción de amoníaco en soluciones de  $NH_3/H_2O$  mediante el método de la caída de la presión [4]. Este método, permite obtener la

masa de refrigerante que es absorbida por el líquido en cada instante de tiempo midiendo la temperatura y presión del sistema.



**Figura 1.** Esquema del sistema de absorción de doble cámara.

En la Figura 2 se puede apreciar de forma esquemática algunos detalles del diseño de la celda de absorción. En total se dispone de cinco sondas Pt-100 para registrar la temperatura a diferentes alturas en la celda, de este modo se puede obtener la difusividad térmica de la mezcla. En la parte superior de la celda, tras la entrada de gas, se introdujo una de malla de Teflón® para lograr una distribución uniforme del refrigerante en toda la interfase.



**Figura 2.** Sección transversal de la celda durante el proceso de absorción.

Al comenzar el proceso de absorción (abriendo la válvula), la distribución espacial de la concentración del refrigerante en el medio absorbente cambia con el tiempo. Esta distribución espacial se puede visualizar al complementar el dispositivo experimental mostrado en la Figura 1 con un sistema óptico apropiado. Para ello, la celda de absorción cuenta con dos ventanas ópticas que permiten el paso de un haz laser por la zona donde está ocurriendo la absorción. La información “extra” que se obtiene con este sistema óptico nos permitirá determinar el coeficiente de difusión como se explicará más adelante. En el dispositivo experimental implementado todos los componentes, conexiones y válvulas son de acero inoxidable, para resistir temperatura y presión, excepto las ventanas ópticas que son de zafiro (modelo SAW24, diámetro 25.40 mm, espesor 2.30 mm, de Lasing S.A).

El sistema óptico seleccionado para visualizar la variación de la concentración del refrigerante dentro de la mezcla está basado en el interferómetro Mach-Zehnder (Figura 3), que consiste básicamente en una fuente de luz (láser He-Ne, de Thorlabs modelo HRS015B, 1.2 mW de potencia y 632.8 nm de longitud de onda), dos divisores de haz ( $BS_1$  y  $BS_2$ ) y dos espejos ( $M_1$  y  $M_2$ ). Los divisores de haz y los espejos forman las esquinas de un paralelogramo, por lo general dispuestos en ángulos rectos. El haz de luz inicial tiene un diámetro de 1 mm, mientras las ventanas ópticas de la celda de absorción tienen un diámetro de 20 mm, por lo que se utiliza un expansor de haz para ampliar el diámetro del haz. A continuación, el haz expandido se divide en dos haces por un divisor de haz ( $BS_1$ ), donde la mitad de la amplitud del haz incidente es transmitida y la otra reflejada. El haz reflejado realiza todo su recorrido a través de aire ( $BS_1$ - $M_2$ - $BS_2$ ) y será el *haz de referencia*. Por otro lado, el haz transmitido (*haz de objeto*) se refleja en un espejo ( $M_1$ ) y a continuación atraviesa la celda de absorción para finalmente, recombinarse con el haz de referencia en un segundo divisor de haz ( $BS_2$ ). Debido a la diferencia de fase que adquiere el haz de objeto con respecto al de referencia, se produce una interferencia óptica y el resultado es un patrón de franjas o interferograma, que se registra con una cámara CCD (Basler piA1000-60gm) con 1000x1000 píxeles de resolución. En este caso, el campo de visión en la celda de absorción es de 19 mm de diámetro, por lo que la resolución es de 16.7 píxeles/mm. El interferómetro Mach-Zehnder es un sistema muy sensible a las perturbaciones en el ambiente que rodea la instalación, por lo que todo el sistema está cubierto por piezas acrílicas, aislando a los componentes y a los haces de cualquier corriente de aire. Además, todo el sistema está montado sobre una mesa antivibratoria neumática Nexus.

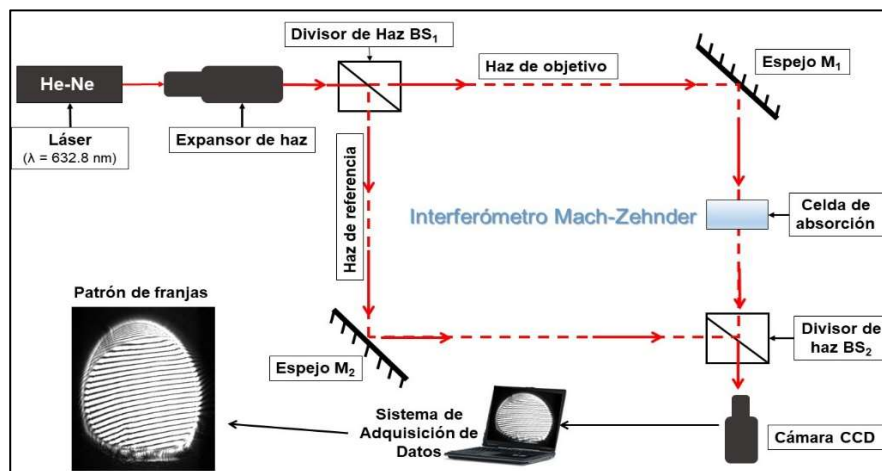


Figura 3. Esquema del interferómetro Mach-Zehnder.

### Procedimiento experimental

En primer lugar, se introduce el vapor refrigerante directamente de la botella de gas comprimido, a través de una línea de gas hasta alcanzar la presión deseada (350 kPa). A continuación, el líquido absorbente (agua) se introduce por medio de una jeringuilla en la celda de absorción, en la que previamente se ha hecho vacío para extraer el aire, determinando por diferencia de masa la cantidad introducida (balanza digital Mettler AE 260 DeltaRange, resolución  $\pm 0.1$  mg). Se registra la presión inicial, de unos 35 kPa, y se espera hasta alcanzar el equilibrio térmico (una hora y media). Transcurrido ese tiempo, se comienza la grabación de las imágenes utilizando la cámara CCD. A continuación, se abre la válvula que separa la celda y el cilindro, para dar comienzo al proceso de absorción. Los datos de temperatura y presión, al igual que las imágenes, se registran a lo largo de todo el proceso durante 5 horas, tras las cuales tanto la temperatura como la presión permanecen invariables en el tiempo. El paso de adquisición de imágenes se ajustó a intervalos de 30s, considerando que el tiempo de difusión es por lo general bastante grande. Las imágenes adquiridas se analizan para extraer los perfiles espaciales del cambio en el índice de refracción de la mezcla absorbente/refrigerante en el tiempo. De estos perfiles se obtienen los datos experimentales de la distribución de la concentración en el campo de visión. Finalmente, los coeficientes de difusión se evalúan ajustando una solución analítica de la Ley de Fick a los datos experimentales de concentración obtenidos.

### Procesamiento de los patrones de franjas

El procesamiento de los patrones de franja se realizó mediante la técnica de transformada de Fourier [15]. Por esta razón, el interferómetro se alineó para obtener un patrón de franjas estrechas, con un espesor promedio de 4 a 6 píxeles. El perfil de intensidad sobre una línea horizontal en el patrón de franjas puede expresarse como:

$$i(x, z) = i_0(x, z) + c(x, z) \cdot \exp(2\pi f_{x0}) + c^*(x, z) \cdot \exp(2\pi f_{x0}) \quad (1)$$

donde  $c(x, z) = m(x, z) \cdot \cos[\Delta\varphi(x, z)]$  es la amplitud compleja del haz resultante. El asterisco (\*) en el último término de la derecha de la Ecuación (1) denota un complejo conjugado.

Los términos de interés en la expresión anterior son  $c(x, z)$  y  $c^*(x, z)$  que contienen la diferencia de fase  $\Delta\varphi(x, z)$  entre los haces del interferómetro. Para extraer la diferencia de fase de los patrones de franjas se ha desarrollado un código en MATLAB® [13] basado en la transformación discreta de Fourier (FFT). Los patrones de franjas obtenidos son en esencia imágenes digitales con la distribución espacial de la intensidad de la luz en cada pixel. Si se considera que los valores de intensidad pueden ser representados de acuerdo con la Ecuación (1) y le aplicamos la FFT bidimensional, se obtiene la siguiente expresión:

$$I(f_x, f_y) = I_0(f_x, f_y) + C(f_x - f_{x0}, f_z) + C^*(f_x + f_{x0}, f_z) \quad (2)$$

La ubicación de los términos  $I_0$ ,  $C$  y  $C^*$  en el dominio de Fourier y su intensidad se muestran en la Figura 4. Ambos términos  $C(f_x - f_{x0}, f_z)$ , y  $C^*(f_x + f_{x0}, f_z)$  contienen información equivalente sobre la diferencia de fase. A estos términos se le puede aplicar un filtro en el espacio de Fourier para mantener solo uno de ellos. El filtro hace cero todas las frecuencias excepto las que pertenecen, por ejemplo, al término  $C^*(f_x + f_{x0}, f_z)$ . La curva discontinua en la Figura 4 muestra la distribución de intensidad del filtro aplicado. Reorganizando el espectro, moviendo el término seleccionado en  $f_{x0}$  hacia el origen del dominio de Fourier, se elimina la frecuencia portadora  $f_{x0}$  y matemáticamente se obtiene el término  $C^*(f_x, f_z)$ .

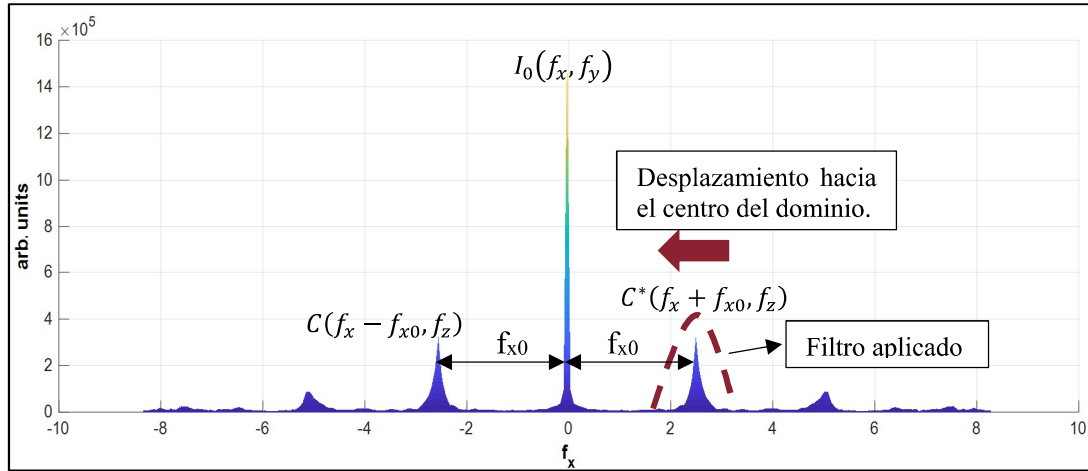


Figura 4. Distribución de la intensidad en el dominio de Fourier.

Si a continuación se aplica la transformada de Fourier inversa a  $C^*(f_x, f_z)$  se obtiene el término  $c^*(x, z)$  de la Ecuación (1). De este término es posible obtener la distribución espacial de la diferencia de fase óptica entre los haces del interferómetro como:

$$\Delta\varphi(x, z) = \arctan \left\{ \frac{Im[c^*(x, z)]}{Re[c^*(x, z)]} \right\} \quad (3)$$

La diferencia de fase óptica calculada por la función arco-tangente en la Ecuación (3) está “atrapada” en el rango  $(0, 2\pi)$ . Para “desenvolver” la diferencia de fase se debe aplicar un algoritmo, que la haga continua en el espacio, y al mismo tiempo le permita adquirir un significado físico. Esta es una tarea simple para un caso unidimensional, mientras que, para un caso bidimensional y patrones de franjas con ruido, se requieren sofisticados algoritmos de desarrollo [7]. En este trabajo, hemos empleado un algoritmo basado en el método propuesto por Goldstein et. al [17,18].

El procedimiento descrito para el procesamiento de los patrones de franjas debe aplicarse primero a una imagen de referencia, que corresponde a un tiempo determinado ( $t_{ref}$ ), para obtener la diferencia de fase de referencia  $\Delta\varphi_{ref}(x, z, t_{ref})$ . Luego, este procedimiento se aplica al resto de las imágenes para obtener la diferencia de fase  $\Delta\varphi(x, z, t)$  correspondiente a un tiempo cualquiera ( $t$ ). Con el objetivo de monitorear procesos transitorios, como el proceso de absorción, se debe sustraer la diferencia de fase de referencia de la diferencia de fase para un tiempo  $t$ :  $\Delta\varphi(x, z, t) - \Delta\varphi_{ref}(x, z, t_{ref})$ . De este modo, el método aplica el principio de la holografía y rastrea únicamente la variación de la fase óptica posterior en el conjunto de imágenes que siguen a la imagen de referencia [7].

**Reducción de datos**

Después del procesamiento de los patrones de franjas se obtiene una distribución espacial continua de la diferencia de fase entre los haces del interferómetro. Esta diferencia de fase está causada por la variación de las propiedades ópticas de la mezcla absorbente/refrigerante durante el proceso de absorción. Sí en el tiempo ( $t_{ref}$ ) la mezcla tiene un índice de refracción  $n_0$ , y después de un tiempo cambia a  $n(x, z, t)$ , este cambio puede expresarse en función de la diferencia de fase como:

$$n(x, z, t) - n_0(x, z, t_{ref}) = \Delta n(x, z, t) = \frac{\lambda}{2\pi L} (\Delta\varphi(x, z, t) - \Delta\varphi_{ref}(x, z, t_{ref})) \quad (4)$$

donde:  $\lambda$  es la longitud de onda del láser empleado y  $L$  es el espesor de la mezcla absorbente/refrigerante en la celda de absorción en la dirección del haz de objeto.

Al mismo tiempo, para la longitud de onda dada, la variación del índice de refracción incluye las contribuciones de la temperatura ( $T$ ), la presión ( $P$ ) y la concentración ( $C$ ):

$$\Delta n(x, z, t) = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{T_0, P_0, C_0, \lambda} \Delta T(x, z, t) + \left(\frac{\partial n}{\partial P}\right)_{T_0, P_0, C_0, \lambda} \Delta P(x, z, t) + \left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)_{T_0, P_0, C_0, \lambda} \Delta C(x, z, t) \quad (5)$$

aquí  $T_0$ ,  $P_0$  y  $C_0$  son la temperatura, la presión, la concentración de la mezcla absorbente/refrigerante en el tiempo  $t_{ref}$ , respectivamente;  $\Delta T(x, z, t)$ ,  $\Delta P(x, z, t)$  y  $\Delta C(x, z, t)$  sus respectivas variaciones; y los términos  $\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)$ ,  $\left(\frac{\partial n}{\partial P}\right)$  y  $\left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)$  representan la variación del índice de refracción con dichas variables, respectivamente. Estos últimos términos se denominan también como factores de contraste óptico (OCF, por sus siglas en inglés). El conocimiento preciso de estos factores es muy importante puesto que son la base para el desarrollo de las técnicas experimentales destinadas a estudiar la transferencia de calor y masa en medios transparentes [18]–[21].

De las ecuaciones (3) y (4) se puede concluir que la selección adecuada de la imagen de referencia es un paso muy importante para realizar mediciones correctas. En la selección se deben considerar todas las contribuciones a la distribución de la diferencia de fase óptica entre los haces del interferómetro. Estas contribuciones están dadas por la imperfección de los elementos ópticos ( $\Delta\varphi_{\text{óptica}}$ ), la temperatura no uniforme del aire ambiente ( $\Delta\varphi_{\text{aire}}$ ), la distribución de la temperatura en la mezcla absorbente/refrigerante ( $\Delta\varphi_{\text{temperatura}}$ ), la variación de la presión en la celda de absorción ( $\Delta\varphi_{\text{presión}}$ ), y la distribución de la concentración del refrigerante en la mezcla absorbente/refrigerante. Sin embargo, durante el proceso de absorción la temperatura y la presión en la celda varían al mismo tiempo. Por ello, estas contribuciones pueden tomarse como una sola, de forma que:  $\Delta\varphi_{\text{temp.+pres.}} = \Delta\varphi_{\text{temperatura}} + \Delta\varphi_{\text{presión}}$ .

La diferencia de fase óptica causada por la difusión del refrigerante en la mezcla se puede obtener discriminando entre estas contribuciones mediante el análisis del comportamiento de las variables en el sistema. Por otro lado, si se tiene en cuenta que para las sustancias empleadas en este estudio el tiempo característico de difusión ( $\tau_D$ ) es mucho mayor que el térmico ( $\tau_{th}$ ) [4], es posible descomponer la Ecuación (5) en dos términos. Uno de estos términos consideraría la contribución combinada de los cambios en temperatura y presión y el otro consideraría la contribución de la concentración. De esta forma, la variación de la distribución de la diferencia de fase, que está afectada por la difusión del refrigerante en la mezcla se puede expresar como:

$$C(x, z, t) = C_0 + [\Delta\varphi(x, z, t) - \Delta\varphi_{ref3}(x, z, t_{ref3})] \times \frac{\lambda}{2\pi L} \left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)_{C_0, T_0}^{-1} \quad (6)$$

en donde:  $\Delta\varphi_{ref3} = \Delta\varphi_{\text{óptica}} + \Delta\varphi_{\text{aire}} + \Delta\varphi_{\text{temp.+pres.}}$ .

### Modelo de difusión de masa

Para analizar el comportamiento dependiente del tiempo de la disolución del refrigerante en la mezcla absorbente/refrigerante, se utiliza un modelo matemático basado en un proceso de difusión de masa simplificado. En particular se considera que:

1. El refrigerante se disuelve a través de un proceso de difusión unidimensional, en la dirección vertical de la celda de absorción, en el que no hay flujo convectivo en la mezcla absorbente/refrigerante [22];
2. Existe una capa límite delgada entre las fases gaseosa y líquida, donde el equilibrio termodinámico se establece instantáneamente a la concentración de saturación y donde la concentración es constante todo el tiempo a una temperatura y presión dadas [22];

3. Para el análisis de la difusión se considera que la temperatura en la celda de absorción se mantiene constante [23];
4. El coeficiente de difusión,  $D_{AB}$ , no cambia significativamente con la concentración en el rango de concentraciones encontradas en los experimentos realizados [23];
5. El aumento de volumen de la fase líquida debido a la absorción del refrigerante es insignificante para las condiciones de diseño de la celda. Por lo tanto, la altura de la mezcla absorbente/refrigerante en la celda de absorción permanece constante durante el proceso de absorción [23];
6. Durante el proceso de absorción la presión en la celda puede variar con la posición; sin embargo, en un momento posterior, se supone que la presión en el recipiente es independiente de la posición y solo cambia con el tiempo [23].

Con estas suposiciones, el flujo molar de refrigerante que se difunde en la mezcla se puede expresar como la siguiente ecuación basada en la ley de Fick:

$$\frac{\partial x_1}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 x_1}{\partial z^2} \quad (7)$$

en donde  $x_1$  es la fracción molar del refrigerante y  $z$  es la posición a lo largo de la altura de la celda de absorción.

Si se consideran las condiciones de frontera e inicial mostradas en la Figura 2, la solución analítica de la Ecuación (7) es [23]:

$$x_1 = x_{1,eq(P)} - \frac{4x_{1,eq(P)}}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \times \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2z_0} Z\right) \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{AB}}{4z_0^2} t\right) \quad (8)$$

aquí  $x_{1,eq(P)}$  es la concentración molar de equilibrio en la interfaz absorbente-refrigerante que varía con la presión (la temperatura se asume constante).

## Resultados preliminares

### Evolución del campo de concentración en el tiempo

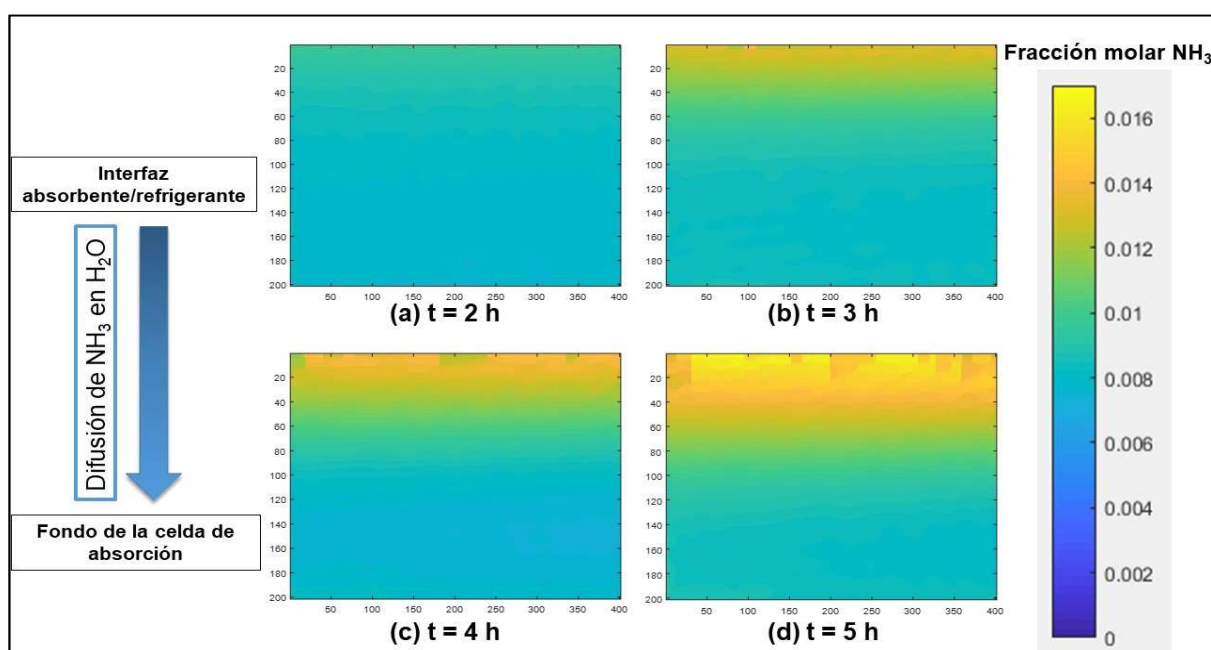
Con el objetivo de monitorear la evolución de la concentración del refrigerante en la mezcla absorbente/refrigerante en el tiempo se emplea la Ecuación (6). Esta ecuación exige el conocimiento de la dependencia de la concentración del índice de refracción  $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$  para la mezcla estudiada. Sin embargo, después de una laboriosa búsqueda en la literatura disponible, esta dependencia solo se encontró en una referencia [4] en la cual estaba en forma de gráfica y para otras condiciones experimentales ( $T = 301$  K). Por ello, en el presente trabajo se decidió utilizar, una correlación empírica para determinarla. En este caso hemos empleado la fórmula de Lorentz-Lorenz [24] que relaciona el índice de refracción con la densidad de la mezcla como:

$$\left[\frac{n^2-1}{n^2+2}\right] = \frac{4\pi}{3} N_A \rho \sum_{k=1} \frac{c_k \alpha_k}{M_k} \quad (9)$$

en donde  $c_k$ ,  $M_k$  y  $\alpha_k$  son la fracción másica, la masa molar y la polarizabilidad molecular del componente  $k$  (en este caso del absorbente y del refrigerante), respectivamente.

La anterior expresión se puede derivar para obtener la dependencia del índice de refracción con la concentración para la mezcla absorbente/refrigerante. La variación de la densidad con la concentración para la mezcla estudiada se obtiene mediante la ecuación de estado de Tillner-Roth y Friend [25]. Mientras que los valores de la polarizabilidad molecular para el amoníaco y para el agua se toman del trabajo de Olney *et al.* [26].

En la Figura 5 se muestra la evolución del perfil de concentraciones a las 2, 3, 4 y 5 horas de haber comenzado el proceso de absorción. Puede apreciarse que, a las 2 horas, el perfil de concentraciones es uniforme en todo el campo de visión. En la Figura 5(b) puede apreciarse que el gradiente de concentraciones es mayor en la zona superior del campo de visión. Esta es la zona más cercana a la interfaz absorbente-refrigerante. Por lo tanto, el perfil de concentraciones está de acuerdo con la lógica esperada en el experimento. En la Figura 5(c) y (d) puede verificarse que al transcurrir el tiempo la fracción molar de amoníaco va aumentando desde la zona superior del campo de visión y desplazándose hacia la zona inferior. De acuerdo con esta figura, al final del experimento, 5 horas de haber comenzado el proceso de absorción, la máxima fracción molar de amoníaco disuelto en agua en el campo de visión es 0.016. En resumen, en la Figura 5 se puede apreciar la variación espacial y temporal de la concentración de amoníaco en agua durante el proceso de absorción. Esta información puede utilizarse para determinar el coeficiente de difusión del amoníaco refrigerante en el agua absorbente como se explica a continuación.



**Figura 5.** Evolución del perfil de concentraciones de amoníaco en agua.

### Determinación del coeficiente de difusión de amoníaco en agua

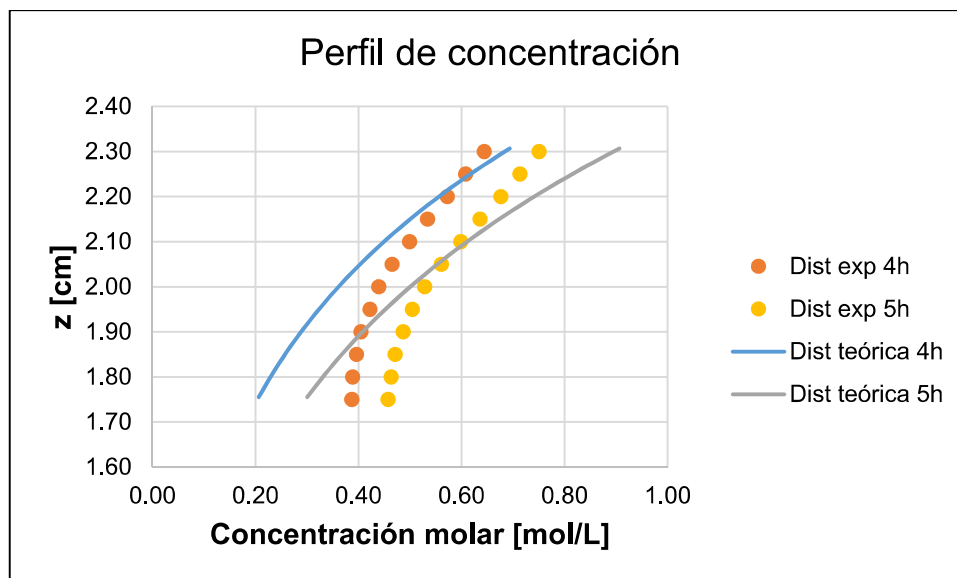
La distribución espacial y temporal de la concentración en el campo de visión permite obtener el coeficiente de difusión del refrigerante en la mezcla absorbente/refrigerante mediante la comparación con un modelo de difusión. El modelo de difusión utilizado en este estudio está representado por la ecuación (7). En esta ecuación la única incógnita es el coeficiente de difusión,  $D_{AB}$ . El procedimiento más sencillo para obtener su valor es comparar la concentración medida en el punto  $z_i$  y el tiempo  $t_j$  ( $C_{exper}(z_i, t_j)$ ) con la concentración que arroja la Ecuación (7) para este mismo punto y tiempo ( $C_{teo}(z_i, t_j)$ ) utilizando una estimación inicial para  $D_{AB}$ . Luego, se puede aplicar un algoritmo de mínimos cuadrados para minimizar la diferencia entre estas concentraciones de acuerdo con la expresión:

$$\delta C(z, t) = \sum_{i,j}^{k,m} [C_{exper}(z_i, t_j) - C_{teo}(z_i, t_j)]^2 \quad (10)$$

variando el parámetro de ajuste  $D_{AB}$ .

En la Figura 6 se pueden apreciar los perfiles de concentración experimental y teórico en dos instantes de tiempo (4 y 5 horas) después de comenzar el proceso de absorción. Los perfiles en están dados en la dirección vertical ( $z$ ), que se mide desde el fondo de la celda de absorción. En esta figura se puede observar que para todas las curvas la concentración aumenta conforme la altura es mayor. También se puede apreciar que a medida que el tiempo transcurre, la concentración aumenta para una misma altura. Estos resultados están de acuerdo con lo esperado. Sin embargo, también es posible observar que el comportamiento cualitativo de las curvas experimentales y teóricas tiene diferencias, especialmente a menores alturas.

A nuestro juicio la diferencia en el comportamiento de las curvas de distribución experimental y teórica de la concentración se debe a la selección de la imagen de referencia. Esta imagen se ha seleccionado a los 90 minutos después de haber comenzado el proceso de absorción. El criterio de selección está basado en la visualización de los saltos de discontinuidad en la fase “atrapada” en una dirección preferente. Sin embargo, la distribución de la concentración en el campo de visión no está necesariamente ubicada al comienzo de la formación de estos saltos de discontinuidad. En el ajuste anterior (Ecuación (10)) la concentración en el tiempo de referencia,  $t_{ref3}$ , es  $C_{exper}(z, t_{ref3}) = C_0$ , lo cual no es preciso. Esto se puede resolver introduciendo un parámetro que considere un tiempo inicial,  $t_0$ , que ingresa en el conjunto de parámetros de ajuste junto con el coeficiente de difusión. La introducción de este parámetro permite la mejora esencial de los resultados del ajuste [7], por lo que se empleara en futuros trabajos. Por otra parte, a pesar de las diferencias cualitativas en el comportamiento de las curvas teóricas y experimentales, el valor obtenido del coeficiente de difusión al emplear la Ecuación (10) está en consonancia con los valores reportados en la literatura. Esto se puede apreciar en la Tabla 1, donde se muestran el resultado obtenido en este trabajo y otros tres valores del coeficiente de difusión de amoniaco en agua encontrados en la literatura. El primer de estos valores fue obtenido mediante simulación molecular, otro experimentalmente y el ultimo mediante una aproximación teórica.



**Figura 6.** Comparación de los perfiles de concentración experimental y teórico.

Se puede observar que en este caso todos los valores del coeficiente de difusión están en el mismo orden. También es posible observar que el resultado obtenido en este trabajo es ligeramente superior, lo que puede deberse a varias razones. Primero, el experimento realizado se realiza a una temperatura mayor que el resto de los estudios mostrados. Es bien conocido que una mayor

temperatura favorece la difusión. En segundo lugar, la mayor diferencia entre este trabajo y los otros mostrados en la Tabla 1 es para el caso en que se utiliza la ecuación de Stokes-Einstein. Sin embargo, los coeficientes calculados con esta ecuación son precisos solo hasta un 20% [27]. En adición, de acuerdo con los valores mostrados, las predicciones teóricas ([28]-[28]) brindan valores ligeramente inferiores a los experimentales ([29] y este trabajo). En este sentido, Mustafa [4] investigó la difusión de amoníaco en soluciones de amoníaco-agua mediante la implementación de un interferómetro Mach-Zehnder. En su trabajo, la distribución de la concentración obtenida por el análisis de los patrones de franjas se compara con una solución analítica de la ley de Fick que utiliza los valores del coeficiente de difusión reportados por Ferrario *et al.* [28]. Mustafa concluye que para una solución con una concentración inicial de  $C_i = 0,59$  kg/kg y después de 360 segundos desde el inicio del proceso de absorción, la distribución de concentración obtenida coincide con la obtenida por la solución analítica cuando la difusividad de masa es  $D_{AB} = 5E-09$  m<sup>2</sup>/s. En base a lo antes expuesto, se considera que el coeficiente de difusión obtenido al emplear el método propuesto brinda resultados satisfactorios.

**Tabla 1.** Valores del coeficiente de difusión de amoníaco en agua.

Trabajo	$D_{AB}$ $\times 10^9$ [m <sup>2</sup> /s]	Método	Observaciones
Este trabajo	4,8	Interferometría Digital Óptica	Fracción molar de amoníaco: (0) $T = 30$ °C
Ferrario et. al [28]	2-5	Simulación molecular	Fracción molar de amoníaco: (0-1) $T = 20$ °C
Kojima and Kashiwagi [29]	3,3-4	Interferometría Holográfica	Fracción molar de amoníaco: (0,35-0,7) $T = 23$ °C
Cussler [27]	1,64	Ecuación de Stokes-Einstein	Dilución infinita $T = 25$ °C.

## Conclusiones

En este trabajo se describe un método experimental basado en la técnica ODI para la determinación del coeficiente de difusión de refrigerantes naturales en líquidos absorbentes durante el proceso de absorción. El método propuesto se evaluó mediante la determinación del coeficiente de difusión de amoníaco en agua a 30 °C. Para ello, se diseñó e implementó un dispositivo experimental que permite estudiar el proceso de absorción de amoníaco en agua mediante el método de la caída de la presión. El dispositivo implementado se complementa con un interferómetro Mach-Zehnder para la visualización de la distribución de la concentración del refrigerante dentro de la mezcla durante el proceso de absorción.

El procesamiento de los patrones de franjas obtenidos se realizó mediante la técnica de la transformada de Fourier. La imagen de referencia apropiada para la determinación del perfil de concentraciones experimental en la celda de absorción se extrajo del análisis del comportamiento de la temperatura y la presión del sistema, y de la identificación de una dirección preferente en los saltos de discontinuidad de la fase óptica “atrapada”. El coeficiente de difusión se determinó mediante el ajuste de mínimos cuadrados entre los resultados experimentales y la solución analítica de un modelo de difusión de masa basado en la ley de Fick.

El comportamiento cualitativo de las curvas teóricas y experimentales difiere un poco, por lo que es necesario modificar el procedimiento de ajuste empleado. A pesar de esto, el resultado preliminar del coeficiente de difusión,  $4.8 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s, es consistente con los valores disponibles en la literatura, por lo que se considera que el método propuesto brinda resultados satisfactorios.

La mejora en el procesamiento de los datos experimentales permitirá la utilización fiable de este método en la determinación del coeficiente de difusión de refrigerantes naturales en líquidos absorbentes durante el proceso de absorción.

### Agradecimientos

Este proyecto de investigación ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (DPI2015-71306-R). Los autores quieren agradecer la colaboración del profesor Juan Campos de la Universitat Autònoma de Barcelona en el montaje e implementación del interferómetro Mach-Zehnder, y del profesor Hebert Pérez Rosés de la Universitat Rovira i Virgili por su ayuda en el procesamiento matemático de los datos experimentales.

### Referencias

---

- [1] European Commission, "An EU strategy on heating and cooling," Brussels, 2016.
- [2] K. E. Herold, R. Radermacher, and S. A. Klein, *Absorption chillers and heat pumps*, Second ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2016.
- [3] M. Seiler, A. Kühn, F. Ziegler, and X. Wang, "Sustainable cooling strategies using new chemical system solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, pp. 16519-16546, 2013.
- [4] H. Mustafa, "Experimental and Analytical Investigation of Ammonia Vapor Absorption Into a Ammonia-Water Solution," Saga University, 2007.
- [5] J. Bedia, J. Palomar, M. Gonzalez-Miquel, F. Rodriguez, and J. J. Rodriguez, "Screening ionic liquids as suitable ammonia absorbents on the basis of thermodynamic and kinetic analysis," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 95, pp. 188-195, 2012.
- [6] A. Mialdun and V. Shevtsova, "Digital interferometry as a powerful tool to study the thermodiffusion effect," *Comptes Rendus Mec.*, vol. 339, no. 5, pp. 362-368, 2011.
- [7] A. Mialdun and V. Shevtsova, "Measurement of the Soret and diffusion coefficients for benchmark binary mixtures by means of digital interferometry," *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 4, pp. 1-12, 2011.
- [8] P. K. Panigrahi and K. Muralidhar, *Imaging Heat and Mass Transfer Processes: Visualization and Analysis*. Springer, 2012.
- [9] J. F. Torres, A. Komiya, E. Shoji, J. Okajima, and S. Maruyama, "Development of phase-shifting interferometry for measurement of isothermal diffusion coefficients in binary solutions," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 50, no. 9, pp. 1287-1296, 2012.
- [10] A. Mialdun and V. M. Shevtsova, "Development of optical digital interferometry technique for measurement of thermodiffusion coefficients," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 51, pp. 3164-3178, 2008.
- [11] M. Gebhardt, W. Köhler, A. Mialdun, V. Yasnou, and V. Shevtsova, "Diffusion, thermal diffusion, and Soret coefficients and optical contrast factors of the binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene, and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene," *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 11, p. 114503, 2013.
- [12] A. Mialdun, V. Yasnou, and V. Shevtsova, "Measurement of isothermal diffusion coefficients in ternary mixtures using counter flow diffusion cell," *Comptes Rendus - Mec.*, vol. 341, no. 4-5, pp. 462-468, 2013.
- [13] "MATLAB and Image Processing Toolbox Release 2017a, The MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, United States."
- [14] S. M. Ghaderi, S. H. Tabatabaie, H. Hassanzadeh, and M. Pooladi-Darvish, "Estimation of concentration-dependent diffusion coefficient in pressure-decay experiment of heavy oils and bitumen," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 305, no. 2, pp. 132-144, 2011.
- [15] M. Takeda, H. Ina, and S. Kobayashi, "Fourier-transform method of fringe-pattern analysis for computer-based topography and interferometry," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 72, no. 1, p. 156, 1982.
- [16] R. M. Goldstein, H. A. Zebker, and C. L. Werner, "Satellite radar interferometry: Two-dimensional phase unwrapping," *Radio Sci.*, vol. 23, no. 4, pp. 713-720, 1988.
- [17] D. C. Ghiglia and M. D. Pritt, *Two-Dimensional Phase Unwrapping: Theory, Algorithms and Software*. New York: Wiley-Interscience, 1998.
- [18] V. V. Sechenyh, J. C. Legros, and V. Shevtsova, "Experimental and predicted refractive index properties in ternary mixtures of associated liquids," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, pp. 1700-1707, 2011.
- [19] V. V. Sechenyh, J. C. Legros, and V. Shevtsova, "Optical properties of binary and ternary liquid mixtures containing tetralin, isobutylbenzene and dodecane," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 62, pp. 64-68, 2013.
- [20] M. Yahya and M. Z. Saghir, "Prediction and Experimental Measurement of Refractive Index in Ternary Hydrocarbon Mixtures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 60, pp. 2329-2342, 2015.
- [21] M. Yahya and M. Z. Saghir, "Measurement of optical contrast factors in ternary hydrocarbon mixtures," *Phys. Chem. Liq.*, vol. 54, no. 1, pp. 74-97, Jan. 2016.

- [22] M. B. Shiflett and A. Yokozeki, "Solubilities and diffusivities of carbon dioxide in ionic liquids: [bmim][PF6] and [bmim][BF4]," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 4453-4464, 2005.
- [23] Y. P. Zhang, C. L. Hyndman, and B. B. Maini, "Measurement of gas diffusivity in heavy oils," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 25, pp. 37-47, 2000.
- [24] W. B. Li, P. N. Segrè, R. W. Gammon, J. V Sengers, and M. Lamvik, "Determination of the temperature and concentration dependence of the refractive index of a liquid mixture," *J. Chem. Phys.*, vol. 101, no. 6, pp. 5058-5069, 1994.
- [25] R. Tillner-Roth and D. G. Friend, "A Helmholtz Free Energy Formulation of the Thermodynamic Properties of the Mixture {Water+Ammonia}," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 27, no. 1, pp. 63-96, 1998.
- [26] T. N. Olney, N. M. Cann, G. Cooper, and C. E. Brion, "Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules," *Chem. Phys.*, vol. 223, pp. 59-98, 1997.
- [27] E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, 3rd ed. Cambridge University Press, 2009.
- [28] M. Ferrario, M. Haughney, I. R. McDonald, and M. L. Klein, "Molecular-dynamics simulation of aqueous mixtures : Methanol, acetone, and ammonia," *J. Chem. Phys.*, vol. 93, no. 7, pp. 5156-5166, 1990.
- [29] M. Kojima and T. Kashiwagi, "Mass Diffusivity Measurements for Ammonia-Vapour Absorption Processes," in *19th International Congress of Refrigeration*, 1995, vol. IV, pp. 353-360.