



DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO

M. Isabel Barba Garrancho

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

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

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

TESIS DOCTORAL

DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO

M. Isabel Barba Garrancho

Dirigida por

Prof. Dr. Alberto Coronas

Prof. Dra. Maria Soledad Larrechi

Departamento de Ingeniería Mecánica



Tarragona, Octubre 2016

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO
M. Isabel Barba Garrancho



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA MECÀNICA

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química (ETSEQ).
Av. Països Catalans 26. 43007 Tarragona (Spain)

Los abajo firmantes, Dra. Maria Soledad Larrechi García, Catedrática de Universidad del Departamento de Química Analítica y Química Orgánica, y Dr. Alberto Coronas, Catedrático de Universidad del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona

HACEN CONSTAR:

Que el trabajo titulado: "Determinación cuantitativa de la composición de mezclas de trabajo para sistemas de refrigeración mediante espectroscopia de infrarrojo cercano" presentado por la Sra. Maria Isabel Barba Garrancho para optar al grado de Doctor de la Universitat Rovira i Virgili, ha sido realizado bajo su dirección inmediata en el CREVER - Grup de Recerca d'Enginyeria Tèrmica Aplicada del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universitat Rovira i Virgili.

Que todos los resultados han sido obtenidos en las experiencias y trabajos realizados por dicho doctoranda.

Que la tesis se ha realizado dentro del proyecto de investigación "desarrollo de nuevos fluidos de trabajo, componentes y configuraciones para bombas de calor de absorción de alta eficacia" (Ref. DPI2012-38841-CO2-01) financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad y el programa FEDER.

Que la doctorando cumple con los requisitos para poder optar a la Mención Internacional.

Y para que así conste a los efectos oportunos, firmamos este documento en Tarragona a 5 de Septiembre de 2016

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO
M. Isabel Barba Garrancho

*A mis padres,
a mi familia*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE
ESPECTROSCÓPIA DE INFRARROJO CERCANO
M. Isabel Barba Garrancho

*“En la vida no hay cosas que temer,
sólo hay cosas que comprender”*

Marie Curie (1867-1934)

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO
M. Isabel Barba Garrancho

Agradecimientos

Tengo que agradecer la consecución de esta tesis doctoral a un conjunto de personas que aportándome sus conocimientos y sus enseñanzas me han ayudado a conseguirla.

A mis tutores, Alberto Coronas y M. Soledad Larrechi porque sin ellos no hubiera sido posible llevar a cabo este trabajo. A ti, Alberto, por todo lo que me has enseñado, por la confianza depositada en mí y por darme la oportunidad de llevar a cabo la tesis doctoral. Y a ti, Marisol, por tu guía, por el esfuerzo incansable para que todo saliera bien, por no dejarme nunca sola y por estar siempre dispuesta a ayudarme cuando lo he necesitado. Al profesor Pascal Tobaly por darme la oportunidad de realizar mi estancia predoctoral en el laboratorio *de Chimie Moléculaire et de Génie des Procédés Chimiques et Energétiques Equipe des Systèmes pour l'Industrie et le Bâtiment* y a Paul Boutellier por ser un gran compañero y por haberme brindado su ayuda durante mis tres meses en París.

Al Dr. Daniel Salavera por su ayuda y los recursos ofrecidos en la parte experimental, sin la cual este trabajo no hubiera podido realizarse. A todos mis compañeros del *Grup d'Innovació Tecnològica en Revalorització Energètica i Refrigeració* (CREVER) por haber sido unos magníficos compañeros de viaje. En especial a Miguel Berdasco y al Dr. Andry Cera. A ti, Miguel, por siempre sacar la parte divertida de todo lo que hemos hecho, por haberme hecho reír, gracias. Y a ti, Andry, por todos los momentos compartidos en el laboratorio y sobretodo porque te has convertido en algo más que un compañero, por ser mi amigo, mil gracias.

Entiendo que en la vida hay momentos en los cuales hay que perseverar, contra toda fuerza, contra todo impedimento, hay que perseverar. No vale rendirse. Perseverar significa seguir, continuar. Y se continúa desde algún sitio, y casi siempre gracias a alguien. Esta tesis, como todo el conjunto de cosas importantes de la vida, ha necesitado perseverancia, ha necesitado constancia. Y ante los obstáculos yo he perseverado. He perseverado, he seguido y he continuado. No he parado movida por fuerzas a las que debo tanto que es imposible explicarlo. El lenguaje es insuficiente para poder definir con exactitud el agradecimiento que siento, todo lo que debo a los grandes motores que han hecho que yo continúe aun cuando todo parecía que venía a la contra. Quizás una buena

metáfora la pueda encontrar en los kilómetros. Unidades de medida que nos sirven para calcular distancias. Las distancias que han separado durante tanto tiempo a mi padre de nosotros para que yo pudiera hacer esto. Los kilómetros que sirven para medir todo lo que le debo a él, que conduciendo un camión recorriendo concienzudamente el mundo, ausentándose de casa días y días, trabajando sin descanso, ha permitido que yo pueda optar a ser doctora. Y quizás una buena metáfora también sea el amor. Las toneladas de amor, de cuidado, de consejo y de compañía que mi madre me ha brindado durante toda mi vida, arropándome con su cariño y su ternura para decirme siempre sin decírmelo nunca que mientras ella esté en el mundo, yo nunca voy a estar sola. Y la última de las metáforas con las cuales quizás sea posible engañar al lenguaje sean las risas y las sonrisas. Cantidades inabarcables de momentos que hacen que todo tenga sentido. Las risas y las sonrisas que son imposibles de esquivar cuando mis tres hermanos se cruzan en mi camino y siempre me demuestran que todo es posible. Kilómetros de ejemplo, toneladas de amor, risas y sonrisas. No hay lenguaje que pueda describir con exactitud la gratitud que siento por vosotros, ni unidad de medida que alcance a transcribir todo lo que os quiero. No me olvido nunca de ellos, de mis seis sobrinos, que todo lo que he aprendido durante estos tres años sirva para daros ejemplo, para ayudaros a crecer y para siempre haceros sonreír. A mis amigos, que son muchos, por compartir conmigo ratos de nervios y por hacerme ver siempre la parte positiva de todo, en especial a Tati, por haber sido participe de todo esto. Y por último a ti Kevin, por el apoyo brindado y la paciencia infinita, por ser la parte racional que en ocasiones me falta y sobretodo, por ser tan especial como eres, gracias.

Resumen

En los equipos de refrigeración por absorción las mezclas de trabajo refrigerante/absorbente, como amoníaco/agua o agua/ bromuro de litio, cambian de composición a lo largo del ciclo termodinámico debido a los procesos de absorción y separación que tienen lugar en sus componentes. Para el buen funcionamiento y control de estos equipos es de gran interés disponer de un método de análisis no intrusivo y con suficiente precisión y exactitud que permita determinar cuantitativamente la composición de la mezcla de trabajo en componentes como el absorbedor. También, los equipos de refrigeración por compresión utilizan mezclas de refrigerantes con el fin de mejorar las propiedades de los fluidos puros. En este contexto, la determinación de la composición de la mezcla a lo largo del ciclo aporta información útil para conocer el comportamiento termodinámico de estas mezclas y para facilitar el desarrollo de nuevos componentes.

El objetivo de esta tesis es desarrollar métodos de análisis basados en la espectroscopia de infrarrojo cercano para la determinación cuantitativa de mezclas de amoníaco/agua y agua/bromuro de litio en condiciones típicas de sistemas de refrigeración por absorción y de dióxido de carbono/propano para sistemas de refrigeración por compresión.

La espectroscopia de infrarrojo cercano presenta características idóneas para el análisis cuantitativo de la composición de tales mezclas, ya que en dicha región espectral es posible registrar intensas bandas de absorción de los grupos funcionales $-NH$, $-OH$ y $-CO$, presentes en el agua, amoníaco y dióxido de carbono. Además, las bajas absorptividades molares de los compuestos en la zona espectral del infrarrojo cercano hacen posible el análisis de muestras muy concentradas sin efectuar tratamientos previos. Además, existen una gran variedad de componentes ópticos a nivel comercial que pueden ser utilizados en diferentes configuraciones para registrar los espectros de las muestras sin alterar las condiciones de trabajo, es decir "in-situ".

Los métodos de análisis de mezclas de NH_3/H_2O y de $H_2O/LiBr$ se basan en la medida de su espectro infrarrojo en la región entre 700 y 1100 nm. Para el análisis "in-situ" de mezclas de NH_3/H_2O con fracciones másicas de amoníaco superiores al 30% se diseñaron y construyeron celdas de medida que permiten trabajar a presión con el fin de obtener espectros empleando diferentes configuraciones instrumentales basadas en la medida de la transreflectancia y de la transmisión de la radiación. Como resultado se obtuvieron correlaciones empíricas de la absorbancia a 1033 nm, la concentración de amoníaco, la presión y la temperatura de la mezcla, que fueron validadas utilizando como referencia los valores determinados a partir de medidas de densidad con un equipo de densimetría de tubo vibrante.

El método desarrollado con la configuración basada en la transmisión fue implementado para el análisis de la corriente de NH_3/H_2O con una fracción másica de amoníaco del 40%,

a presiones entre 3.5 y 4 bar y a temperaturas entre 25 y 35°C que circula por el absorbedor de un banco de ensayos, obteniéndose una desviación relativa cuadrática media del 1.1% comparable al del método basado en la medida de densidad con caudalímetros de Coriolis.

La configuración instrumental basada en medidas de transfectancia se ha utilizado para determinar el contenido de NH₃ en la fase líquida de mezclas NH₃/H₂O en equilibrio liquido-vapor. El estudio se llevó a cabo con mezclas con concentraciones de NH₃ entre 5% y 60% y entre 25 y 100°C, con desviaciones inferiores al 3% a temperaturas inferiores 75°C y de hasta 6.0% a temperaturas superiores. Además, se ha establecido una estrategia de clasificación que permite reconocer el contenido total de NH₃ en las mezclas.

Se ha desarrollado un método de análisis para determinar en el intervalo de temperatura de 323.15 - 353.15 K, la fracción másica de LiBr en muestras de H₂O/LiBr, con intervalos de concentración entre 5% y 65%. En el intervalo de concentraciones de LiBr del 45% al 65%, característico de los fluidos en sistemas de refrigeración por absorción, los resultados de las correlaciones establecidas se han validado con valores referenciados en la literatura, obtenidos a partir de medidas de densidad, índice de refracción, conductividad eléctrica y velocidad del sonido. También, se han aplicado métodos de resolución de curvas (*Multivariate curve resolution - alternating least squares*) a los espectros infrarrojos de mezclas de sales de litio en agua para analizar cuantitativamente el proceso de hidratación de estas mezclas en función de la concentración de sal y de la temperatura.

Finalmente, se han desarrollado métodos de análisis para la determinación de la concentración molar de dióxido de carbono (CO₂) y de propano (C₃H₈) de una corriente que circula por una bomba de calor de compresión instalada en un banco de ensayos, que opera a presiones entre 21.4 - 102.1 bar y a temperaturas entre 11.8 - 92.5°C. En este caso, se trabaja en la región espectral entre 1100 y 2500 nm utilizando un espectrofotómetro disponible en el banco de ensayos. En este sistema de forma simultánea al análisis espectroscópico, se realizó un análisis cromatográfico de la corriente. Las desviaciones de la concentración molar del CO₂ y del C₃H₈ fueron de 0.2661 mol/l y 0.0406 mol/l, respectivamente, y las desviaciones cuadrática medias fueron de entre 7.2 y 11% para el CO₂ y de entre 0.35 y 4.6 % para el C₃H₈.

De los resultados obtenidos se concluye que los métodos desarrollados son una alternativa a los habitualmente empleados para el análisis de la composición de las mezclas consideradas. Las configuraciones instrumentales han evidenciado la versatilidad de la espectroscopia de infrarrojo para su incorporación en los equipos de refrigeración, permitiendo el análisis del fluido en diferentes puntos del ciclo empleando un solo espectrofotómetro y un multiplexor que gestione el paso de luz a través de fibras ópticas.

Abstract

In absorption refrigeration systems, refrigerant/absorbent working mixtures, like ammonia/water or water/lithium bromide, changes the composition along the thermodynamic cycle due to the absorption and separation processes that take place in their components. For the correct operation and control of these devices is of great interest to have a method of analysis nonintrusive and with sufficient precision and accuracy to determine quantitatively the composition of the working mixture in components, as the absorber. Also, compression refrigeration systems use refrigerant mixtures in order to improve the properties of the pure fluids. In this context, the determination of the mixture composition throughout the cycle provides useful information about the thermodynamic behavior of these mixtures and to facilitate the development of new components.

The aim of this doctoral thesis is to develop analytical methods based on near-infrared spectroscopy for the quantitative determination of mixtures of ammonia/water and water/lithium bromide under typical conditions of absorption refrigeration systems and mixtures of carbon dioxide/propane for compression refrigeration systems.

The near-infrared spectroscopy presents suitable characteristics for quantitative analysis of the composition of such mixtures, since in this spectral region can be registered intense absorption bands of the functional groups -NH, -OH and -CO, present in water, ammonia and carbon dioxide. Furthermore, the low molar absorptivity of the compounds in the near-infrared spectral region enables the analysis of highly concentrated samples without pretreatment. In addition, exists a great variety of commercial optical components that can be used in different configurations to record the spectra of samples analyzed without altering working conditions that is "in-situ".

The developed analytical methods of mixtures of $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ and of $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ are based on the measurement of its infrared spectrum in the region between 700 and 1100 nm. For the "in-situ" analysis of $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ mixtures with ammonia mass fractions exceeding to 30%, it was designed and built cells that allow working at pressure in order to obtain spectra using different instrumental configurations based on the measurement of transmittance and the transmission of radiation. As a result, empirical correlations of the absorbance at 1033 nm, ammonia concentration, pressure and temperature of the mixture were obtained. The correlation was validated using reference data from density measurements with a vibrating-tube densitometer.

The method developed for the configuration based on the transmission was implemented for the analysis of the $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ flow, with an ammonia mass fraction of 40%, at pressures between 3.5 and 4 bar and temperatures between 25 and 35°C circulating through the absorber in the test bench. A mean square deviation of 1.1% was

obtained, which is comparable to the method based on the density measurement with Coriolis flowmeters.

The instrumental configuration based on transreflectance measures has been used to determine the content of NH_3 in the liquid phase of $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ mixtures under liquid-vapor equilibrium conditions. The study was performed with mixtures with a concentration of NH_3 between 5% and 60% and in a temperature range of 20 - 100°C. Deviations below 3% at temperatures lower than 75°C and up to 6% at higher temperatures were obtained. In addition, a classification strategy it has established to recognize the total content of NH_3 in this mixtures.

An analytical method was developed to determine in the temperature range of 323.15 - 353.15 K, the LiBr mass fraction in $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ mixtures with concentration between 5% and 65%. In the LiBr concentration range of 45% to 65%, characteristic in absorption refrigeration systems; the results of the established correlations have been validated with referenced values in the literature, obtained from measurements of density, refraction index, electrical conductivity and speed of sound. Also, curves resolution methods (Multivariate curve resolution - alternating least squares) have been applied to the infrared spectra of mixtures of lithium salts in water to quantitatively analyze the hydration process of these mixtures in function of the salt concentration and the temperature.

Finally, analytical methods for determination of the molar concentration of carbon dioxide (CO_2) and propane (C_3H_8) of a current flowing through a compression heat pump installed on a test bench were developed, which operates at pressures between 21.4-102.1bar and at temperatures between 11.8 - 92.5°C. In this case, it worked in the spectral region between 1100 and 2500 nm using a spectrophotometer available on the test bench. In this system, simultaneously of the spectroscopic analysis, it was performed the chromatographic analysis of the current. Deviations of the molar concentration of CO_2 and C_3H_8 were 0.2661 mol/l and 0.0406 mol/l, respectively, with average quadratic deviations between 7.2 and 11% for the CO_2 and between 0.35 and 4.6% for the C_3H_8 .

From the results obtained, it is concluded that the developed methods are an alternative to those commonly used for the quantitative analysis of the composition of the mixtures considered. The used instrumental configurations have shown the versatility of infrared spectroscopy for their incorporation in refrigeration systems, allowing the analysis of the fluid at different points of the cycle using a single spectrophotometer and a multiplexer, which manages the passage of light through optical fibers.

Publicaciones en revistas internacionales

M. Isabel Barba, D. Salavera, M. Soledad Larrechi, A. Coronas. *Determining the composition of ammonia/water mixtures using short-wave near-infrared spectroscopy*. Talanta 147 (2016) 111-116.

M. Isabel Barba, M. Soledad Larrechi, A. Coronas. *Quantitative analysis of the hydration of lithium salts in water by multivariate curve resolution of NIR spectra*. Anal. Chim. Acta. 919 (2016) 20-27.

M. Isabel Barba, D. Salavera, M. Soledad Larrechi, A. Coronas. *Determination of free water concentration in lithium salts solutions by multivariate curve resolution of near-infrared spectra*. NIR news. 27 (2016) 11-13.

M. Isabel Barba, M. Berdasco, D. Salavera, M. Soledad Larrechi, A. Coronas. *Implementing NIR spectroscopy for the 'in-situ' quantitative analysis of the ammonia/water mixtures in an absorber test bench*. (In preparation)

M. Isabel Barba, D. Salavera, M. Soledad Larrechi, A. Coronas. *Determination of the ammonia concentration in the liquid phase of ammonia/water at vapor-liquid equilibrium conditions using near-infrared spectroscopy*. (In preparation)

M. Isabel Barba, P. Boutellier, M. Soledad Larrechi, P. Tobaly, A. Coronas. *'In-situ' quantitative analysis of the carbon dioxide/propane mixtures circulating in a heat pump test bench using near-infrared spectroscopy*. (In preparation)

Contribuciones a congresos y conferencias

M. Isabel Barba, S. Steiu, D. Salavera, M.S. Larrechi, A. Coronas. *"In-situ" Approach to the determination of thermophysical properties of binary mixtures of ammonia-water used in absorption chillers by near infrared spectroscopy*. International workshop on New Working Fluids for Absorption Heat Pumps and Refrigeration Systems. Tarragona (Spain) Julio 2013.

Andry Cera-Manjarres, M. Isabel Barba, M. Soledad Larrechi, Daniel Salavera, Alberto Coronas. *Density, Viscosity and Thermal Conductivity of 1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate and choline bis(trifluoromethyl sulfonyl) imide and Solubility of Ammonia in these Ionic Liquids*. Indo-Spanish Workshop; Solar Absorption Refrigeration Systems Operating with Ionic Liquids. Chennai (India) Febrero 2014.

Andry Cera-Manjarres, M. Isabel Barba, M. Soledad Larrechi, Daniel Salavera, Alberto Coronas. *Measurement and Estimation of some Thermophysical Properties of Ionic Liquids*. International Workshop on Ionic Liquids (WILS). Concepción (Chile) Febrero 2014.

Andry Cera-Manjarres, M. Isabel Barba, Daniel Salavera, Alberto Coronas. *Measurement and Modelling of the Solubility of Ammonia in 1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate, choline bis(trifluoromethyl sulfonyl) imide and N,N-methyl-N-ethyl-N-(2-hydroxyl) ammonium trifluoromethane sulfonate*. International Workshop on Ionic Liquids (WILS). Concepción (Chile) Febrero 2014.

M. Isabel Barba, D. Salavera, M.S. Larrechi, A. Coronas. *Application of NIR for measuring the liquid phase composition in the vapor-liquid equilibrium of ammonia/water mixtures*. 5th International Seminar on Engineering Thermodynamics of Fluid. Tarragona (Spain) Julio 2014.

M. Isabel Barba, D. Salavera, M.S. Larrechi, A. Coronas. *Influencia de la temperatura y la presión en la banda de absorción del amoniacó a 1033nm. Aplicación a la determinación de amoniacó en sistemas de refrigeración*. TERMO 2014. XIV Encuentro Inter-Bienal del Grupo Especializado de Termodinámica (GET). Vigo (Spain) Septiembre 2014.

M. Isabel Barba, A. Cera, D. Salavera, M.S. Larrechi, A. Coronas. *Quantitative analysis of temperature effect in the dissociation process of the [OHEMIM][BF₄] by MCR-ALS analysis of spectra NIR. Relation with the viscosity*. WILS 2015. 4th International Workshop on Ionic Liquids: Advanced Energy Applications. Tarragona (Spain) Enero 2015.

M. Isabel Barba, J.L. Labra, D. Salavera, M.S. Larrechi, A. Coronas. *Determinación de la composición de disoluciones acuosas de LiBr para sistemas de refrigeración por absorción*.

Estudio comparativo de diferentes técnicas. IX Congreso Nacional de Ingeniería Termodinámica. Cartagena (Spain) Junio 2015.

M. Isabel Barba, D. Salavera, M.S. Larrechi, A. Coronas. *Determination of the composition of H₂O/LiBr mixtures using SW-NIR infrared spectroscopy for absorption chillers.* ECOS2015. 28th International conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental impact of Energy Systems. Pau (France) Julio 2015.

M. Isabel Barba, D. Salavera, M.S. Larrechi, A. Coronas. *Potential of NIR spectroscopy to determine the composition of ammonia/water mixtures for absorption refrigeration applications.* CYTEF2016. VIII Congreso Ibérico / VI Congreso Iberoamericano de las Ciencias y Técnicas del Frío. Coimbra (Portugal) Mayo 2016.

M. Isabel Barba, D. Salavera, M.S. Larrechi, A. Coronas. *Determination of the liquid phase composition in ammonia/water mixture by NIR spectroscopy and SIMCA analysis.* CAC2016. XVI Chemometrics in Analytical Chemistry. Barcelona (Spain) Junio 2016.

M. Isabel Barba, Miguel Berdasco, D. Salavera, M.S. Larrechi, A. Coronas. *Implementing a method based on near infrared spectroscopy for the 'in-situ' determination of ammonia/water composition in an absorber test bench.* EUROTHERM2016. 7th European Thermal-Sciences Conference. Krakow (Poland) Junio 2016.

Paul Boutellier, Marie-France Terrier, M. Isabel Barba, Pascal Tobaly. *Online, non-intrusive composition measurements of circulating CO₂ based mixtures in an experimental heat pump by means of infrared spectroscopy.* 16th International Refrigeration and Air Conditioning Conference. Purdue (USA) Julio 2016.

M. Isabel Barba, D. Salavera, M.S. Larrechi, A. Coronas. *Implementing near-infrared spectroscopy for the characterization and the "in-situ" measurement of the mixtures composition in absorption refrigeration systems.* 6th International Seminar on Engineering Thermodynamics of Fluid. Tarragona (Spain) Julio 2016.

Participaciones en proyectos

✓ Innovación docente

Millora de la qualitat docent i incorporació de les TIC a l'activitat docent del Màster Universitari en Investigació en Enginyeria Termodinàmica de Fluids ICE _ETSEQ_DEM_2. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona (Spain), 01/10/2013 - 01/05/2014.

✓ Investigación

NARILAR - New Working Fluids based on Natural Refrigerants and Ionic Liquids for Absorption Refrigeration. CREVER - Research Group of Applied Thermal Engineering. Tarragona (Spain), 01/04/2011 - 31/03/2015.

Nuevos fluidos de trabajo y componentes para bombas de calor de absorción de altas prestaciones. Ministry of Economy and Competitiveness. National Plan I+D +I (DPI2012-38841-C02-01). CREVER - Research Group of Applied Thermal Engineering. Tarragona (Spain), 01/01/2013 - 01/01/2016.

Estancia internacional

Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Génie des Procédés Chimiques et Energétiques Equipe des Systèmes pour l'Industrie et le Bâtiment (ESIB). Conservatoire National des Arts et métiers. Paris (France).

Periodo: Enero 2016 – Abril 2016.

Tutor: Dr. Pascal Tobaly

Tabla de contenidos

Capítulo 1: Introducción, Objetivos y Estructura de la Tesis

1.1. Introducción	3
1.1.1. Utilización de mezclas de fluidos en sistemas de refrigeración	3
1.1.2. Nuevas mezclas de trabajo para sistemas de refrigeración	4
1.1.3. Revisión bibliográfica de técnicas de análisis cuantitativo de mezclas	5
1.1.4. Potencial de la espectroscopia de infrarrojo cercano	7
1.2. Objetivos	7
1.3. Estructura de la tesis	8
1.4. Referencias	10

Capítulo 2: Selección de la región espectral del infrarrojo cercano y descripción de las configuraciones instrumentales para la medida de la concentración de mezclas

2.1. Introducción	17
2.2. Aspectos básicos de la espectroscopia de infrarrojo	18
2.2.1. Regiones espectrales	19
2.2.2. Ley de Beer	20
2.2.3. Tipos de medida en el infrarrojo	21
2.3. Selección de la región espectral del infrarrojo cercano para la determinación de amoníaco en mezclas de NH ₃ /H ₂ O	23
2.3.1. Equipos instrumentales	25
2.3.2. Procedimiento experimental	26
2.3.3. Resultados y discusión	28

2.4. Selección de la región espectral del infrarrojo cercano para la determinación de agua en mezclas de H ₂ O/LiBr y de dióxido de carbono en mezclas de CO ₂ /C ₃ H ₈	34
2.5. Configuraciones instrumentales para la determinación de la concentración de mezclas de NH ₃ /H ₂ O usando espectroscopia de infrarrojo	36
2.5.1. Configuración instrumental basada en la medida por transreflectancia	36
2.5.2. Configuración instrumental basada en la medida por transmisión	37
2.6. Configuración instrumental para la determinación de la concentración de mezclas de H ₂ O/LiBr usando espectroscopia de infrarrojo	39
2.7. Configuración instrumental para la determinación de la concentración de mezclas de CO ₂ /C ₃ H ₈ usando espectroscopia de infrarrojo	40
2.8. Conclusiones generales	40
2.9. Referencias	41

Capítulo 3: Determinación de la concentración de mezclas de amoniaco/agua mediante espectroscopia NIR usando diferentes configuraciones instrumentales

3.1. Introducción	45
3.2. Determinación de la concentración de amoniaco en mezclas de NH ₃ /H ₂ O mediante espectroscopia NIR en modo de transreflectancia	45
3.2.1. Descripción del equipo y método experimental	46
3.2.2 Resultados: correlación y validación	48
<i>Determining the composition of ammonia/water mixtures using short-wave near-infrared spectroscopy. Talanta 146 (2016) 111-116</i>	50
3.3. Determinación de la concentración de amoniaco en mezclas de NH ₃ /H ₂ O mediante espectroscopia NIR en modo de transmisión	68
3.3.1. Características de las muestras de interés y definición del dominio experimental	68
3.3.2. Medida experimental: Preparación de las muestras y registro de los espectros	69
3.3.3. Selección del modelo de calibrado	72

3.3.4. Muestras de calibración y cálculo de los coeficientes del modelo	73
3.3.5. Validación del modelo de calibrado	75
3.3.6. Resultados y discusión	75
3.4. Aplicaciones de la espectroscopia NIR a mezclas de NH ₃ /H ₂ O en condiciones de equilibrio líquido vapor (ELV)	80
3.4.1. Determinación de la concentración de la fase líquida de mezclas de NH ₃ /H ₂ O en condiciones de ELV mediante espectroscopia NIR	81
3.4.1.1. Configuración instrumental empleada y preparación de la muestra	81
3.4.1.2. Muestras analizadas y registro de los espectros	81
3.4.1.3. Estrategia para determinar la concentración de amoniaco	83
3.4.1.4. Validación del modelo de calibrado	84
3.4.1.5. Resultados y discusión	84
3.4.2. Modelización de los espectros NIR de la fase líquida de mezclas de NH ₃ /H ₂ O en condiciones de ELV	97
3.4.2.1. Fundamentos básicos del análisis de componentes principales (PCA)	97
3.4.2.2. Fundamentos básicos del método SIMCA	98
3.4.2.3. Datos empleados en el establecimiento de los modelos de clasificación	99
3.4.2.4. Resultados y discusión	99
3.5. Conclusiones generales	103
3.6. Referencias	105

Capítulo 4: Determinación mediante espectroscopia NIR de la concentración de amoniaco de una disolución de amoniaco/agua en circulación en un absorbedor

4.1. Introducción	109
4.2. Selección, diseño y descripción de la celda de medida para ser implementada en un banco de ensayos de un absorbedor	109
4.2.1. Selección de la configuración instrumental	109

4.2.2. Etapas involucradas en la transferencia de un modelo de calibrado	111
4.2.3. Descripción de la celda de flujo incorporada al banco de ensayos	113
4.3. Descripción del banco de ensayos del absorbedor e instalación de la celda de flujo	114
4.4. Estudios previos para la transferencia del modelo de la celda estática a la celda de flujo	115
4.4.1. Estudio de la influencia del flujo en la absorbancia	115
4.4.2. Comparación de los caminos ópticos de la celda estática y de la celda de flujo	116
4.5. Determinación de la concentración de amoníaco en corrientes de disolución de amoníaco/agua en un banco de ensayos de un absorbedor	118
4.5.1. Estrategia de estandarización	118
4.5.2. Validación de los resultados obtenidos con la celda de flujo en el absorbedor	119
4.6. Conclusiones	121
4.7. Referencias	121

Capítulo 5: Determinación de la concentración de mezclas de agua/bromuro de litio y análisis cuantitativo de la hidratación de sales de litio en agua mediante espectroscopia NIR

5.1. Introducción	125
5.2. Determinación de la concentración de bromuro de litio en mezclas de H ₂ O/LiBr a partir de la medida de la absorbancia	126
5.2.1. Descripción del equipo y método experimental	127
5.2.2. Resultados: correlación y validación	128

Determination of the composition of H₂O/LiBr mixtures using SW-near-infrared spectroscopy for absorption chillers. ECOS2015 - ISBN: 978-2-9555539-09 131

Determinación de la composición de disoluciones acuosas de LiBr para sistemas de refrigeración por absorción. Estudio comparativo entre diferentes técnicas. 9CNIT – ISBN: 978-84-606-8931-7 141

5.3. Análisis cuantitativo de la hidratación de sales de litio en agua	152
5.3.1. Descripción del equipo y método experimental	152
5.3.2. Análisis cuantitativo de la hidratación de sales de litio en agua mediante MCR-ALS	153
5.3.3. Resultados: número de ambientes químicos y grado de hidratación	154
<i>Quantitative analysis of the hydration of lithium salts in water using multivariate curve resolution of near-infrared spectra. Anal. Chim. Acta 919 (2016) 20-27.</i>	155
5.4. Conclusiones generales	174
5.5. Referencias	175

Capítulo 6: Determinación de la concentración de mezclas de dióxido de carbono /propano en bombas de calor de compresión mediante espectroscopia NIR

6.1. Introducción	179
6.2. Determinación de la concentración de mezclas de CO ₂ /C ₃ H ₈ mediante espectroscopia de infrarrojo	179
6.2.1. Descripción de la instalación y del método experimental	180
6.2.2. Muestras analizadas	183
6.2.3. Resultados: selección de longitudes de onda, calibración univariante y validación	183
6.3. Procedimiento experimental para relacionar el valor de la absorbancia con la concentración molar del compuesto en el sistema de medida	185
6.3.1. Preparación de muestras patrón de CO ₂ puro para medir en GC	185
<i>Near-infrared spectroscopy analysis of CO₂ and CO₂/C₃H₈ mixtures in the working conditions of a compression heat pump. Determination of the composition of CO₂/C₃H₈ mixtures (en preparación)</i>	187
6.4. Conclusiones generales	201
6.5. Referencias	201

Capítulo 7: Conclusiones finales y trabajo futuro

7.1. Conclusiones 205

7.2. Trabajo futuro 206

Anexo A: Cálculo de incertidumbres

A.1. Introducción 211

A.2. Cálculo de la incertidumbre estándar y expandida 211

A.2.1. Incertidumbre de la fracción másica 213

A.2.2. Incertidumbre de la temperatura 215

A.2.3. Incertidumbre de la presión 215

Capítulo 1

**Introducción, Objetivos y
Estructura de la Tesis**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE
ESPECTROSCÓPIA DE INFRARROJO CERCANO
M. Isabel Barba Garrancho

1.1. Introducción

1.1.1. Utilización de mezclas de fluidos en sistemas de refrigeración

Los fluidos de trabajo en los ciclos de refrigeración por absorción son mezclas binarias compuestas por un refrigerante y un absorbente [1]. También, la mayoría de equipos de refrigeración por compresión funcionan, hoy en día, con mezclas multicomponentes [2]. Sin embargo, existe una diferencia importante entre ambas tecnologías; en los equipos de refrigeración por absorción la composición de la mezcla varía en el circuito de solución que conecta el absorbedor y generador [3-4], debido a que en estos componentes tienen lugar los procesos de absorción y separación del refrigerante, respectivamente. La medida de la concentración del refrigerante antes y después del absorbedor es de gran importancia para el control del proceso y del equipo de refrigeración. En cambio, en los equipos de refrigeración por compresión, la composición de la mezcla es siempre la misma a lo largo de todo el circuito [5], de manera que determinar la composición de la mezcla en distintos puntos del ciclo tiene interés en proyectos de I&D en que se ensayan nuevas mezclas de fluidos o para el estudio del comportamiento de las mezclas de lubricantes con los refrigerantes [5].

Aunque en los últimos años son numerosas las mezclas propuestas y estudiadas como fluidos de trabajo [6], los equipos de refrigeración por absorción comerciales operan únicamente con dos fluidos de trabajo: agua/bromuro de litio y amoníaco/agua. La mezcla agua/bromuro de litio es la mejor opción en aplicaciones de aire acondicionado de edificios donde se requieren temperaturas de enfriamiento moderadas, debido a que sus favorables propiedades termofísicas permiten obtener buenos rendimientos energéticos (COP). La principal ventaja de esta mezcla reside en la elevada entalpia de evaporación/condensación del agua y sus excelentes propiedades medioambientales y de toxicidad, así como la baja viscosidad, la baja presión de vapor y la excelente afinidad química del bromuro de litio y el agua. Sin embargo, las soluciones acuosas de bromuro de litio son corrosivas, tienen una solubilidad limitada; que en caso de ser superada provoca problemas de cristalización formando precipitado que puede adherirse a las paredes de los conductos y obstruir el flujo en el sistema y no pueden operar por debajo de 4°C a causa de su proximidad a la temperatura de solidificación del agua [7-9].

La mezcla amoníaco/agua [10], la otra alternativa existente, se utiliza sobre todo para aplicaciones de refrigeración industrial que requieren bajas temperaturas; a diferencia del agua/bromuro de litio, es totalmente miscible en todo el intervalo de concentración sin problemas de cristalización [11]. El amoníaco es un buen refrigerante debido a su elevada entalpia de vaporización, aunque inferior a la del agua, con un punto de congelación de -77°C . La mayor ventaja de esta mezcla es que puede proporcionar temperaturas de refrigeración de hasta -40°C . Sin embargo, el amoníaco es tóxico y la utilización de la mezcla amoníaco/agua presenta ciertas desventajas que tienen que ver con la relativamente elevada volatilidad del agua que obliga a incorporar procesos de rectificación de los vapores en el generador con el fin de reducir la presencia de agua, y esto supone una reducción de la capacidad frigorífica y de la eficiencia energética (COP).

1.1.2. Nuevas mezclas de trabajo para sistemas de refrigeración

Con objeto de solventar la problemática de estos dos fluidos de trabajo, en los últimos años han sido muchos los esfuerzos realizados por científicos y empresas para el estudio y desarrollo de nuevas mezclas de trabajo y de componentes para equipos de refrigeración por absorción con objeto de ampliar sus intervalos de operación y prestaciones, así como para mejorar su eficiencia energética en nuevas configuraciones [1,4]. Esto es extensible a los sistemas de refrigeración por compresión donde debido a los perjuicios medioambientales que el uso de los refrigerantes fluorados conlleva, están siendo sustituidos por nuevos refrigerantes naturales o sintéticos con menor carga ambiental. Durante este periodo de transición, se están desarrollando nuevos refrigerantes que resultan de mezclas multicomponentes de fluidos con propiedades próximas a las de los refrigerantes a reemplazar pero con menor carga ambiental. El uso de mezclas basadas en dióxido de carbono, es una buena alternativa al uso del dióxido de carbono puro, que por tener su temperatura crítica próxima a la temperatura ambiente requiere de ciclos transcíticos que operan a presiones muy elevadas [12]. La utilización de mezclas como las de dióxido de carbono/propano es un buen ejemplo de este tipo mezclas de refrigerantes que permiten la operación a menores presiones sin recurrir a ciclos transcíticos y manteniendo buenas prestaciones de los equipos en aplicaciones de bombas de calor para calefacción [13,14]. Conocer la composición de las mezclas de fluidos a lo largo del ciclo termodinámico es requerido para diseñar

adecuadamente los componentes y equipos de refrigeración y para asegurar el correcto funcionamiento de estos equipos operando con estas mezclas de fluidos refrigerantes [13].

1.1.3. Revisión bibliográfica de técnicas de análisis cuantitativo de mezclas

Las técnicas que habitualmente se utilizan para el análisis cuantitativo de mezclas son la cromatografía y la volumetría [15,16]. En ambas hay que extraer muestras para realizar su posterior análisis. Existen otros métodos que permiten determinar cuantitativamente la composición de la mezcla mediante la medida de propiedades termofísicas de la mezcla tales como: densidad, índice de refracción, conductividad eléctrica, velocidad del sonido, etc.

El análisis por valoración de mezclas de agua/amoniaco fue empleado en diversos trabajos [17,18,19] para determinar la concentración de amoniaco en todo el rango de concentración a presiones de hasta 20 bar y a temperaturas por encima de los 150°C. Rizvi y Heidemann [20] y Smolen et al. [21] usaron la cromatografía de gases para determinar la concentración de estas mezclas en todo el rango de composición de amoniaco a temperaturas de hasta 344°C y a presiones de hasta 220 bar. Jennings et al. [22] y Gillespie et al. [23] midieron la densidad de mezclas de agua/amoniaco con objeto de determinar la concentración de amoniaco en todo el rango de concentraciones a temperaturas de hasta 316°C y a presiones de 212 bar. Esta técnica también fue empleada por Wimby et al. [24], Khairulin et al. [25] y Stankus et al. [26] para la determinación de la fracción másica de bromuro de litio en soluciones acuosas de entre 10.03% y 80.24% a temperaturas de hasta 250°C. La conductividad eléctrica de estas mezclas fue medida por Fried et al. [27] y Shahata et al. [28] en un intervalo de temperaturas entre 15°C y 80°C para fracciones másicas de bromuro de litio entre el 40% y el 65%. Zaltz et al. [29] emplearon el índice de refracción como técnica indirecta para mezclas de agua/bromuro de litio en un intervalo de fracciones másicas de bromuro de litio entre 0% y 58.9% a temperaturas entre 5°C y 80°C, y Rohman et al. [30] midieron la velocidad del sonido para mezclas de concentración de bromuro de litio hasta el 50% a temperaturas entre 0°C y 50°C. Estos métodos son todos indirectos, y aunque estas medidas se pueden llevar a cabo 'in-situ' y de forma no intrusiva, requieren equipos

costosos sin posibilidad de modificar su ubicación una vez instalados en el equipo experimental. Además, la medida de la propiedad física es característica de la solución (y no del compuesto) por lo que interferentes que pueda haber en el circuito del fluido pueden afectar a la medida de la propiedad.

En 2005, N.C. Anheier et al. [31] realizaron un informe que recoge los resultados de una extensa revisión de las técnicas referenciadas en la literatura para la determinación de la concentración de amoniaco, amonio e hidróxido de amonio. Estas técnicas incluyen métodos mecánicos, ópticos, eléctricos, térmicos y químicos [32,33]. Tal como recoge el informe mencionado, aunque existen numerosos sensores para la detección de amoniaco, la mayoría solamente son útiles para la detección de amoniaco en fase vapor en concentraciones muy pequeñas, de partes por millón (ppm) o por billón (ppb). Además, estas técnicas se emplean en aplicaciones que no requieren condiciones especiales de presión y temperatura por lo que su uso no es apropiado en los sistemas de refrigeración, donde la fracción másica de amoniaco en mezclas de amoniaco/agua está comprendida entre 30% y 50%, la presión es superior a la atmosférica y las temperaturas son superiores a la temperatura ambiente.

De la revisión bibliográfica llevada a cabo en esta tesis doctoral, se deduce que los métodos analíticos basados en técnicas espectroscópicas son los más comunes para el análisis 'in-situ' de muestras implicadas en distintas aplicaciones. Ya en 1983, Konrad et al. [34] y Swaid [35] publicaron sendos trabajos en los cuáles se llevó a cabo la medida de mezclas de CO₂ con sustancias orgánicas mediante espectroscopia de infrarrojo cercano. En 1996, Marteau et al. [36] usó esta misma técnica para la medida de mezclas de hidrocarburos pesados y metano. En 2009, Larousse et al. [37] estudió el equilibrio líquido-vapor de una mezcla ternaria basada en HI/I₂/H₂O usando la espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y ultravioleta visible (UV-vis). En 2012, Richner et al. [38] estudiaron la absorción del dióxido de carbono en una solución acuosa de amina usando FTIR. En 2013, Adami et al. [39] y Rodríguez-Meizoso et al. [40] usaron la espectroscopia Raman para el análisis de mezclas de acetona, agua y dióxido de carbono en condiciones de equilibrio y finalmente en 2013, Ramos-Sánchez et al. [41] midieron soluciones de hidróxido de litio usando espectroscopia Raman.

1.1.4. Potencial de la espectroscopia de infrarrojo cercano

En la regi3n del infrarrojo cercano (800 nm – 2500 nm) las absortividades molares de los compuestos son peque1as respecto a las que presentan en el infrarrojo medio. Por ello, la espectroscopia de IR cercano es 3til para el an3lisis cuantitativo de compuestos en muestras con concentraciones elevadas sin tener que efectuar pretratamientos previos de la muestra [42]. En esta regi3n espectral aparecen fuertes bandas de absorci3n representativa de los grupos funcionales N-H, O-H y C-O [42,43], presentes en la mol3cula de amoniaco, de agua y de di3xido de carbono. Estos compuestos forman parte de mezclas empleadas en sistemas de refrigeraci3n por absorci3n, como las de amoniaco/agua y de agua/bromuro de litio, y en sistemas de refrigeraci3n por compresi3n como la de di3xido de carbono/propano.

Por todo ello esta t3cnica puede ser utilizada para la determinaci3n “in-situ” de los compuestos habitualmente involucrados en las mezclas de trabajo de los sistemas de refrigeraci3n.

1.2. Objetivos

El principal objetivo de esta tesis doctoral es desarrollar m3todos de an3lisis basados en la espectroscopia de infrarrojo cercano para la determinaci3n de la composici3n cuantitativa de mezclas de amoniaco/agua y agua/bromuro de litio usadas como fluidos de trabajo en sistemas de refrigeraci3n por absorci3n, y de di3xido de carbono/propano usadas en sistemas de refrigeraci3n por compresi3n.

Este objetivo incluye los siguientes objetivos espec3ficos:

- ✓ Dise1ar, construir y evaluar configuraciones instrumentales basadas en la medida de la transfectancia y de la transmisi3n de la radiaci3n usando fibras 3pticas externas y sondas de inmersi3n.
- ✓ Desarrollar m3todos de an3lisis para la determinaci3n de la concentraci3n de amoniaco en mezclas amoniaco/agua usando diferentes configuraciones instrumentales.

- ✓ Seleccionar e implementar la configuración instrumental idónea para analizar mezclas amoniaco/agua que circulan en un equipo de absorción.
- ✓ Establecer y validar un modelo de calibrado para la determinación “in-situ” de la concentración de amoniaco en mezclas de amoniaco/agua usadas en un banco de ensayo de un absorbedor.
- ✓ Extender el empleo de la espectroscopia de infrarrojo cercano para analizar cuantitativamente la composición de mezclas de agua/bromuro de litio
- ✓ Establecer un método de análisis para la determinación de dióxido de carbono y propano en mezclas de estos fluidos operando en bombas de calor de compresión.

1.3. Estructura de la Tesis

El contenido de esta tesis doctoral está estructurado en siete capítulos. La parte experimental y sus resultados conforman cinco de estos capítulos. En cada uno de ellos, la información ya publicada se adjunta de forma íntegra, aunque siempre precedida de un resumen global del trabajo realizado. A continuación, se indica el título de cada capítulo y se describe brevemente su contenido.

Capítulo 1: Introducción, Objetivos y Estructura de la Tesis. Este capítulo introduce los antecedentes y el interés del trabajo propuesto en la tesis, define los objetivos específicos y presenta la estructura de la tesis.

Capítulo 2: Selección de la región espectral del infrarrojo cercano y descripción de las configuraciones instrumentales para la medida de la concentración de mezclas. En este capítulo se realiza la selección de la región espectral idónea para la medida “in-situ” de mezclas de amoniaco/agua, agua/bromuro de lito y dióxido de carbono/propano y se presentan las diferentes configuraciones instrumentales que se emplearan durante el desarrollo de la tesis doctoral.

Capítulo 3: Determinaci3n de la concentraci3n de mezclas de amoniaco/agua mediante espectroscopia NIR usando diferentes configuraciones instrumentales. En la primera parte de este capítulo se presentan los métodos desarrollados para analizar, en el laboratorio, mezclas de amoniaco/agua con fracciones másicas de amoniaco superiores al 30% y se describen el tipo de celdas de medida que se requieren diseñar y construir para ello. En la segunda parte se presenta un método para analizar mezclas de amoniaco/agua en condiciones de equilibrio liquido-vapor y para determinar la concentraci3n de amoniaco en la fase líquida.

Capítulo 4: Determinaci3n mediante espectroscopia NIR de la concentraci3n de amoniaco de una disoluci3n de amoniaco/agua en circulaci3n en un absorbedor. En este capítulo se presenta el trabajo llevado a cabo para transferir un modelo establecido previamente en el laboratorio a un banco experimental, a fin de implementar el método para analizar el flujo de mezclas de amoniaco/agua a la salida de un absorbedor.

Capítulo 5: Determinaci3n de la concentraci3n de mezclas de agua/bromuro de litio y análisis cuantitativo de la hidrataci3n de sales de litio en agua mediante espectroscopia NIR. En la primera parte de este capítulo se presenta un método de análisis para la determinaci3n de bromuro de litio en mezclas de agua/bromuro de litio con fracciones másicas de bromuro de litio entre el 5% y el 65%. En la segunda parte se presenta un método de análisis multivariante para la determinaci3n cuantitativa de la hidrataci3n de soluciones acuosas multicomponentes de bromuro de litio, yoduro de litio, nitrato de litio y cloruro de litio.

Capítulo 6: Determinaci3n de la concentraci3n de mezclas de dióxido de carbono/propano en bombas de calor de compresi3n mediante espectroscopia NIR. El contenido de este capítulo describe métodos de análisis para la determinaci3n de la concentraci3n de dióxido de carbono y propano en mezclas de dióxido de carbono/propano en el circuito de una bomba de calor.

Capítulo 7: Conclusiones finales y trabajo futuro. En este capítulo se concluye acerca de las aportaciones de los métodos desarrollados y se indica el trabajo futuro para la

implementación de métodos de análisis basados en espectroscopia de infrarrojo cercano en otras mezclas.

Finalmente, en el **anexo A**, se presenta el cálculo de las incertidumbres.

1.4. Referencias

- [1] P. Srihirin, S. Aphornratana, S. Chungpaibulpatana, *A review of absorption refrigeration technologies*, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 5 (2001) 343-372
- [2] S. Anand, A. Gupta, S.K. Tyagi, *Simulation studies of refrigeration cycles: A review*, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 17 (2013) 260-277
- [3] W. Wu, B. Wang, W. Shi, X. Li, *An overview of ammonia-based absorption chillers and heat pumps*, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 31 (2014) 681-707
- [4] J. Sun, L. Fu, S. Zhang, *A review of working fluids of absorption cycles*, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16 (2012) 1899-1906.
- [5] P.K. Bansal, A. Martin, *Comparative study of vapour compression thermoelectric and absorption refrigerators*. *Int. J. Energ. Res.* 24 (2000) 93-107
- [6] R.A. Macriss, J.M. Gutraj, T.S. Zawacki, *Absorption fluids data survey: Final report on worldwide data*, *Institute of Gas Technology*, Illinois (USA) 1988.
- [7] I. Horuz, B. Kurt, *Absorption heat transformers and an industrial application*, *Renew. Energ.* 35 (2010) 2175-2181
- [8] K.E. Tsoukpo, N. Le Pierrès, L. Luo, *Experimentation of LiBr-H₂O absorption process for long term solar thermal storage*, *Energ. Procedia* 30 (2012) 331-341
- [9] E. Lefebvre, L. Fan, E. Gagnière, S. Bennici, A. Auroux, D. Mangin, *Lithium bromide crystallization in water applied to an inter-seasonal heat storage process*, *Chem. Eng. Sci.* 133 (2015) 2-8
- [10] F. Carré, French Patent 41958, *Brévets d'Inventions*, Tome74, Paris, 1871.
- [11] E. Kurem, *A comparison between ammonia-water and water-lithium bromide solutions in absorption heat transformers*, *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, 28 (2001) 427-438
- [12] P. Maina, Z. Huan, *A review of carbon dioxide as a refrigerant in refrigeration technology*. *S. African. J. Sci.* 111 (2015) 1-10
- [13] P. Boutellier, M.F Terrier, M.I Barba, P. Tobaly, *Online, non-intrusive composition*

measurements of circulating CO₂ based mixtures in an experimental heat pump by means of infrared spectroscopy. International Refrigeration and Air Conditioning Conference, Purdue (2016)

- [14] P. Boutellier, P. Tobaly, M.F. Terrier, C. Toubanc, *Experimental bench design for heat pump using CO₂ based mixtures*. International Congresses of Refrigeration, Japan (2015)
- [15] K.E. Herold, R. Radermacher, S.A. Klein. *Absorption Chillers and Heat Pumps*. CRC Press, Florida, 1996
- [16] Raal, J.D. Mühlbauer A.L., *Measurement of the thermodynamic properties of multiple phases*, Vol 7, p. 69. Elsevier, ISBN 10: 0-44451977-7; ISBN 13:978-0-444-51977-1, 2005.
- [17] E. P. Perman, *Vapour Pressure of Aqueous Ammonia Solution*, J. Chem. Soc. (1903) 1168-1178
- [18] I.L. Clifford, E. Hunter, *The system ammonia-water at temperatures up to 150°C. And at pressures up to twenty atmospheres*, J. Phys. Chem. (1932) 101-118
- [19] J. Polak, B. Lu, *Vapor-Liquid Equilibria in System Ammonia-Water at 14.69 and 65 Psia*, J. Chem. Eng. Data. 20 (1975) 182-183
- [20] S.H. Rizvi, A. Heidemann, *Vapor-Liquid Equilibria in the Ammonia-Water System*, J. Chem. Eng. Data 32 (1987) 183-191
- [21] T. M. Smolen, D.B. Manley, B.E. Poling, *Vapor-Liquid Equilibrium Data for the NH₃-H₂O System and its description with a Modified Cubic Equation of State*, J. Chem. Eng. Data 36 (1991) 202-208
- [22] B.H. Jennings, *Ammonia-Water properties (Experimentally-Determined P,V,T,x Liquid Phase Data)*, ASHRAE Trans. 71 (1965) 21-29.
- [23] P.C. Gillispie, W.V. Wilding, G.M. Wilson, *Vapor-Liquid Equilibrium Measurements on the Ammonia-Water System from 313 K to 589 K*, Research Report RR-90, Gas Processors Association, Tulsa, 1985.
- [24] J.M. Wimby, T.S. Berntsson, *Viscosity and Density of Aqueous Solutions of LiBr, LiCl, ZnBr₂, CaCl₂, and LiNO₃*, J. Chem. Eng. Data. 39 (1994) 68-72
- [25] R.A. Khairulin, V.A. Gruzdev, S.V. Stankus, O.I. Verba, *Experimental study of the density of aqueous solutions of lithium bromide at temperature of up to 250°C in the range of mass concentrations from 30 to 65%*, Thermophys. Aeromech. 13 (2006) 575-583

- [26] S.V. Stankus, R.A. Khairulin, V.A. Gruzdev, O.I. Verba, *The density of aqueous solutions of lithium bromide at high temperatures and concentrations*, Teplofizika. Vysokikh. Temperatur. 45 (2007) 475-477.
- [27] I. Fried, M. Segal, *Electrical Conductivity of Concentrated Lithium Bromide Aqueous Solutions*, J. Chem. Eng. Data. 28 (1983) 127-130.
- [28] A. I. Shahata, A.F. Elsafty, M.M. Abo Elnasr, *Concentration Measurement Technique for Aqueous Lithium Bromide Solution in Vapor Absorption Air Conditioning Systems*, Int. J. Sci. Technol. 2 (2012) 234-237.
- [29] A. Zaltash, M.R. Ally, *Refractive Indexes of Aqueous LiBr Solutions*, J. Chem. Eng. Data. 37 (1992) 110-113.
- [30] N. Rohman, N. N. Dass, S. Mahiuddin, *Isentropic compressibility, effective pressure, classical sound absorption and shear relaxation time of aqueous lithium bromide, sodium bromide and potassium bromide solutions*, J. Mol. Liq. 100 (2002) 265-290.
- [31] N.C. Anheier, C.E. McDonald, J.M. Cuta, F.M. Cuta, K.B. Olsen, *Ammonia and Ammonium Hydroxide sensors for ammonia/water Absorption Machines Literature Review and Data Compilation (2005) PNL-10546 UC-350*.
- [32] S. Ampuero, J.O. Bosset, *The electronic nose applied to dairy products: a review*, Sens. Actuators B 94 (2003) 1-12.
- [33] R. Claps, F.V. English, D.P. Leleux, D. Richter, F.K. Tittel, R.F. Curl, *Ammonia detection by use of near-infrared diode-laser-based overtone spectroscopy*. Appl. Opt. 40 (2001) 4387-4394.
- [34] R. Konrad, I. Swaid, G.M. Schneider, *High-pressure phase studies on fluid mixtures of low-volatile organic substances with supercritical carbon dioxide*, Fluid Phase Equilibria 10 (1983) 307-314
- [35] I. Swaid. Dissertation, University of Bochum. 1983.
- [36] P. Marteau, P. Tobaly, V. Ruffier-Meray, A. Barreau, *In-situ determination of high pressure phase diagrams of methane-heavy hydrocarbon mixtures using an infrared absorption method*, Fluid Phase Equilibria 119 (1996) 213-230
- [37] B. Larousse, P. Lovera, J.M. Borgard, G. Roehrich, N. Mokrani, C. Maillault, D. Doizi, V. Dauvois, J.L. Roujou, V. Lorin, P. Fauvet, P. Calres, J.M. Hartmann, *Experimental study of the vapour-liquid equilibria of HI-I2-H2O ternary mixtures, Part 2: Experimental results at high temperature and pressure*, Int. J. Hydrogen.

Energ. 34 (2009) 3258-3266.

- [38] G. Richner, G. Puxty, *Assessing the Chemical Speciation during CO₂ Absorption by Aqueous Amines Using in-situ FTIR*, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 14317–14324
- [39] R. Adami, J. Schuster, S. Liparoti, E. Reverchon, A. Leipertz, A. Braeuer, *A Raman spectroscopic method for the determination of high pressure vapour liquid equilibria*, Fluid Phase Equilibria 360 (2013) 265-273
- [40] I. Rodriguez-Meizoso, J. Quiño, A. Braeuer, *In situ quantification of minor compounds in pressurized carbon dioxide using Raman spectroscopy*, J. Supercritical Fluids. 82 (2013) 263-267.
- [41] V. H. Ramos-Sanchez, R. Jeans, R.H Elder, G. Zaragoza-Galán, R. Devonshire, *A unique approach to the vapour phase of the Hlx feed of the sulfur iodine thermochemical cycle: A Raman spectroscopy study*, Int. J. Hydrogen. Energ. 40 (2015) 1657-1664.
- [42] M. Blanco, I. Villaroya. *NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool*. TRAC-Trend Anal. Chem. 21, 4 (2002) 240-250.
- [43] G. Socrates, *Infrared characteristic group frequencies*, Wiley, 1980

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE
ESPECTROSCÓPIA DE INFRARROJO CERCANO
M. Isabel Barba Garrancho

Capítulo 2

Selección de la región
espectral del infrarrojo
cercano y descripción de las
configuraciones
instrumentales para la medida
de la composición de mezclas

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE
ESPECTROSCÓPIA DE INFRARROJO CERCANO
M. Isabel Barba Garrancho

2.1. Introducción

En este capítulo se introducen brevemente los fundamentos básicos de la espectroscopia de infrarrojo, sus regiones espectrales y la asignación de las bandas características de los grupos funcionales activos en esta región. También, se definen los conceptos de transmitancia y de absorbancia y el principio de la medida basada en la ley de Beer. Además, se justifica la necesidad de trabajar en la zona del infrarrojo cercano cuando se pretende analizar cuantitativamente muestras con concentraciones elevadas sin pretratamientos previos y se indicarán los componentes básicos de los espectrofotómetros y los modos de medida.

En primer lugar se lleva a cabo la selección de la región espectral analizando mezclas de amoníaco/agua con fracciones máxicas de amoníaco inferiores al 30% en la zona del infrarrojo cercano entre 700 y 2500 nm. Una vez registrados los espectros, se determinan las longitudes de onda en las cuales existe una relación lineal entre la absorbancia y la concentración, estableciéndose para estas longitudes de onda modelos de regresión lineal univariante. Estos modelos serán validados a partir del espectro de un conjunto de muestras preparadas a tal efecto. También, se evalúa la presencia de error sistemático y se calcula el valor de la desviación relativa cuadrática media entre los valores de concentración estimados y los preparados.

A partir de los resultados obtenidos y valorando aspectos prácticos, se selecciona la región espectral del infrarrojo cercano más adecuada para el desarrollo de métodos de análisis para determinar la concentración de amoníaco en mezclas con concentraciones de interés para sistemas de refrigeración por absorción. Además, se muestra cómo dicha región espectral es también útil para el análisis de mezclas de agua/bromuro de litio y se hace una breve referencia a la región espectral utilizada para el análisis de mezclas de dióxido de carbono/propano.

Teniendo en cuenta que para estudiar mezclas de amoníaco/agua a concentraciones altas se requiere trabajar a presiones superiores a la atmosférica, al final del capítulo se hará una descripción de las configuraciones instrumentales diseñadas para llevar a cabo la medida de estas mezclas y se presentarán las configuraciones a utilizar en esta tesis para el análisis de mezclas de bromuro de litio/agua y de dióxido de carbono/propano.

2.2. Aspectos básicos de la espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia sirve para estudiar las interacciones que suceden entre la radiación y la materia. Los métodos espectroscópicos de análisis se basan en la medida de la radiación producida o absorbida por las especies atómicas o moleculares que se analizan [1].

Las moléculas cuando absorben radiación infrarroja (IR) cambian su estado de energía vibracional y rotacional. La transición entre dos estados rotacionales de una molécula requiere muy poca energía, por lo que sólo es posible observarla, específicamente, en muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro IR de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional [2].

Utilizando la mecánica cuántica y el modelo del oscilador anarmónico para representar los enlaces, las bandas en el infrarrojo se producen como consecuencia de transiciones entre niveles de energía en los que el número cuántico vibracional (ν) cambia en una unidad ($\Delta\nu = \pm 1$), denominada banda fundamental, o en más de una unidad ($\Delta\nu = \pm 2, \pm 3, \dots$), que se denominan sobretonos [3]. Las bandas de absorción aparecen a determinadas frecuencias: ν (banda fundamental), o 2ν and 3ν (sobretonos) [2]. Estas últimas tienen menor intensidad que la banda fundamental. También se producen bandas como consecuencia de la interacción de dos vibraciones diferentes:

$$\nu_{\text{comb}} = n_1\nu_1 \pm n_2\nu_2 \pm \dots$$

Una molécula poliatómica (n átomos) tiene $3n-6$ modos de vibración diferentes ($3n-5$ si la molécula es lineal). Cada uno de estos modos de vibración viene representado por una curva de energía potencial diferente y da lugar a una banda fundamental y sus correspondientes sobretonos en el infrarrojo. Los modos de vibración que se pueden producir incluyen: cambios en la distancia de enlace (elongaciones o *stretching*, que pueden ser simétricas o asimétricas) y cambios en el ángulo de enlace (flexión o *bending*, que pueden ser simétricas en el plano, asimétricas en el plano, simétricas fuera del plano y asimétricas fuera del plano) [4].

2.2.1. Regiones espectrales

Aunque la región espectral del infrarrojo se extiende desde 800 a 10^6 nm, tanto desde el punto de vista instrumental como de sus aplicaciones es conveniente dividir la región del infrarrojo en tres regiones espectrales denominadas:

- infrarrojo cercano (NIR) donde la absorción es debida a los sobretonos y bandas de combinación.
- infrarrojo medio (MIR) donde la absorción se debe a vibraciones fundamentales.
- infrarrojo lejano (FIR) donde la absorción es debida a cambios rotacionales.

La gran mayoría de las aplicaciones analíticas clásicas de la espectroscopia infrarroja se basan en el empleo del infrarrojo medio (2500 a 5000 nm) y del infrarrojo cercano (800 nm a 2500 nm). Esta última región es de mayor utilidad que la anterior para el análisis cuantitativo [5]. En la figura 2.1 se muestra un esquema de toda la región espectral.

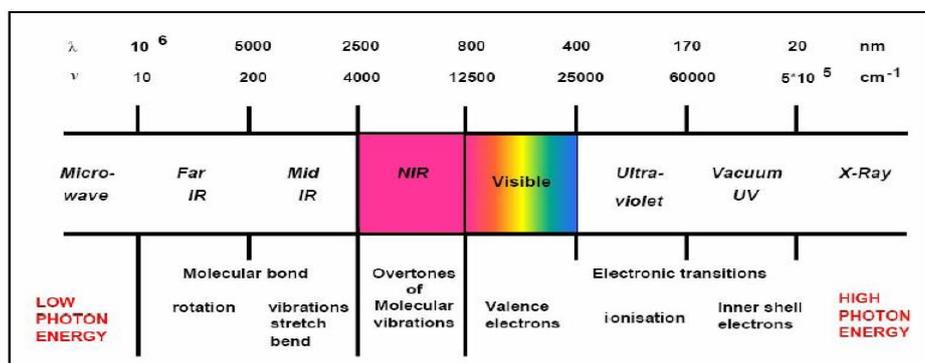


Figura 2.1. Esquema de toda la región espectral

En la región espectral del infrarrojo medio (2500 nm – 5000 nm) se observan una serie de bandas asignadas a vibraciones de sólo dos átomos de la molécula. En este caso la banda de absorción se asocia únicamente a un grupo funcional y a la estructura molecular completa, aunque hay influencias estructurales que provocan desplazamientos significativos en la frecuencia de vibración. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno (C-H, O-H y N-H) o grupos con dobles y triples enlaces aislados.

En el espectro de infrarrojo cercano predominan las bandas debidas a sobretonos y combinaciones de enlaces en los que participa el hidrógeno (debido a que aumenta el

grado de anarmonicidad de la vibración). En el NIR las bandas de absorción no están tan bien definidas como en el infrarrojo medio, apareciendo en forma de bandas anchas y solapadas entre sí, por lo que es más difícil realizar una asignación a un componente o grupo funcional concreto de la muestra. Sin embargo, las bandas de absorción tienen una menor intensidad, ya que la absorptividad de la muestra es menor. Esta característica junto con que la rapidez con que se hace la medida usando esta técnica, que no destructiva y que no es invasiva, hacen que esta zona del infrarrojo sea la más adecuada para medir muestras con concentraciones elevadas sin necesidad de pretratar la muestra [6].

2.2.2. Ley de Beer

En medidas espectroscópicas, cuando una radiación de una determinada longitud de onda λ_i y de intensidad I_0 incide sobre una muestra, parte de esta radiación es absorbida por la muestra, pudiendo el resto ser reflejada o transmitida hacia un detector, con una intensidad I menor a la intensidad de luz que incidió sobre ella (I_0).

La transmitancia (T) de un compuesto en solución es la fracción de la radiación incidente (I_0) que es transmitida a través de solución (I) y llega al detector.

La absorbancia (A) de un compuesto es la fracción de radiación incidente que es absorbida al atravesar dicho compuesto y se suele calcular utilizando la siguiente expresión:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.1)$$

La ley de Beer expresa la relación entre la absorbancia de un compuesto y su concentración:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (2.2)$$

siendo ε el coeficiente de extinción molar o absorptividad molar del compuesto que es característica de cada compuesto a cada longitud de onda, b la longitud de la celda que contiene la muestra, y c su concentración molar. La ley de Beer se cumple para soluciones diluidas, mientras que para valores de concentración altos, la absorptividad ε aumenta, debido a fenómenos de dispersión de la luz, agregación de moléculas, cambios del medio, etc [7].

2.2.3. Tipos de medida en el infrarrojo

Los componentes básicos de un espectrofotómetro son: La fuente de radiación, el selector de longitudes de onda, la celda para depositar la muestra y el detector. Los cambios en la intensidad de la radiación electromagnética que se producen cuando ésta incide sobre una muestra, se pueden medir mediante los siguientes modos [8,9]:

- *Reflectancia*: Es el efecto producido cuando un haz de luz incide sobre una superficie de un cuerpo, y éste lo devuelve al medio en mayor o menor proporción en función del tipo de material sobre el que incide la luz. En este caso el camino óptico es indeterminado porque no se conoce a que profundidad llega la radiación NIR a la muestra. Este tipo de medida se suele utilizar en muestras opacas, pulverizas o de grosor superior a 1 cm. En la figura 2.2 se muestra un esquema del recorrido de la radiación y de la disposición de los componentes del equipo de medida.

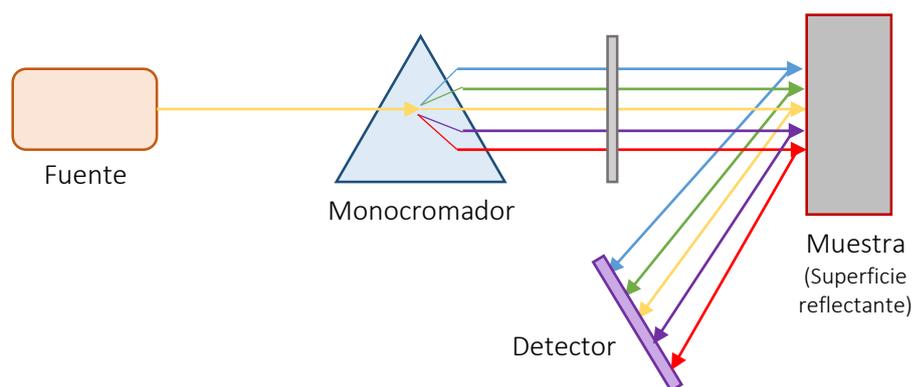


Figura 2.2. Componentes básicos para la medida de la radiación por reflectancia

- *Transmisión*. Cuando un haz de luz monocromática (de una sola longitud de onda) incide sobre un cuerpo, parte de ese haz será absorbido y otra parte atravesará el medio. La transmisión es la parte del total que no es absorbida por el cuerpo en el que incide. Este tipo de medida se suele emplear para muestras líquidas y en este caso el camino óptico será la longitud de la celda de medida. La Figura 2.3 muestra un esquema de la medida por transmisión.

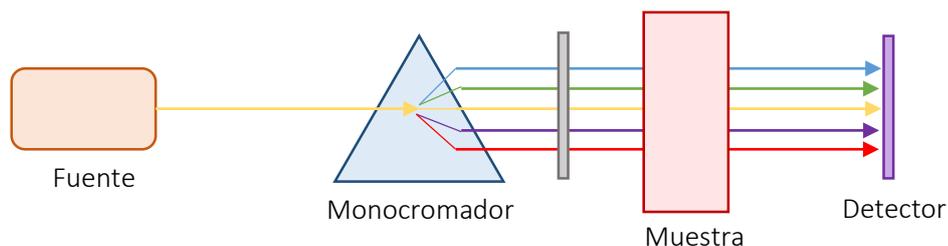


Figura 2.3. Componentes básicos para la medida por transmisión

- *Transflectancia*. Es un efecto combinado entre la reflectancia y la transmisión, también es conocido por doble transmisión. En este caso parte de la luz incidente es reflejada en la muestra y otra parte la atraviesa, para ser reflejada por un material colocado en la cara opuesta de la muestra, siendo recogida por el detector. Se suele emplear para muestras líquidas y en este caso también se conoce el camino óptico. La figura 2.4 muestra un esquema de la medida por transflectancia.

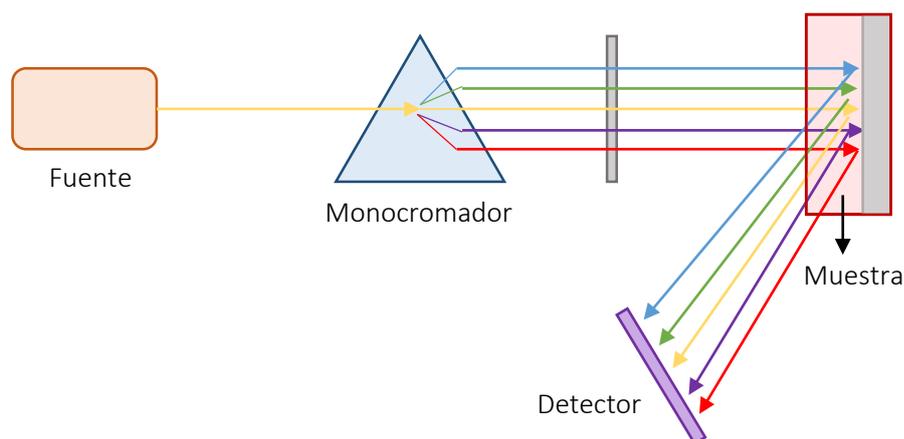


Figura 2.4. Componentes básicos para la medida por transflectancia.

Debido a que las muestras a analizar en esta tesis doctoral son soluciones líquidas, la medida mediante reflectancia no será de interés en este caso.

El empleo de fibras ópticas permite transportar la radiación de la fuente de radiación a la muestra de interés y de aquí al detector. En esta tesis doctoral el uso de dichas fibras será considerado como componente básico en las configuraciones instrumentales que se van a utilizar.

2.3. Selección de la región espectral del infrarrojo cercano para la determinación de amoniaco en mezclas de amoniaco/agua

Cuando al registrar el espectro infrarrojo de un compuesto se pueden observar diferentes bandas de absorción, desde el punto de vista del análisis cuantitativo, es deseable trabajar con aquellas bandas que presenten mayor intensidad, ya que como se ilustra en la figura 2.5, de este modo la sensibilidad (variación de la absorbancia con la concentración) de la recta de calibrado es mayor [10]. En la figura 2.5 se muestran dos rectas de calibrado representativas de cómo varía la absorbancia de un compuesto al variar la concentración para dos longitudes de onda distintas. Se puede observar que el mismo cambio en la concentración supone cambios en la absorbancia que son bastante mayores cuando se trabaja a la longitud de onda 1 que a la longitud de onda 2.

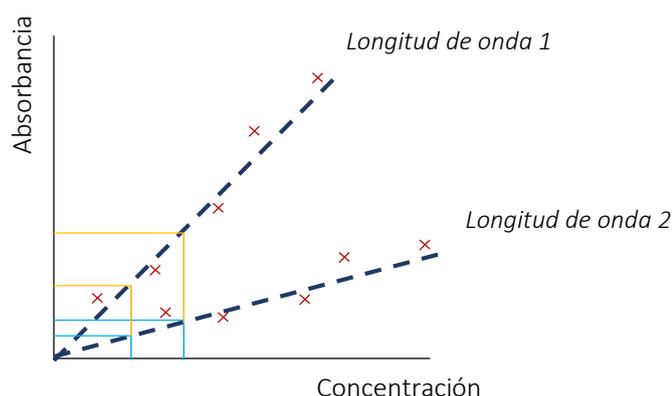


Figura 2.5 Comparación de la sensibilidad de dos rectas de calibrado para dos longitudes de onda diferentes.

Ahora bien, es necesario trabajar en condiciones en las que no se supere el intervalo de cumplimiento de la ley de Beer y en condiciones en las que a su vez se cometa el menor error posible. En la figura 2.6 se muestra una recta de calibrado que pierde su linealidad cuando los valores de absorbancia son cercanos a 1.

En los sistemas de medida de la radiación, el detector tiene asociado una incertidumbre dT y por lo tanto, cada lectura de transmitancia T_i tendrá asociada una incertidumbre que afecta a los valores de concentración [7,11]. Teniendo en cuenta la relación exponencial entre los valores de transmitancia y la concentración (Ec. 2.2), este efecto es

mayor a concentraciones muy bajas o muy altas [11], tal y como se visualiza en la figura 2.7.

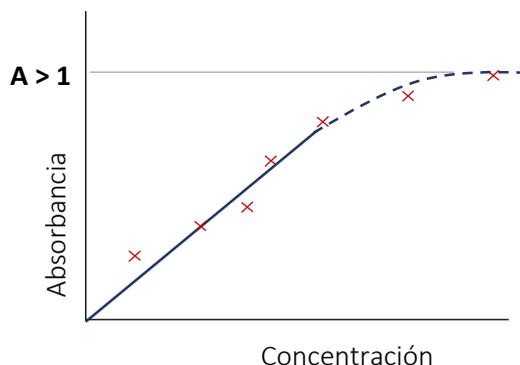


Figura 2.6. Perdida de linealidad de una recta de calibrado

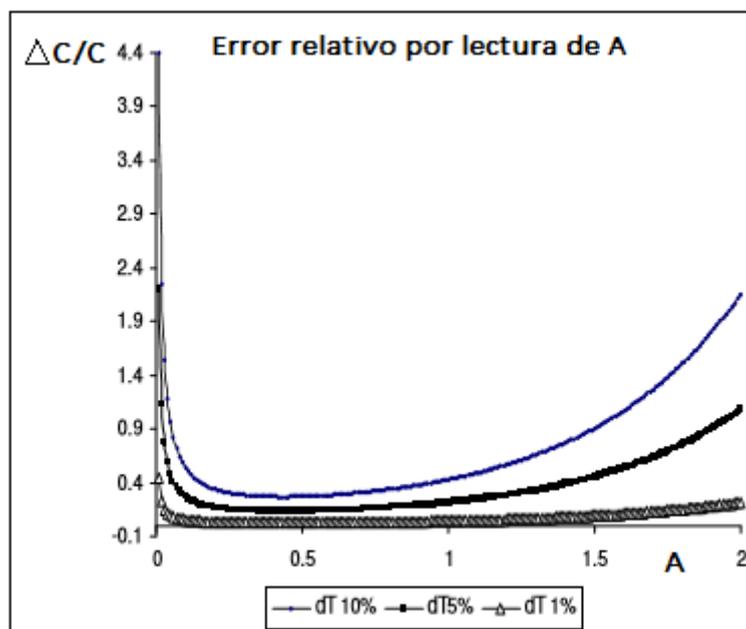


Figura 2.7. Variaci3n porcentual del error relativo sobre la concentraci3n en funci3n de la absorbancia, A, determinada para diferentes valores de dT en porcentaje.

Valores de absorbancia entre 1 y 1.2 son considerados como valores cr3ticos de trabajo en espectroscopia, ya que es frecuente observar el no cumplimiento de la Ley de Beer cuando se superan estos valores de absorbancia. Teniendo en cuenta estos factores y que ser3 de inter3s poder determinar la concentraci3n de las muestras sin necesidad de pretratarlas, la primera tarea a desempeñar ser3 la selecci3n de las longitudes de onda id3neas para ello. Para este estudio, se ha considerado como mezcla de trabajo la mezcla de amoniac0/agua ya que contiene dos compuestos de inter3s; el amoniac0 y el agua,

siendo el agua importante ya que actúa como refrigerante en las mezclas de agua/sales de litio.

La selección de la región espectral idónea para la medida de la concentración de mezclas de amoníaco/agua, se lleva a cabo registrando los espectros de estas mezclas en todo el rango espectral, utilizando dos espectrómetros: el espectrómetro “ASD” cubre la región espectral estándar, entre 1000 nm y 2500 nm y el denominado “Maya 2000 Pro Vis-NIR” que abarca la región espectral de longitudes de onda más cortas, próximas al ultravioleta, entre 800 y 1100 nm. Estos equipos no permiten trabajar a presiones superiores a la presión atmosférica, y en consecuencia la fracción másica de amoníaco en las mezclas no podrá superar el 30%. Una vez registrados los espectros, se analizará el intervalo de linealidad, la sensibilidad, y la exactitud de los modelos de regresión lineal entre los valores de absorbancia de las bandas de absorción del amoníaco y su concentración.

2.3.1. Equipos instrumentales

El registro de los espectros de las mezclas de amoníaco/agua se lleva a cabo empleando dos instrumentos NIR. Ambos equipos, miden por transflectancia utilizando una sonda de inmersión que está en contacto directo con la solución. Dicha sonda incorpora un cabezal que tiene una abertura delimitada por una superficie reflectante. La radiación pasa a través de la sonda por medio de una fibra óptica, atraviesa la muestra, se refleja en la superficie reflectante y la radiación vuelve por la misma fibra hacia el detector. Concretamente, en este estudio se trabaja con un espectrómetro Maya 2000 Pro Vis-NIR con una fuente de radiación halógena de tungsteno y un detector Back-thinned 2D FFT-CCD que mide en la región espectral de 800 a 1100 nm y de un espectrómetro ASD NIR con un detector LS4B-GOX0A0 LabSpec4 que abarca la región espectral de 1100 a 2500nm. La abertura del cabezal de la sonda o camino óptico en ambos casos fue de 10mm. En la figura 2.8 se muestra una imagen de los espectrómetros empleados para el registro de los espectros.



Figura 2.8. Espectrómetros NIR empleados para el registro de los espectros en todo el rango espectral

2.3.2. Procedimiento experimental

Los reactivos utilizados para la preparación de las mezclas de amoníaco/agua fueron hidróxido de amonio del 30-33% y agua ultrapure-Q suministrados por Sigma Aldrich. Previo a la preparación de las muestras de amoníaco/agua se determinó, mediante valoración volumétrica con HCl 0.1 M, la concentración del hidróxido de amonio, obteniéndose un valor de $30.2\% \pm 1.2\%$

Las mezclas de amoníaco/agua se prepararon por dilución de la solución comercial de hidróxido de amonio. Por razones operacionales se prepararon dos conjuntos de muestras, el primero (denominado conjunto 1) establecido entre 2.49 mol/L y 15.91 mol/L (que corresponde a concentraciones en porcentaje másico entre 4.76% y 30.19%) para ser medido en el instrumento Maya 2000 Pro Vis-NIR, y el segundo (conjunto2) entre 3.18 mol/L y 16.40 mol/L (con concentraciones en porcentaje másico entre 6.07% y 30.89%) para ser medido con el instrumento ASD NIR espectrómetro. Las muestras fueron preparadas por pesada en una balanza analítica en que se pesó el agua y se añadió la cantidad deseada de amoníaco. En la tabla 2.1 se detallan las concentraciones para las doce muestras de calibrado. La concentración de amoníaco en este conjunto de muestras es representativo de las soluciones de amoníaco/agua que se pueden preparar a la presión atmosférica y a 298.15 K. Además, para validar ambos modelos de calibración, se prepararon dos conjuntos de validación (conjuntos 3 y 4) formados por 5 muestras cuyas concentraciones se incluyen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1. Muestras de calibración preparada

a) Maya 2000 Pro Vis-NIR (600 nm – 1100nm)			b) ASD espectrómetro (1000 nm – 2500nm)			
Conjunto 1 (NH ₃ /H ₂ O)			Conjunto 2 (NH ₃ /H ₂ O)			
	C _{NH₃} (mol/L)	A (1033 nm)		C _{NH₃} (mol/L)	A (1523 nm)	A (2208 nm)
1	2.49	0.062	1	3.18	0.089	0.927
2	5.28	0.101	2	4.49	0.152	1.192
3	7.58	0.167	3	7.38	0.279	1.458
4	10.13	0.242	4	9.66	0.384	1.564
5	11.86	0.275	5	12.97	0.533	1.617
6	15.91	0.352	6	16.40	0.680	1.667

Tabla 2.2. Muestras de validación preparadas

a) Maya 2000 Pro Vis-NIR (600 nm – 1100nm)		b) ASD espectrómetro (1000 nm – 2500nm)	
Conjunto de validación 3		Conjunto de validación 4	
	C _{NH₃} (mol/L)		C _{NH₃} (mol/L)
1	3.60		3.83
2	6.18		5.68
3	8.25		9.42
4	12.69		11.2
5	14.02		14.84

Una vez sumergida la sonda de inmersión provista de un cabezal de 10mm en las muestras se registraron los espectros en modo transfectancia. Se obtuvo el espectro infrarrojo entre 800 y 1000 nm para el conjunto de calibración 1 y entre 1100 y 2500 nm para el conjunto de calibración 2 utilizando los espectrómetros presentados en la sección 2.3.1. Para cada instrumento el 100% de transmitancia fue ajustado empleando agua pura.

Los espectros adquiridos fueron convertidos a ficheros MATLAB para su tratamiento antes de ser analizados. El desplazamiento vertical producido a consecuencia de trabajar con espectrofotómetros de un único haz se elimina corrigiendo la línea base de cada espectro. Para ello, se le resta a cada valor de absorbancia del espectro, un valor de absorbancia obtenido a una longitud de onda representativa del ruido instrumental. Para

la región de 1000-2500 nm la longitud de onda considerada fue la de 1700 nm mientras que en la región de 600-1100 nm se consideró la de 750 nm.

2.3.3. Resultados y discusión

En la figura 2.9 se muestran los espectros de las mezclas de amoníaco/agua en todo el rango espectral del infrarrojo cercano. La figura 2.9 a) muestra los espectros del conjunto de calibración 1 y la figura 2.9 b) los del conjunto de calibración 2.

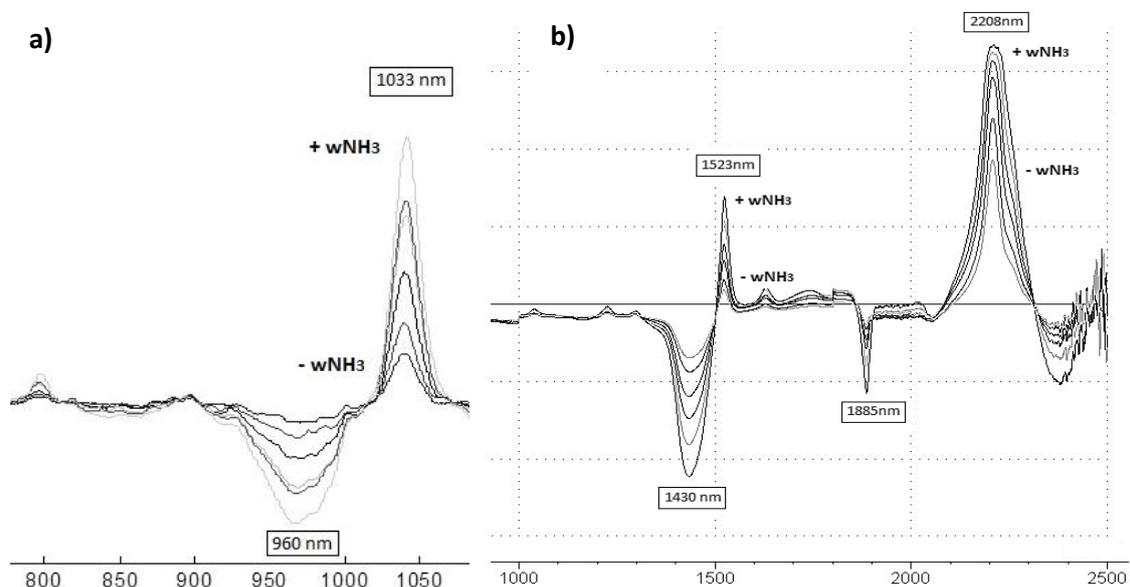


Figura 2.9. Espectros obtenidos en la región del infrarrojo cercano para el conjunto de calibración 1 (a) y para el conjunto de calibración 2 (b)

Como puede observarse en estas figuras, aparecen tres bandas de absorción representativas del grupo funcional $-NH$ presentes en el amoníaco a 1033 nm, a 1523 nm y a 2208 nm, además, también se observan las bandas características del grupo funcional $-OH$ a 960 nm, a 1430 nm y a 1885 nm. Las bandas de absorción del agua presentan valores negativos ya que el 100% de transmitancia de cada instrumento fue ajustado empleando agua pura.

En consonancia con lo citado en la literatura [12,13] la intensidad de la banda de absorción alrededor de 2208 nm, asociada a bandas de combinación del amoníaco, es mayor que la intensidad de las bandas de absorción alrededor de 1523 nm,

representativas de los primeros y segundos sobretonos de las vibraciones fundamentales del grupo –NH. De la misma forma, esta banda es más intensa que la que aparece a 1033 nm representativa de los terceros sobretonos.

En la tabla 2.1 se han incluido los valores de absorbancia a la longitud de onda del máximo de la banda de absorción del amoniac, para las muestras de los conjuntos 1 y 2. En la figura 2.10, estos valores se han representado en función de la concentración de amoniac en las mezclas.

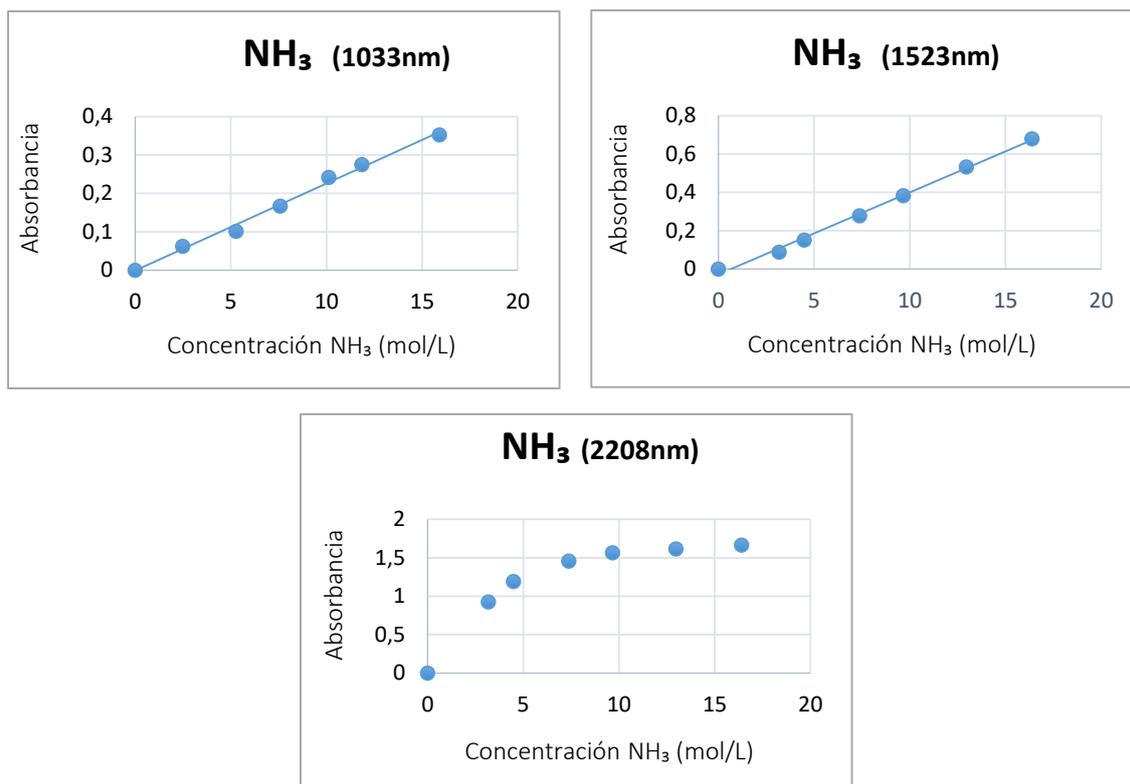


Figura 2.10. Representación de la absorbancia frente a la composición de amoniac para los dos conjuntos de calibración a varias longitudes de onda

Es posible observar para las longitudes de onda de 1523 nm y de 1033 nm la relación entre la concentración de amoniac y los valores de absorbancia es lineal en todo el rango de concentración (0 – 30%), sin embargo, esto no ocurre en la longitud de onda de 2208 nm donde la linealidad se pierde para concentraciones mayores a 4.49 mol/L (8.57% en porcentaje másico). Este valor de concentración presenta valores cercanos a 1, en estos casos, la intensidad de la radiación electromagnética que llega al detector después de haber interactuado con la muestra es menor que el 10% de la intensidad de la radiación

incidente y es aconsejable diluir la muestra si se desea efectuar un análisis cuantitativo de la composición de la muestra.

Por tanto, la banda de absorción alrededor de 2208 nm no será útil para establecer un método de análisis que permita determinar a tiempo real la concentración de amoníaco en muestras de amoníaco/agua con concentraciones relativamente altas.

En la tabla 2.3 se muestran los valores de los diferentes parámetros de las líneas de regresión ($A = b_0 + b_1 \cdot C_{NH_3}$), obtenidas al ajustar por mínimos cuadrados los valores de absorbancia medidos a 1033 nm y 1523 nm frente a la concentración de las muestras en los conjuntos 1 y 2.

Tabla 2.3. Coeficientes y desviaciones estándar de las líneas de regresión obtenidas cuando los valores de absorbancia se miden a: a) 1033 nm (conjunto 1) y b) 1523 nm (conjunto 2)

a) Maya 2000 Pro Vis-NIR (600 nm – 1100nm)		b) ASD espectrómetro (1000 nm – 2500nm)	
	Conjunto 1 (NH ₃ /H ₂ O)		Conjunto 2 (NH ₃ /H ₂ O)
b₁	0.0227		0.0428
Sb₁	0.0008		0.0012
b₀	-0.0012		-0.0280
Sb₀	0.0078		0.0114
R	0.9965		0.9980
Sxy	0.0115		0.0170

Con estos modelos de regresión se puede obtener una primera estimación de los valores de absorbancia que se obtendrían al analizar muestras con concentraciones de amoníaco representativas de las mezclas empleadas en un absorbedor (40% expresadas como porcentaje másico de amoníaco). Los valores de absorbancia calculados fueron 0.475 para la línea de regresión a 1033 nm y 0.871 para la línea de regresión a 1523 nm. Ambos valores son inferiores a 1, por lo que se puede considerar que ambas bandas podrían ser seleccionadas para el objetivo final de nuestro trabajo.

El valor de la pendiente de la línea de regresión a 1523 nm ($b_1 = 0.04128$ mol/L) es dos veces superior al de la línea de regresión a 1033 nm ($b_1 = 0.0227$ mol/L). Estos valores son representativos de la sensibilidad del método de análisis y afecta a la incertidumbre de

los resultados de concentraci3n que se estimen cuando se analizan muestras de concentraci3n desconocida.

En la tabla 2.4 se presentan los valores de concentraci3n estimados para el conjunto de validaci3n 3 y para el conjunto de validaci3n 4 junto con los valores de concentraci3n preparados para cada muestra (Tabla 2.2). El valor de la incertidumbre de la concentraci3n preparada se calcula mediante propagaci3n de errores teniendo en cuenta el valor de las incertidumbres que acompa1a al proceso de preparaci3n de las muestras. El valor de la incertidumbre de los valores estimados con el modelo se obtiene de los par3metros de la recta de calibrado, de acuerdo con la siguiente expresi3n:

$$u(c_{recta}) = \frac{s_{xy}}{b_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_{muestra} - \bar{y})^2}{b_1^2 \sum (c_i - \bar{c})^2}} \quad (2.3)$$

donde N es el numero de repeticiones de la muestra a validar (1), n el n1mero de muestras utilizadas para construir la recta de calibrado (5), $\hat{y}_{muestra}$ el valor medio de las N respuestas instrumentales, \hat{y} el valor medio de las n respuestas instrumentales de las muestras de calibrado, \hat{c} el valor medio de las n concentraciones de las muestras de calibrado, c_i cada una de las n concentraciones de las muestras de calibrado, s_{xy} la desviaci3n est3ndar de los residuales de la recta y b_1 es la pendiente de la recta de calibrado.

Tabla 2.4. Valores de concentración de amoniaco preparados para los conjuntos de validación 3 y 4 y la concentración estimada por el modelo con su incertidumbre

c) Maya 2000 Pro Vis-NIR (600 nm – 1100nm)			d) ASD espectrómetro (1000 nm – 2500nm)	
Conjunto de validación 3			Conjunto de validación 4	
	C_{NH_3} (mol/L) preparado	C_{NH_3} (mol/L) estimado	C_{NH_3} (mol/L) preparado	C_{NH_3} (mol/L) estimado
1	3.60 ± 0.01	4.41 ± 0.54	3.83 ± 0.01	3.54 ± 0.44
2	6.18 ± 0.01	6.03 ± 0.54	5.68 ± 0.01	5.45 ± 0.43
3	8.25 ± 0.01	8.97 ± 0.53	9.42 ± 0.01	9.21 ± 0.43
4	12.69 ± 0.01	12.48 ± 0.56	11.2 ± 0.01	11.47 ± 0.44
5	14.02 ± 0.01	14.85 ± 0.60	14.84 ± 0.01	14.96 ± 0.47

De acuerdo a lo esperado estos valores son algo más pequeños para la recta de mayor pendiente. La ausencia de sesgo en los resultados se comprueba mediante la regresión lineal entre los valores estimados por el modelo y los valores preparados que son considerados como valores de referencia (tabla 2.4). En la tabla 2.5 se muestran los parámetros de las líneas de regresión.

Tabla 2.5. Coeficientes y desviaciones estándar de las líneas de regresión obtenidas al representar los valores de concentración estimados del conjunto de validación 3 frente a los valores de concentración estimados del conjunto de validación 4.

a) Maya 2000 Pro Vis-NIR (600 nm – 1100nm)		b) ASD espectrómetro (1000 nm – 2500nm)	
Conjunto de validación 3		Conjunto de validación 4	
b_1	0.99		1.05
Sb_1	0.07		0.02
b_0	0.52		-0.47
Sb_0	0.68		0.19
R	0.99		0.99
Sxy	0.61		0.17

En ausencia de error sistemático el valor de la pendiente y de la ordenada deberían ser 1 y 0 respectivamente. Como existen errores aleatorios se obtienen valores ligeramente diferentes. El test conjunto de la ordenada y la pendiente [14,15] se lleva a cabo de

acuerda a la ecuación 2.4 y permite comprobar si las diferencias entre los valores esperados y los encontrados son significativas.

$$F_{cal} = \frac{(\beta_0 - b_0)^2 + 2\bar{x}(\beta_0 - b_0)(\beta_1 - b_1) + (\sum x_i^2 / n)(\beta_1 - b_1)^2}{2s_e^2 / n} \quad (2.4)$$

Siendo β_0 y β_1 los valores 0 y 1, respectivamente. Los valores de F_{cal} se comparan con los valores de F_{tab} .

La figura 2.11 muestra las elipses de confianza centradas alrededor de los valores $b_0 = 0.53$ y $b_1 = 0.98$ de la línea de regresión obtenida con el conjunto de validación 3 (Figura 2.11 izda) y alrededor de los valores $b_0 = -0.45$ y $b_1 = 1.05$ de la línea de regresión obtenida con el set de validación 4 (figura 2.5 b). En ambos casos el punto teórico ($b_0=0$, $b_1=1$) se encuentra dentro de la elipse trazada para un nivel de significancia de $\alpha=0.05$ lo que permite concluir que a este nivel de significancia el método de análisis estaba libre de error.

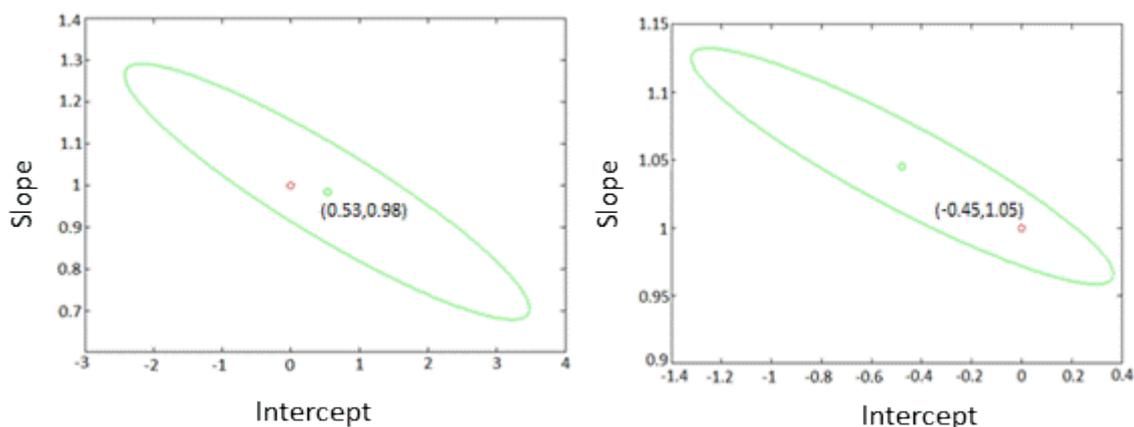


Figura 2.11. Elipse de confianza para la pendiente y la intersección de la regresión lineal obtenida de la representación de la concentración conocida de los conjunto de validación frente a la concentración estimada usando el modelo, teniendo en cuenta las incertidumbres en ambos ejes

La concordancia entre los valores estimados y los esperados fue evaluada en términos de la desviación relativa cuadrática promedio (RMSD) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$RMSD (\%) = \sqrt{\frac{[(C_{prep} - C_{est}) / C_{est}]^2}{N}} \cdot 100 \quad (2.5)$$

Se obtuvieron valores de RMSD = 9.40% para los datos del conjunto de validación 3, los cuales fueron analizados con el instrumento Maya 2000 Pro Vis-NIR a 1033nm y de RMSD = 4.38% para el conjunto de validación 4, que fueron analizados en el espectrofotómetro ASD a 1523 nm, la desviación es por tanto menor a esta longitud de onda. Cabe pensar que estos valores de error podían ser optimizados trabajando en condiciones más controladas.

De los resultados se puede concluir que ambas longitudes de onda podían ser consideradas para desarrollar un método de análisis que permita determinar a tiempo real la concentración de amoníaco en muestras de amoníaco/agua representativas de los fluidos de trabajo en los ciclos de refrigeración.

El desarrollar métodos de análisis basadas en la espectroscopia de infrarrojo cercano para la determinación cuantitativa de la composición de los fluidos de trabajo empleados en ciclos de refrigeración era una novedad en los laboratorios del grupo de investigación. Este objetivo requería adquirir un espectrofotómetro que sería dedicado de forma exclusiva a esta tarea. Teniendo presente el alto coste de esta instrumentación y que la concentración de amoníaco en el fluido de trabajo dentro del ciclo podría oscilar entre un 30% y un 99%, se optó por trabajar en la región espectral de las longitudes de onda más cortas del infrarrojo cercano.

2.4. Selección de la región espectral del infrarrojo cercano para la determinación de agua en mezclas de H₂O/LiBr y de dióxido de carbono en mezclas de CO₂/C₃H₈

La selección de la región espectral del infrarrojo cercano para la determinación cuantitativa de la composición de mezclas de agua/bromuro de litio y de dióxido de carbono/propano no ha requerido un estudio como el realizado para el amoníaco/agua.

En el caso de las mezclas de agua/bromuro de litio, las bandas de absorción utilizadas para establecer los modelos de calibrado serán representativa del grupo funcional -OH presente en el agua y estas bandas de absorción han podido observarse en el estudio previo realizado con las mezclas de amoníaco/agua a 980 nm, 1430 nm y 1885 nm. Por

ello, el registro de los espectros de las mezclas de agua/bromuro de litio se llevará a cabo empleando un espectrómetro estándar que abarca la región espectral de longitudes de onda más cortas, cercanas a la zona espectral del UV (850 -1100nm) por lo que la banda de absorción utilizada para establecer los modelos de calibrado será la que aparece a 980 nm. A modo de ejemplo, la figura 2.12 muestra el espectro de una solución de agua/bromuro de litio al 50% registrado a la longitud de onda de 980 nm. En este caso, el 100% de transmitancia se realizaba con la celda vacía. Como se puede observar en la figura, los valores de absorbancia son muy inferiores al valor crítico de 1, lo cual indica que será posible establecer modelos de calibrado en un amplio intervalo de concentraciones de agua en esta longitud de onda sin incumplir la Ley de Beer.

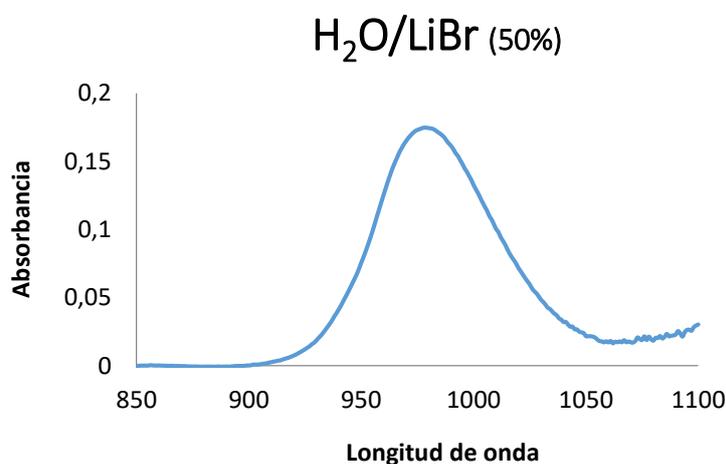


Figura 2.12. Espectro de una mezcla de agua/bromuro de litio al 50%

Para la selección de la región espectral en el caso de mezclas de dióxido de carbono/propano se ha tenido en cuenta que en la zona del infrarrojo la sensibilidad de las bandas de absorción de los compuestos es baja y en consecuencia el análisis cuantitativo de mezclas gaseosas en esta zona sólo es posible cuando la concentración en el punto de medida es muy alta. El espectrómetro NIR que se utilizará para el registro de los espectros de estas mezclas trabaja en la región espectral donde los coeficientes de extinción molar de los compuestos son más grandes correspondiente a la zona de longitudes de onda mayores (entre 1200 y 2500 nm). La banda de absorción empleada para el establecimiento de los modelos de calibrado será la representativa del grupo funcional -CO y que aparecerá alrededor de 2050 nm.

2.5. Configuraciones instrumentales para la determinación de la concentración de mezclas de amoniaco/agua usando espectroscopia de infrarrojo

Los equipos instrumentales que se han descrito hasta ahora en esta tesis no han permitido analizar mezclas de amoniaco/agua con concentraciones superiores al 30% en amoniaco, ya que dichos equipos no permitían trabajar a presiones por encima de la presión la atmosférica. Para superar esta dificultad se diseñarán y construirán dos configuraciones instrumentales nuevas, las cuales permitirán trabajar con mezclas con concentraciones superiores al 30%. Para conformar estas configuraciones instrumentales será necesario adquirir un espectrofotómetro NIR, las celdas de medidas, y el equipo adicional necesario para preparar e introducir la mezcla en las celdas. Estas celdas se diseñaran y construirán en nuestro laboratorio. El espectrofotómetro NIR a utilizar es un instrumento modular Maya 2000 Pro-Vis-NIR que trabaja en la región del espectro UV-Vis-NIR (600nm – 1100nm), y que permite conectar la fuente de luz, la sonda óptica o fibras ópticas con el detector. La conexión entre la fuente de luz, la celda de medida y el detector marcará la modalidad de la medida espectroscópica: transflectancia o transmisión.

2.5.1. Configuración instrumental basada en la medida por transflectancia

Para efectuar la medida por transflectancia se utilizó una sonda óptica de inmersión que soporta presiones de hasta 25 bar. En la figura 2.13 se muestra un esquema de la configuración instrumental diseñada y construida para llevar a cabo las medidas. En esta configuración, la sonda se inserta dentro de la celda de medida, de manera que está en contacto directo con la muestra. El fluido ocupa el espacio entre las dos superficies, una de ellas reflectante. La radiación se transmite mediante la fibra óptica a través de la sonda

de inmersión, atraviesa la muestra y se refleja en la superficie reflectante, entonces, la radiación reflejada por el espejo vuelve a través de la misma fibra hasta llegar al detector.

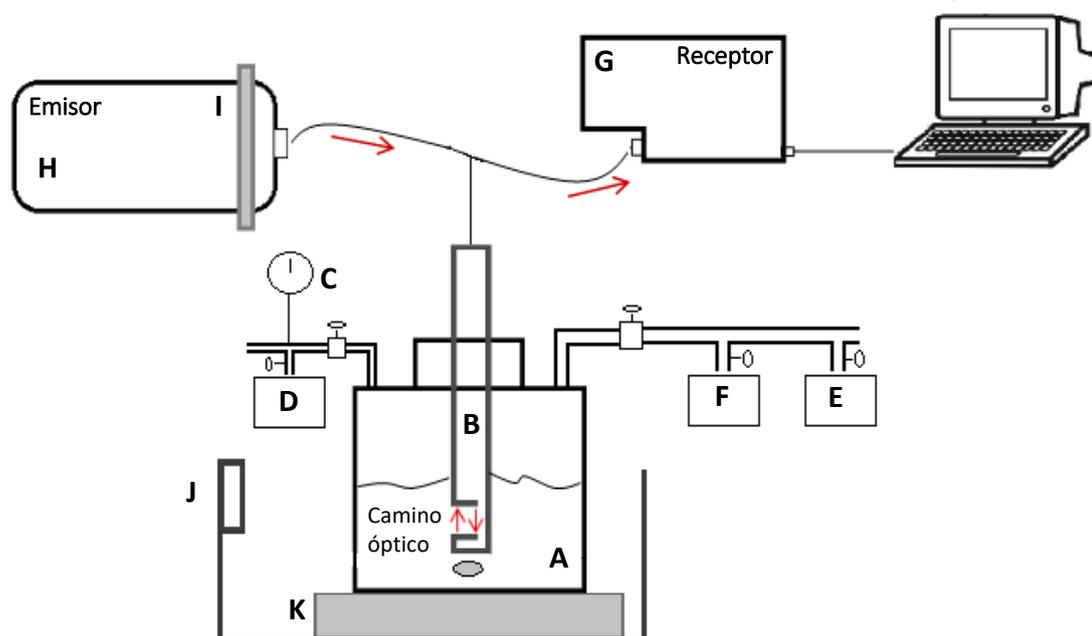


Figura 2.13. Configuración instrumental. A: Celda de medida B: Sonda óptica de inmersión C: manómetro de presión. D: Nitrógeno seco. E: Amoníaco gas. F: Bomba de vacío. G: Espectrómetro NIR. H: Fuente de luz. I: Filtro. J: Baño termostático. K: Agitador magnético

En este caso, el camino óptico viene marcado por la longitud del cabezal de la sonda de inmersión, es decir, por la zona que queda sumergida en la muestra y que se delimita por las dos superficies (una de ellas reflectante). Esta configuración instrumental puede usarse tanto para la determinación de la concentración de un fluido en estado líquido como para un fluido en estado vapor. Es importante resaltar que esta configuración instrumental está pensada para el análisis de muestras donde el fluido no se encuentra circulando, sino que está estático en el interior de la celda.

2.5.2. Configuración instrumental basada en la medida por transmisión

La medida de la transmisión se lleva a cabo utilizando dos fibras ópticas colocadas de forma que se encuentren perfectamente alineadas. Una de las fibras se encarga de transmitir el haz de luz a través de la muestra y la otra se encarga de recoger la radiación transmitida a través de la solución. En la figura 2.14 se muestra la configuración instrumental utilizada para las medidas del espectro infrarrojo por transmisión. Como en

el caso anterior, esta configuración instrumental puede emplearse tanto para líquidos como gases, siempre y cuando el fluido se encuentre estático en la celda. El camino óptico, en este caso, corresponde al ancho de la celda de medida

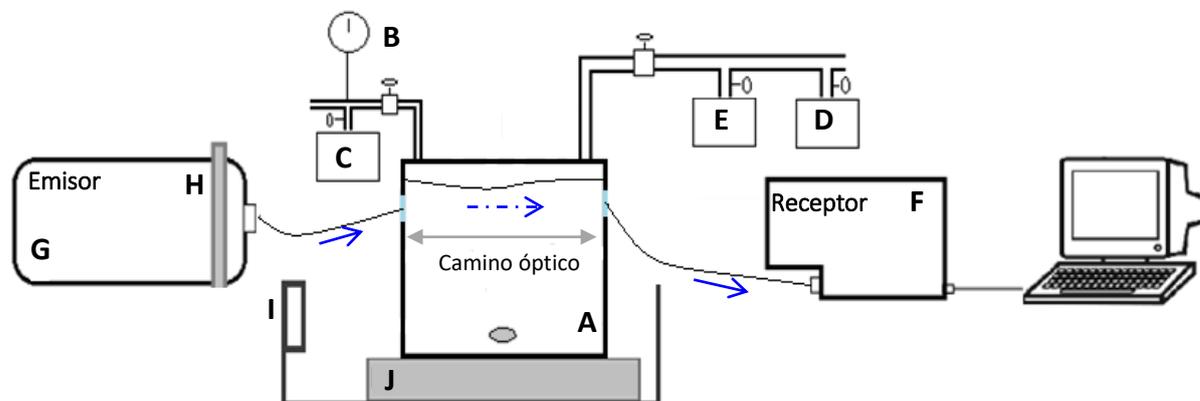


Figura 2.14. Configuración instrumental. (A): Celda de medida (B): Manómetro de presión (C) Nitrógeno seco. (D) Amoníaco gas. (E) Bomba de vacío. (F) Espectrómetro NIR. (G) Fuente de luz. (H) Filtro. (I) Baño termostático. (J) Agitador magnético

Al no incorporar una sonda inmersa en la muestra, este tipo de medida no es intrusiva y puede ser empleada para la determinación a tiempo real de la concentración de amoníaco en mezclas de amoníaco/agua. En la figura 2.15 se muestra un esquema de la configuración instrumental incorporada en la instalación, donde el fluido está en movimiento y circula a través de la celda de medida.

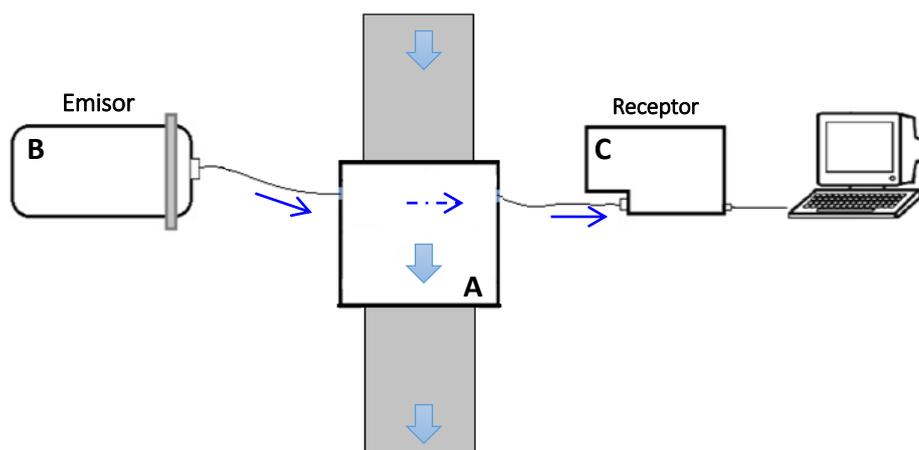


Figura 2.15. Configuración instrumental. A: Celda de medida. B: Fuente de luz. C: Espectrómetro NIR

2.6. Configuración instrumental para la determinación de la concentración de mezclas de agua/bromuro de litio usando espectroscopia de infrarrojo

La medida de la absorbancia de las mezclas de agua/bromuro de litio se llevaron a cabo por transmisión utilizando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Agilent 8453 disponible en el laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universitat Rovira i Virgili. Este instrumento abarca la región espectral del infrarrojo cercano de longitudes de onda más corta, entre 800 y 1100nm. En la figura 2.16 se muestra un esquema de la configuración instrumental.

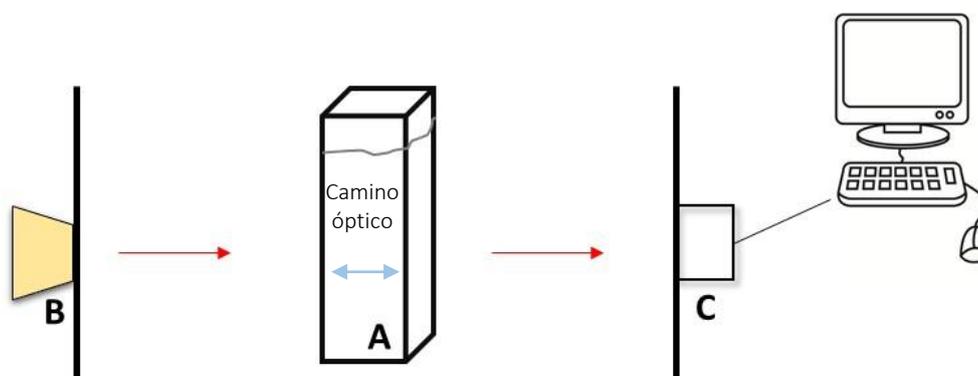


Figura 2.16. Configuración instrumental. A: Cubeta de medida. B: Fuente de luz. C: Espectrómetro NIR

El haz de luz de la lámpara incorporada en el instrumento (B) pasa a través de la muestra que se encuentra en la cubeta de medida (A) y la luz transmitida por la muestras es recibida por el detector (C). Esta configuración instrumental se utiliza para el análisis de muestras en esta líquido, donde el fluido se encuentra estático en el interior de la cubeta. Dicha cubeta, está completamente abierta por la parte superior y por lo tanto no es posible medir a presiones por encima de la presión atmosférica. En este caso, el camino óptico corresponde a la longitud de la celda.

2.7. Configuración instrumental para la determinación de la concentración de mezclas de dióxido de carbono/propano usando espectroscopia de infrarrojo

La medida de la absorbancia de mezclas de dióxido de carbono/propano se ha llevado a cabo por transmisión utilizando un espectrómetro Perkin Elmer disponible en el laboratorio de Chimie Moléculaire et de Genie des Procédés Chimiques et Energétiques (CMGPCE) en el Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM) en Paris, que opera en la región espectral de longitudes de onda más largas, entre 1000 y 2500 nm.

El principio de medida es similar al presentado en la figura 2.14 pero en este caso la celda es una celda de flujo comercial en que el fluido circula a su través. Esta celda es un tubo equipado con dos ventanas de zafiro donde las fibras ópticas van conectadas y a través de las cuales pasa la radiación. La luz transmitida por la muestra es devuelta al detector. En este caso la celda de flujo está preparada para soportar altas presiones y el camino óptico viene marcado por su longitud.



Figura 2.17. Celda de flujo utilizada para mezclas $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$

2.8. Conclusiones generales

De los resultados obtenidos de la medida del espectro infrarrojo de mezclas de amoníaco/agua en un intervalo de concentración másica entre 0 y 30% en todo el rango espectral se puede concluir que existen tres fuertes bandas a 2208 nm, a 1523 nm y a 1033 nm representativas del grupo funcional NH. De estas tres bandas de absorción la banda de 2208 nm es la más sensible, sin embargo, cuando se establece la recta de calibrado usando los valores de absorbancia en el máximo de la banda pierde la linealidad a concentraciones superiores al 9%.

Del análisis de las figuras de mérito obtenidas para las bandas de absorción a 1523nm y a 1033nm se concluye que la región espectral óptima para la medida de la concentración de amoníaco en mezclas de amoníaco/agua con concentraciones relativamente elevadas es la zona del infrarrojo cercano de longitudes de ondas cortas (entre 600 y 1100 nm), además, en esta región espectral aparece una banda de absorción a 980nm característica del grupo funcional –OH, por lo que también se podrá determinar el contenido de agua. Para las mezclas basadas en CO₂ será necesario trabajar en longitudes de onda más largas donde la absorptividad de los compuestos sea mayor.

Una vez seleccionada la región espectral, se han diseñado las diferentes configuraciones instrumentales basadas en la medida de la transfectancia y de la transmisión para operar con las mezclas propuestas.

2.9. Referencias

- [1] G. Schwedt, *The essential guide to analytical chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1997
- [2] B.G. Osborne, T. Fearn, *Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis*, Longman Scientific and Technical, U.K., 1986
- [3] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2nd ed. Chichester, England, 1992.
- [4] R.M. Silverstein and F. X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6a ed. John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [5] H.W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, H.M. Heise, *Near-Infrared Spectroscopy: Principles, instruments, applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [6] R. Keller, J.M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer. *Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [7] D.A. Skoog, D. M. West, *Introducción a la Química Analítica*. Reverté, Sevilla, 2002
- [8] K.A. Rubinson, J.F. Rubinson, *Análisis instrumental*, Prentice Hall, Madrid, 2001
- [9] G. Bergera, C. Jarén, S. Arazuiri, I. Arona, *Instrumentación para la espectroscopia de infrarrojo cercano*. Horticultura-Tecnología Poscosecha. 194 (2003) 30-33.
- [10] D.C. Harris. *Análisis Químico Cuantitativo*. 3th ed, Reverté, Barcelona, 2007.

- [11] A. Baeza. *Documento de Apoyo. Precisión en espectrofotometria*. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. 2007
- [12] D. A. Burns, E.W. Ciurczak Eds, *Practical spectroscopy series, Handbook of Near-Infrared Analysis*, 3th edition, CRC Press, Taylor& Francis Group, 2008, 521.
- [13] J. Workman, L. Weyer, *Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy*. CRC Press. 2008.
- [14] H.S.P Carneiro, A.R.B. Medeiros, F.C.C Oliveira, G.H.M. Aguilar, J.C. Rubim, P.A.Z. Suarez, *Determination of Ethanol fuel adulteration by methanol using partial Least-Squares models based on Fourier transform techniques*, Energy Fuels, 22 (2008) 2767-2770.
- [15] P. Baptista, P. Felizardo. J.C. Menezes, M.J. Neiva-Correia, *Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the methyl esters content in biodieses*. Anal. Chim. Acta 607 (2008) pp 153-159.

Capítulo 3

Determinación de la
concentración de mezclas de
amoníaco/agua mediante
espectroscopia NIR usando
diferentes configuraciones
instrumentales

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE
ESPECTROSCÓPIA DE INFRARROJO CERCANO
M. Isabel Barba Garrancho

3.1. Introducción

En este capítulo se desarrollan métodos analíticos basados en la espectroscopia de infrarrojo cercano para determinar la concentración de amoníaco en disoluciones de amoníaco/agua, utilizando las dos configuraciones instrumentales propuestas en el capítulo anterior. Ambas configuraciones utilizan un sistema modular con una fuente halógena de tungsteno y un detector que trabaja en la zona de longitudes de onda cortas de la región del infrarrojo cercano, la cual fue seleccionada como resultado del estudio previo realizado.

En primer lugar se presenta el método desarrollado para la medida del espectro infrarrojo de las muestras por transflectancia, empleando una sonda de inmersión que lleva incorporadas dos fibras ópticas, una para transportar la radiación desde la fuente a la muestra que está contenida en una celda presurizada y la otra para llevar la radiación desde la muestra hasta el detector. A continuación, se presenta el desarrollo del otro método de análisis, en el que la medida del espectro infrarrojo tiene lugar por transmisión de la radiación a través de la celda presurizada que contiene la muestra empleando dos fibras ópticas.

Como aplicación de estas técnicas de medida, se ha desarrollado un método de análisis para determinar mediante espectroscopia NIR la fracción másica de amoníaco en la fase líquida de muestras de amoníaco/agua que están en condiciones de equilibrio líquido-vapor (ELV) y un método de análisis multivariante basado en SIMCA para modelar los espectros NIR característicos de la fase líquida de muestras de amoníaco/agua que están en condiciones de ELV para poder determinar la concentración total de amoníaco a partir del espectro.

3.2. Determinación de la concentración de amoníaco en mezclas de amoníaco/agua mediante espectroscopia NIR en modo de transflectancia

En esta sección se presenta el trabajo realizado para desarrollar un método de análisis basado en espectroscopia de infrarrojo cercano que permite determinar la concentración

de amoniaco en muestras de amoniaco/agua con fracciones másicas de amoniaco superiores al 30% a distintas presiones y temperaturas. Para ello se utiliza una configuración instrumental modular que incorpora una sonda de inmersión sumergida en la celda que contiene la muestra cuya composición se desea determinar.

El trabajo realizado para desarrollar el método de análisis ha consistido en:

- ✓ Definir el intervalo de las condiciones de trabajo: presión, temperatura y fracción másica de amoniaco de las muestras de amoniaco/agua que se van a analizar para establecer el modelo de calibrado.
- ✓ Estudiar de forma empírica cómo afectan la presión y la temperatura a la absorbancia de la banda de absorción característica del amoniaco para encontrar un modelo de calibrado que relacione la absorbancia a 1033nm y los valores de presión, temperatura y concentración de amoniaco.
- ✓ Validar los resultados que se obtienen cuando estos modelos son empleados para determinar la concentración de amoniaco a partir de su espectro.

Aunque el trabajo realizado se discute detalladamente en el artículo de Barba et al. que se incluye de forma íntegra en este apartado, titulado: *“Determining the composition of ammonia/water mixtures using short-wave near-infrared spectroscopy”* y publicado en Talanta 146 (2016) 111-116. A continuación se hace un breve resumen de su contenido.

3.2.1. Descripción del equipo y método experimental

La celda de medida construida en acero inoxidable, es cilíndrica con una capacidad de 150 ml y diseñada para trabajar hasta presiones de 25 MPa. En la figura 3.1 se muestra una imagen de la celda de medida, de la sonda de inmersión y sus conexiones. Como puede apreciarse en esta figura, la celda dispone en la parte superior de tres aberturas, una de ellas se utiliza para la introducción y vaciado de la muestra, otra para la presurización de la muestra con nitrógeno gas, y la central para introducir la sonda óptica de 1 cm de diámetro interno por la que pasan dos fibras ópticas y que tiene un cabezal con un espejo al final, siendo la distancia entre el final de la fibra óptica y el espejo de 10 mm. Al sumergir la sonda en la muestra, la radiación transportada por la fibra óptica desde la fuente hasta la sonda atraviesa la muestra, choca con el espejo de forma que la

radiación reflejada vuelve a pasar por la muestra y es conducida por la fibra óptica hasta el detector. La máxima presión que soporta la sonda industrial es 2.5 MPa

El espectrómetro utiliza un detector Maya 2000 Pro Vis-NIR con una lámpara de tungsteno halógena HL-2000-CAL y un filtro que deja pasar la radiación por encima de 590 nm. La sonda de medida y el equipo NIR junto con las fibras ópticas fue suministrado por la empresa Oceans Optics.



Figura 3.1. Imagen de la celda que contiene la muestra de amoniaco/agua y la sonda de medida.

Teniendo en cuenta que las soluciones de amoniaco/agua son corrosivas y pueden atacar a las partes ópticas, fibra y espejo, de la sonda sumergida en la solución, se ha planificado la experimentación para realizar el menor número de experimentos posibles. Para ello, se ha escogido un diseño factorial a dos niveles [1] para cada una de las variables que definen las condiciones de la muestra dentro de la celda; la presión, la temperatura y la concentración. En este trabajo se plantea abarcar un intervalo amplio de concentración de amoniaco en las muestras. Para definir este intervalo, se tiene en cuenta que el valor máximo de presión queda fijado por el valor que puede soportar la sonda dentro de la celda, 25bar. De este modo, los niveles alto (+1) y bajo (-1) para las variables son:

- 0.65 y 0.35 para la fracción másica de amoniaco
- 25 y 15 bar para la presión
- 20°C y 50°C para la temperatura.

Estos valores definen el dominio experimental representativo de las muestras para las que se desarrolla el método de análisis.

En la celda de medida se han preparado ocho muestras de amoníaco /agua cuyos valores de presión, temperatura y concentración de amoníaco vienen determinadas por todas las combinaciones que marcan los distintos niveles indicados para cada variable. Además se han preparado tres muestras en las condiciones de 20 bar de presión, 35°C de temperatura y fracción másica de amoníaco X_{NH_3} igual a 0.50, correspondientes a los valores de las variables en el punto central del dominio experimental.

En el trabajo publicado por Barba et al. [2] incluido al final de esta sección se describe de forma detallada el procedimiento para la preparación de las muestras dentro de la celda de medida, así como las condiciones de medida y la adquisición de los espectros

3.2.2. Resultados: correlación y validación

Los espectros registrados a la longitud de onda de 1033nm al analizar las muestras del diseño se han utilizado para correlacionar la absorbancia con la concentración, la presión y la temperatura de las muestras, siguiendo el siguiente modelo de regresión:

$$A_{1033} = 0.08177 + 0.00656 \cdot A - 0.01116 \cdot B + 0.02927 \cdot C + 0.00346 \cdot A \cdot B + 0.00003 \cdot A \cdot C - 0.00208 \cdot B \cdot C + 0.00274 \cdot A \cdot B \cdot C \quad (3.1)$$

donde A, B y C representan los valores de las variables codificadas (entre -1 y +1) de presión, temperatura y concentración de amoníaco, respectivamente. En este modelo se postula un coeficiente para cada variable y sus posibles interacciones y representa la superficie de respuesta de los valores de absorbancia a 1033 nm de muestras de amoníaco/agua en condiciones de presión, temperatura y composición (P, T y X_{NH_3}) características del dominio experimental indicado.

La significancia de los términos incluidos en la ecuación anterior se ha evaluado mediante el análisis de la varianza (ANOVA) [3], y se han descartado los coeficientes que presentaban una significancia menor del 95%. También, se ha comprobado la ausencia de curvatura del modelo. Para ello, se ha empleado un test F [1], para evaluar si había diferencia significativa entre el valor de absorbancia b_0 estimado por el modelo para una muestra cuyas condiciones de P, T y X_{NH_3} eran las del punto central 20 bar, 35°C y 0.50 en

fracci3n m1sica, respectivamente, con el valor promedio de absorbancia medido para las tres muestras analizadas en estas condiciones.

El modelo de regresi3n lineal que correlaciona el valor de la absorbancia a 1033 nm de los espectros infrarrojos obtenidos al analizar las muestras indicadas, con sus valores de presi3n, temperatura y concentraci3n es el siguiente:

$$A_{1033} = 1.19 \cdot 10^{-4} - 3.04 \times 10^{-4} \cdot P - 8.18 \times 10^{-4} \cdot T + 0.2275 \cdot x_{NH_3} + 2.68 \times 10^{-5} \cdot P \cdot T - 1.70 \times 10^{-3} \cdot T \cdot x_{NH_3} + 3.87 \times 10^{-5} \cdot P \cdot T \cdot x_{NH_3} \quad (3.2)$$

Se puede observar que el valor de la absorbancia est1 relacionado no s3lo con los valores de las variables independientes, sino que tambi3n existe un efecto de interacci3n entre ellas. Todos los c1lculos se han realizado empleando el software Statgraphics 5.0 plus [4] y los resultados encontrados se describen y discuten en el art3culo [2] adjunto al final de esta secci3n.

En la etapa de validaci3n la veracidad de los resultados obtenidos usando este modelo de calibrado se ha evaluado comparando los valores de fracci3n m1sica de amoniaco calculados con el modelo, utilizando los valores de absorbancia, presi3n y temperatura de las once muestras analizadas, con los valores de concentraci3n de amoniaco determinados a partir de la medida de la densidad de estas muestras. Las diferencias entre ambos valores se han comprobado estad3sticamente mediante un test T [3] y se ha concluido que al nivel de significancia del 95% no exist3an diferencias significativas.

Para determinar la exactitud [3] de los resultados que se obtendr1n cuando este modelo de calibrado se emplee para determinar la fracci3n m1sica de amoniaco en mezclas de amoniaco/agua analizadas mediante NIR empleando la configuraci3n instrumental indicada, se han preparado y analizando 17 nuevas muestras. Los valores de concentraci3n de amoniaco de estas muestras se han considerado como valores verdaderos de concentraci3n y han sido usados para calcular en t3rminos de desviaci3n relativa promedio (RMSD, %) su diferencia con los valores de concentraci3n estimados por el modelo utilizando los valores de absorbancia a 1033 nm y los valores de presi3n y temperatura de las muestras. La desviaci3n obtenida es de 3.7% y el valor del RMSD obtenido a partir de medidas de la densidad [5] es del 1.9%

DETERMINING THE COMPOSITION OF AMMONIA/WATER MIXTURES USING SHORT-WAVE NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY

M. Isabel Barba^a, Daniel Salavera^a, M. Soledad Larrechi^{b,*}, Alberto Coronas^a

Abstract

This paper proposes a methodology based on short-wave near-infrared spectroscopy to determine the ammonia content of ammonia/water mixtures with ammonia mass fraction in the range 0.35-0.65. Establishing this methodology meant modeling the relationship between the pressure bar (15-25) bar, temperature (20-50)^oC and composition of the ammonia-water in the mixture (0.35-0.65 in ammonia mass fraction) with absorbance at 1033nm. The experiments were designed to optimize experimental work. A 2³ factorial design + 3 center points was used to establish and analyze the significance of the variables in the absorbance using analysis of variance (ANOVA). A linear model for absorbance was obtained using the least squares method. The trueness of the results versus the values obtained was assessed using a reference method; density measurement was chosen for this study. The accuracy of the results in terms of root-mean-square deviation (RMSD) was 3.7%. The methodology proposed represents a fast alternative for the “in-situ” measurement of the ammonia composition of ammonia-water mixtures in absorption refrigeration systems.

Keywords: Short-wave near-infrared spectroscopy, experimental design; ammonia/water mixture, ammonia content determination

1. Introduction

The ammonia/water mixture is a conventional working pair in absorption refrigeration cycles [1]. In these systems ammonia is the refrigerant while water is the absorbent. Since the first patent for an absorption refrigeration system operating with ammonia/water [2], many efforts have been made to optimize the design of the different parts of the system (condenser, evaporator, absorber and generator) and improve the working fluids [3,4]. An important issue when a prototype is being studied, and in the common control of an absorption machine, is the measurement of the various properties of the working fluid, such as temperature, pressure and composition. The first two are easily measurable using conventional RTD or thermocouples and pressure gauges or transmitters. However, determining the composition is not so simple. The most common way of doing this in absorption refrigeration systems is by the titration method. The accuracy of this is quite high, but it is time-consuming and requires sampling to be measured externally [5]. An alternative is the use of "in-situ" measurement systems, such as the Coriolis mass flow meter, which can determine the density of the fluid, and knowing temperature and pressure means the composition can be determined by a previous calibration [6].

In recent years a number of studies describing various types of ammonia sensor have been published [7], but these focus on determining trace quantities of ammonia. Ammonia in water samples can be measured by EPA test methods [8] and several companies have developed on-line ammonia analyzers based on these standard methods [9,10]. However, as far as we know the applications described are not considered for use in the experimental conditions of pressure and temperature required to analyze ammonia/water mixtures with high ammonia content.

Near-infrared (NIR) spectroscopy is one of the more commonly used techniques for the in-situ analysis of samples. This technique is non-destructive, the measurements are nearly instantaneous and real time data can be obtained. Analytical methodologies based on the univariate and multivariate calibration of NIR spectra data are being used in several fields: agro-food [11,12] pharmaceutical [13] and refining [14-16]. In recent years infrared spectroscopy techniques associated with multivariate data analysis using linear or nonlinear algorithms have proven to be powerful tools in the analysis of fuel samples, such as gasoline, diesel, alcohol fuel, and bio-oil [17-26].

The potential of NIR spectroscopy in determining ammonia in ammonia/water mixtures was considered by the authors in a previous paper [27]. The experiments were carried out on mixtures with up to 28% ammonia mass fraction at room temperature and atmospheric pressure in the (1100-2400) nm spectral region. Two intense bands around 1500 nm and 2008 nm associated with the combination bands of the stretching vibration of N-H groups can be detected in this region. However, the authors established that a loss of sensitivity in the detector was observed in ammonia mass fractions higher than 10%.

Over the last few years it has been reported that the high transmittance of light in the spectral region of the short-wave near-infrared (SW-NIR), from 700 nm to 1100 nm, together with a lessening of the problem caused by the intense water absorption band in the long-wave NIR spectral region [28], is very suitable for the on-line analysis of complex samples [29-33]. Some applications in this spectral region have been reported to determine major compounds in food [34-36]. To the best of our knowledge only two papers have been published that give an insight into the potential of the short-wave NIR region for analyzing ammonia in sample liquids [37,38]. One [37] focuses on exploring the differences between the spectra of pure water versus the spectrum of water-ammonia obtained at atmospheric pressures and at room temperature, while the other [38] reports the evanescent detection of gas ammonia using a fiber-optic with two forms of dye.

The present study reports a method based on SW-NIR spectroscopy to determine the ammonia content in ammonia/water mixtures with high ammonia mass fraction (0.35-0.65). This methodology can be usefully incorporated into the “in-situ” analysis of the mixture in absorption refrigeration systems.

Using this method means correlating the infrared spectra of the samples with the experimental factors involved. In the area of application, working with liquid ammonia/water mixtures requires the use of moderate pressure (between 2 and 30 bar) and temperature (up to 130°C), and both variables can affect the spectroscopic measurement [39]. It is therefore important to optimize the experiments required for establishing the regression model. In the present study the relationship between the absorbance of the mixture at 1033 nm, temperature, pressure and ammonia mass fraction is established using experimental design techniques [40]. The experiments were

designed following a 2^3 full factorial design with three center points in order to assess the absence of curvature. The ammonia mass fraction range considered was from 0.35 to 0.65, which includes the conventional composition of the ammonia/water working pair currently used in absorption refrigeration systems. The experimentation was carried out using a homemade stainless steel cell designed to withstand high pressures and temperatures.

Absorbance at 1033 nm was used as a means of obtaining linear regression models using the least-squares method. The significance of the temperature and pressure and the effect of their interaction on the absorbance was evaluated by analysis of variance (ANOVA) [41].

The trueness and accuracy [41] of the model were also evaluated. The trueness was assessed by comparison with an alternative technique; the density measurement of the ammonia/water mixture was chosen [6] for this study. Accuracy was evaluated in terms of root mean squares deviation (RMSD) through an analysis of 17 new representative samples.

2. Experimental

2.1 Chemicals

For the preparation of the mixtures, liquefied ammonia gas supplied by Carburos Metálicos (purity>99.98%) and ultrapure-Q water were used. Dry nitrogen (Messer, purity>99%) was used to pressurize the measuring cell.

2.2 Experimental setup and spectrum

Fig. 1 shows a scheme of the experimental setup. This setup comprises a measuring cell (A) with the NIR probe (B), a pressure manometer (C) connected to a nitrogen cylinder (D), an auxiliary cylinder to introduce the ammonia (E), and a vacuum pump (F). The NIR probe consists of an industrial optic fiber probe with a pathlength tip of 10 mm, connected to a Maya 2000 Pro Vis-NIR spectrophotometer (G) with a HL-2000-CAL tungsten halogen light source (H) and a high-pass filter (>590 nm) (I). The spectrophotometer is connected to a computer for data acquisition.

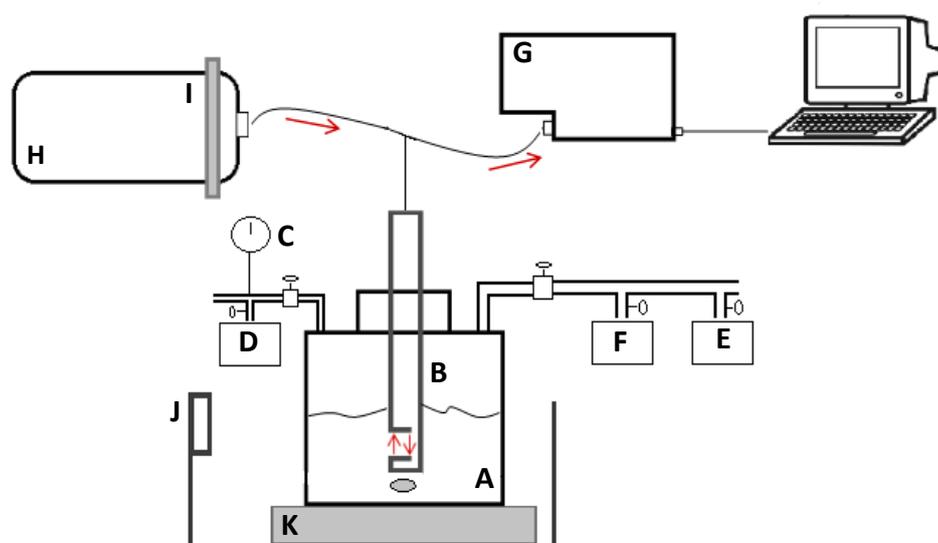


Fig. 1 Instrumental configuration. A: Measuring cell. B: Optical probe. C: Pressure manometer. D: Dry nitrogen. E: Ammonia gas. F: Vacuum pump. G: Spectrophotometer. H: Light source. I: Filter. J: Thermostatic bath. K: Magnetic stirrer

To carry out the experiments, a 150 mL stainless steel measuring cell was designed and built to withstand pressures of up to 25MPa. This cell has three openings at the top. The central opening is used to introduce the optical probe, the second is used to introduce the components (water and ammonia), while the third is used to pressurize and empty the cell. The experimental procedure to prepare the ammonia-water in the cell is as follows. First of all the water content is introduced into the cell using a syringe. The mass of water is determined using analytical scales (Mettler Toledo, mod. PR2003DR, resolution 0.1 mg). The desired quantity of ammonia is then introduced directly into an auxiliary cylinder using liquid nitrogen to ease the sampling. The mass of ammonia in the cylinder is determined using scales (Mettler Toledo, mod. ME2002, resolution 0.01 g). Next the auxiliary cylinder is connected to the measuring cell immersed in ice and the valve is opened. The cylinder is heated to ensure that the maximum quantity of ammonia passes into the cell. Finally, the mass of ammonia remaining in the cylinder is again measured on the scales to determine by difference the quantity of ammonia inside the cell.

When the sample is ready, the cell is put into a thermostatic bath (Lauda, mod. E106T) (J) to control the temperature of the experiment and then connected to the nitrogen line

through a spiral-shaped tube. The purpose of this is to pressurize the cell to keep the samples liquid. The samples are stirred constantly (K).

The pure water spectrum was recorded before each measurement in order to establish the blank signal. For each sample analyzed, a spectrum of between 997.6 nm and 1065 nm was acquired using the Maya2000 Pro software VIS NIR spectrophotometer. The data vector contains 155 values relating to the absorbance recorder each 0.4383 nm. The NIR spectra were exported and converted into a MATLAB file for pretreatment before acquiring the intensity absorption value at 1033 nm.

2.3 Data pretreatment

Two procedures were used for data pretreatment: off-set correction and noise reduction. The off-set correction [42] was applied to each spectrum in order to suppress the vertical shift during the experiment caused by using an NIR spectrophotometer with only one light beam. This pretreatment involves subtracting the lowest value of absorption intensity for each individual spectrum from the absorption intensity values recorded at each wavelength. Each spectrum was also smoothed for noise reduction using the Savitzky-Golay algorithm with a 13-point moving window and a second-order polynomial [43]. Data pretreatment was carried out using MATLAB subroutines [44].

2.4 Experimental design

Strategies based on experimental design allow models to be built and the effects of the variables in the modeled response to be evaluated, minimizing the number of analyses necessary for them to be established [40].

In the present work a full factorial design of $2^3 + 3$ center points was used to establish and evaluate the significance of the variables in the statistical model that explain the relationship between the absorbance of the ammonia/water mixture at 1033 nm (response = A_{1033}) and the pressure, temperature and ammonia mass fraction (independent variables or factors A , B and C respectively) in the samples. The pressure to ensure that the samples remain liquid was estimated using an equation of state for the ammonia/water mixture [45].

Linear models were obtained using the least squares method and the model equations for the responses can be represented as:

$$A_{1033} = b_0 + b_1 \cdot A + b_2 \cdot B + b_3 \cdot C + b_{12} \cdot A \cdot B + b_{13} \cdot A \cdot C + b_{23} \cdot B \cdot C + b_{123} \cdot A \cdot B \cdot C \quad (1)$$

where b_0 is a constant, b_1 , b_2 and b_3 are the coefficients for estimating the pressure, temperature and ammonia mass fraction effects, b_{12} , b_{13} and b_{23} respectively, while b_{123} is the coefficient for estimating the interaction effects between the variables, and A , B and C are the values of the coded variables from -1 to +1, shown in Table 1 together with the corresponding levels.

Table 1. Experimental design of ammonia absorbance at 1033 nm.

Independent variables	Factor	Codec levels		
		-1	0	+1
Pressure (bar)	A	15	20	25
Temperature (°C)	B	20	35	50
NH ₃ mass fraction	C	0.35	0.50	0.65

The absence of curvature in the experimental domain was assessed using the F-test [40]. This involves comparing the average of the response results obtained in the runs at the factorial points of design 2^3 with the average of the response in the experimental conditions associated with the central point of the experimental domain.

An ANOVA test [41] was used to evaluate the significance of the factors and their interactions in the model. This test allows us to determine which effects show significance at a given level. The significance of the effect is indicated by the probability (P-value) and an F-distribution (F-test) for each effect. The fit of the model is given by the R-squared statistic (R^2) value, which represent the proportion of variability around the mean for the response variable that can be accounted for the model. The analyses were performed using Statgraphics 5.0 plus statistics software [46].

2.5 Validation of the model

Two methods were used to validate the model established. Firstly trueness was evaluated by comparing the results obtained with those acquired using an alternative technique, and secondly, its accuracy in terms of root-mean-squared-deviation (RMSD) was determined.

Trueness. In this study the alternative technique chosen for evaluating trueness was the density measurement because it is a reliable and widely-used method for determining the composition of a mixture in absorption refrigeration systems and can be measured “in situ”.

To do this, the density of the same samples measured with the SW-NIR was determined using an Anton Paar DMA512P vibrating-tube densimeter under the same working conditions of temperature and pressure. With this technique the oscillation period of a U-shaped tube filled with the sample is related to the density by previous calibration [6]. The introduction of the samples was carried out directly from the measuring cell after the spectrum recording.

To calculate the ammonia mass fraction composition, a polynomial equation of the density with the temperature and composition was used (Eq.2).

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 \cdot T + \rho_2 \cdot T^2 \quad (2)$$

where the density ρ is expressed in kg/m^3 , the temperature T in K and the composition-dependent coefficients ρ_0 , ρ_1 and ρ_2 are expressed as

$$\rho_0 = \sum_0^2 \cdot \rho_{0i} w^i ; \quad \rho_1 = \sum_0^2 \rho_{1i} \cdot w^i ; \quad \rho_2 = \sum_0^2 \rho_{2i} \cdot w^i \quad (3)$$

The corresponding values for the fitted coefficients ρ_{0i} , ρ_{1i} and ρ_{2i} were obtained from values reported in the literature [47]. These are presented in Table 2.

Table 2. Coefficients of Equation 3 for ammonia water mixtures.

i	ρ_{0i}	ρ_{1i}	ρ_{2i}
0	877.7	1.038	-0.00229
1	-321.1	1.115	-0.00319
2	-325.2	1.837	-0.00351

To compare the ammonia mass fraction values calculated by Equations 2 and 3 and those estimated using the model established above, a T -test was performed in accordance with Equation 4, where t is the t -value, Δw the difference between the ammonia mass fraction

obtained by each method, N the number of samples (in this study $N = 11$), and sd the standard deviation of the differences.

$$t\text{-value} = \frac{\Delta w \cdot \sqrt{N}}{sd} \quad (4)$$

Accuracy. The overall ability of the estimation model in terms of RMSD was calculated using Equation 5 for a test set of 17 new samples that were prepared and analyzed following the procedure described earlier.

$$\text{RMSD (\%)} = \sqrt{\frac{\sum [(w_p - w_m) / w_m]^2}{N}} \cdot 100 \quad (5)$$

where w_p is the ammonia mass fraction directly calculated from the mass of ammonia and water taken in the preparation of the sample, w_m is the ammonia mass fraction calculated using the model established, and N is the number of experiments considered (in this study $N = 17$).

3. Results and discussion

Table 3 shows the absorbance at 1033 nm obtained for the 11 samples under the experimental conditions (pressure, temperature and composition) of the experimental design.

Table 3. Experimental design results for the intensity of the absorbance of the ammonia-water mixtures at 1033 nm.

Experimental number	Codec level of factors			Response
	P (bar)	T (°C)	C (mass fraction)	Absorbance at 1033 nm (A_{1033})
1	-1	-1	-1	0.05629
2	+1	-1	-1	0.06791
3	-1	+1	-1	0.03669
4	+1	+1	-1	0.05121
5	-1	-1	+1	0.12443
6	+1	-1	+1	0.12520
7	-1	+1	+1	0.08554

8	+1	+1	+1	0.11113
9	0	0	0	0.07942
10	0	0	0	0.08123
11	0	0	0	0.08050

Fig. 2 shows the absorption band of the mixture with 0.35 in ammonia mass fraction, at different temperatures (20°C and 50°C) and pressures (15 bar and 25 bar), so we can observe the effect of these factors.

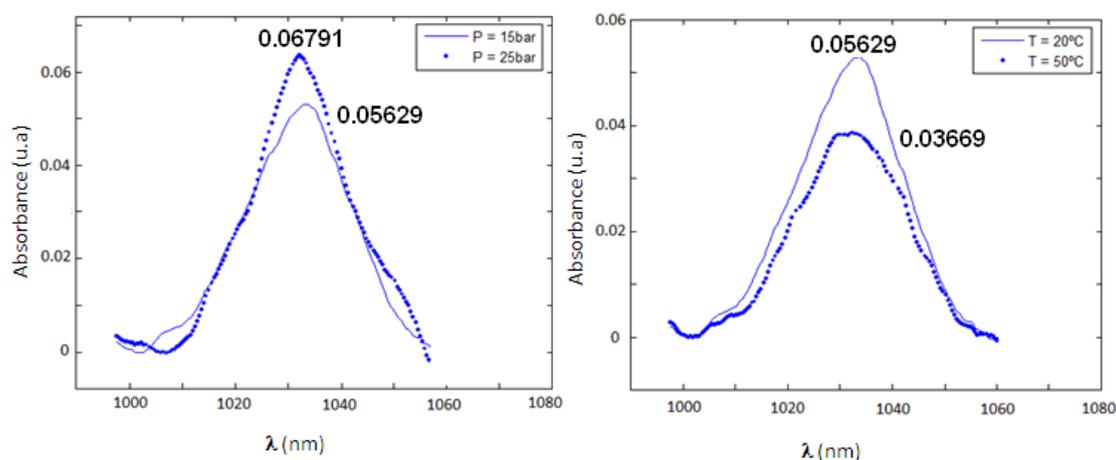


Fig. 2 SW-NIR spectra of experiments 1-3 in Table 3. (A) Experiments 1 and 2 show the pressure effect. (B) Experiments 1 and 3 show the temperature effect

The spectra correspond to experiments 1, 2 and 3 (Table 3). The absorbance band is representative of the second overtones of the N-H stretching vibration presented in the NH_3 molecule and the NH_4^+ ion present in the ammonia/water mixture [34]. We see in Fig. 2(A) that an increment of 10 bar in the pressure means an increment of absorbance of $\Delta A = (0.06791 - 0.05629)$ expressed in arbitrary units (a.u) at 1033 nm. This behavior can be explained by bearing in mind that, although the ammonia mass fraction does not vary, the ammonia concentration increases as a consequence of the decrease in volume when the pressure increases.

The influence of temperature in the near-spectrum is widely referenced in the literature [39]. Fig. 2 (B) records the effect of the temperature in the absorption band for the same sample. The spectra correspond to experiments 1 and 3. A decrease of $\Delta A = (0.05629 - 0.03669)$ (a.u) at 1033 nm is observed when the temperature of the mixture increases by

30°C. The same effect could be shown for experiments 5, 6 and 7, all with a higher ammonia mass fraction.

On the basis of the experimental results, the model established in the experimental design that established the correlation between the absorbance at 1033 nm of the mixtures and the coded variables was to be:

$$A_{1033} = 0.08177 + 0.00656 \cdot A - 0.01116 \cdot B + 0.02927 \cdot C + 0.00346 \cdot A \cdot B + 0.00003 \cdot A \cdot C - 0.00208 \cdot B \cdot C + 0.00274 \cdot A \cdot B \cdot C \quad (6)$$

In Equation 6 a positive coefficient means that the response (A_{1033}) increases with the corresponding factor. As would be expected from Beer's Law, the concentration effect (C) is positive. The positive coefficient for pressure (factor A) and the negative coefficient for temperature (factor B) are in agreement with the spectra shown in Fig. 2. The significance of all the effects included in Equation 6 was evaluated using analysis of variance (ANOVA), the results of which are shown in Table 4.

Table 4. Analysis of variance for the ammonia-water absorption at 1033nm (A_{1033})

Source	Sum of square	Degree of freedom	Mean square	F-ratio	P-value
A: Pressure	3.4×10^{-04}	1	3.4×10^{-04}	415.5	0.0024
B: Temperature	1.0×10^{-03}	1	1.0×10^{-03}	1201.0	0.0008
C: NH₃ mass fraction	6.8×10^{-03}	1	6.9×10^{-03}	8268.1	0.0001
AB	9.6×10^{-05}	1	9.6×10^{-05}	115.8	0.0085
AC	6.1×10^{-09}	1	6.1×10^{-09}	0.01	0.9397
BC	3.4×10^{-05}	1	3.4×10^{-05}	41.8	0.0231
ABC	6.0×10^{-05}	1	6.0×10^{-05}	72.4	0.0135
Lack-of-fit	8.0×10^{-06}	1	8.0×10^{-06}	9.67	0.0897
Pure error	1.6×10^{-06}	2	8.3×10^{-07}		

$R^2 = 99.9$ (%)

The model was significant with an R^2 value of 99.9% and, considering that the significance of the factors with $F < 18.51$ and $P\text{-values} > 0.05$ is lower than 95%, interaction terms A·C were rejected. Analyzing the model we might conclude that, although there is a linear dependency between the absorbance at 1033 nm of the ammonia/water mixture and the independent variables, their influence cannot be individually analyzed because the three

variables are part of one significant interaction and thus the effect of one of them depends on the level of the others.

An F-test was performed to evaluate the absence of curvature in the experimental domain. The mean value of the absorbance obtained in the model at factorial design 2^3 was compared with the mean value response in the experimental conditions associated with the central point of the experimental domain (runs 9-11 in Table 3). The F-value obtained was 9.59 and the corresponding $F_{\text{tab}} (1,2,0.05,2 \text{ tails})$ was 18.5, and so the linear model is validated.

Equation 7 shows the regression model in terms of the original values of the variables.

$$A_{1033} = 1.19 \cdot 10^{-4} - 3.04 \times 10^{-4} \cdot P - 8.18 \times 10^{-4} \cdot T + 0.2275 \cdot x_{\text{NH}_3} + 2.68 \times 10^{-5} \cdot P \cdot T - 1.70 \times 10^{-3} \cdot T \cdot x_{\text{NH}_3} + 3.87 \times 10^{-5} \cdot P \cdot T \cdot x_{\text{NH}_3} \quad (7)$$

As mentioned earlier, the model was validated by analyzing trueness and accuracy. Table 5 shows the experimental data for pressure, temperature, ammonia mass fraction and density for the 11 samples. The values of ammonia mass fraction estimated by Equations 2 and 7 are also included.

Table 5. Experimental conditions and the values of the ammonia mass fraction X_{NH_3} estimated using the absorbance model (Equation 7) and the value estimated using the density model (Equation 2).

	Pressure (p/bar)	Temperature (T/°C)	NH ₃ prepared	Density (ρ/g·cm ⁻³)	X_{NH_3} estimated by absorbance model (eq.7)	X_{NH_3} estimated by density model (eq.2)
1	15	20	0.350	0.88338	0.336	0.341
2	25	20	0.350	0.88178	0.368	0.346
3	15	50	0.350	0.86057	0.361	0.346
4	25	50	0.350	0.85991	0.346	0.348
5	15	20	0.650	0.78345	0.669	0.624
6	25	20	0.650	0.78221	0.637	0.627
7	15	50	0.650	0.74125	0.645	0.651
8	25	50	0.650	0.73996	0.660	0.654
9	20	35	0.500	0.81620	0.488	0.502
10	20	35	0.500	0.81614	0.497	0.502
11	20	35	0.500	0.81618	0.493	0.502

The statistical t-value = 1.02 was obtained from Equation 4, this being lower than the critical value for a two-sided t-test 2.23 ($\alpha = 0.05$ and 10 freedom degrees). This means that the results obtained from the two methods are comparable at the significance level considered. Meanwhile as regards Equation 5, the accuracy of the results in terms of RMSD was 1.9% for the density model and 2.3% for the established model. At this point it should be said that while value (1.9%) is calculated using the ammonia mass fraction results estimated for mixtures that had not participated in establishing the equation model (Equation 2), value (2.3%) is obtained using the results of the same mixtures involved in the establishment model. So in order to compare the accuracy of both models, new mixtures were prepared and analyzed by NIR.

Table 6 shows the experimental values of the ammonia mass fraction, pressure and temperature of the test set samples, and the estimated values for the ammonia mass fraction obtained by the model.

Table 6. Root mean square deviation (RMSD) calculated by comparing the ammonia mass fraction value X_{NH_3} in the test set samples with the values calculated using Equation 7.

	<i>p</i> /bar	<i>T</i> /°C	X_{NH_3} prepared	X_{NH_3} estimated
1	20	40	0.400	0.418
2	25	40	0.400	0.385
3	15	25	0.450	0.479
4	20	25	0.450	0.462
5	25	25	0.450	0.431
6	15	35	0.450	0.470
7	20	35	0.450	0.443
8	25	35	0.450	0.431
9	15	40	0.450	0.451
10	20	40	0.450	0.480
11	25	40	0.450	0.462
12	15	25	0.550	0.534
13	20	25	0.550	0.558
14	25	25	0.550	0.579
15	15	35	0.550	0.562
16	20	35	0.550	0.538
17	25	35	0.550	0.544

RMSD = 3.67%

In terms of RMSD the accuracy is 3.67%, a higher value than that calculated using the values found with the density model (1.9%) although in the same order of magnitude.

It should be noted that the present model was established using an optimum number of experiments and its accuracy is expected to increase if additional experiments are included in the calibration step.

4. Conclusions

The short-wave near-infrared region allows the ammonia mass fraction in mixtures with a high ammonia content (0.35-0.65) to be determined without any pretreatment of the sample.

Using experimental design and variance of analysis we were able to evaluate the significance of pressure and temperature in the absorbance value of the mixtures.

The absorbance of the mixtures is affected by pressure and temperature, but the interaction effect between the ammonia mass fraction and temperature and between pressure and temperature are also significant.

The method was validated using an alternative method widely used in the field of application considered, which is based on the density measure of the mixture.

The near-infrared is relatively easy to incorporate for the in-situ analysis of these mixtures, and therefore this methodology could be used in absorption refrigeration system to monitor their performance.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Spanish Ministry of the Economy and Competiveness (Project DPI2012-38841-C02-01) for its financial support.

References

- [1] F. Carré, French Patent 41958, Brévets d'Inventions, Tome 74, Paris, 1871.
- [2] S. Kalogirou, Recent Patents in Absorption Cooling Systems, Recent Patents on Mechanical Engineering 1 (2008) 58-64.
- [3] W. Wu, B. Wang, W. Shi, X. Li, An overview of ammonia-based absorption chillers and heat

- pumps, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31 (2014) 681-707.
- [4] P. Srihirin, S. Aphornratana, S. Chungpaibulpatana, A review of absorption refrigeration technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 5 (2001) 343-372.
- [5] K.E. Herold, R. Radermacher, S.A. Klein. *Absorption Chillers and Heat Pumps*. CRC Press, Florida, 1996.
- [6] S. Libotean, A. Martín, D. Salavera, M. Vallés, X. Esteve, A. Coronas, Densities, Viscosities and Heat Capacities of Ammonia + Lithium Nitrate and Ammonia + Lithium Nitrate + Water Solutions between (293.15 and 353.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 2383-2388.
- [7] B. Timmer, W. Olthuis, A. Van den Berg, Ammonia sensors and their applications – a review, *Sensors and actuators B* 107 (2005) 666-677.
- [8] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Method 1689 (EPA 2001a); 1690 (2001b) 349.0 (1997)
- [9] Online ammonia analyzers for water and wastewater treatment applications performance evaluation reports PER00AA-001(2001) Instrumentation Testing Association (ITA) ISBN-1-58346-0179, 631 North Stephanie Street, 279, Henderson, NV89014, USA.
- [10] N.C. Anheier, C.E. McDonald, J.M. Cuta, F.M. Cuta, K.B. Olsen, Ammonia and Ammonium Hydroxide Sensors for Ammonia/Water Absorption Machines: Literature Review and Data Compilation (2005) PNL-10546 UC-350
- [11] K.I. Hildrum, T. Isaksson, T. Naes, A. Tandberg, *Near Infra-red spectroscopy. Bridging the gap between data analysis and NIR applications*, Ellis Horwood, England, 1992.
- [12] D.A. Burns, E.W. Ciurczak, Eds, *Practical spectroscopy series, Handbook of Near-Infrared Analysis*, third ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008, pp. 521.
- [13] M. Blanco, I. Villaroya, NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool, *TRAC-Trend Anal. Chem.* 21, 4 (2002) 240-250
- [14] S. Macho, M.S. Larrechi, Near-infrared spectroscopy and multivariate calibration for the quantitative determination of certain properties in the petrochemical industry, *TRAC-Trend Anal. Chem.* 21, 12 (2002) 799-806.
- [15] R.M. Balabin, R.Z. Safieva, Capabilities of near infrared spectroscopy for the determination of petroleum macromolecule content in aromatic solutions, *J. Near Infrared Spectrosc.* 15 (2007) 343-347.
- [16] R.M. Balabin, R.Z. Safieva, Motor oil classification by base stock and viscosity based on near infrared (NIR) spectroscopy data, *Fuel* 87 (2008) 2745-2752.
- [17] J.M. Hollas, *Modern spectroscopy*, fourth ed., Wiley, 2004.

- [18] R.M. Balabin, R.Z. Syunyaev, S.A. Karpov, Molar enthalpy of vaporization of ethanol-gasoline mixtures and their colloid state, *Fuel* 86 (2007) 323-327.
- [19] R.M. Balabin, R.Z. Syunyaev, S.A. Karpov, Quantitative measurement of ethanol distribution over fractions of ethanol-gasoline fuel, *Energy Fuels* 21 (2007) 2460-2465.
- [20] H.S.P. Carneiro, A.R.B. Medeiros, F.C .C. Oliveira, G. H. M. Aguiar, J.C. Rubim, P.A.Z. Suarez, Determination of Ethanol Fuel Adulteration by Methanol Using Partial Least-Squares Models Based on Fourier Transform Techniques, *Energy Fuels*, 22-4 (2008) 2767–2770.
- [21] P. Baptista, P. Felizardo, J.C. Menezes, M.J. Neiva-Correia, Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the methyl esters content in biodiesel, *Anal. Chim. Acta* 607 (2008) 153–159
- [22] P. Baptista, P. Felizardo, J.C. Menezes, M.J. Neiva-Correia, Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the iodine value, CFPP, kinematic viscosity at 40°C and density at 15°C of biodiesel, *Talanta* 77 (2008) 144-151.
- [23] R.M. Balabin, R.Z. Safieva, E.I. Lomakina, Comparison of linear and nonlinear calibration models based on near infrared (NIR) spectroscopy data for gasoline properties prediction, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 88 (2007) 183-188.
- [24] R. M. Balabin, R.Z. Safieva, E.I. Lomakina, Wavelet neural network (WNN) approach for calibration model building based on gasoline near infrared (NIR) spectra, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 93 (2008) 58-62.
- [25] M.M. Tripathi, E.M. Hassan, J.P. Yueh, P.H.Singh, L.L. Steele, J.R. Ingram, Reflection absorption-based near infrared spectroscopy for predicting water content in bio-oil. *Sensors Actuators B: Chem.* 136 (2009) 20–25.
- [26] R.M. Balabin, E.I. Lomakina, R.Z. Safieva, Neural network (ANN) approach to biodiesel analysis: Analysis of biodiesel density, kinematic viscosity, methanol and water contents using near infrared (NIR) spectroscopy, *Fuel* 90 (2011) 2007-2015.
- [27] E. Gómez, M.I. Barba, D. Salavera, M.S Larrechi, A. Coronas, Simultaneous determination of viscosity, heat capacity, density and composition of ammonia/water solutions with near-infrared spectroscopy. *International Workshop on New Working Fluids for Absorption Heat Pumps and Refrigeration Systems - EURO THERM Seminar No.100*
- [28] J. B. Reeves, Effect of water on the spectra of model compounds in the short-wavelength near infrared spectral region (14.000-9091cm⁻¹ or 714-1100nm), *J. Near Infrared Spectrosc.* 2 (1994) 199-212.

- [29] J.E. Brazy, Clinics in Perinatology, in: Y.W. Brans (Eds.), J. Near Infrared Spectrosc. Saunders, Philadelphia, 1991; pp. 519.
- [30] Y. Ozaki, T. Matsunaga, Miura. T, Nondestructive and noninvasive monitoring of deoxyhemoglobin in the vein by use of a near-infrared reflectance spectrometer with a fiber-optic probe, Appl. Spectrosc. 46 (1992) 180.
- [31] Y. Hoshi, M. Tamura, Multichannel near-infrared optical imaging of brain activity, Neuro Science Protocols, 7 (1994).
- [32] M. Oda, Y. Yamashita, G. Nishimura, M. Tamura, Quantitation of absolute concentration change in scattering media by the time-resolved microscopic Berr-Lambert law, Adv. Exp. Med. Biol. 345 (1994) 861-870.
- [33] H. Sato, S. Wada, M. Ling, and H. Tashiro, Noninvasive measurement of oxygenation of hemoglobin by direct transmission of near-infrared energy (700-1000nm) from an electronically tuned Ti:sapphire laser driven by a dual radio-frequency driving method, Appl. Spectrosc. 54 (2000) 1163–1167.
- [34] S. Sasic, Y. Ozaki, Short-wave near-infrared spectroscopy of biological fluids. Quantitative analysis of fat, protein, and lactose in raw milk by partial least-squares regression and band assignment, Anal. Chem. 73 (2001) 64-71.
- [35] Y. He, D. Wu, S. Feng, Fast measurement of sugar content of yogurt using vis/nir-spectroscopy, Int. J. Food Prop. 10 (2007) 1-7.
- [36] D. Wu, Y. He, S. Feng, D.W. Sun, Study on infrared spectroscopy technique for fast measurement of protein content in milk powder based on LS-SVM, J. Food Eng. 84 (2008) 124-131.
- [37] H. Ozturk, H. Nazli, K. Yegin, M. Sezgin, Detection of ammonia in liquids using millimeter wave spectroscopy, Int. J. of Photoenergy, 2012 (2012)
- [38] E. Scorsone, S. Christie, K.C. Persauid, P. Simon, F. Kvasnik, Fibre-optic evanescent sensing of gaseous ammonia with two forms of a new near-infrared dye in comparison to phenol red, Sensors and Actuators B 90 (2003) 37-45.
- [39] P.S. Jensen, J.Bak, S.A. Engels. Influence of temperature on water and aqueous glucose absorption spectra in the near and mid infrared region at physiologically relevant temperatures. Appl. Spectroscopy 57 (2003) 28-36.
- [40] D.C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments. John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [41] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. De Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics Part A, Elsevier, Amsterdam, 1997.

- [42] J.J. Kelly, C.H. Barlow, T.M. Jinguji, J.B. Callis, Prediction of gasoline octane numbers from near-infrared spectral features in the range 660-1215nm, *Anal. Chem.* 61 (1989) 313-320.
- [43] A. Savitzky, M.J.E. Golay. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Anal. Chem.* 36 (1964) 1627.
- [44] Matlab, The Mathworks, South Natick, MA, USA.
- [45] O.M. Ibrahim, S.A. Klein, Thermodynamic Properties of Ammonia-Water Mixtures, *ASHRAE Trans.: Symposia*, 21, 2, (1993) 1495.
- [46] www.statgraphics.com

3.3. Determinación de la concentración de amoníaco en mezclas de amoníaco/agua mediante espectroscopia NIR en modo de transmisión

En este apartado se presenta el trabajo realizado para establecer un método de análisis que permite determinar la concentración de amoníaco en muestras de amoníaco/agua con fracciones de amoníaco entre 0.332 y 0.482 a partir de su espectro infrarrojo. En este caso, la medida se lleva a cabo por transmisión empleando la configuración instrumental indicada en la sección 2.5.2 del capítulo 2.

El trabajo se ha realizado de acuerdo a las tres etapas básicas que conforman el establecimiento de un método de análisis una vez conocidas las características de las muestras a analizar y la técnica de análisis. Estas etapas son: la medida experimental, el establecimiento del modelo de calibrado y su validación.

Antes de describir el trabajo experimental y discutir los resultados se justifica el criterio empleado para acotar el intervalo de concentración de amoníaco en las muestras de interés.

A continuación se describe el trabajo realizado en cada etapa y los resultados obtenidos, y se introducen aspectos formales de los cálculos realizados ya que los modelos de calibrado se han establecido trabajando con subrutinas de Matlab.

3.3.1. Características de las muestras de interés y definición del dominio experimental

El objetivo que se persigue mediante el desarrollo de métodos de análisis basados en espectroscopia NIR para determinar la composición de mezclas de amoníaco/agua es su implementación en los equipos de refrigeración por absorción. El valor de desviación promedia del método desarrollado en la sección anterior al trabajar con muestras de amoníaco/agua en un amplio intervalo de concentración fue del 3.7%. Cabe esperar que si el modelo se establece en condiciones más acotadas y características de la aplicación de interés, este resultado pueda mejorar.

Con este criterio, en esta etapa, se decidió establecer un método para determinar la concentración de amoniaco en muestras de amoniaco/agua representativas de las condiciones de trabajo a la salida de un absorbedor en un ciclo de refrigeración por absorción [6].

Se tomó como referencia el valor de 0.40 en fracción másica de amoniaco y se consideró que los valores de presión y temperatura podían oscilar entre 3.5 bar y 4 bar y entre 28°C y 33°C, respectivamente. De este modo, los intervalos para las condiciones de las muestras consideradas para establecer y validar el modelo de calibrado serán:

- 0.332 y 0.482 para la fracción másica de amoniaco
- 3.48 y 4.60 bar para la presión
- 24.8°C y 35.1°C para la temperatura.

3.3.2. Medida experimental: Preparación de las muestras y registro de los espectros

Las muestras fueron preparadas usando la configuración instrumental indicada en la sección 2.5.2 del capítulo 2 y que se detalla a continuación.

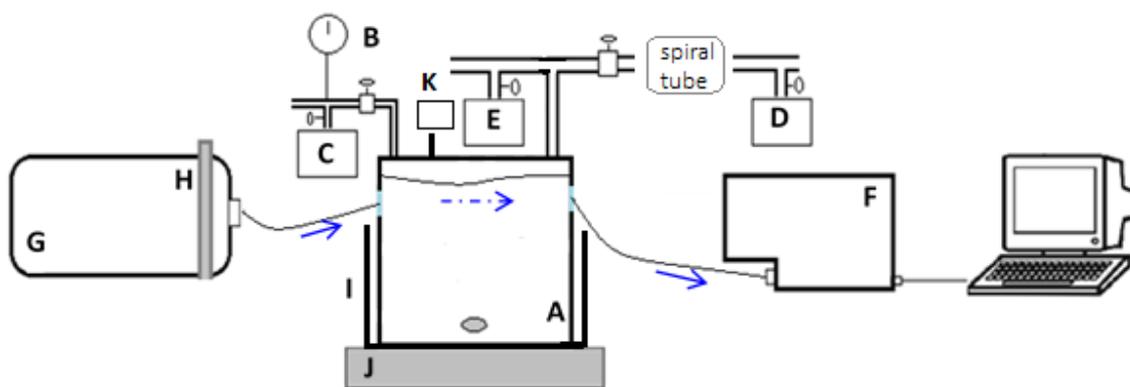


Figura 3.2. Configuración instrumental. (A): Celda de medida. (B): Manómetro de presión. (C) Nitrógeno gas. (D) Amoniaco gas. (E) Bomba de vacío. (F) Espectrómetro. (G) Fuente de luz. (H) Filtro. (I) Fluido termostático. (J) Agitador magnético

En la figura 3.2 se muestra un esquema de la configuración instrumental empleada en esta sección. Dicha configuración consta de una celda de medida (A) la cual lleva incorporada ventanas de zafiro donde se conectan las fibras ópticas, un manómetro de presión (B) conectado a la línea de nitrógeno (C), un cilindro auxiliar de toma de muestra

(D) y una bomba de vacío (E). Además incorpora un espectrómetro Maya 2000 Pro Vis-NIR (F), una lámpara de tungsteno HL-2000-CAL (G) y un filtro específico para el amoníaco (>590 nm)(H). Para llevar a cabo el registro de la presión, la celda de medida consta de un transductor de presión (K). Para evitar que las fibras ópticas estén en contacto directo con el fluido empleado en el baño termostático, la celda de medida está rodeada de un tubo (I) a través del cual el líquido proveniente del baño, en nuestro caso agua, circula. Este tubo se sella con un aislante que mantiene la temperatura estable. Además, la mezcla está en constante agitación durante toda la medida (J). En la figura 3.3 se muestra una foto de la celda de medida.



Figura 3.3. Celda de medida por transmisión

La celda de medida que se construyó tiene cuatro ventanas; dos en la parte superior y dos en la parte inferior, colocadas perfectamente alineadas. Se diseñó considerando la posibilidad de medir muestras en condiciones de equilibrio líquido-vapor en la parte líquida y en la parte vapor. A las ventanas y a través de una conexión roscada se conectan las fibras ópticas por donde la luz atraviesa la muestra. El camino óptico es de 5 cm y la longitud de la celda es de 13 cm. En este trabajo solo se emplean las ventanas colocadas en la parte inferior cubriendo con cinta adhesiva negra las ventanas superiores.

Las mezclas de amoníaco/agua fueron preparadas siguiendo el procedimiento experimental que se detalla a continuación. Después de tener la celda en vacío durante aproximadamente 20 minutos, se pesa la cantidad de agua requerida en una balanza

analítica y se introduce en la celda de medida usando una jeringa, con precaución para que no entre aire.

La cantidad de amoníaco deseable se introduce directamente en un cilindro auxiliar usando nitrógeno líquido para facilitar la toma de muestra. El peso del amoníaco dentro del cilindro se determina usando una balanza analítica. El paso del amoníaco entre el cilindro de toma de muestra y la celda de medida, se lleva a cabo usando un tubo largo en forma de espiral, el cual está conectado directamente a la celda de medida y puede ser enfriado con nitrógeno líquido para facilitar el paso del amoníaco a la celda. En el caso de que la celda pudiera introducirse en nitrógeno líquido o en hielo (véase sección 3.2) no sería necesario disponer de este tubo de conexión. Cuando se considera que en el cilindro hay la suficiente masa de amoníaco, se conecta al tubo en forma de espiral. El tubo es enfriado con nitrógeno líquido (sin dejar que llegue a congelar), como la celda de medida está en vacío al abrir la válvula del cilindro y la válvula de la celda, el amoníaco condensa hacia el tubo de conexión y rápidamente es introducido en la celda. Además, este proceso puede facilitarse calentando el cilindro.

Una vez que todo el amoníaco ha pasado a la celda, se cierra la válvula y se lleva a cabo el proceso inverso para poder recuperar el amoníaco que ha podido quedar en el tubo de conexión. El cilindro de toma de muestra se introduce en nitrógeno líquido y el tubo de conexión se calienta, de esta manera, el amoníaco que haya podido quedar en la línea, vuelve al cilindro y condensa. El cilindro vuelve a pesarse y por diferencias de masa se calcula el contenido exacto de amoníaco introducido en la celda. Cuando la muestra está lista, se conecta a la línea de nitrógeno para presurizar la celda y asegurar que la muestra se encuentra en estado subenfriado.

Una vez preparadas las muestras, se registran los espectros a temperaturas entre 25°C y 35°C a intervalos de 1°C y a diferentes presiones entre 3.5 bar y 4 bar. Antes de cada experimento, se registra el espectro de agua pura para establecer la señal del blanco ($T = 100\%$). Para cada muestras se adquiere un espectro entre 280 y 1189.7 nm usando el software del espectrómetro Maya2000 Pro-Vis-NIR. Estos espectros se exportan y se convierten en archivos Matlab [7] para su tratamiento. Para cada uno de los espectros exportados, se seleccionó como región espectral de trabajo la región entre 1023.3 nm y 1068 nm, de manera que el espectro recortado contenía 108 valores relacionados con la

absorbancia registrada cada 0.4383 nm. Como se mostrará en la sección de resultados en estas condiciones de trabajo el máximo de absorbancia se situaba a 1041 nm. Antes de trabajar con los espectros, se pretrataron para corregir el desplazamiento vertical y se suavizaron aplicando Savitzky Golay [8,9].

3.3.3. Selección del modelo de calibrado

Al analizar las muestras empleando esta configuración, las fibras ópticas no están en contacto con la solución y en consecuencia no se tienen problemas de corrosión de las partes ópticas del sistema de medida. Una vez preparada la muestra en la celda, se pueden ir variando las condiciones de presión y temperatura dentro del dominio experimental definido para que a la hora de registrar el espectro se obtenga una buena representación de la variabilidad espectral de las muestras a analizar.

El acercamiento al modelo de calibrado ha estado basado en los siguientes ensayos previos. Se prepararon 9 muestras con concentraciones de amoniaco entre 0.332 y 0.482 y se analizaron a distintos valores de temperatura y presión, siempre dentro de las condiciones del dominio experimental. En la tabla 3.1 se muestran los valores de concentración y los valores de absorbancia a las distintas condiciones.

Tabla 3.1. Valores de concentración en fracción másica de amoniaco, presión, temperatura y absorbancia usados para postural el primer modelo

w_{NH_3}	25 °C - 3.5 bar	27 °C - 4 bar	32 °C - 4 bar	35 °C - 4.5 bar
0.332	0.2665	0.2108	0.1874	0.1683
0.361	0.3109	0.2710	0.2632	0.2655
0.407	0.3694	0.3636	0.3553	0.3503
0.424	0.3895	0.3886	0.3767	0.3765
0.482	0.4473	0.4201	0.4074	0.3989
0.341	0.2768	0.2413	0.2153	0.2035
0.411	0.3797	0.3794	0.3716	0.3695
0.446	0.4063	0.4022	0.3939	0.3940
0.418	0.3865	0.3782	0.3692	0.3634

En la figura 3.4 se representan los valores de absorbancia a 1041 nm registrados a diferentes condiciones de presión y temperatura en función de la fracción másica de

amoniaco en las mezclas y se busc3 la curva de regresi3n que mejor se ajustaba a los datos experimentales.

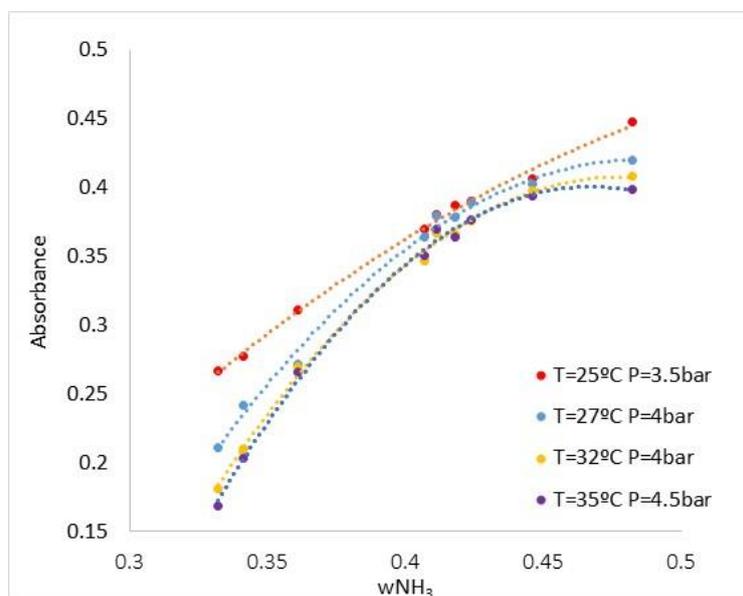


Figura 3.4. Representaci3n de la relaci3n entre la absorbancia y la concentraci3n de amoniaco a diferentes temperaturas

En dicha figura, se puede observar que al aumentar la temperatura, la relaci3n entre los valores de absorbancia y la fracci3n m3sica de amoniaco en la muestra se ajustaba a un modelo de segundo grado. En todos los casos se obtuvieron valores de ajuste en t3rminos de $R^2 > 0.99$.

Por tanto el modelo postulado para correlacionar la absorbancia a 1041 nm de los espectros infrarrojos obtenidos cuando se analiza en las condiciones indicadas y la composici3n, presi3n y temperatura de la muestras es el siguiente:

$$A = b_0 + b_w \cdot w_{NH3} + b_T \cdot T + b_P \cdot P + b_{wT} \cdot w_{NH3} \cdot T + b_{wP} \cdot P \cdot w_{NH3} + b_{TP} \cdot T \cdot P + b_{wTP} \cdot w_{NH3} \cdot T \cdot P + b_w^2 \cdot w_{NH3}^2 \quad (3.3)$$

donde A es la absorbancia a 1041 nm, w_{NH3} representa el valor de fracci3n m3sica de amoniaco en la soluci3n y P y T la presi3n y la temperatura, respectivamente.

3.3.4. Muestras de calibraci3n y c3lculo de los coeficientes del modelo

Dada la relativa facilidad de registrar el espectro de las muestras una vez que 3stas eran preparadas y con objeto de encontrar un modelo de calibrado que representara de forma

óptima los valores de absorbancia de las soluciones características de un absorbedor, se decidió experimentar a diferentes condiciones de presión y temperaturas (sin pasar nunca de los intervalos en los que se había fijado el dominio experimental) para obtener un conjunto de espectros amplio, que fuese representativo del efecto de las condiciones de presión, temperatura y concentración en el espectro.

Se prepararon un total de diez muestras con fracciones másicas de amoniaco entre 0.332 y 0.482 y se registraron los espectros a diferentes condiciones de presión y temperatura, siempre dentro del intervalo del dominio experimental y teniendo en cuenta que la muestra debía estar en estado de líquido subenfriado. Una vez preparada la muestra, se variaron las condiciones de temperatura y presión y se registraron los espectros, de modo que se obtuvieron un total de 110 espectros (11 condiciones distintas para cada muestra). Cuando se obtuvieron los espectros de las muestras se midió el valor de absorbancia a 1041 nm. Los datos de concentración de amoniaco, temperatura, presión y absorbancia de 90 de las muestras fueron empleados para establecer el modelo y los datos de las otras 20 fueron empleados para su validación.

Los valores de los coeficientes b_i del modelo cuadrático postulado, se calcularon mediante mínimos cuadrados alternados, operando en el entorno de Matlab de acuerdo a las ecuaciones 3.4 y 3.5

$$y = Xb + E \quad (3.4)$$

$$b = (X'X)^{-1} X' y \quad (3.5)$$

siendo X la matriz modelo que contiene tantas filas como muestras analizadas (90) y tantas columnas como términos se han postulado en el modelo (9) e y es el vector que contiene los valores de absorbancia a 1041 nm para las 90 muestras. De forma análoga a lo indicado en la sección previa si se trabaja con los valores estandarizados de las variables contenidos en la matriz modelo X , se pueden calcular modelos equivalentes al expresado en la Ec.3.3 pero para las variables estandarizadas [10]. En este caso la significancia de los coeficientes de cada término de la ecuación pudo ser evaluada al comparar si su valor difiere de forma significativa de cero mediante un test t de acuerdo a la siguiente expresión [3]

$$t\text{-value} = \frac{b_i}{\sigma_i} \quad (3.6)$$

siendo σ la desviaci3n estandar de los coeficientes b_i en el modelo y que son los elementos de la diagonal de la matriz calculado como: $\sigma^2(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}$, siendo σ^2 el valor de los de la varianza de los residuales \mathbf{E} en la ecuaci3n 3.4

3.3.5. Validaci3n del modelo de calibrado

La validaci3n del modelo, igual que en la secci3n anterior, se llev3 a cabo comparando los valores de concentraci3n de amoniaco conocida de las veinte muestras de validaci3n con los valores de concentraci3n estimados por el modelo. Se calcul3 la desviaci3n relativa cuadrática media entre ambos valores.

3.3.6. Resultados y discusi3n

En la figura 3.5 se muestra el espectro de la banda de absorci3n del amoniaco de una muestra de amoniaco/agua con fracci3n másica de amoniaco de 0.424 a diferentes temperaturas (desde 25.1°C hasta 35°C) y a diferentes presiones (entre 3.55 bar y 4.57 bar). Se puede observar que el m3ximo de absorbancia se sitúa a 1041 nm y que hay un efecto de la presi3n y temperatura de la muestra en el valor de la absorbancia.

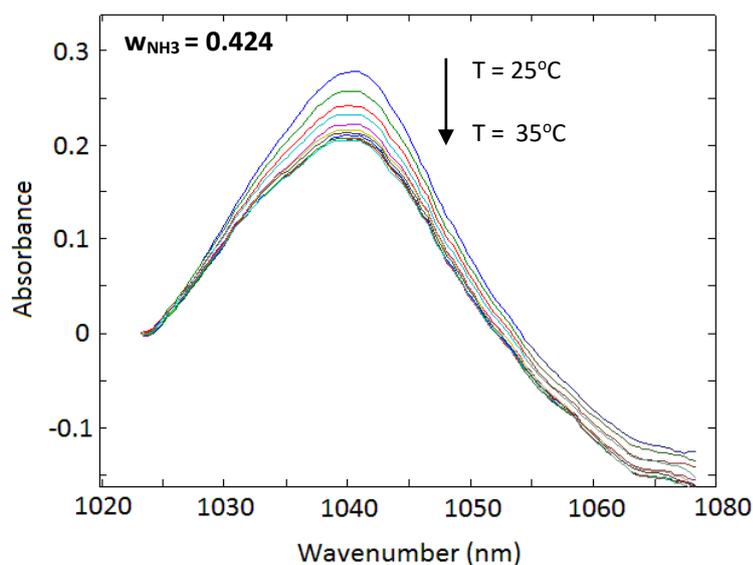


Figura 3.5. Espectro de una mezcla de amoniaco/agua con fracci3n másica de amoniaco de 0.424 a diferentes presiones y temperaturas.

La tabla 3.2 presenta los valores de concentración de amoniaco, de temperatura, de presión y los valores de absorbancia registrados a 1041 nm para el conjunto de muestras de calibración

Tabla 3.2. Concentración de amoniaco, presión, temperatura y absorbancia para el conjunto de muestras de calibración

$w_{NH_3} = 0.332$			$w_{NH_3} = 0.341$			$w_{NH_3} = 0.361$		
T (°C)	P (bar)	A _{1041 nm}	T (°C)	P (bar)	A _{1041 nm}	T (°C)	P (bar)	A _{1041 nm}
25.1	3.54	0.2665	25.9	3.58	0.2562	25.1	3.50	0.3109
25.9	3.59	0.2319	26.9	3.56	0.2413	25.9	3.52	0.2760
26.9	3.53	0.2108	29.1	4.07	0.2216	27.0	3.51	0.2710
27.9	3.52	0.2079	30.1	4.01	0.2153	29.0	4.00	0.2670
29.0	4.11	0.1994	31.1	4.00	0.2120	30.1	4.04	0.2632
30.0	4.07	0.1874	32.1	4.07	0.2095	31.0	4.02	0.2707
33.0	4.54	0.1763	33.1	4.53	0.2074	32.0	4.01	0.2697
34.1	4.50	0.1741	34.0	4.51	0.2050	33.0	4.53	0.2673
35.0	4.49	0.1683	35.0	4.49	0.2035	35.0	4.51	0.2655

$w_{NH_3} = 0.387$			$w_{NH_3} = 0.407$			$w_{NH_3} = 0.411$		
T (°C)	P (bar)	A _{1041 nm}	T (°C)	P (bar)	A _{1041 nm}	T (°C)	P (bar)	A _{1041 nm}
25.0	3.54	0.3389	25.0	3.59	0.3694	25.0	3.52	0.3797
25.9	3.56	0.3148	26.1	3.56	0.3627	26.9	3.56	0.3794
28.0	3.53	0.2964	27.0	3.54	0.3636	28.0	3.51	0.3811
29.0	4.07	0.2926	29.0	4.11	0.3512	28.9	4.03	0.3749
30.0	4.06	0.2945	30.0	4.09	0.3553	29.9	4.07	0.3716
32.0	4.07	0.2920	32.0	4.06	0.3465	31.0	4.03	0.3776
32.9	4.55	0.2914	33.1	4.53	0.3545	32.0	4.01	0.3670
33.9	4.55	0.2911	34.1	4.53	0.3521	34.1	4.56	0.3682
35.1	4.55	0.2918	35.0	4.52	0.3503	35.0	4.53	0.3695

$w_{NH_3} = 0.418$			$w_{NH_3} = 0.424$		
T (°C)	P (bar)	A _{1041 nm}	T (°C)	P (bar)	A _{1041 nm}
25.1	3.58	0.3865	25.1	3.55	0.3895
26.0	3.51	0.3823	27.0	3.63	0.3886
28.0	3.50	0.3689	28.0	3.61	0.3857
29.0	4.01	0.3682	29.0	4.05	0.3837
30.0	3.99	0.3692	30.0	4.03	0.3767
30.9	4.07	0.3630	31.0	4.02	0.3808
32.0	4.04	0.3661	32.9	4.50	0.3761
32.9	4.63	0.3650	34.0	4.59	0.3747
34.0	4.61	0.3678	35.0	4.57	0.3765

$w_{NH_3} = 0.446$			$w_{NH_3} = 0.482$		
T (°C)	P (bar)	A _{1041 nm}	T (°C)	P (bar)	A _{1041 nm}
25.2	3.53	0.4063	24.8	3.63	0.4473
26.0	3.52	0.4035	26.0	3.56	0.4252
27.9	3.51	0.3986	27.0	3.60	0.4201
29.9	4.07	0.3939	28.0	3.57	0.4161
31.0	4.05	0.3958	30.0	4.05	0.4074
32.0	4.05	0.3979	31.0	4.04	0.4131
33.0	4.57	0.3947	33.0	4.51	0.4039
34.0	4.55	0.3911	34.0	4.49	0.3984
35.0	4.53	0.3940	35.0	4.50	0.3989

Los valores de los coeficientes de cada término postulado en el modelo 3.3 cuando se ha trabajado con los valores estandarizados de las variables w_{NH_3} , P y T se muestran en la Tabla 3.3. Para cada coeficiente, se muestra el valor de la varianza y la desviaci3n estandar calculados mediante la ecuaci3n 3.5 y el valor de t calculado mediante la ecuaci3n 3.6.

Tabla 3.3. Evaluación de los efectos de variables (P, T, wNH3) en absorbancia

	Coefficientes	σ^2	σ	t-value
b_0	0.3521	5.80E-06	2.41E-03	146.20
b_w	0.1136	1.05E-04	1.02E-02	11.09
b_t	-0.0167	3.71E-05	6.09E-03	-2.74
b_p	0.0007	2.97E-05	5.45E-03	0.13
b_{wt}	0.0081	1.07E-04	1.04E-02	0.78
b_{wp}	0.0029	8.86E-05	9.41E-03	0.31
b_{tp}	0.0082	1.49E-05	3.86E-03	2.12
b_{wtp}	-0.0102	4.80E-05	6.93E-03	-1.47
b_w^2	-0.0478	1.09E-05	3.30E-03	-14.48
				t_{critic} = 1.98

El valor de estos coeficientes informa sobre el efecto de cada variable en el valor de la absorbancia medida en el espectro. Un valor superior a cero para un coeficiente significa que el valor de la absorbancia aumenta cuando aumenta el valor de la variable que acompaña a ese coeficiente. Como cabía esperar, de acuerdo a la ley de Beer, el valor (b_w) es positivo.

Considerando como significativos aquellos coeficientes que presentan un valor de t-value superior al valor crítico ($t_{critic} = 1.98$) para un nivel de significancia del 95%, el efecto de las interacciones entre la fracción másica de amoníaco y la temperatura (b_{wT}), la presión y la fracción másica (b_{wp}) y la interacción entre las tres (b_{wTP}) fueron despreciadas.

La ecuación 3.7 muestra en términos de las variables originales el modelo establecido:

$$A = -1.5226 + 8.386 \cdot w_{NH_3} - 0.0053 \cdot T + 0.0003 \cdot T \cdot P - 8.5119 \cdot w_{NH_3}^2 \quad (3.7)$$

Este modelo fue empleado para calcular el valor de concentración para las 20 muestras empleadas como conjunto de prueba y de esta manera estimar la desviación en términos de RMSD. En la tabla 3.4, se muestran los valores de w_{NH_3} , T y P para cada una de las muestras, el valor de absorbancia a 1041 nm y el valor de w_{NH_3} calculado.

Tabla 3.4. Valores característicos de las muestras del conjunto de prueba. Absorbancia medida a 1041 nm y valor de W_{NH_3} calculado con la ecuaci3n 3.7

W_{NH_3}	T (°C)	P (bar)	Absorbancia	W_{NH_3} calculado
0.332	31.0	4.04	0.1900	0.330
0.332	32.0	4.03	0.1809	0.328
0.361	28.0	3.51	0.2680	0.357
0.361	34.0	4.52	0.2689	0.364
0.407	28.0	3.53	0.3611	0.407
0.407	31.0	4.07	0.3472	0.402
0.424	26.0	3.65	0.3929	0.424
0.424	32.0	4.01	0.3757	0.427
0.482	29.1	4.14	0.4169	0.462
0.482	32.0	4.03	0.4078	0.470
0.341	25.1	3.48	0.2768	0.356
0.341	28.0	3.55	0.2326	0.343
0.387	26.9	3.52	0.3039	0.372
0.387	31.0	4.01	0.2912	0.372
0.411	26.0	3.52	0.3816	0.415
0.411	33.0	4.56	0.3669	0.419
0.446	27.0	3.52	0.4022	0.437
0.446	29.0	4.09	0.3997	0.438
0.418	27.0	3.50	0.3782	0.416
0.418	34.0	4.61	0.3678	0.422

El valor de desviaci3n promedio fue de 2.19 %

3.4. Aplicaciones de la espectroscopia NIR a mezclas de amoniaco/agua en condiciones de equilibrio líquido vapor (ELV)

En esta sección se presentan dos aplicaciones en las que se miden mediante espectroscopia de infrarrojo mezclas de amoniaco/agua en condiciones de equilibrio liquido-vapor, ambas aplicaciones comparten las medidas realizadas.

En la primera parte se presenta una metodología basada en la medida del espectro infrarrojo cercano de la fase líquida de una muestra de amoniaco/agua para determinar cuantitativamente el valor de la concentración de amoniaco en función de la temperatura. Para ello, se analizarán mezclas de amoniaco/agua con porcentaje másico de amoniaco entre 4.57% y 59.74% en el intervalo de temperaturas de 298.15K y 373.15K con incrementos de 5 K.

En la segunda parte se modelan, empleando una metodología basada en el análisis multivariante, los espectros infrarrojo obtenidos en la primera parte para las muestras de concentración entre 25% y 60%, con objeto de reconocer la concentración total de amoniaco en la celda a partir del espectro infrarrojo de la fase líquida.

El trabajo experimental se lleva a cabo empleando la configuración instrumental descrita en la sección 3.2.1 de este capítulo y la preparación de la muestra es muy similar a la detallada en el artículo incluido en este capítulo [2], por lo que en la descripción de la celda y en la preparación de la muestra sólo se especificarán aquellos aspectos que constituyen una novedad respecto a lo que ya se ha comentado.

El método utilizado para determinar la concentración de amoniaco al variar la temperatura consiste en asumir que a la temperatura de trabajo inicial (T_0) el valor de la concentración corresponde al valor de la concentración preparada (W_0) y en calcular el valor de la concentración a cada temperatura (T_i) a partir de la siguiente relación: $W_i = W_0 \cdot (A_i - A_0)$, siendo A_i y A_0 los valores de absorbancia medido a cada temperatura

Se presentan dos aproximaciones para la validación de los resultados. Por un lado, los resultados se comparan frente a los que se obtienen empleando un tratamiento termodinámico basado en la ecuación de Gibbs-Duhem siguiendo el método de Barker

[11] y por otro, se usa una ecuación analítica establecida para correlacionar los valores de concentración, temperatura y presión de vapor y así, obtener valores de presión para compararlos con datos referenciados en la literatura.

La modelización de los espectros obtenidos durante la monitorización de las mezclas de amoníaco/agua con concentraciones entre el 25% y el 60% en condiciones de equilibrio líquido-vapor, se lleva a cabo mediante el método de análisis multivariante basado en el modelado independiente de las clases (SIMCA). En este método se trabaja con todo el espectro. A continuación se describe de forma detallada el trabajo desarrollado en cada una de las partes indicadas.

3.4.1. Determinación de la concentración de la fase líquida de mezclas de amoníaco/agua en condiciones de ELV mediante espectroscopia NIR

El trabajo que se presenta en este apartado surge como una aplicación de las posibilidades que presentan las configuraciones instrumentales construidas, las cuales permiten monitorizar el espectro infrarrojo de una muestra a la vez que permiten controlar la temperatura. Este hecho constituye una posibilidad de interés para abordar el reto de obtener medidas experimentales de muestras que están en equilibrio líquido-vapor sin alterar sus condiciones. Datos de concentración de muestras en condiciones de equilibrio líquido-vapor son de interés en la etapa de diseño y optimización de los equipos de refrigeración para modelar el comportamiento termodinámico de los fluidos en los ciclos [12,13].

3.4.1.1. Configuración instrumental empleada y preparación de la muestra

La configuración instrumental empleada para llevar a cabo estas medidas es la presentada en la sección 2.4.1 del capítulo 2 y es la misma que se emplea para llevar a cabo las medidas en la sección 3.2 de este capítulo. Del mismo modo, la preparación de las muestras se lleva a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el artículo publicado en la sección 3.2 de este capítulo. La única diferencia es que en este caso, la presión en la celda es la que ejerce la propia mezcla, por lo que no será necesario presurizarla con nitrógeno gas. Además, en este caso será imprescindible comprobar que el volumen de

muestra en el interior de la celda de medida ocupa el suficiente espacio como para poder asumir que el amoníaco a la temperatura de 298.15 K se encuentra en estado líquido.

La celda se introducirá en un baño termostático con etilenglicol a 298.15 K.

3.4.1.2. Muestras analizadas y registro de los espectros

En la tabla 3.5 se detalla el valor de la fracción másica de amoníaco de las muestras preparadas. Se monitoriza el espectro infrarrojo de la fase líquida de las mezclas empezando el registro a la temperatura de 298.15 K y aumentándola cada 5 K hasta 373.15 K o hasta alcanzar una presión de saturación máxima de 25 bar ya que es la presión máxima de trabajo que soporta la sonda. Además, en la misma tabla se incluye el intervalo de temperatura en el que se ha podido monitorizar los espectros infrarrojos de cada muestra junto con el número de espectros que se registraron a lo largo de cada experimentación.

Tabla 3.5. Concentración de las muestras preparadas, intervalo de temperatura en el que se ha podido monitorizar los espectros infrarrojos y el número de espectros

Rango de Temperatura (K)	Fracción másica de amoníaco (%)	Numero de espectros NIR
298.15 - 373.15	4.57	16
298.15 - 373.15	9.57	16
298.15 - 373.15	15.48	16
298.15 - 373.15	21.03	16
298.15 - 373.15	25.39	16
298.15 - 373.15	29.4	16
298.15 - 373.15	35.29	16
298.15 - 373.15	39.29	16
298.15 - 373.15	44.83	16
298.15 - 373.15	50.32	16
298.15 - 363.15	54.71	15
298.15 - 358.15	59.74	14

A lo largo de la experimentación, la celda se encuentra en constante agitación. Para cada experiencia se registran los valores de presión y de temperatura.

Antes de registrar los espectros, se ajusta el 100% de transmitancia llenando la celda de medida con agua Milli-Q. El espectro infrarrojo medido en cada muestra se exporta al MATLAB para su pretratamiento. El desplazamiento de la línea base de cada espectro se corrige mediante la función weighted-least-squares baseline [14]. De cada espectro registrado se retuvieron los valores de absorbancia entre 997.6 nm y 1065.0 nm. De manera, que el vector de datos de cada espectro contenía 155 valores representativos de los valores de absorbancia registrados cada 0.4383 nm. Como valor respuesta para el análisis se ha considerado el valor obtenido al sumar los 155 valores de absorbancia (A_G)

3.4.1.3. Estrategia para determinar la concentración de amoniaco

En la experimentación llevada a cabo, el espectro registrado cambia porque varía la temperatura, la presión y la concentración de la fase líquida. Las tres variables están correlacionadas y cambios en la temperatura originan variaciones en la concentración y en la presión. A cada temperatura el valor de fracción másica w_i será un porcentaje X del valor inicial w_0 ($w_i = X \cdot w_0$). En este caso, se ha asumido que este porcentaje se puede calcular de la relación entre el valor de la absorbancia a cada temperatura A_i y el valor de la absorbancia a la temperatura inicial A_0 ; $X_i = \left(\frac{A_i}{A_0}\right)$

En este punto debemos de indicar dos aspectos: el primero es que siguiendo la Ley de Beer, el valor de absorbancia de una solución es realmente proporcional a la concentración molar del compuesto que absorbe y no a su fracción másica, aunque se conoce que ambos valores se relacionan a través de la densidad [15]. Teniendo esto en cuenta, en esta aproximación, se está asumiendo que la densidad de la mezcla es la misma a lo largo de todo el experimento, lo cual se conoce que no es estrictamente cierto. El otro punto a tener en cuenta es que se está asumiendo que conocemos la concentración inicial de amoniaco en la fase líquida, lo cual suponemos que es válido, ya que en las condiciones en las que se ha llevado a cabo la medida, el volumen ocupado por la mezcla preparada a la temperatura inicial de trabajo ha sido suficientemente grande como para asumir que la cantidad de vapor formado es despreciable.

3.4.1.4. Validación del modelo de calibrado

El proceso de validación de los resultados se ha realizado siguiendo las dos estrategias descritas a continuación. Ambas estrategias se han denominado en esta tesis como validación interna y validación externa:

Validación interna

Los valores de concentración de amoníaco para cada experimento, en el intervalo de temperatura de trabajo, se han calculado empleando un tratamiento termodinámico basado en la ecuación de Gibbs-Duhem de acuerdo al método propuesto por Barker [11], y descrito por Salavera y col. [16] el cual determina la concentración de la fase líquida y de la fase vapor utilizando el valor de concentración de amoníaco total en la muestra y los valores de presión y temperatura medidos a lo largo de la experimentación. Los valores de fracciones másicas de amoníaco a partir de este método se han calculado empleando un programa desarrollado en el grupo de investigación y para su ejecución he contado con el soporte del Dr. Salavera

Validación externa

En este caso los valores de concentración calculados mediante el método NIR y los datos de temperatura y presión registrados se correlacionan empíricamente empleando la siguiente ecuación:

$$\ln(p) = A_0 + A_1(100 \cdot w_1) + A_2(100 \cdot w_1)^2 + \frac{[B_0 + B_1(100 \cdot w_1) + B_2(100 \cdot w_1)^2]}{T} \quad (3.8)$$

Después de evaluar en términos de RMSD el ajuste entre el valor calculado p_c y el experimental p_e , esta correlación se emplea para comparar nuestros resultados con los reportados en la literatura para muestras similares a las analizadas en el presente trabajo.

3.4.1.5. Resultados y discusión

Como ejemplo de los espectros infrarrojos registrados, en la figura 3.6 se muestra la banda de absorción a 1033 nm al monitorizar mediante NIR los cambios de composición de la fase líquida producido por el aumento de la temperatura de 298.15 K a 373.15 K cada 5 K de una mezcla de amoníaco/agua de concentración de 50.32 %.

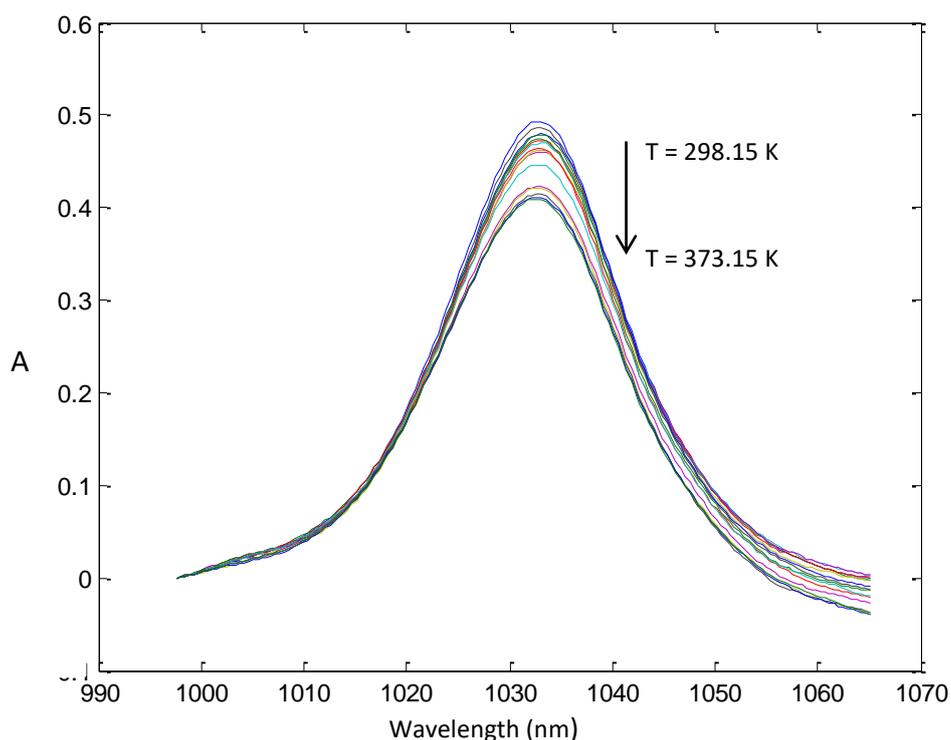


Figura 3.6. Espectro infrarrojo registrado cada 5 K desde 298.15 K hasta 373.15 K para una mezcla de amoniaco/agua con una concentraci3n de amoniaco inicial de 50.32 %

Los cambios de la intensidad de la banda de absorci3n reflejan la disminuci3n de la concentraci3n de amoniaco en la fase líquida, al aumentar la temperatura de la muestra, ya que el equilibrio $\text{NH}_3(\text{l}) \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{v})$ se desplaza hacia el estado vapor. Adem3s al aumentar la cantidad de NH_3 en estado vapor aumenta la presi3n de la celda y este factor tambi3n afecta al valor de la absorbancia.

En la figura 3.6 se puede observar un desplazamiento vertical de la l3nea base de los espectros en funci3n de la temperatura, siendo m3s acentuado y de signo contrario a longitudes de onda m3s altas. De este modo, antes de calcular el valor de absorbancia global (A_G) se corrigieron los espectros mediante un ajuste asim3trico de la l3nea base basado en m3nimos cuadrados [14]. En la figura 3.7 se muestran los espectros corregidos.

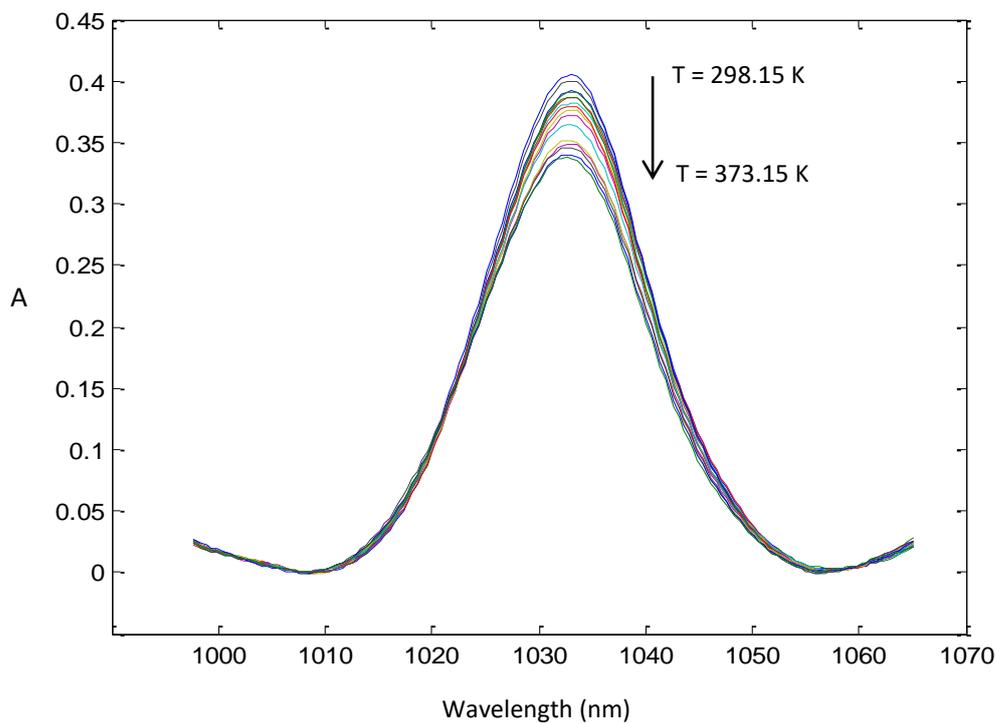


Figura 3.7. Espectro infrarrojo pretratado a las mismas condiciones que la figura 3.6.

Se puede observar una deformación de la banda de absorción cuando varía la temperatura, por lo que para evaluar cómo variaba la concentración de la fase líquida con el aumento de la temperatura se ha considerado mejor opción trabajar con una respuesta global del espectro (A_G). Los valores de absorbancia global (A_G) de cada espectro para cada muestra analizada se incluyen en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Valores de presi3n, temperatura, concentraci3n de amoniaco preparada y absorbancia global

T (K)	W _{NH3 total} (%) = 4.57		W _{NH3 total} (%) = 9.57		W _{NH3 total} (%) = 15.48	
	P (kPa)	A _G	P (kPa)	A _G	P (kPa)	A _G
298.15	6	2.717	14	4.766	22	6.872
303.15	8	2.687	16	4.792	28	6.747
308.15	12	2.680	21	4.811	34	6.616
313.15	18	2.664	27	4.853	51	6.582
318.15	23	2.590	35	4.741	61	6.508
323.15	25	2.615	43	4.811	75	6.612
328.15	31	2.754	51	4.776	89	6.555
333.15	40	2.793	69	4.653	113	6.494
338.15	46	2.661	82	4.650	130	6.511
343.15	58	2.626	94	4.573	154	6.404
348.15	71	2.561	116	4.360	183	6.443
353.15	86	2.474	134	4.500	209	6.512
358.15	100	2.474	156	4.447	249	6.375
363.15	122	2.460	186	4.438	283	6.469
368.15	138	2.412	209	4.349	327	6.357
373.15	159	2.388	245	4.249	376	6.255
	W _{NH3 total} (%) = 21.03		W _{NH3 total} (%) = 25.39		W _{NH3 total} (%) = 29.40	
T (K)	P (kPa)	A _G	P (kPa)	A _G	P (kPa)	A _G
298.15	39	8.265	44	10.907	75	10.866
303.15	49	8.413	57	10.618	94	10.811
308.15	62	8.360	75	10.689	113	10.584
313.15	75	8.064	110	10.590	139	10.592
318.15	94	7.797	135	10.377	175	10.635
323.15	118	8.216	168	10.426	210	10.491
328.15	139	8.497	207	10.397	255	10.449
333.15	161	8.446	235	10.465	295	10.338
338.15	198	8.403	267	10.276	349	10.405
343.15	226	8.198	312	10.154	405	10.083
348.15	270	8.303	357	10.156	459	10.125
353.15	316	8.170	415	10.102	534	9.825
358.15	361	8.159	480	10.200	609	9.925
363.15	412	8.055	539	9.767	691	10.050
368.15	476	7.892	616	9.782	783	9.983
373.15	541	7.759	701	9.770	880	9.603

T (K)	W_{NH3} total (%) = 35.29		W_{NH3} total (%) = 39.55		W_{NH3} total (%) = 44.83	
	P (kPa)	A _G	P (kPa)	A _G	P (kPa)	A _G
298.15	118	13.445	159	14.612	226	15.432
303.15	143	13.441	190	14.397	277	15.380
308.15	179	13.266	236	14.613	324	15.373
313.15	214	13.257	278	13.764	384	15.132
318.15	261	13.278	333	13.701	454	15.115
323.15	305	13.139	400	13.779	534	15.074
328.15	361	13.111	469	13.643	617	14.998
333.15	428	13.075	541	14.034	709	14.881
338.15	494	12.830	628	14.392	815	14.843
343.15	573	12.573	719	14.019	931	15.222
348.15	657	12.569	826	14.221	1053	15.222
353.15	748	12.484	934	13.420	1191	15.018
358.15	847	12.437	1057	13.542	1348	14.802
363.15	949	12.254	1186	14.004	1508	14.729
368.15	1074	12.251	1323	14.110	1683	14.371
373.15	1203	12.299	1467	13.346	1870	14.203

T (K)	W_{NH3} total (%) = 50.32		W_{NH3} total (%) = 54.71		W_{NH3} total (%) = 59.74	
	P (kPa)	A _G	P (kPa)	A _G	P (kPa)	A _G
298.15	302	15.879	378	17.616	472	18.774
303.15	354	15.709	452	17.549	551	18.651
308.15	429	15.668	531	17.595	655	18.591
313.15	508	15.573	623	17.573	760	18.825
318.15	597	15.138	725	17.443	876	18.803
323.15	694	15.287	841	17.778	1013	18.70
328.15	812	16.098	961	17.643	1158	18.676
333.15	927	16.325	1102	17.551	1323	18.585
338.15	1063	15.556	1254	17.156	1495	18.502
343.15	1192	15.352	1416	17.077	1676	18.375
348.15	1347	14.972	1589	16.907	1883	18.244
353.15	1510	14.461	1781	16.871	2095	18.150
358.15	1685	14.460	1979	16.797	2327	17.889
363.15	1882	14.381	2199	16.724		
368.15	2087	14.100				
373.15	2317	13.961				

El valor de la fracci3n m1sica w_i a cada temperatura se obtuvo de la siguiente expresi3n

$$w_i = w_{298.15} \cdot \frac{A_{G Ti}}{A_{G 298.15}} \quad (3.9)$$

En la tabla 3.7 se muestran para cada temperatura, los valores de concentraci3n de amoniaco en la fase l1quida y la presi3n de vapor de la mezcla. Adem1s, se incluyen los valores de concentraci3n de amoniaco calculados mediante el m1todo de Barker, as1 como el valor de la desviaci3n absoluta entre ambos valores de concentraci3n. Esta disposici3n de los resultados permite visualizar la evoluci3n de la composici3n de la fase l1quida en condiciones isoterma.

Tabla 3.7. Fracci3n m1sica de amoniaco en la fase l1quida de mezclas de amoniaco/agua

a) T (K) = 298.15				b) T (K) = 303.15			
P (kPa)	%NH ₃ SW-NIR	%NH ₃ Barker	desv	P (kPa)	%NH ₃ SW-NIR	%NH ₃ Barker	desv
6	4.57	4.57	0.00	8	4.52	4.56	-0.04
14	9.57	9.57	0.00	16	9.62	9.56	0.06
22	15.48	15.47	0.01	28	15.20	15.47	-0.27
39	21.03	21.01	0.02	49	21.41	21.01	0.40
44	25.39	25.37	0.02	57	24.72	25.37	-0.65
75	29.40	29.38	0.02	94	29.25	29.37	-0.12
118	35.29	35.26	0.03	143	35.91	35.25	0.66
159	39.55	39.51	0.04	190	38.89	39.50	-0.61
226	44.83	44.78	0.05	277	44.68	44.77	-0.09
302	50.32	50.26	0.06	354	49.78	50.25	-0.47
378	54.71	54.64	0.07	452	54.50	54.63	-0.13
472	59.74	59.64	0.10	551	59.35	59.62	-0.27

c) T (K) = 308.15

P (kPa)	%NH ₃ SW-NIR	%NH ₃ Barker	desv
12	4.51	4.56	-0.06
21	9.66	9.56	0.10
34	14.90	15.47	-0.57
62	21.27	21.01	0.27
75	24.88	25.36	-0.48
113	28.64	29.37	-0.73
179	35.44	35.24	0.20
236	39.47	39.49	-0.02
324	44.66	44.76	-0.10
429	49.65	50.24	-0.59
531	54.64	54.62	0.03
655	59.16	59.61	-0.45

d) T (K) = 313.15

P (kPa)	%NH ₃ SW-NIR	%NH ₃ Barker	desv
18	4.48	4.56	-0.08
27	9.75	9.56	0.19
51	14.83	15.46	-0.64
75	20.52	21.00	-0.48
110	24.65	25.36	-0.71
139	28.66	29.36	-0.70
214	35.42	35.23	0.19
278	37.18	39.48	-2.30
384	43.96	44.75	-0.78
508	49.35	50.23	-0.88
623	54.58	54.61	-0.03
760	59.90	59.59	0.31

e) T (K) = 318.15

P (kPa)	%NH ₃ SW-NIR	%NH ₃ Barker	desv
23	4.36	4.56	-0.21
35	9.52	9.56	-0.04
61	14.66	15.46	-0.80
94	19.84	21.00	-1.16
135	24.16	25.35	-1.20
175	28.78	29.35	-0.58
261	35.47	35.22	0.25
333	37.01	39.47	-2.46
454	43.91	44.73	-0.82
597	47.97	50.22	-2.24
725	54.17	54.60	-0.42
876	59.83	59.57	0.26

f) T (K) = 323.15

P (kPa)	%NH ₃ SW-NIR	%NH ₃ Barker	desv
25	4.40	4.56	-0.16
43	9.66	9.56	0.10
75	14.89	15.46	-0.56
118	20.91	20.99	-0.09
168	24.27	25.35	-1.08
210	28.39	29.35	-0.96
305	35.10	35.21	-0.11
400	37.22	39.45	-2.24
534	43.79	44.72	-0.93
694	48.45	50.20	-1.76
841	55.21	54.58	0.63
1013	59.51	59.55	-0.05

g) T (K) = 328.15				h) T (K) = 333.15			
P (kPa)	%NH ₃ SW-NIR	%NH ₃ Barker	desv	P (kPa)	%NH ₃ SW-NIR	%NH ₃ Barker	desv
31	4.63	4.56	0.07	40	4.70	4.56	0.14
51	9.59	9.55	0.04	69	9.34	9.55	-0.21
89	14.77	15.45	-0.69	113	14.63	15.45	-0.82
139	21.62	20.99	0.64	161	21.49	20.98	0.51
207	24.20	25.34	-1.14	235	24.36	25.33	-0.97
255	28.27	29.34	-1.06	295	27.97	29.33	-1.36
361	35.03	35.20	-0.17	428	34.93	35.19	-0.25
469	36.85	39.44	-2.59	541	37.91	39.43	-1.52
617	43.57	44.70	-1.14	709	43.23	44.69	-1.46
812	51.02	50.19	0.82	927	51.73	50.18	1.56
961	54.79	54.57	0.22	1102	54.51	54.56	-0.05
1158	59.43	59.53	-0.11	1323	59.14	59.51	-0.37

i) T (K) = 338.15				j) T (K) = 343.15			
P (kPa)	%NH ₃ SW-NIR	%NH ₃ Barker	desv	P (kPa)	%NH ₃ SW-NIR	%NH ₃ Barker	desv
46	4.48	4.56	-0.08	58	4.42	4.56	-0.14
82	9.34	9.55	-0.21	94	9.18	9.55	-0.36
130	14.67	15.45	-0.78	154	14.43	15.44	-1.02
198	21.38	20.97	0.41	226	20.86	20.97	-0.11
267	23.92	25.33	-1.40	312	23.64	25.32	-1.68
349	28.15	29.32	-1.17	405	27.28	29.31	-2.03
494	34.28	35.17	-0.90	573	33.59	35.16	-1.57
628	38.87	39.42	-0.54	719	37.87	39.40	-1.54
815	43.12	44.67	-1.55	931	44.22	44.66	-0.44
1063	49.30	50.17	-0.87	1192	48.65	50.15	-1.50
1254	53.28	54.54	-1.26	1416	53.04	54.53	-1.50
1495	58.88	59.50	-0.62	1676	58.47	59.48	-1.01

k) T (K) = 348.15

l) T (K) = 353.15

P (kPa)	%NH ₃ SW-NIR	%NH ₃ Barker	desv	P (kPa)	%NH ₃ SW-NIR	%NH ₃ Barker	desv
71	4.31	4.55	-0.25	86	4.16	4.55	-0.39
116	8.75	9.54	-0.79	134	9.04	9.54	-0.50
183	14.51	15.44	-0.92	209	14.67	15.43	-0.76
270	21.13	20.96	0.17	316	20.79	20.95	-0.16
357	23.64	25.31	-1.67	415	23.52	25.30	-1.78
459	27.40	29.30	-1.91	534	26.58	29.29	-2.71
657	33.58	35.15	-1.57	748	33.35	35.13	-1.78
826	38.41	39.39	-0.98	934	36.25	39.38	-3.13
1053	43.63	44.64	-1.02	1191	43.00	44.63	-1.64
1347	47.45	50.14	-2.69	1510	45.83	50.13	-4.31
1589	52.51	54.52	-2.02	1781	52.40	54.51	-2.12
1883	58.05	59.46	-1.41	2095	57.75	59.44	-1.69

m) T (K) = 358.15

n) T (K) = 363.15

P (kPa)	%NH ₃ SW-NIR	%NH ₃ Barker	desv	P (kPa)	%NH ₃ SW-NIR	%NH ₃ Barker	desv
100	4.16	4.55	-0.39	122	4.14	4.55	-0.41
156	8.93	9.53	-0.61	186	8.91	9.53	-0.62
249	14.36	15.42	-1.06	283	14.57	15.42	-0.85
361	20.76	20.94	-0.18	412	20.50	20.94	-0.44
480	23.75	25.29	-1.55	539	22.74	25.29	-2.55
609	26.85	29.28	-2.43	691	27.22	29.27	-2.06
847	33.23	35.12	-1.89	949	32.74	35.11	-2.37
1057	36.58	39.36	-2.78	1186	37.83	39.35	-1.53
1348	42.86	44.62	-1.76	1508	42.79	44.61	-1.82
1685	45.82	50.13	-4.30	1882	45.57	50.12	-4.55
1979	52.17	54.51	-2.34	2199	51.94	54.51	-2.56
2327	56.92	59.43	-2.51				

o) T (K) = 368.15				p) T (K) = 373.15			
P (kPa)	%NH ₃ SW-NIR	%NH ₃ Barker	desv	P (kPa)	%NH ₃ SW-NIR	%NH ₃ Barker	desv
138	4.06	4.55	-0.49	159	4.02	4.55	-0.53
209	8.73	9.53	-0.79	245	8.53	9.52	-0.99
327	14.32	15.41	-1.09	376	14.09	15.41	-1.32
476	20.08	20.93	-0.85	541	19.74	20.92	-1.18
616	22.77	25.28	-2.51	701	22.74	25.27	-2.53
783	27.01	29.26	-2.25	880	25.98	29.26	-3.27
1074	32.73	35.10	-2.37	1203	32.86	35.09	-2.23
1323	38.11	39.34	-1.23	1467	36.05	39.33	-3.29
1683	41.75	44.60	-2.85	1870	41.26	44.59	-3.34
2087	44.68	50.12	-5.44	2317	44.24	50.12	-5.88

En la figura 3.8 se representan las desviaciones absolutas, para cada temperatura, calculadas a partir de los valores de concentraci3n obtenidos mediante los espectros NIR y los valores de concentraci3n obtenidos por el m3todo de Barker.

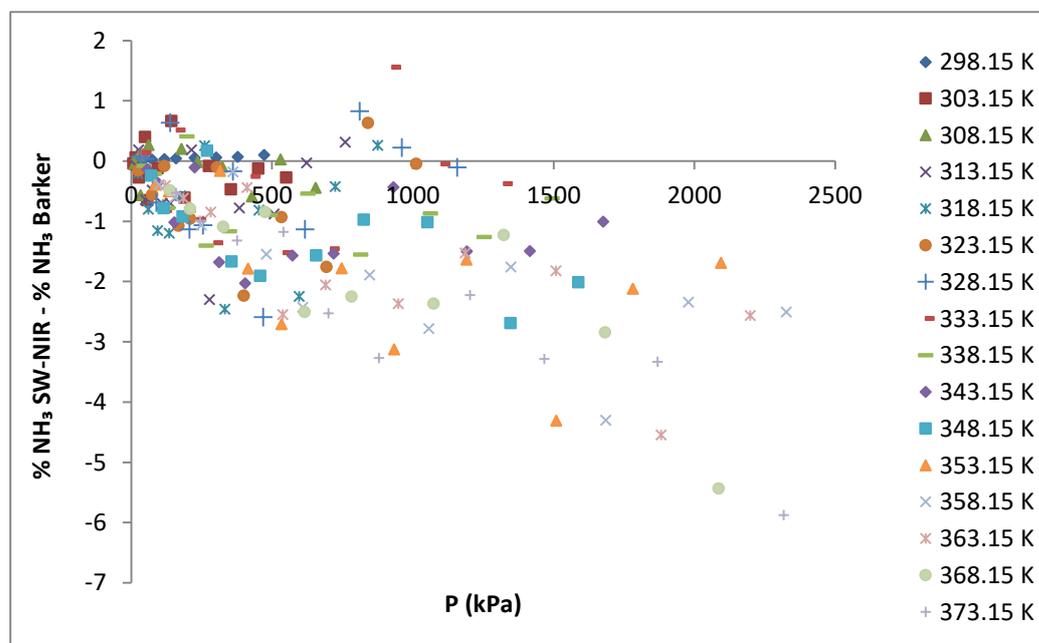


Figura 3.8. Desviaciones entre la concentraci3n de amoniaco en la fase liquida calculada a partir de los espectros NIR y calculada a partir del m3todo de Barker.

En el intervalo de temperaturas de 298.15 K a 348.15 K los valores de las desviaciones son inferiores al 3%. Cuando la temperatura aumenta y la concentración de amoníaco en la fase líquida es mayor, el valor de desviación aumenta llegando a alcanzar un valor de 5.88% a la temperatura más alta (373.15 K) y a la concentración inicial de 50.32%

En el cálculo de las fracciones másicas mediante el método de Barker, el volumen que ocupa la muestra en fase líquida disminuye con la temperatura. En el método propuesto, al considerar que la relación de absorbancias es proporcional a la relación de las fracciones másica de amoníaco, implícitamente se está asumiendo que el volumen permanece constante. A este hecho puede ser atribuido las diferencias observadas entre ambos valores.

En el proceso de validación externa, el cálculo de los coeficientes A_i y B_i de la ecuación 3.8, se llevó a cabo por mínimo cuadrados, empleando el soporte SOLVER incorporada en el programa Excel. En la tabla 3.8, se muestran los valores encontrados para estos coeficientes.

Tabla 3.8. Coeficientes de la ecuación 3.8 para el cálculo de la presión de vapor de mezclas de amoníaco/agua

	A_i	B_i
0	17.986	-4920.686
1	-1.47×10^{-2}	39.57
2	-2.84×10^{-4}	-0.113

El valor de la desviación cuadrática media (RMSD) entre los valores de presión de vapor medidos y estimados por el modelo es del 0.12%.

En la figura 3.9 se representa, a los seis valores de temperatura indicados, los valores de presión de vapor reportados por Salavera et al. [16] para muestras de amoníaco/agua en condiciones de equilibrio líquido-vapor con concentraciones entre 0% y 45% frente a los valores de presión que se obtienen empleando la correlación 3.8.

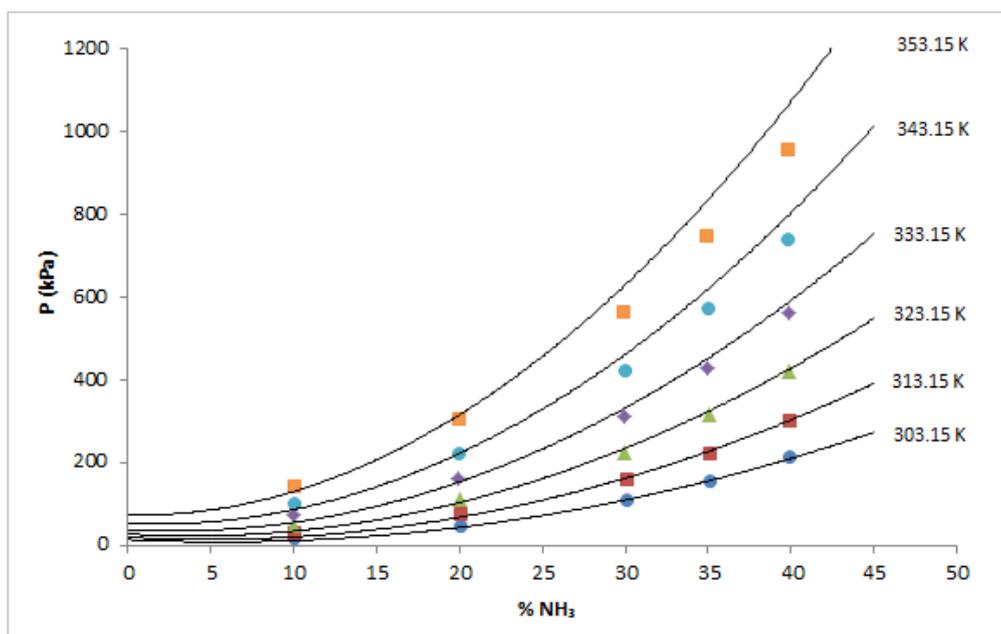


Figura 3.9. Comparación de la presión de vapor de mezclas de amoniaco/agua a seis temperaturas: *símbolos*, valores experimentales reportados por Salavera y col. [16]; *-*, valores calculados por la correlación (ec. 3.8)

Nuevamente, se observa que a temperatura menores que 333.15 K el valor medio de las desviaciones es relativamente bajo (< 5.62%). En la Figura 3.10 se representa el valor de la desviación relativa para cada punto. El valor de la desviación cuadrática promedio (RMSD) entre los valores de presión medidos por Salavera et al [16] y los valores estimados por el modelo fue del 6.64%.

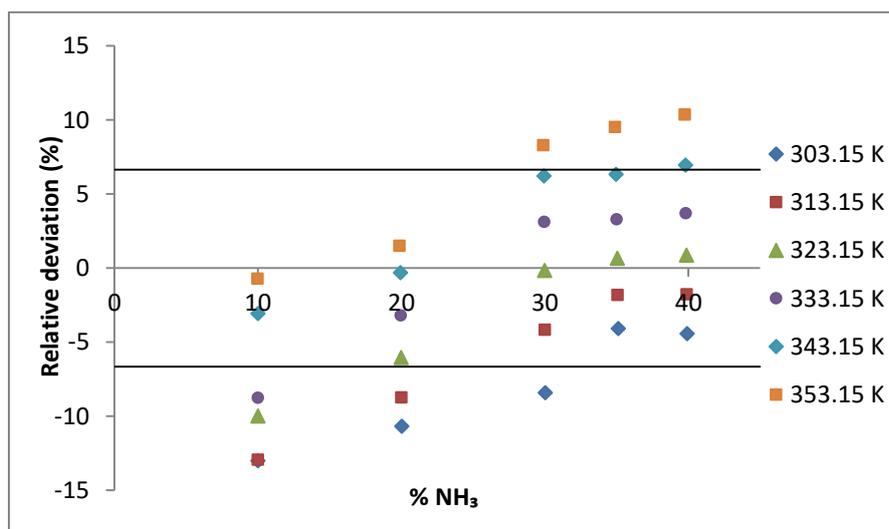


Figure 3.10. Desviaciones relativas entre los valores experimentales de Salavera [16] y los valores calculados de RMSD. La línea corresponde a la desviación cuadrática promedio (RMSD= $\pm 6.64\%$).

En la figura 3.11 se representan los valores de presión de vapor reportados por Smolen et al. [17] a dos temperaturas (323.15 K y 353.15 K) para muestras de amoníaco/agua en condiciones de equilibrio líquido vapor con fracciones másicas en amoníaco entre 0% y 55% frente a los valores obtenidos con ecuación 3.8.

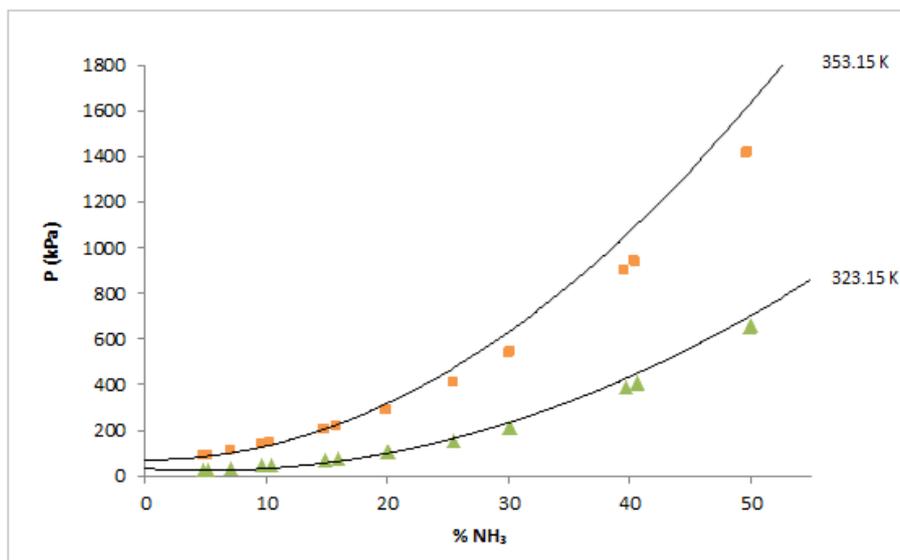


Figura 3.11. Comparación de la presión de vapor de mezclas de amoníaco/agua a dos temperaturas: *símbolos*, valores experimentales de Smolen et al. [17]; *-*, valores calculados con la correlación (ec. 3.8)

Los valores de desviación al aumentar la concentración de amoníaco en la muestra siguen la misma tendencia que en los casos anteriores. El valor de la desviación cuadrática promedio entre los valores de presión de vapor reportados por Smolen y col. [17] (RMSD) y los valores de presión calculados a partir de la correlación 3.8 es de 8.39%. Sin embargo, para concentraciones inferiores al 30% el valor es de RMSD es del 3.59%.

El análisis global de los resultados obtenidos en la etapa de validación es que hay una diferencia relativamente alta entre los valores de fracción másica de amoníaco en la fase líquida de muestras que están en equilibrio líquido vapor cuando se aplica el método propuesto y los calculados empleando el método de Barker. Estas diferencias podrían ser aceptadas para valores de concentración de fracción másicas inferiores al 30% y para temperaturas inferiores a 348.15 K si se tiene en cuenta que el sistema amoníaco/agua no es un sistema ideal. Por otra parte cabe resaltar que la determinación de la concentración de una muestra en ELV a partir de la medida del espectro infrarrojo no altera las condiciones de equilibrio, aspecto que es relevante en estos estudios.

3.4.2. Modelizaci3n de los espectros NIR de la fase l3quida de mezclas de amoniaco/agua en condiciones de ELV

En esta secci3n se presenta un m3todo de an3lisis para determinar a partir de la medida del espectro infrarrojo de la fase l3quida de una muestra de amoniaco/agua en condiciones de ELV, cu3l es el valor de la concentraci3n total de amoniaco en la muestra.

El m3todo empleado en esta secci3n es el m3todo SIMCA de reconocimiento de pautas (*Soft Independent Modeling of Class Analogy*). Este m3todo fue introducido por Svante Wold en 1976 [18] y en esta secci3n se utiliza para establecer el modelo de componentes principales caracter3stico de los espectros de la fase l3quida de muestra de amoniaco/agua en condiciones de ELV con concentraciones entre el 25% y el 65%. Los espectros que se van a emplear en este apartado son los obtenidos en la secci3n previa (3.4.1).

El trabajo realizado en esta secci3n se presenta de acuerdo a los siguientes pasos:

- ✓ En la primera parte, se describir3n brevemente los fundamentos b3sicos del an3lisis de componentes principales y del m3todo SIMCA.
- ✓ A continuaci3n, se definir3n los datos empleados para el establecimiento y la validaci3n de los modelos de clasificaci3n que se establecer3n con el m3todo SIMCA.
- ✓ Y finalmente, se mostrar3n y discutir3n los resultados obtenidos.

3.4.2.1. Fundamentos b3sicos del an3lisis de componentes principales (PCA)

En este m3todo se descompone una matriz de datos \mathbf{X} con dimensiones $(m \times n)$ en el producto de dos matrices como se indica en la ecuaci3n 3.10 [19].

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}_k \mathbf{P}_k^T + \mathbf{E} \quad (3.10)$$

K es el n3mero de componentes principales que se retienen al resolver la ecuaci3n. La matriz \mathbf{T} , de dimensiones $(m \times k)$ contiene los valores de cada elemento de la matriz \mathbf{X} en el espacio de las nuevas variables (componentes principales) y la matriz \mathbf{P}^T de dimensiones $(k \times n)$ contiene los coeficientes de cada componente principal.

El análisis de PCA se emplea para visualizar la distribución de todos los elementos de la matriz \mathbf{X} en el espacio definido por las nuevas variables (componentes principales)

3.4.2.2. Fundamentos básicos del método SIMCA

El método empleado en esta sección es el método SIMCA de reconocimiento de pautas (*Soft Independent Modeling of Class Analogy*). Es un método supervisado de reconocimiento de pautas que se basa en el principio de analogía entre las muestras que pertenecen a una misma clase, y que emplea los *scores* determinados mediante análisis por componentes principales (PCA) para el cálculo de las distancias entre clases. En este método se calcula un modelo PCA para cada clase en el sistema objeto de estudio. Posteriormente, se calculan unos límites o fronteras de cada clase con una probabilidad dada, generalmente del 95%. Para ello, se calculan dos estadísticos; el valor de Q y el T^2 de Hotelling

El estadístico Q se define como la suma del cuadrado de los residuales y se calcula siguiendo la siguiente expresión:

$$Q_i = e_i \cdot e_i^T \quad (3.11)$$

Donde e_i es el valor del residual de cada muestra i ($i = 1 \dots m$) en \mathbf{X} después de aplicar el modelo SIMCA.

El estadístico T^2 de Hotelling mide la información de cada muestra i en el modelo de PC y se calcula como:

$$T_i^2 = I (x_i - x_{med}) S^{-1} (x_i - x_{med})^T \quad (3.12)$$

Siendo I el número de filas de la matriz \mathbf{X} . Si \mathbf{X} es una matriz de espectros como la que será tratada en este apartado de dimensiones (n^o de espectros \times n^o de valores de absorbanza del espectro registrado), el valor de I es el número de espectros, x_i representa un espectro, x_{med} representa el espectro medio de \mathbf{X} y S es el valor de la desviación estándar.

Una vez se ha establecido el modelo y sus límites, una muestra desconocida caracterizada por un valor de x_i se asigna a cada clase y se evalúa mediante un test F si la varianza de su residual es comparable al de los residuales estimados para la clase. De esta forma, una

muestra desconocida o muestra problema puede asignarse a una clase, a más de una, o a ninguna.

En el procedimiento matemático y estadístico se han empleado las subrutinas de PLS Toolbox 3.5 en Matlab.

3.4.2.3. Datos empleados en el establecimiento de los modelos de clasificación

En la Tabla 3.9 se muestran las dimensiones de la matriz espectral \mathbf{X} que contiene el conjunto de espectros de la fase líquida de muestras que están en equilibrio líquido vapor. Por comodidad a la hora de redactar, las concentraciones de las muestras serán aproximadas a: 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55 y 0.60 en fracción másica de amoniaco. Cabe recordar que cada espectro contenía 155 valores correspondientes a los valores de absorbancia del espectro de la fase líquida entre 997.6 nm y 1065.0 nm.

Tabla 3.9 Dimensiones de las matrices de datos procesadas.

Clase w_{NH_3}	\mathbf{X} (nº de espectro x nº de onda)	\mathbf{Y} (vector con valores de w_{NH_3})
0.25	$\mathbf{X}_{0.25}$ (16x155)	$\mathbf{Y}_{0.25}$ (16x1)
0.30	$\mathbf{X}_{0.30}$ (16x155)	$\mathbf{Y}_{0.30}$ (16x1)
0.35	$\mathbf{X}_{0.35}$ (16x155)	$\mathbf{Y}_{0.35}$ (16x1)
0.40	$\mathbf{X}_{0.40}$ (16x155)	$\mathbf{Y}_{0.40}$ (16x1)
0.45	$\mathbf{X}_{0.45}$ (16x155)	$\mathbf{Y}_{0.45}$ (16x1)
0.50	$\mathbf{X}_{0.50}$ (16x155)	$\mathbf{Y}_{0.50}$ (16x1)
0.55	$\mathbf{X}_{0.55}$ (14x155)	$\mathbf{Y}_{0.55}$ (14x1)
0.60	$\mathbf{X}_{0.60}$ (13x155)	$\mathbf{Y}_{0.60}$ (13x1)

3.4.2.4. Resultados y discusión

Análisis exploratorio mediante PCA

Con fines exploratorios se llevó a cabo el análisis PCA del conjunto total de espectros contenidos en todas las matrices de datos $\mathbf{X} = [\mathbf{X}_{0.25}; \mathbf{X}_{0.30}; \mathbf{X}_{0.35}; \mathbf{X}_{0.40}; \mathbf{X}_{0.45}; \mathbf{X}_{0.50}; \mathbf{X}_{0.55}; \mathbf{X}_{0.60}]$.

En la figura 3.12 se muestran los valores de puntuación de todos los espectros sobre los dos primeros componentes principales. Dichos componentes explican el 99.75% de la varianza total de los datos.

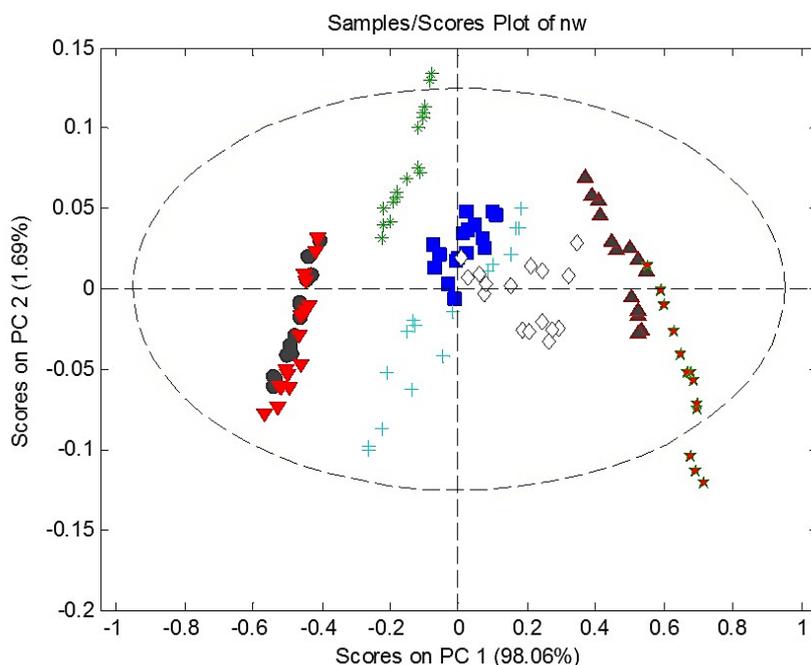


Figura 3.12. Representación de los scores para los dos primeros PCs

En esta figura se observa que a lo largo del primer componente principal los espectros se ordenan de izquierda a derecha de acuerdo al valor de concentración de amoníaco de la clase a la que pertenece el espectro y también se observa un fuerte solapamiento entre las diferentes clases. Se puede considerar que el primer componente principal representa la variabilidad de los espectros de las diferentes concentraciones de amoníaco en las clases (0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55 y 0.65). Los espectros de cada clase difieren entre sí cuando se analizan los valores del segundo componente principal, el cual reporta una variabilidad muy pequeña (1.68%). Por tanto, este componente principal puede ser atribuido a las variaciones de los espectros como consecuencia de los cambios de temperatura, que como se ha visto en la sección previa, causan pequeños cambios en los valores de fracción másica de amoníaco. Al tener en cuenta el tercer componente principal ya se tenía representado el 100% de la variabilidad espectral de la matriz \mathbf{X} .

Estos resultados permiten prever que el método SIMCA que construye modelos basados en componentes principales es una buena opción para el fin propuesto.

M3todo SIMCA

En esta etapa el modelo de componentes principales se calcula empleando las matrices individuales $X_{0.25}$, $X_{0.30}$, $X_{0.35}$, $X_{0.40}$, $X_{0.45}$, $X_{0.50}$, $X_{0.55}$ y $X_{0.65}$. En la Tabla 3.10 se han incluido para cada clase el valor del porcentaje de varianza explicada (%) de los 5 primeros componentes principales y el valor de la varianza que se acumula al aumentar el n3mero de componentes. Se muestra el valor de error (RMSEC) que se comete al emplear el modelo para clasificar las mismas muestras con las que se ha establecido el modelo. Adem3s se incluye el valor de error de clasificaci3n (RMSECV) que se comete cuando se ha realizado una validaci3n cruzada y se ha extraído cada una de las muestras antes de elaborar el modelo y luego se clasifica la muestra extraída. Para seleccionar el n3mero de componentes principales se ha considerado aquel componente principal a partir del cual al aumentar el n3mero de componente principal no hubiera cambios significativos en el porcentaje de error. Para cada clase el n3mero de componentes retenidos se indica en negrita.

Tabla 3.10. An3lisis de los componentes principales

W_{NH_3}	PC	% Varianza	% Varianza acumulada	RMSEC	RMSECV
0.25	1	96.13	96.13	0.000755	0.01086
	2	2.36	98.48	0.000473	0.00750
	3	0.57	99.05	0.000375	0.00654
	4	0.24	99.29	0.000324	0.00635
	5	0.20	99.49	0.000275	0.00621
0.30	1	91.81	91.81	0.001277	0.01864
	2	4.44	96.24	0.000865	0.01404
	3	1.45	97.69	0.000677	0.01260
	4	0.78	98.47	0.000552	0.01207
	5	0.52	98.99	0.000449	0.01205
0.35	1	94.92	94.92	0.001100	0.01565
	2	2.96	97.88	0.000711	0.01137
	3	0.86	98.75	0.000547	0.00969
	4	0.36	99.10	0.000463	0.00935
	5	0.29	99.39	0.000381	0.00848

0.40	1	88.93	88.93	0.001568	0.02227
	2	6.23	95.15	0.001038	0.01649
	3	1.68	96.83	0.000839	0.01502
	4	1.01	97.84	0.000693	0.01436
	5	0.79	98.63	0.000551	0.01289
0.45	1	98.79	98.79	0.001481	0.02092
	2	0.89	99.69	0.000753	0.01162
	3	0.09	99.78	0.000632	0.01151
	4	0.08	99.86	0.000497	0.009921
	5	0.04	99.91	0.000413	0.00976
0.50	1	95.75	95.75	0.001775	0.02576
	2	3.13	98.89	0.000909	0.01458
	3	0.45	99.34	0.000701	0.01367
	4	0.32	99.66	0.000505	0.00996
	5	0.13	99.79	0.000398	0.00865
0.55	1	93.48	93.48	0.001389	0.02021
	2	4.38	97.86	0.000796	0.01312
	3	1.07	98.92	0.000564	0.00995
	4	0.40	99.32	0.000448	0.00903
	5	0.25	99.57	0.000357	0.00848
0.60	1	93.57	93.57	0.001287	0.01952
	2	4.86	98.43	0.000635	0.01054
	3	0.58	99.01	0.000504	0.00938
	4	0.33	99.35	0.000411	0.00911
	5	0.26	99.60	0.000321	0.00794

Como resumen de los datos que se obtienen en el método SIMCA al emplear los modelos establecidos para cada clase con el fin de asignar cada espectro a alguna de las clases establecidas, en la tabla 3.11 se muestran los resultados encontrados.

Tabla 3.11. Resultados de clasificación

Clase asignada	0.25 (16)	0.30 (16)	0.35 (16)	0.40 (16)	0.45 (16)	0.50 (16)	0.55 (14)	0.60 (13)
0.25	16							
0.30	4	16						
0.35			16					
0.40				15	1			
0.45					15			
0.50						16		
0.55							13	
0.60								13
No asignadas				1	1		1	

Los resultados obtenidos en este trabajo se pueden considerar en general satisfactorios. Cuatro muestras de la clase con concentración inicial de 0.30 podrían también ser asignadas a la clase de 0.25, lo que supone un error del 25%. Una muestra de la clase de 0.45 es asignada a la clase de 0.40 y tres muestras de las clase 0.40, 0.45 y 0.55 no son reconocidas como de ninguna clase, lo que representa un error del 5%, 10% y 5%, respectivamente.

3.5. Conclusiones generales

De los diferentes aspectos abordados en este capítulo se concluye que los métodos desarrollados basados en espectroscopia de infrarrojo cercano han permitido determinar la concentración de amoniaco en mezclas de amoníaco/agua con fracciones máxicas superiores al 30% con desviaciones en general aceptables.

El espectro infrarrojo de las mezclas de amoniaco/agua, cuando se trabaja con concentraciones entre el 0.35 y el 0.65 en fracción máxica, a temperaturas entre 20°C y 50°C y a presiones entre 15 y 25 bar y empleando una configuración instrumental basada en la medida de la transfectancia, se ve afectado por la concentración, la temperatura, la presión y por interacciones entre las diferentes variables. El modelo obtenido que

relaciona empíricamente la absorbancia de las muestras con las condiciones de trabajo (P , T , w_{NH_3}) es un modelo de pseudo-primer orden que ha sido validado por una parte, utilizando un conjunto de muestras de validación obteniendo un valor de desviación cuadrática media de 2.3% y por otra parte, empleando un método de referencia basado en la medida de la densidad obteniendo un valor de desviación cuadrática media de 3.17%.

Cuando el modelo de calibrado se establece al analizar muestras de amoniaco/agua en un intervalo de trabajo más acotado y característico de las muestras que circulan en un absorbedor, es decir, a concentraciones entre el 0.33 y el 0.48 en fracción másica de amoniaco, a temperaturas entre 25°C y 35°C y a presiones entre 3.5 bar y 4 bar y empleando una configuración instrumental basada en la medida de la transmisión, la desviación cuadrática promedio al emplear el modelo para estimar la concentración de un conjunto de muestras de validación es del 2.19%. En este caso el modelo de calibrado establecido entre la absorbancia y las diferentes variables (P , T , w_{NH_3}) es un modelo cuadrático.

La diferencia entre los modelos puede ser debida a que en el primer caso el dominio experimental en el que se ha trabajado es relativamente grande y el número de puntos experimentales pequeño, por lo que pueden existir máximos locales sin ser detectados en la superficie de respuesta.

De la aplicación de la espectroscopia de infrarrojo en la monitorización de las variaciones espectrales de la banda de absorción en la fase líquida de mezclas de amoniaco/agua con concentraciones entre el 5% y 65% en fracción másica y trabajando en un intervalo de temperatura entre 298.15 K y 373.15 K se obtienen valores de desviación cuadrática media del 3% a temperaturas entre 298.15 K y 348.15 K al comparar los datos obtenidos con los calculados empleando un tratamiento termodinámico basado en el método de Barker. Esta desviación aumenta considerablemente al aumentar la temperatura y la concentración de amoniaco, llegando a alcanzar el valor de 5.88% para la temperatura de 373.15 K y a la concentración de amoníaco inicial de 50.32%. Los valores de concentración obtenidos a partir del espectro infrarrojo también se han validado correlacionando empíricamente los valores de presión, temperatura y concentración a partir de una ecuación analítica establecida. Los datos de presión de vapor obtenidos de

la correlaci3n se han comparado con valores reportados en la literatura por Salavera et al. y por Smolen et al. obteniendo en cada caso una desviaci3n cuadrática media de 6.6% y de 8.4%, respectivamente. Estas desviaciones disminuyen considerablemente a concentraciones inferiores al 0.30 en fracci3n másica de amoniaco.

Los espectros infrarrojo de la fase líquida de mezclas amoniaco/agua con fracciones másicas de amoniaco entre 0.25 y 0.65, en condiciones de equilibrio líquido-vapor en el intervalo de temperaturas entre 298.15 y 373.15 K en general se modelaron satisfactoriamente mediante el método de clasificaci3n SIMCA. Los errores de clasificaci3n que se obtienen cuando estos modelos son empleados para determinar el valor de concentraci3n total de la muestra, han sido del 25% de error para la mezcla de concentraci3n total de 0.25, del 10% para la de 0.45, del 5% para las de 0.40 y 0.55 y de 0% para las de 0.30, 0.35, 0.60 y 0.65.

3.6. Referencias

- [1] D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [2] M. I. Barba, D. Salavera, M. S. Larrechi, A. Coronas, *Determining the composition of ammonia/water mixture using short-wave near-infrared spectroscopy*. *Talanta* 147 (2016) 111-116
- [3] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. De Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics Part A, and Part B* Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [4] www.statgraphics.com
- [5] S. Libotean, A. Martín, D. Salavera, M. Vallés, X. Esteve, A. Coronas, *Densities, Viscosities and Heat Capacities of Ammonia + Lithium Nitrate and Ammonia + Lithium Nitrate + Water Solutions between (293.15 and 353.15) K*, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 2383-2388
- [6] N.C. Anheier, C.E. McDonald, J.M. Cuta, F.M. Cuta, K.B. Olsen, *Ammonia and Ammonium Hydroxide Sensors for Ammonia/Water Absorption Machines: Literature Review and Data Compilation* (2005) PNL-10546 UC-350
- [7] Matlab, The Mathworks, South Natick, MA, USA.

- [8] J.J. Kelly, C.H. Barlow, T.M. Jinguji, J.B. Callis, *Prediction of gasoline octane numbers from near-infrared spectral features in the range 660-1215nm*, Anal. Chem. 61 (1989) 313-320.
- [9] A. Savitzky, M.J.E. Golay. *Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures*. Anal. Chem. 36 (1964) 1627.
- [10] S. N. Deming, S. L. Morgan, *Experimental Design: A chemometric approach*. Elsevier. 1993, 145.
- [11] J. A. Barker, *Determination of Activity Coefficients from total pressure measurements*, Aust. J. Chem. 6 (1953) 207-210
- [12] M. Aprile, T. Toppi, M. Guerra, M. Motta, *Modelling and experimental analysis of a GAX NH₃-H₂O gas-driven absorption heat pump*, Int. J. refrig. 50 (2015) 57-68
- [13] W. Wu, B. Wang, W. Shi, X. Li, *An overview of ammonia-based absorption chillers and heat pumps*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 31 (2014) 681-707.
- [14] H. F. M. Boelens, P. H. C. Eilers, T. Hankemeler, *Baseline correction with asymmetric least squares smoothing*, Anal. Chem. 77 (2005) 7998-8007
- [15] Boutellier. P., Terrier. M. F., Barba. M.I., Tobaly. P. *Online, non-intrusive composition measurements of circulating CO₂ based mixtures in an experimental heat pump by means of infrared spectroscopy*. International Refrigeration and Air Conditioning Conference, Purdue (2016).
- [16] D. Salavera, *Propiedades termofísicas de nuevos fluidos de trabajo (H₂O+LiBr+LiNO₃+LiCl+LiI, NH₃+H₂O+NaOH y NH₃+H₂O+KOH) para sistemas de refrigeración por absorción*, Doctoral Thesis, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona. Spain, 2005
- [17] T. M. Smolen, D. B. Manley, B. E. Poiling, *Thermodynamic properties of ammonia/water mixtures for power cycles*. J. Chem. Eng. Data. 36 (1991) 202-208
- [18] S. Wold, *Pattern recognition by means of disjoint principal components models*. Pattern Recognit. 8 (1976) 127-139
- [19] K.V. Mardia, J.T. Kent, J.M. Bibby, *Multivariate Analysis*, Academic Press, London, 1980.

Capítulo 4

**Determinación mediante
espectroscopia NIR de la
concentración de amoniaco de
una disolución de
amoniaco/agua en circulación
en un absorbedor**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO
M. Isabel Barba Garrancho

4.1. Introducción

En este capítulo se describe el trabajo llevado a cabo para determinar la concentración de amoníaco en una corriente de una solución de amoníaco/agua en un banco de ensayos de un absorbedor usando un método de análisis basado en la espectroscopia de infrarrojo cercano.

De acuerdo con los requisitos que debe cumplir el sistema de medida del infrarrojo para poder ser incorporado en el banco de ensayos del absorbedor, la configuración instrumental idónea es la de medida por transmisión. Para dicha configuración se estableció en el capítulo anterior un modelo utilizando muestras en condiciones representativas de composición, presión y temperatura, típicas de un absorbedor. Previa a su incorporación es preciso elaborar la estrategia a seguir para transferir el modelo de calibrado obtenido en muestras estáticas para ser utilizado en la instalación experimental en que dichas disoluciones fluyen a través de los circuitos que conectan los equipos. Tras analizar el efecto del movimiento del fluido en la absorbancia medida, convendrá comparar los caminos ópticos de la celda de medida empleada para establecer el modelo y la celda de flujo construida para su incorporación en el banco de ensayos y de este modo poder evaluar el factor de corrección.

El método de medida establecido en este capítulo se ha validado empleado un método de referencia basado en la medida de la densidad comparando los valores de concentración obtenidos por ambos métodos en el banco de ensayos del absorbedor en el que se realizaron las pruebas.

4.2. Selección, diseño y descripción de la celda de medida para ser implementada en un banco de ensayos de un absorbedor

4.2.1. Selección de la configuración instrumental

La selección de la configuración instrumental idónea para ser implementada en el banco de ensayo, se lleva a cabo evaluando los resultados obtenidos utilizando las dos configuraciones instrumentales estudiadas anteriormente: la que utiliza la medida por transreflectancia con la sonda de inmersión incorporada y la basada en la medida por

transmisión con las fibras ópticas colocadas externamente (apartados 3.2 y 3.3 del capítulo 3). En la figura 4.1 se muestran las celdas diseñadas y construidas basadas en los dos tipos de medida, sin el equipo NIR incorporado.

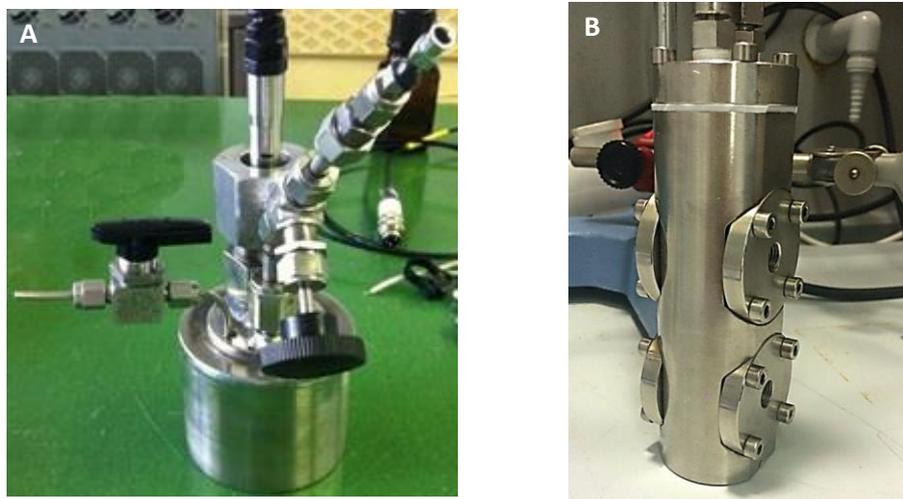


Figura 4.1. Celdas de medida A) con sonda de inmersión B) con ventanas de zafiro para conexión de fibras ópticas.

Aunque ambas configuraciones podrían ser útiles para la determinación de la composición de las mezclas de amoníaco/agua en circulación en un absorbente, es deseable que la incorporación de la medida espectrofotométrica dentro del sistema no altere de forma significativa las condiciones del flujo, por lo que se requerirá que la corriente del fluido que circula a través del absorbente pase por el interior de la celda de medida y siga su camino sin que sus condiciones se vean afectadas.

La incorporación de la configuración instrumental basada en la medida de la transreflectancia, supone introducir la sonda de inmersión dentro del circuito por donde circula el fluido y esto podría ocasionar cambios importantes en el flujo. Además, la incorporación de dicha sonda podría favorecer la aparición de posibles interferentes causados por la corrosión de los espejos al estar en contacto directo con la solución de amoníaco/agua. En cambio, la configuración instrumental basada en la medida de la transmisión, no es intrusiva y solo sería necesario incorporar unas ventanas al tubo por donde circula el fluido para que a través de ellas pase la radiación electromagnética. Por lo que, esta es la modalidad de medida que se ha escogido para ser implementada en el banco de ensayos.

A continuación se describen las consideraciones realizadas para la construcción de la celda de medida.

4.2.2. Etapas involucradas en la transferencia de un modelo de calibrado

La figura 4.2 muestra las diferentes etapas involucradas en la transferencia del modelo de calibrado desarrollado y validado anteriormente en el laboratorio para muestras estáticas cuando se quiere incorporar al circuito de un absorbedor en donde dicho fluido está en movimiento.

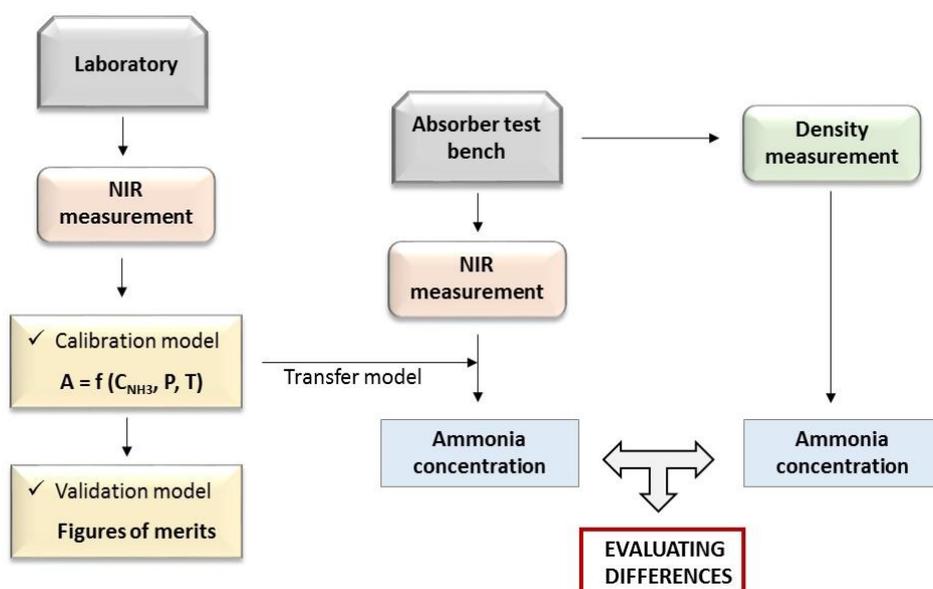


Figura 4.2 Estrategia utilizada para implementar y validar el modelo de calibración en un banco de ensayos de un absorbedor [Figura adaptada de la referencia 1]

En el capítulo anterior, sección 3.3.2, se desarrolló un modelo de calibrado empleando la configuración instrumental basada en la medida de la transmisión en una celda con el fluido estático. Para establecer el modelo de calibrado se midieron, a escala de laboratorio, muestras de amoníaco/agua preparadas en un intervalo de concentraciones característico de las mezclas que circulan en un absorbedor de un equipo de refrigeración por absorción típico. Este modelo fue validado calculando la desviación promedia, obtenida al determinar la concentración de amoníaco en muestras de concentración desconocida a partir del registro de su espectro infrarrojo, siendo 2.19%. En este capítulo se pretende emplear este modelo para determinar la concentración de amoníaco a la salida de un absorbedor de membrana en un banco de ensayo.

Antes de emplear el modelo para determinar la concentración de amoniaco en la corriente que circula por el absorbedor, es necesario validarlo en la instalación. Para ello, durante un cierto periodo de tiempo se van a analizar, simultáneamente, muestras que circulan por la instalación mediante NIR y mediante una técnica de referencia, que en este caso es la densidad utilizando un caudalímetro del tipo Coriolis. Las diferencias entre los valores de concentración obtenidos por ambas medidas se han de evaluar estadísticamente para comprobar que no difieren significativamente.

De forma práctica, la figura 4.3 muestra un esquema de los aspectos a tener en cuenta en la utilización del modelo transferido.

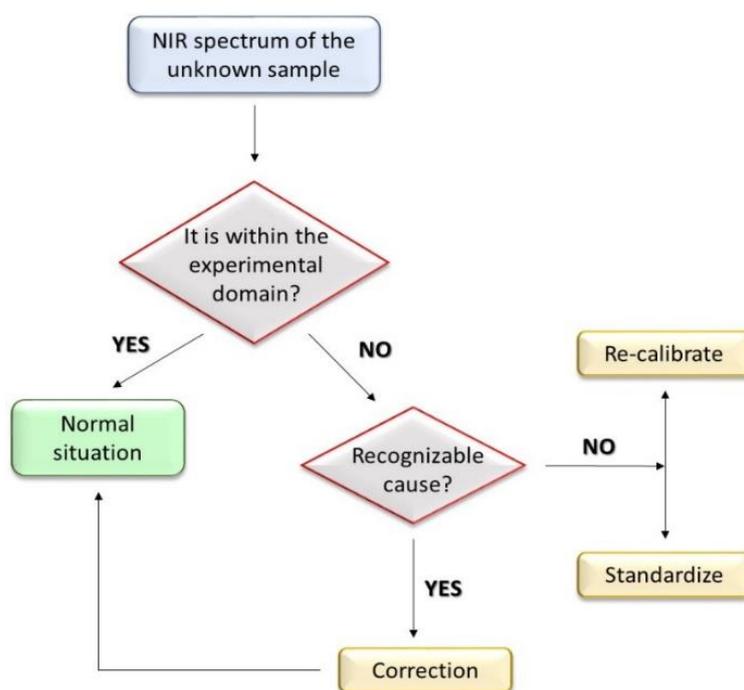


Figura 4.3. Esquema de la estrategia seguida para la utilización de un modelo de calibrado ya establecido.

[Figura extraída de la referencia 1]

La primera pregunta que se nos plantea, antes de estimar la concentración de amoniaco en el banco de ensayos empleando el modelo transferido, es si el espectro de estas mezclas es representativo de los espectros empleados para el establecimiento del modelo [2-6]. En nuestro caso, el espectro debería de estar incluido dentro del conjunto de espectros obtenidos en los análisis descritos en la sección 3.3 del capítulo 3. Si los espectros no son característicos de los empleados para establecer el modelo y se reconoce la causa, la primera opción es corregirla. En caso de que no se pueda corregir o

no se conozcan las causas, una opción antes de plantear establecer un nuevo modelo de calibrado es emplear alguna estrategia de estandarización.

Con el fin de que los espectros registrados en el banco de ensayos sean representativos de los espectros empleados para el establecimiento del modelo, la celda de medida a construir para ser incorporada en el banco de ensayos debería ser diseñada de manera que sea idéntica a la utilizada para establecer el modelo de calibrado, ya que el espectro de las muestras depende del camino óptico.

4.2.3 Descripción de la celda de flujo incorporada al banco de ensayos

La medida del espectro infrarrojo de mezclas de disoluciones de amoníaco/agua en circulación en un absorbedor experimental se ha llevado a cabo empleando una celda de flujo diseñada y construida con características idénticas a la celda utilizada anteriormente para establecer el modelo de calibrado mediante la medida de la transmisión (sección 3.3 del capítulo 3). En la siguiente figura 4.4, se muestran dos imágenes de la celda de flujo incorporada al absorbedor del banco de ensayos.

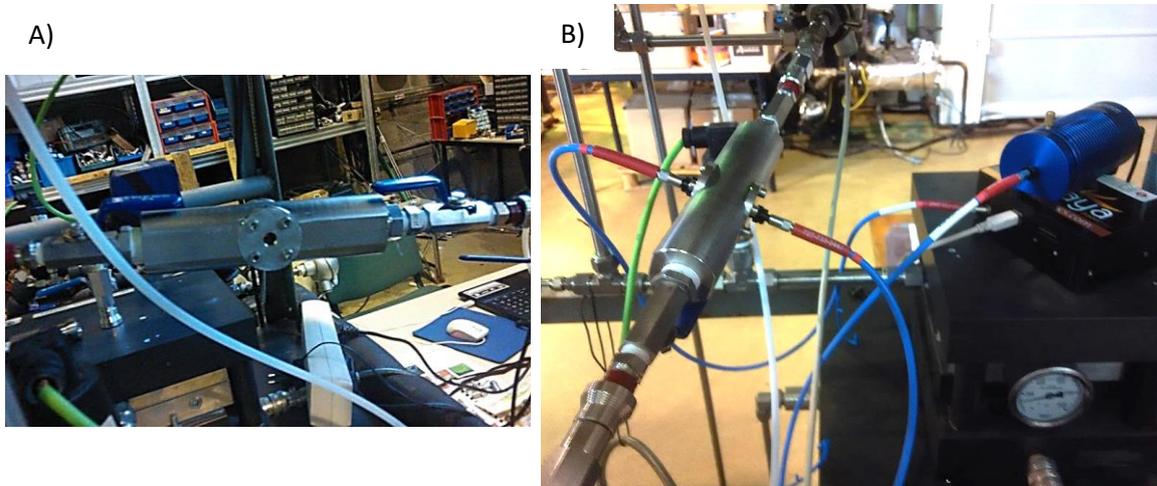


Figura 4.4 Celda de flujo incorporada en un banco experimental de un absorbedor. A) sin el equipo NIR incorporado. B) con el equipo NIR incorporado

Esta celda está fabricada en acero inoxidable y tal y como se muestra en la figura, incorpora dos ventanas de zafiro en la parte central de la celda donde van conectadas las fibras ópticas y por donde la luz atraviesa la muestra que circula por su interior. La distancia entre estas ventanas, es decir, el camino óptico es de 5 cm y la longitud de la celda de 13 cm. En ambos extremos incorpora un sistema de conexión que permite que

la celda pueda extraerse del circuito de medida, haciendo posible que la celda de flujo quede completamente cerrada para poder llevar a cabo la medida de forma estática. La presión máxima de trabajo de dicha celda, viene dada por la resistencia de las ventanas (12bar). Se realizaron pruebas previas presurizando la celda hasta 7 bar, fijando esta presión como presión máxima de trabajo. En cuanto a la temperatura de trabajo, no habría impedimento en operar a temperaturas altas ya que estas ventanas resisten temperaturas muy altas y en este trabajo las temperaturas de trabajo son inferiores a 40°C.

4.3. Descripción del banco de ensayos del absorbedor e instalación de la celda de flujo

La evaluación del método de medida con la celda de flujo construida se ha realizado en el banco de ensayos del absorbedor de membrana disponible en los laboratorios del grupo CREVER de la Universitat Rovira i Virgili. En esta instalación se lleva a cabo el estudio del proceso de absorción del amoníaco por disoluciones de amoníaco/agua utilizando una membrana polimérica. En la figura 4.5 se muestra el esquema de la instalación. La instalación cuenta con dos depósitos, uno donde se dispone de una cierta cantidad de disolución de amoníaco/agua de composición conocida que alimenta el absorbedor y el otro destinado a recoger la solución de amoníaco/agua procedente del absorbedor una vez absorbida la corriente de amoníaco procedente de la botella.

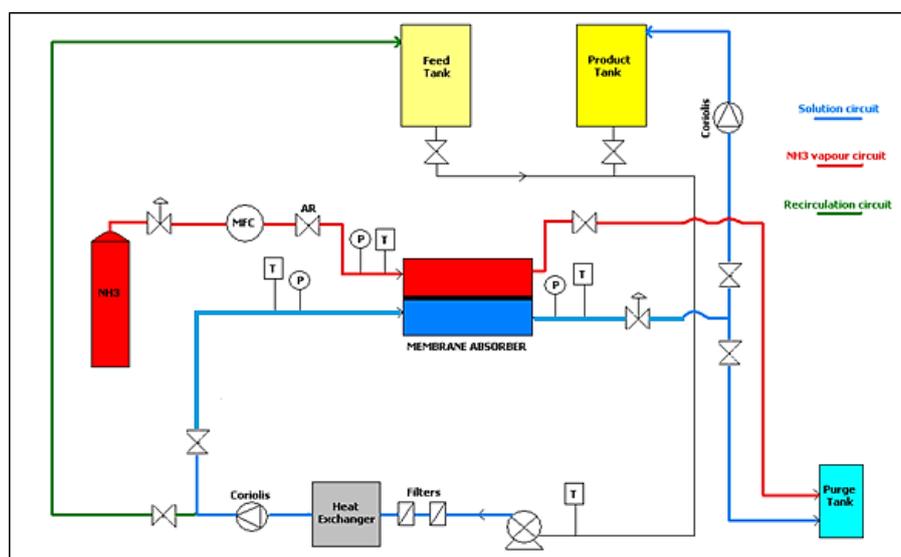


Figura 4.5 Esquema de un banco de ensayo de un absorbedor

La instalación cuenta con distintos componentes (bombas de circulación, dispositivo de calentamiento, válvulas etc.) que permiten operar al absorbedor en determinadas condiciones de presión y temperatura, así como de los equipos de control e instrumentación para la medida de temperaturas, presiones, caudales y composición de las distintas corrientes. La concentración de amoníaco de las corrientes de amoníaco/agua de alimentación y de salida del absorbedor se determinan mediante los medidores de caudal de Coriolis instalados y que proporcionan también una medida de la densidad de la corriente que circula por ellos. La celda de flujo se instalará en este banco de ensayos a la salida del absorbedor y las medidas se compararan con las obtenidas por el caudalímetro de Coriolis.

4.4. Estudios previos para la transferencia del modelo de la celda estática a la celda de flujo

4.4.1. Estudio de la influencia del flujo en la absorbancia

Antes de transferir el modelo de calibrado obtenido en la célula estática a la de flujo que se va utilizar en el banco de ensayos del absorbedor es preciso comprobar que el movimiento del fluido no afecta a la absorbancia medida.

Para comprobar si el flujo afecta al espectro infrarrojo obtenido, se ha llevado a cabo un ensayo previo empleando la celda de flujo incorporada en el circuito del banco de ensayos. La experimentación se llevó a cabo utilizando una disolución de amoníaco/agua con una concentración másica de amoníaco del 40% y se registraron los espectros de dicha muestra en circulación a diferentes caudales entre 0 kg/h y 80 kg/h, a temperatura de 27°C y a 3 bar de presión. En la figura 4.6 se muestran los espectros obtenidos en esta experimentación.

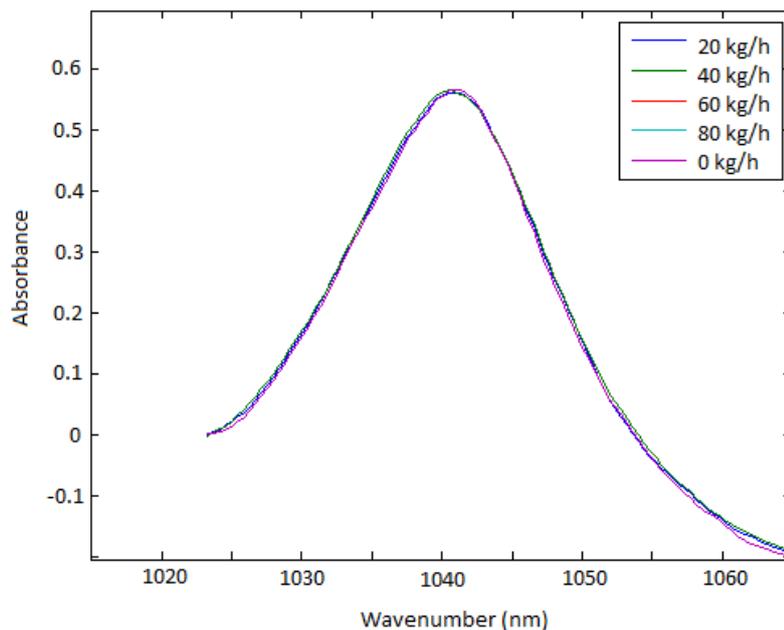


Figura 4.6. Espectros obtenidos para una corriente de amoníaco/agua con una fracción másica del 40% a diferentes caudales másicos de 0 a 80 kg/h.

En la figura aparecen cinco bandas de absorción características del amoníaco registradas a diferentes caudales másicos de 0 a 80 kg/h a intervalos de 20 kg/h, pudiéndose observar que en los picos de la bandas de absorción apenas se aprecian cambios en la absorbancia debidos al movimiento. Estas variaciones no se consideran significativas ya que no difieren de las variaciones obtenidas en la región espectral entre 1045 nm y 1060nm propias del ruido instrumental, por lo que se concluye que el movimiento en dichas condiciones no afecta a la absorbancia medida y por ello puede utilizarse el modelo de calibrado obtenido anteriormente en condiciones estáticas con la misma celda.

4.4.2. Comparación de los caminos ópticos de la celda estática y de la celda de flujo

El espectro que se obtiene al analizar una muestra, depende directamente del camino óptico de la celda de medida, por lo tanto para poder transferir el modelo de calibrado obtenido con la celda y el fluido estático, hay que asegurarse que el camino óptico de la celda de flujo sea el mismo que el de la celda empleada para establecer el modelo de calibrado y que en esta sección para diferenciarla de la celda de flujo, se va a referir como celda estática (sección 3.3 del capítulo 3). Sin embargo, que esto ocurra en dos celdas.

Sin embargo, que esto ocurra en dos celdas que no han sido fabricadas en serie es prácticamente imposible.

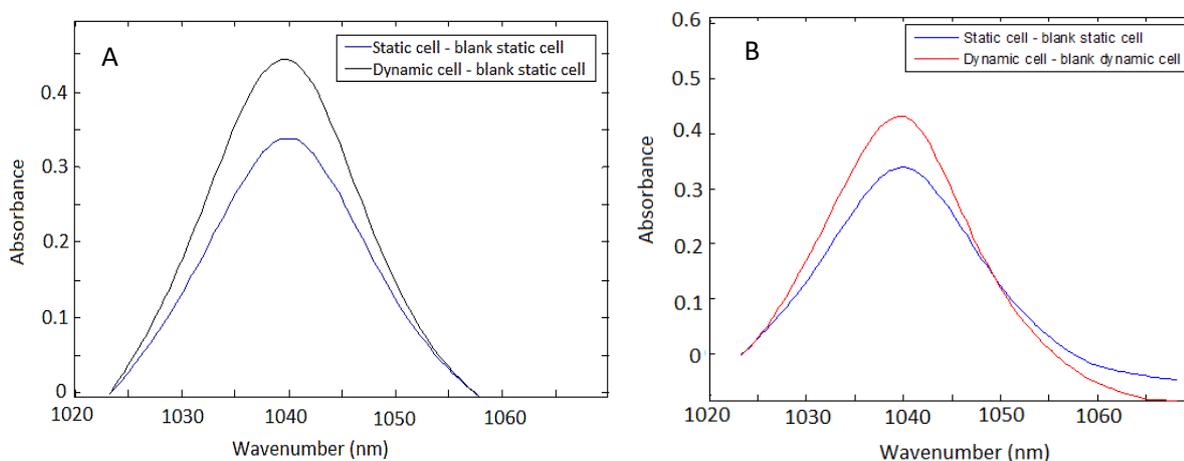


Figura 4.7. Espectros registrados para la misma muestra en las dos celdas (celda estática y celda de flujo. A) usando el mismo blanco. B) usando diferentes blancos

Por ello, en esta sección se van a comparar los caminos ópticos de ambas celdas registrando el espectro de una disolución de amoníaco/agua comercial de fracción másica en amoníaco 30.2% cuando la muestra está estática en el interior de cada una de las dos celdas. Hay que recordar que la celda de flujo puede convertirse en una celda estática sin más que cerrar la parte superior e inferior mediante sendas tapas.

En la figura 4.7 (a) se muestran los espectros registrados con cada una de las celdas utilizando en ambos caso el mismo blanco, consistente en agua Milli-Q, en la celda estática. Como se puede observar en dicha figura, existen diferencias importantes entre los valores de absorbancia en el máximo de la banda de absorción, que es de 0.3353 utilizando la celda estática y de 0.4338 utilizando la celda de flujo. Para asegurar que estas diferencias no son atribuibles a la señal del blanco, en la figura 4.7 (b) se muestran los espectros obtenidos para cada celda utilizando en cada caso el blanco establecido en la propia celda. Al observarse que las variaciones persisten, se concluye que los caminos ópticos de ambas celdas son distintos. La corrección del camino óptico de una de las dos celdas para conseguir que sea de la misma longitud que la otra, implicaría la construcción de una nueva celda de medida.

4.5. Determinación de la concentración de amoniaco en corrientes de disolución de amoniaco/agua en un banco de ensayos de un absorbedor

En este apartado se describe la metodología seguida para implementar la espectroscopia de infrarrojo cercano en el banco de ensayos del absorbedor una vez comprobado que el movimiento del fluido no influye en la absorbancia y teniendo en cuenta que las celdas de medida utilizada para establecer el modelo y la incorporada en la instalación tienen caminos ópticos distintos.

4.5.1. Estrategia de estandarización

La estrategia de estandarización ha consistido en buscar el factor que relaciona los valores de absorbancia medidos en una corriente de amoniaco/agua a la salida del absorbedor, cuya concentración se determina a partir de la densidad con los valores de absorbancia estimados por el modelo.

Para ello, se registran cuatro espectros a la salida del absorbedor a diferentes presiones y temperaturas, en un mismo día. Simultáneamente, se determina la concentración de amoniaco de esta mezcla a partir de la medida de la densidad mediante el caudalímetro Coriolis instalado en el banco de ensayos. Este valor de concentración y los valores registrados de presión y temperatura se utilizan para calcular los valores de absorbancias de las muestras usando el modelo a implementar.

$$A = -1.5226 + 8.386 \cdot w_{NH_3} - 0.0053 \cdot T + 0.0003 \cdot T \cdot P - 8.5119 \cdot w_{NH_3}^2 \quad (4.1)$$

Teniendo en cuenta que las mezclas analizadas a la salida del absorbedor tienen las mismas características que las utilizadas durante el establecimiento del modelo de calibración, los valores de absorbancia calculados por el modelo serían los mismos que los medidos si las dimensiones de ambas celdas fueran las mismas. Como se conoce que esto no es así, con el fin de calcular el factor de corrección, se relacionaron los valores de absorbancias calculados por el modelo y los valores de absorbancia medidos y se calculó un factor de corrección como el valor promedio de los factores individuales para cada muestra.

En la tabla 4.1 se muestran los valores de presión, temperatura y concentración para las cuatro muestras analizadas y además se presentan los valores de absorbancia registrados y los valores de absorbancia estimados por el modelo y el factor de corrección calculado.

Tabla 4.1. Calculo del factor de corrección entre ambas celdas.

<i>Absorbancia</i>	P (bar)	T (°C)	W _{NH₃}	Absorbancia estimada
0.5943	4.4	29.6	0.403	0.3567
0.5824	4.4	30.7	0.403	0.3524
0.5860	4.4	31.2	0.403	0.3504
0.5857	3.7	31.8	0.403	0.3413
				<i>factor = 0.5965</i>

Este factor de corrección fue aplicado a todos los espectros de infrarrojo cercano registrados para las muestras a la salida del absorbedor antes de determinar la concentración de amoniaco utilizando el modelo de calibrado (Ec. 4.1)

4.5.2. Validación de los resultados obtenidos con la celda de flujo en el absorbedor

Aunque se supone que la aplicación del factor de corrección a los valores de absorbancia obtenidos al analizar las muestras a la salida del absorbedor va a permitir obtener resultados válidos de concentración al aplicar el modelo de calibración, siempre es necesario validar los resultados obtenidos empleando nuevas muestras obtenidas del banco de ensayos.

Para llevar a cabo la validación del modelo de calibrado en el banco de ensayos, durante un cierto periodo de tiempo, se analizaron muestras en circulación mediante espectroscopia de infrarrojo y mediante un método de referencia, en nuestro caso la densidad obtenida mediante el caudalímetro de Coriolis instalado en el banco de ensayos. A los valores de absorbancia obtenidos, se le aplicó el factor de corrección y junto con los datos registrados de presión y temperatura, se determinó la concentración de amoniaco en las muestras aplicando el modelo de calibrado (Ec. 4.1). Estos valores de concentración fueron comparados con los valores de concentración calculados a partir de la medida de densidad. Las diferencias entre ambos valores fueron evaluados estadísticamente con el fin de comprobar que no diferían significativamente [1-6].

La tabla 4.2 muestra los datos obtenidos en el análisis de las muestras durante varios días. En ella se incluyen los valores experimentales de temperatura, presión, absorbancia (con el factor de 0.5965 aplicado) y la concentración de amoníaco obtenida a partir de las medidas de densidad y del modelo establecido en el laboratorio (Ec. 4.1).

Tabla 4.2. Condiciones experimentales y valores de concentración estimada usando el modelo establecido en el laboratorio (Ec. 4.1) y los valores estimados usando las medidas de la densidad.

w_{NH_3}	T (°C)	P (bar)	Absorbancia	w_{NH_3} calculado
0.401	26.4	3.5	0.3420	0.393 ± 0.002
0.401	26.9	3.9	0.3465	0.393 ± 0.002
0.401	27.4	3.7	0.3472	0.395 ± 0.002
0.405	34.8	4	0.3393	0.408 ± 0.001
0.405	34.6	4	0.3385	0.407 ± 0.001
0.405	34.7	4	0.3376	0.407 ± 0.001
0.404	34.6	3.8	0.3343	0.405 ± 0.001
0.404	35	3.9	0.3327	0.405 ± 0.001
0.404	35.1	3.9	0.3312	0.404 ± 0.001

Para evaluar la veracidad de este método, se utilizan las medidas de la densidad como método de referencia, tal y como se llevó a cabo en la sección 3.2.3 del capítulo 3. La diferencia entre ambos métodos se evalúa empleando la ecuación 4.2

$$t - value = \frac{\Delta w \cdot \sqrt{N}}{sd} \quad (4.2)$$

donde Δw es la diferencia entre los valores de concentración obtenidos con EES [7] y los obtenidos utilizando el modelo establecido en el laboratorio mediante espectroscopia NIR, N es el número de muestras (en este caso 9) y sd es la desviación estándar de la diferencia. El valor de t estadístico (t-value) fue 1.001, menor que el valor crítico de t para dos colas (t-test) que fue 2.306 ($\alpha=0.05$ y 8 grados de libertad). Esto significa que los resultados obtenidos por ambos métodos son comparables al nivel de significancia considerado. Además se ha calculado la desviación relativa cuadrática medio (RMSD) entre los valores de concentración obtenidos por ambos métodos y se ha obtenido 1.14%. Los valores de incertidumbre de los valores obtenidos se han calculado en términos de reproducibilidad siguiendo la siguiente expresión; $u = \frac{s}{\sqrt{N}}$ y utilizando un factor cobertura (k) = 3.

4.6. Conclusiones generales

De los resultados obtenidos a partir de la medida del espectro infrarrojo de mezclas de amoníaco/agua en circulación en un absorbedor instalado en banco de ensayos, con concentraciones entre 0.39 y 0.41 en fracción másica de amoníaco, a temperaturas entre 26°C y 36°C y a presiones entre 3.5 bar y 4 bar, se puede concluir que es posible determinar la concentración de amoníaco de estas mezclas con una desviación relativa cuadrática media (RMSD) de 1.14% comparable al de la técnica habitualmente empleada.

De los estudios previos, se concluye que el flujo másico en el rango de 20kg/h a 80kg/h no influye en la absorbancia y de que al ser el camino óptico de la celda de medida en la que se estableció el modelo de calibrado diferente del de la celda de flujo construida para llevar a cabo la medida del fluido en circulación, se adoptó una estrategia de estandarización que ha permitido calcular el factor de corrección entre ambas celdas.

El método establecido se ha validado empleando un método de referencia basado en la medida de la densidad. Al nivel de significancia del 95% no hay diferencias significativas entre los valores obtenidos con ambos métodos.

4.7. Referencias

- [1] M. S. Larrechi, M. P. Callao, Strategy for *introducing NIR spectroscopy and multivariate calibration techniques in industry*. Trends. Anal. Chem. TrAc. 22 (2003) 634-640.
- [2] E. Kress-Rogers, C. J. B. Brimelow, *Intrumentation and Sensors for the food industry*. CRC Press. 2001. 216
- [3] P. Gemperline, *Practical Guide to chemometrics*. 2th ed. CRC Press. 2001. 157-165
- [4] Y. Wang, B. R. Kowalski, *Calibration transfer and measurement stability of near-infrared spectrometers*. Appl. Spectrosc. 46 (1992) 764-771
- [5] L. Salguero-Chaparro, B. Palagos, J. M. Roger. *Calibration transfer of intact olive NIR spectra between a pre-dispersive instrument and a portable spectrometer*. Comput. Electron. Agric. 96 (2013) 202-208

- [6] S. Deshmukha, K. Kamdea, A. Janab, S. Kordea, R. Bandyopadhyayc, R. Sankarb, N. Bhattacharyyab, R. A. Pandeya. *Calibration transfer between electronic nose systems for rapid In situ measurement of pulp and paper industry emissions* Anal. Chim. Acta. 841 (2014) 58-67
- [7] O. M. Ibrahim, S.A . Klein, *Thermodynamic Properties of Ammonia-Water Mixtures*, ASHRAE Trans.: Symposia, 21, 2, (1993) 1495.

Capítulo 5

Determinación de la
concentración de mezclas de
agua/bromuro de litio y
análisis cuantitativo de la
hidratación de sales de litio
en agua mediante
espectroscopia NIR

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE
ESPECTROSCÓPIA DE INFRARROJO CERCANO
M. Isabel Barba Garrancho

5.1. Introducci3n

En este capítulo se lleva a cabo el análisis de soluciones de sales de litio en agua mediante espectroscopia de infrarrojo cercano. Este capítulo consta de dos apartados. En el primero se desarrolla un método basado en la espectroscopia de infrarrojo cercano para determinar la concentraci3n de bromuro de litio en mezclas de agua/bromuro de litio con fracciones máscas entre un 5% y 65% en el intervalo de temperaturas entre 323.15 K y 433.15 K y en el segundo se presenta un método analítico desarrollado para analizar cuantitativamente la hidrataci3n de las sales de litio (LiI, LiBr, LiCl y LiNO₃) en agua.

En ambos trabajos se emplea un espectrofotómetro estándar disponible en un laboratorio de análisis, el cual mide la transmisi3n de la radiaci3n a través de la muestra. En este caso, la fuente de radiaci3n, la cubeta de medida y el detector se encuentran incorporados dentro del equipo. Esta configuraci3n corresponde a la presentada en la secci3n 2.6 del capítulo 2.

El trabajo desarrollado en la primera parte se ha presentado en la 28ª Edici3n de la conferencia internacional *ECOS2015 – Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*, y publicado en el libro de actas (ISBN: 978-2-9555539-0-9) y una extensi3n de este trabajo se ha presentado en la IX Edici3n del *Congreso Nacional de Ingeniería Termodinámica – 9CNIT*, y también publicado en el libro de actas (ISBN: 978-84-606-8931-7). Ambas publicaciones se incluyen en este capítulo de forma íntegra.

El trabajo relacionado con el análisis de la hidrataci3n de las sales de litio, se ha publicado en la revista *Analytica Chimica Acta 919 (20016) 20-27* y también se incluye de forma completa.

En ambos casos las publicaciones van precedidas de un resumen.

5.2. Determinación de la concentración de bromuro de litio en mezclas de agua/bromuro de litio a partir de la medida de la absorbancia

En el capítulo 2 se comprobó que al registrar el espectro infrarrojo de una muestra de amoníaco/agua en la región de longitudes de onda cortas (entre 850 nm y 1100 nm), aparecía una banda de absorción alrededor de 985 nm asociada a las vibraciones de tensión de grupo funcional –OH presente en la molécula de agua. En este caso, el valor de la absorbancia de la banda de absorción a 985 nm es proporcional a la concentración molar de agua en la muestra. Dado que las muestras de interés son mezclas binarias de dos compuestos, el valor de la absorbancia característica de la banda de absorción del agua, podrá ser utilizado para determinar la concentración de bromuro de litio en la muestra.

A continuación se presenta el trabajo realizado para establecer un método de análisis que permita determinar, a partir de la medida de su espectro infrarrojo, la concentración de bromuro de litio en disoluciones de agua/bromuro de litio con fracciones másicas de sal entre el 5% y el 65% en el intervalo de temperaturas comprendido entre 323.15 K y 433.15 K.

El trabajo realizado para desarrollar el método de análisis ha consistido en:

- ✓ Estudiar de forma empírica cómo afectan la concentración de bromuro de litio y la temperatura a los valores de absorbancia de la banda de absorción característica del agua con la finalidad de encontrar un modelo de calibrado que relacione el valor de la absorbancia de las soluciones con los valores de temperatura y concentración de bromuro de litio.
- ✓ Validar los resultados que se obtienen cuando estos modelos son empleados para determinar la concentración de bromuro de litio a partir de su espectro.

5.2.1. Descripción del equipo y del método experimental

La medida del espectro de las mezclas de agua/bromuro de litio se llevaron a cabo utilizando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Agilent 8453 disponible en el laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universitat Rovira i Virgili. En la figura 5.1 se muestra una imagen del equipo instrumental empleado. Este equipo se controla desde el software Agilent ChemStation incorporado en un ordenador



Figura 5.1. Espectrofotómetro UV-Vis-NIR Agilent 8453

La fuente de radiación se encuentra incorporada dentro del equipo y consiste en una combinación de una lámpara de descarga de deuterio para el rango de longitudes de onda de UV (ultravioleta) y una lámpara de wolframio para el rango de longitudes de onda visible y de SWNIR (onda corta del infrarrojo cercano). El espectrofotómetro dispone de un compartimento de muestra abierto para facilitar el acceso a las celdas de muestra. En este compartimento hay un soporte para introducir la cubeta de medida, la cual se puede retirar y volver a instalar en cuestión de segundos.

En el intervalo de concentraciones de bromuro de litio en agua entre 5% y 65% y en el intervalo de temperaturas entre 323.15 K y 433.15 K, la experimentación se planificó siguiendo un diseño factorial de cinco niveles para el primer factor (concentración) y de tres niveles para el segundo factor (temperatura) en un diseño factorial 2^2 [1].

Se analizaron dos réplicas de trece mezclas de agua/bromuro de litio, cinco de ellas fueron empleadas para establecer la correlación entre la banda de absorción del agua,

el valor de la fracción másica de bromuro de litio y la temperatura. Las otras ocho muestras se emplearon como conjunto de prueba en la etapa de validación. Empleando el equipo indicado, se ha registrado el espectro de cada solución entre 850 nm y 1100 nm.

5.2.2. Resultados: correlación y validación

Los resultados de los valores de absorbancia global (A_G) de la banda de absorción del agua de las muestras de calibrado se correlacionaron con el valor de la fracción másica de bromuro de litio (X) y con la temperatura (T) empleando el siguiente modelo:

$$A_G = a_0 + a_1 \cdot X + a_2 \cdot T + a_{12} \cdot X \cdot T + a_{11} \cdot X^2 + a_{22} \cdot T^2 \quad (5.1)$$

La significancia de los coeficientes fue evaluada mediante ANOVA [2]. Para determinar la significancia de los coeficientes en el modelo, se consideró un nivel de significancia del 95%. De este modo, el término de interacción entre la temperatura y la fracción másica de LiBr y el término cuadrático de la temperatura fueron rechazados.

Una vez evaluado la significancia de las variables en la absorbancia se determinó el modelo de calibrado utilizando la expresión:

$$A_G = 1.88813 - 0.60933 \cdot X + 0.0100 \cdot T + 3.24968 \cdot X^2 \quad (5.2)$$

Los valores de absorbancia global de los espectros obtenidos al analizar el conjunto de prueba fueron empleados para evaluar el valor de desviación relativa cuadrática media (RMSD) entre los valores de fracción másica que se calculan con el modelo y los valores preparados en las muestras. Las desviaciones individuales calculadas para todas las experiencias oscilan entre el 3% y el 7%. Es importante destacar, que las desviaciones para las muestras con concentraciones de LiBr de interés para los equipos de refrigeración por absorción (de 0.35 a 0.65 en fracción másica de LiBr) son menores que el 3%.

La preparación de las muestras, las medidas experimentales y la discusión de los resultados se detallan íntegramente en el artículo que se incluye al final de esta sección:

Barba et al. (2015) *Determination of the composition of H₂O/LiBr mixtures using SW-Near-infrared spectroscopy for absorption chillers*. ECOS2015 - ISBN: 978-2-9555539-09

Como extensión de este trabajo, se realizó un análisis comparativo de los valores de concentración obtenidos a partir de la medida del espectro infrarrojo con los valores de concentración estimados al analizar soluciones de H₂O/LiBr utilizando técnicas, habitualmente referenciadas en la literatura, basadas en la medida de la densidad, de la conductividad eléctrica, del índice de refracción y de la velocidad del sonido. Para este estudio se acotó el intervalo de concentración de bromuro de litio a fracciones máxicas entre el 45% y el 65% y se mantuvo el intervalo de temperaturas entre 323.15 K y 343.15 K. En estas condiciones, se establecieron nuevos modelos de calibrado para determinar la concentración de bromuro de litio en las mezclas no sólo basados en la medida del espectro infrarrojo, sino también, en medidas de densidad, conductividad, índice de refracción y velocidad del sonido.

Los experimentos a realizar para medir las nuevas propiedades en las mezclas de agua/bromuro de litio, fueron diseñados siguiendo el mismo diseño que en el estudio anterior, con cinco niveles para la concentración y tres niveles para la temperatura.

Las medidas de densidad, conductividad, velocidad de sonido e índice de refracción de las muestras de agua/bromuro de litio fueron realizadas por el estudiante de doctorado José Luis Labra Liborio de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos en Cuernavaca (México), durante su estancia predoctoral en nuestro laboratorio. Las medidas del espectro infrarrojo son las empleadas en el trabajo anterior.

Modelos de correlación como los indicados anteriormente fueron postulados para correlacionar, en el nuevo intervalo de concentraciones, cada una de las medidas realizadas con la temperatura y con los valores de fracción máxica de bromuro de litio. La significancia de los coeficientes en los modelos fue nuevamente evaluada mediante ANOVA. La trazabilidad de los resultados obtenidos de las correlaciones establecidas para cada propiedad se ha evaluado utilizando datos experimentales referenciados en la literatura

Las medidas experimentales y la discusión de los resultados se detallan íntegramente en el artículo que se incluye al final de esta sección: Barba et al. (2015) *Determinación de la composición de disoluciones acuosas de LiBr para sistemas de refrigeración por absorción. Estudio comparativo entre diferentes técnicas*. 9CNIT – ISBN: 978-84-606-8931-7

DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF H₂O/LiBr MIXTURES USING SW-NEAR INFRARED SPECTROSCOPY FOR ABSORPTION CHILLERS

M. Isabel Barba^a, J. Luis Labra^b, Daniel Salavera^a, M. Soledad Larrechi^c, Alberto Coronas^a

Abstract

In this work the composition of the water/lithium bromide has been determined by Short-Wave Near Infrared Spectroscopy (SW-NIR). The relationship between the absorbance of the mixture in this spectral region, the lithium bromide mass fraction (0.05 - 0.65) and the temperature (323.15–343.15) K is established using experimental design techniques, consisting of a factorial multilevel in a 22 factorial design. The response measured is a global measure of the absorbance defined as the sum of the absorbance values of the water absorption band between 900 nm and 1050 nm. The significance of the effect of the variables in the response is assessed by ANOVA. Results obtained show that the mass fraction has a quadratic-type influence in the global absorbance, being for the temperature a linear-type influence. The model has been used to estimate the lithium bromide mass fraction in a set of test samples in order to evaluate the error, which was between 3 % and 7 %. The higher values are associated to low salt mass fractions in the mixture. However, the error for the representative samples in absorption chillers (0.35-0.65 in mass fraction range) was better than 3 %.

Keywords: Short-wave near infrared spectroscopy, lithium bromide/water mixtures, composition determination, experimental design.

1. Introduction

Water/lithium bromide mixture is one of the conventional working fluids used in absorption heat pumps and chillers, due to the favorable thermophysical properties of both the refrigerant (water) and the absorbent (aqueous solutions of lithium bromide). However, it also presents some drawbacks, such as its limited solubility, minimum chilled refrigerant temperature of 6 °C to avoid the freezing of water, and the high corrosiveness of the salt solutions. These drawbacks could be critical for the performance of the systems [1] and limit the applications. Therefore, the development of techniques for the in-situ determination of the salt solution composition is of great interest to control the working process of the chillers and heat pumps. Usually, the method used to determine the composition is through the measurement of the density using Coriolis flowmeters or vibrating tube densimeters. On the other hand, near-infrared spectroscopy [2] is one of the more commonly used techniques for the in-situ analysis of samples because presents a low molar absorptivity of the compounds in the spectrum region. In the short-wave near infrared (SW-NIR) spectrum region [3] a strong absorption band around 985 nm associated to the stretching vibration of the OH functional group of the water is obtained. So, it is expected that SW-NIR spectroscopy could be a good technique to determine the water mass fraction in the water/lithium bromide mixture, and in this work this characteristic is used to establish a methodology, based on the analysis of water-lithium bromide mixture in this region, to correlate the measured absorbance with the lithium bromide mass fraction in the mixture.

The relationship between the absorbance of the mixture, the temperature and the ammonia mass fraction is established using experimental design techniques [4-6]. The LiBr mass fraction range considered is from 0.05 to 0.65 and the temperature range from 323.15 K to 343.15 K. The experiments have been designed according a multilevel factorial in a 2² factorial design. The significance of the effects of the temperature and concentration in the absorbance is evaluated using the analysis of variance ANOVA [7].

2. Experimental part

2.1 Samples

26 aqueous solutions of lithium bromide (13 in duplicate) with a salt mass fraction between 0.05 and 0.65 were prepared by diluting an appropriate mass of LiBr previously dried in an oven at 353.15 K for 24 h. Samples were prepared by measuring the desired amount of lithium bromide and water on an analytical balance (Mettler Toledo, mod. HE403). The expanded uncertainty ($k=2$) was estimated to be less than 0.002 g. The samples were analysed at 323.15 K, 333.15 K and 343.15 K. For the preparation of the mixture, lithium bromide supplied by Sigma Aldrich (purity>99%) and ultrapure-Q water were used.

2.2 Near infrared spectrum

Near-infrared measurements were taken between 850 nm and 1100nm. For each analyzed sample, the spectrum was acquired using the software of Maya2000 Pro VIS NIR spectrophotometer. The data vector contain 251 values related with the absorption intensity values recorder each 0.4 nm.

2.3 Pretreatment data

An off-set correction [8] was applied to each spectrum in order to suppress the vertical shift during the experiment caused by using a NIR spectrophotometer with only one light beam. This pretreatment involves subtracting the lowest value of absorption intensity for each individual spectrum from the values of absorption intensities recorded at each wavelength. Data pretreatment were carried out using MATLAB subroutines [9].

2.4 Software

The spectrum was exported in ASCII format from the instrument software to MATLAB and the analyses were performed using statistical software Statgraphics 5.0 plus [10].

2.5 Plan of the experiments

The experimental design techniques enable to model a representative response of a process and evaluate the influence of the independent variables, minimizing the experimentation.

In the present work, the process is the measurement of the water spectrum in the water/lithium bromide mixture in the near infrared region.

The variables are the temperature and the LiBr concentration in the mixture, and the response is a global measure of the absorbance (A_G) obtained when the spectrum of each sample were recorded. A multilevel factorial with a 5-level factor and a 3-level factor in a 2^2 design has been chosen. The ranges considered for each variable are from 323.15 K to 343.15 K for the temperature and between 0.05 and 0.65 in salt mass fraction. The coded level for each variable and their experimental values are shown in Table 1.

Table 1. Experimental design for a multilevel factorial 5-level and 3-level factor in a 2^2 design.

Independent variables	Coded levels				
	-1	-0.5	0	+0.5	+1
LiBr (mass fraction)	0.05	0.20	0.35	0.50	0.65
Temperature (K)	323.15		333.15		343.15

The experimental design was employed to obtain a model that explains the relationship between the variables and the response. Using the least squares method, a quadratic model represented by equation 1 was obtained.

$$A_G = a_0 + a_1 \cdot X + a_2 \cdot T + a_{12} \cdot X \cdot T + a_{11} \cdot X^2 + a_{22} \cdot T^2 \quad (1)$$

In this equation a_0 is a constant, a_1 and a_2 are linear coefficients, a_{12} is a cross-product coefficient, a_{11} and a_{22} are quadratic coefficients and X and T are the variables studied, salt mass fraction and temperature, respectively.

Using the analysis of variance (ANOVA) non-significant effects were rejected for the model regression. ANOVA allows determining which effects have significance at a given level. Each effect has a probability (P-value) and F-distribution (F-test) which indicates the significance of the effect. The fit of the model is given by the R^2 (correlation coefficient), which must be near 100%. This model has been used to estimate the lithium bromide

concentration in a set test samples using their water spectrum in order to evaluate their deviation versus the experimental values.

3. Results

Figure 1 shows the water spectra registered between 850 nm and 1100 nm when several samples with a different lithium bromide concentration, were analyzed at 323.15 K

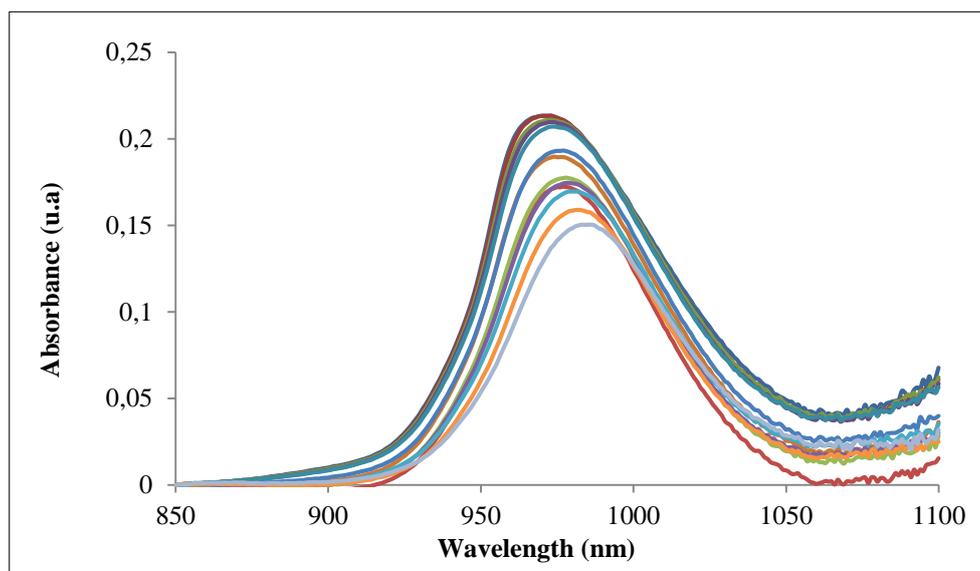


Figure 1. Near-infrared spectra recorded at 323.15 K for several samples of water/lithium bromide mixtures from 0.05 to 0.65 in salt mass fraction.

As can be expected, the intensity of the absorption band attributable to the stretching vibration of the OH functional group present in the water decreases when the LiBr concentration increases in the sample. In addition, it is observed a shift of the maximum of the absorption peaks to longer wavelengths. This behavior is also observed when the samples are analyzed at 333.15 K and 343.15 K.

Figure 2 shows the evolution of the intensity of the absorption band at the maximum of the peak, 985 nm, for all samples. It is possible to observe that the temperature affects to the absorbance, although the absorbance profile respect to the concentration seems not vary.

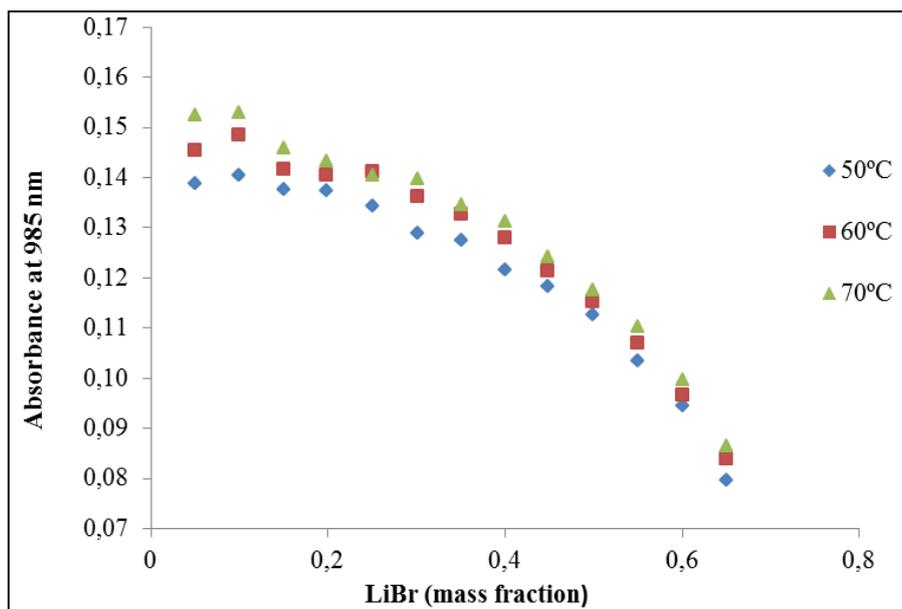


Figure 2. Absorbance profile at 985 nm of the water/lithium bromide mixture with the salt mass fraction, at different temperatures between 323.15 K and 343.15K.

In order to take into account the deformation of the absorption band when the composition changes, a global measurement of the absorbance has been chosen to obtain the statistical model that explains the relationship between the temperature and the composition with the water absorption band measured. Therefore, the sum of the absorbance values between 900 nm and 1050 nm in the spectrum has been considered as response variable (A_G). The results obtained for the samples involved in the experimental design are shown in Table 2.a

Table 2. Experimental conditions (lithium bromide mass fraction and temperature) and results for (a) the designs experiments and (b) the set test used to validate the model.

Samples	$T = 323.15 \text{ K}$		$T = 333.15 \text{ K}$		$T = 343.15 \text{ K}$	
	A_G^* Rep*. 1	A_G Rep. 2	A_G Rep. 1	A_G Rep. 2	A_G Rep. 1	A_G Rep. 2
a) Experimental design samples						
0.05	5.0268	5.0345	5.1837	5.2247	5.3462	5.3865
0.20	4.8853	4.8757	4.9628	4.9979	5.0642	5.0172
0.35	4.5439	4.5381	4.6394	4.6532	4.6661	4.6823
0.50	4.0534	4.0425	4.1447	4.1567	4.1996	4.1775
0.65	3.3472	3.3612	3.4366	3.4168	3.5384	3.6382

b) Set test samples

0.10	5.0209	4.9822	5.2182	5.1322	5.3049	5.2987
0.15	4.9254	4.9078	5.0493	5.0546	5.1592	5.1533
0.25	4.7804	4.7663	4.9435	4.9211	4.9603	4.9879
0.30	4.5952	4.5888	4.7564	4.7793	4.8324	4.8390
0.40	4.2935	4.2808	4.4617	4.4268	4.5327	4.5756
0.45	4,2194	4.2488	4.3311	4.3309	4.3749	4.3915
0.55	3.8277	3.8063	3.9626	3.9815	4.1143	4.0986
0.60	3.6172	3.6206	3.8154	3.8063	3.8116	3.8224

A_G^* : is the global absorbance calculated by the sum of the absorbance values between 900 nm and 1050 nm.

Rep^{*}: Replicate

The influence of the variables in the global absorbance (A_G) was studied by ANOVA. The results at significance level of 95 % are shown in Table 3. The effect of the variables in the absorbance with $F < 4.54$ and $P > 0.05$ exhibit a statistical significance level lower than 95 % and they must be rejected. This occurs for the interaction between $X \cdot T$ and T^2 .

Table 3. Analysis of variance (ANOVA) for the global absorbance between 900 nm-1050 nm

Source of variation	Sum of squares	Df	Mean Square	F- Ratio	P- Value
X_{LiBr}	11.2292	1	11.2292	18030.75	0.0000
T	0.20152	1	0.20152	323.59	0.0000
X_{LiBr}^2	0.44908	1	0.44908	721.09	0.0000
$X_{LiBr} \cdot T$	0.00496	1	0.00496	7.97	0.1098
T^2	0.00072	1	0.00072	1.16	0.5320
Lack-of-fit	0.03283	9	0.00365	5.86	0,4849
Pure error	0.00934	15	0.00062		

$R^2 = 99.57\%$

Thus, the obtained parameters for the equation 1 are: $a_0 = 1.88813$; $a_1 = - 0.6093$; $a_2 = 0.010038$; $a_{11} = 3.24968$ and $a_{12} = a_{22} = 0$.

The response surface representative of the global absorbance of water/lithium bromide mixture in the experimental domain studied is shown in Figure 3. This plot allows analyzing jointly the influence of the both variables (temperature and mass fraction).

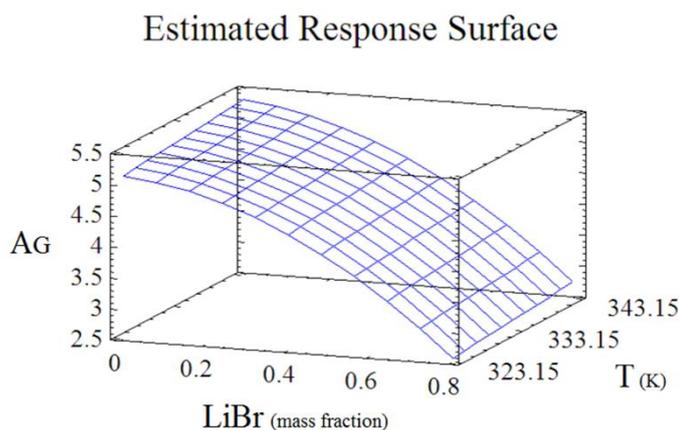


Figure 3. The response surface of the global absorbance of water-lithium bromide mixture in the experimental domain defined by LiBr concentration between (0.05-0.65) at the temperature between 323.15 K and 343.15 K.

The goodness of this model to estimate the salt composition in the water/lithium bromide mixture was assessed by comparing the values estimated by the model with the experimentally obtained values for the test samples (Table 2b). The results and deviations are shown in Table 4.

Table 4. Comparison between the experimental and estimated lithium bromide mass fraction (X) using equation 2.

		$T = 323.15 \text{ K}$		$T = 333.15 \text{ K}$		$T = 343.15 \text{ K}$	
	X experimental	X estimated	Deviation	X estimated	Deviation	X estimated	Deviation
Rep.1	0.10	0.12	0.02	0.02	0.08	0.03	0.07
	0.15	0.18	0.03	0.16	0.01	0.15	0.00
	0.25	0.25	0.00	0.22	0.03	0.26	0.01
	0.30	0.33	0.03	0.30	0.00	0.31	0.01
	0.40	0.42	0.02	0.40	0.00	0.41	0.01
	0.45	0.45	0.00	0.44	0.01	0.46	0.01
	0.55	0.55	0.00	0.54	0.01	0.52	0.03
	0.60	0.60	0.00	0.57	0.03	0.60	0.00
Rep.2	0.10	0.14	0.04	0.11	0.01	0.04	0.06
	0.15	0.19	0.04	0.16	0.01	0.16	0.01
	0.25	0.26	0.01	0.23	0.02	0.24	0.01
	0.30	0.33	0.03	0.29	0.01	0.31	0.01
	0.40	0.41	0.01	0.41	0.01	0.40	0.00
	0.45	0.44	0.01	0.44	0.01	0.45	0.00
	0.55	0.55	0.00	0.53	0.02	0.53	0.02
	0.60	0.60	0.00	0.58	0.02	0.59	0.01

The individual deviation for all the experiments ranges between 3 % and 7 %. The higher deviation values are associated to the lowest salt concentration in the mixture. However, the deviations for the samples representatives of the absorption chillers (0.35-0.65 in LiBr mass fraction) are better than 3 %.

4. Conclusions

In this work has been probed that near infrared spectroscopy can be used to determine the lithium bromide composition in aqueous solutions.

In the considered mixtures, the absorbance measurement is representative of the water content in the mixture which is related with the lithium bromide concentration and with the temperature.

The global absorbance of the mixture follows a second order equation because the lithium bromide mass fraction has a quadratic-type influence in the global absorbance.

The near infrared spectroscopy can be incorporated to the in-situ analysis of these mixtures. So, this methodology could be used in the absorption refrigeration system in order to control their performance.

It is necessary remark that the present methodology only can be considered to determine lithium bromide in aqueous mixture.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Spanish Ministry of Economy and Competiveness (Project DPI2012-38841-C02-01) for financial support

References

- [1] Herold K.E., Radermacher R., Klein S.A., Absorption Chillers and Heat Pumps, 1996, CRC Press
- [2] Hildrum K.I., Isaksson T., Naes. T., Tandberg A., Near infrared spectroscopy. Bridging the gap between data analysis and NIR applications, England: Ellis Horwood, 1992

- [3] Burns D.A., Ciurczak E.W., Practical spectroscopy. Handbook of Near-Infrared Analysis. CRC Press 2008; 35(3): 521.
- [4] Blackwell D., Solomon H., Introduction to experimental statistics. McGraw-Hill, 1964.
- [5] Box G.E.P., Hunter W. G., Hunter J.S., Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building. John Wiley & Sons, 1978.
- [6] Lazic Z R., Design of experiments in chemical engineering. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [7] Massart D.L., Vandeginste B.G.M., Buydens L.M.C., De Jong. S., Lewi. P.J., Smeyers-Verbeke., Handbook of chemometrics and Qualimetrics Part A, Amsterdam: Elsevier, 1997.
- [8] Kelly J.J., Barlow C.H., Jinguji T.M., Callis J.B., Prediction of gasoline octane numbers from near-infrared spectral features in the range 660-1215 nm. Anal. Chem 1989; 61: 313-320.
- [9] Matlab, The Mathworks, south Natick, MA, USA. <http://www.mathworks.com/products/>
- [10] Statgraphics 5.0 plus: <http://www.statgraphics.com>

DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE LiBr PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN POR ABSORCIÓN. ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE DIFERENTES TÉCNICAS

M. Isabel Barba, Luis Labra, Daniel Salavera, M. Soledad Larrechi, Alberto Coronas

Resumen

La disolución acuosa de bromuro de litio es uno de los fluidos de trabajo utilizado habitualmente en sistemas de refrigeración por absorción desde mediados del siglo pasado, gracias a las especiales propiedades que poseen, tanto el agua como refrigerante (elevada entalpía de evaporación y condensación, barata, inocua...) como del bromuro de litio como absorbente (altamente higroscópico) [1]. Sin embargo, también presentan algunos inconvenientes, como la temperatura mínima de trabajo o el riesgo de cristalización, ya que las disoluciones de trabajo son muy concentradas entre el absorbedor y el generador (entre 0.45 y 0.65 en fracción másica de sal). Por este motivo y para controlar el proceso con el fin de obtener las máximas prestaciones, es conveniente controlar la composición de la disolución en distintos lugares de la máquina, como puede ser la entrada y salida del absorbedor. Habitualmente, la composición del fluido de trabajo se puede determinar in-situ por medio de un caudalímetro-densímetro de tipo Coriolis, que se instala en la máquina. Sin embargo, esta técnica no siempre presenta la exactitud deseada. En este trabajo se analizan y comparan diversas técnicas experimentales para la determinación de la composición de disoluciones acuosas concentradas de bromuro de litio, desde el punto de vista de la exactitud y precisión, facilidad de uso, posibilidad de utilización in-situ, etc. Las técnicas seleccionadas son la densimetría, refractometría, conductimetría eléctrica, espectrometría de infrarrojo cercano y velocidad del sonido.

Palabras clave: Soluciones acuosas de bromuro de litio. Sistemas de refrigeración por absorción. Técnicas de análisis.

1. Introducción

En este trabajo se establecen los modelos de regresión que permiten correlacionar valores de distintas propiedades físicas (densidad, velocidad de sonido, índice de refracción, conductividad y absorción en la zona del infrarrojo) obtenidos por medio de las técnicas correspondientes (respuesta) de disoluciones acuosas de bromuro de litio con la fracción másica de la sal y la temperatura de la disolución (variables independientes).

El estudio se ha realizado con disoluciones acuosas de bromuro de litio en un intervalo entre 0.45 y 0.65 en fracción másica de sal y entre 323.15 K y 343.15 K. Los experimentos se han diseñado de acuerdo a un diseño factorial 2^2 con 5 niveles para la fracción másica de bromuro de litio y 3 niveles para la temperatura [2-5], con objeto de analizar tanto el efecto de las variables independientes como sus interacciones en los valores de cada respuesta mediante el análisis de la varianza (ANOVA) [6].

Los datos experimentales fueron ajustados a modelos de regresión de segundo orden mediante mínimos cuadrados. La veracidad de los modelos establecidos es evaluada por comparación entre los resultados de las propiedades estimadas por ellos y los datos referenciados en la literatura.

La exactitud se ha calculado en términos de desviación estándar considerando como valor de referencia el contenido de sal en las muestras empleadas para establecer los modelos.

1. Parte experimental

2.1 Diseño experimental

Los experimentos se han realizado siguiendo un plan de experimentación correspondiente a un diseño factorial con 5 niveles de concentración para el contenido de LiBr en las soluciones (0.45, 0.50, 0.55, 0.60 y 0.65 en fracción másica de sal) y 3 niveles para la temperatura (333.15 K, 343.15 K y 353.15 K) en un diseño factorial completo 2^2 .

Las disoluciones acuosas de bromuro de litio fueron preparadas empleando bromuro de litio de calidad reactivo analítico (pureza > 99 %) suministrado por Sigma Aldrich y agua de calidad MilliQ. La sal fue previamente secada en un horno a 373.15 K durante 24 horas.

Las disoluciones se prepararon determinando la masa de cada componente en una balanza analítica Mettler Toledo con resolución 1 mg. La incertidumbre expandida estimada para la fracción másica fue de ± 0.002 .

2.2 Técnicas experimentales

Medida de la densidad y velocidad del sonido

La densidad y velocidad del sonido fueron medidas con un densímetro de tubo vibrante y un analizador de velocidad del sonido Anton Paar (mod. DSA 5000). La incertidumbre expandida estimada es de $2 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ y 0.5 m/s para la densidad y la velocidad del sonido, respectivamente, y 0.01 K para la temperatura, todas ellas con factor de cobertura $k = 2$.

Medida del índice de refracción.

Para la medida del índice de refracción se utilizó un refractómetro Anton Paar (mod. RXA 170). El principio de medida consiste en la irradiación de la muestra por medio de un LED, y el registro del ángulo de refracción de la radiación por un sensor de alta resolución. La incertidumbre expandida estimada es 2×10^{-4} y 0.06 K para el índice de refracción y la temperatura, respectivamente, con factor de cobertura $k = 2$.

Medida de la conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica fue medida por un conductímetro Crison (mod. Basic 30) con célula de vidrio que contiene varios electrodos metálicos y un termómetro de precisión integrado. El sistema de medición se completa con un termostato de circulación Julabo (mod. MC-12) para el control de la temperatura y un matraz con camisa térmica para mantener la muestra a una temperatura constante. La incertidumbre expandida estimada es 3 mS/cm y 0.1 K para el índice de conductividad térmica y la temperatura, respectivamente, con factor de cobertura $k = 2$.

Medida de la absorbancia.

Se registraron los espectros de las disoluciones acuosas preparadas entre 850 nm y 1100 nm empleando un espectrofotómetro 8453 UV-NIR de Agilent Technologies. El vector de

datos contiene 251 valores relacionados con la intensidad de absorción registrada cada 0.4 nm.

2.3 Modelo de regresión

Los resultados obtenidos fueron ajustados, mediante el método de mínimos cuadrados, a un modelo de regresión cuadrático representado por la siguiente ecuación:

$$Y = a_0 + a_1 \cdot X + a_2 \cdot T + a_{12} \cdot X \cdot T + a_{11} \cdot X^2 + a_{22} \cdot T^2 \quad (1)$$

donde Y es la variable respuesta, correspondiente a una propiedad determinada, X y T corresponden a las variables independientes fracción másica de bromuro de litio y temperatura, respectivamente, a_0 es un valor constante, a_1 y a_2 son coeficientes lineales, a_{12} es el coeficiente del producto representativo del efecto de la interacción de ambos factores en la respuesta medida, y finalmente a_{11} y a_{22} son coeficientes cuadráticos.

Mediante el análisis de la varianza (ANOVA) se evaluó el efecto de cada término de la ecuación, y aquellos que presentaban valores de P-valor > 0.05 fueron descartados.

El ajuste entre los valores experimentales y los estimados por el modelo de regresión fue evaluado mediante el cálculo de la desviación cuadrática media, RMSD por medio de la ecuación 2, y la desviación máxima encontrada entre los valores calculados y los experimentales para cada una de las propiedades (ecuación 3).

$$\text{RMSD}(Y) = \sqrt{\frac{\sum (Y_{exp} - Y_{cal})^2}{N}} \quad (2)$$

$$d(\%) = \frac{Y_{cal} - Y_{exp}}{Y_{exp}} \cdot 100 \quad (3)$$

donde Y_{exp} es el valor experimental de la variable respuesta, Y_{cal} el valor estimado por el modelo establecido y N el número de muestras consideradas.

Exactitud

Asumiendo como valor de referencia la fracción másica de bromuro de litio preparada por pesada en cada disolución (X_{exp}), la exactitud fue estimada en términos de RMSD utilizando la ecuación 4.

$$\text{RMSD}(X) = \sqrt{\frac{\sum (X_{exp} - X_{cal})^2}{N}} \quad (4)$$

donde X_{cal} es el valor estimado por el modelo establecido y N el número de muestras consideradas.

Trazabilidad

La trazabilidad de los resultados se evaluó respecto a los datos experimentales encontrados en la literatura [6-11] en los mismos intervalos considerados en el presente trabajo: 0.45-0.65 en fracción másica de sal y temperaturas entre 323.15 K y 343.15 K.

Empleando los modelos de regresión establecidos para cada propiedad, y tomando como variables independientes de concentración y temperatura los valores de la literatura, se estimó el valor de la propiedad correspondiente y se comparó con el valor reportado.

3. Resultados

Las medidas de las diferentes propiedades físicas (densidad, velocidad del sonido, índice de refracción y conductividad eléctrica) son características de la composición global de la disolución acuosa, y no de uno de los componentes individuales que conforman la disolución. Sin embargo, la medida de la intensidad de la banda de absorción centrada alrededor de 988 nm y atribuible a las vibraciones de los grupos funcionales O-H, es proporcional a la cantidad de agua presente en la muestra analizada. En la Figura 1 se muestran los espectros registrados al analizar las distintas muestras a 323.15 K.

La absorbancia registrada está relacionada con la cantidad de moléculas presentes en la disolución, y por tanto con la composición de la misma. Se puede observar que al aumentar el contenido de LiBr, y por tanto disminuir el contenido de agua, el máximo de la absorción a 988 nm disminuye y además se aprecia un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores. Este comportamiento puede ser representativo del complejo proceso de solvatación de estas sales y por lo tanto de la capacidad de absorción del bromuro de litio respecto a agua. En el presente trabajo, con objeto de tener en cuenta este efecto, se ha considerado una medida global (AG) correspondiente a la suma de los valores de absorbancia entre 900 nm y 1050 nm como respuesta para el establecimiento de un modelo de regresión entre la absorbancia y la composición de las disoluciones. A pesar de que la señal de absorbancia analizada corresponde al agua, la composición considerada en la regresión es la referida al bromuro de litio, con el fin de utilizar la ecuación 1 de igual forma que para el resto de propiedades.

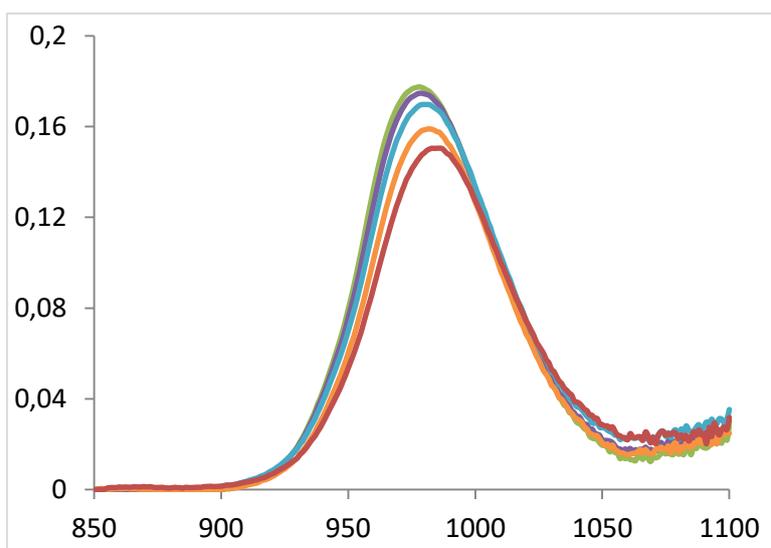


Figura 1. Espectro del infrarrojo cercano para mezclas de LiBr/H₂O a 323.15 K, para distintas fracciones mássicas de LiBr: —, 0.45; —, 0.50; —, 0.55; —, 0.60; —, 0.65

En la Tabla 1 se muestran los valores de todas las propiedades medidas para el conjunto de muestras analizadas en el intervalo de temperaturas considerado.

Tabla 1. Valores experimentales para la densidad (g/cm^3), velocidad del sonido (m/s), índice de refracción (nD), conductividad eléctrica (mS/s) y absorbancia (u.a) para diferentes fracciones másicas de LiBr (0.45-0.65) a 323.15 K, 333.15 K y 343.15K.

w_{LiBr}	$\rho(\text{g/cm}^3)$	v (m/s)	n (nD)	σ (mS/cm)	A (u.a)
$T = 323.15 \text{ K}$					
0.450	1.43211	1598.7	1.4195	291	4.2194
0.500	1.49780	1603.9	1.4323	272	4.0534
0.550	1.56817	1615.0	1.4493	248	3.8277
0.600	1.63595	1625.0	1.4585	198	3.6172
0.650	1.74591	1645.5	1.4781	157	3.3472
$T = 333.15 \text{ K}$					
0.450	1.42662	1597.7	1.4179	330	4.3311
0.500	1.49210	1602.4	1.4306	309	4.1447
0.550	1.56208	1613.0	1.4477	284	3.9626
0.600	1.62958	1622.9	1.4568	231	3.8154
0.650	1.73881	1642.9	1.4762	187	3.4366
$T = 343.15 \text{ K}$					
0.450	1.42102	1595.6	1.4163	369	4.3749
0.500	1.48631	1599.9	1.4290	347	4.1996
0.550	1.55593	1610.3	1.4461	321	4.1143
0.600	1.62318	1620.0	1.4550	265	3.8116
0.650	1.73174	1639.4	1.4745	218	3.5384

Con estos resultados para cada una de las propiedades se calcularon los valores de los efectos tanto de las variables independientes como de sus interacciones en los valores de la propiedad. Su significancia fue evaluada mediante el análisis de la varianza (ANOVA). Los factores con valores $F < 18.51$ y $P\text{-valor} > 0.05$ fueron despreciados para el establecimiento del modelo de regresión por presentar una significancia menor del 95%.

El efecto de la temperatura es muy importante cuando la propiedad medida es la conductividad o la absorbancia de la solución, mientras que para las otras propiedades aunque siempre presenta un efecto significativo su valor es menor. Para todas las propiedades los términos relacionados con la T^2 y con la interacción entre las dos variables independientes fueron descartados. Exceptuando el caso del índice de refracción existe una dependencia cuadrática entre las propiedades y el valor de la cantidad de bromuro de litio.

En la Tabla 2 se muestran para cada propiedad los coeficientes asociados a cada término de los modelos regresión obtenidos mediante mínimos cuadrados alternados una vez excluidas las contribuciones no significativas. Además, se muestran los valores de RMSD y desviación máxima obtenidos entre los valores experimentales y calculados por el modelo para cada una de las propiedades, junto con el RMSD obtenido al comparar la fracción másica de bromuro de litio.

Tabla 2. Coeficientes de correlación de la ecuación 1 para la densidad, la velocidad del sonido, el índice de refracción, la conductividad eléctrica y la absorbancia para diferentes muestras de bromuro de litio/agua (0.45-0.65) a 323.15 K, 333.15 K y 343.15K. Desviación cuadrática media RMSD(Y) y desviación máxima dmax% del modelo para cada una de las propiedades, y RMSD(X) para la fracción másica de bromuro de litio.

	ρ (g/cm ³)	v (m/s)	n (nD)	σ (mS/cm)	A (u.a)
a_0	1.66025	1821.750	1.34467	-1136.57	0.29864
a_1	-1.14891	-709.717	0.28573	1609.12	5.77426
a_2	-0.00062	-0.229	-0.00017	3.52	0.00974
a_{12}	-	-	-	-	-
a_{11}	2.42988	847.143	-	-2123.81	-9.10381
a_{22}	-	-	-	-	-
RMSD(Y)	0.006	1.213	0.002	4.524	0.034
d _{max} %	0.59	0.14	0.19	4.75	2.21
Exactitud	0.004	0.005	0.007	0.007	0.009
RMSD(X)					

Para la densidad, la trazabilidad de los resultados del modelo fue evaluada utilizando valores encontrados en la literatura [6-9]. Las desviaciones mayores (0.14-0.20) g/cm³ se encontraron al comparar con la referencia [9], mientras que para el resto [6-8] las desviaciones encontradas variaron entre 0.005 g/cm³ y 0.060 g/cm³.

En cuanto al índice de refracción y velocidad del sonido, el número de valores experimentales encontrado en la literatura ha sido escaso. Únicamente se han encontrado 9 valores para el índice de refracción [10] y 4 valores para la velocidad del sonido [6]. Las desviaciones variaron entre 0.0027 y 0.0111 para el índice de refracción y entre 2 m/s y 4 m/s para la velocidad del sonido.

Para la conductividad eléctrica se obtuvieron desviaciones entre 25 mS/cm y 178 mS/cm [11] y entre 0 mS/cm y 22 mS/cm [9].

Al no existir valores de absorbancia en la literatura para las disoluciones acuosas de bromuro de litio, se requiere otra estrategia para validar el modelo. Una posible estrategia sería la medición de nuevas muestras y comparación con el modelo establecido.

Una mejor estima de la trazabilidad de los modelos establecidos se podría llevar a cabo, si el análisis se efectúa utilizando un material de referencia, pero como una primera aproximación podemos asumir que los datos estimados por los modelos establecidos están en el intervalo de los referenciados en la literatura.

4. Conclusiones

Se ha determinado experimentalmente la densidad, índice de refracción, velocidad del sonido, conductividad eléctrica y absorbancia de disoluciones acuosas de bromuro de litio, para un rango de fracción másica de bromuro de litio entre 0.45 y 0.65, y entre 323.15 K y 343.15 K. Los resultados obtenidos se han correlacionado por medio de un modelo de regresión establecido a través de un diseño factorial 2^2 con 5 niveles para la fracción másica de bromuro de litio y 3 niveles para la temperatura. El efecto de las variables independientes en el modelo ha sido evaluado por medio de ANOVA.

Las técnicas consideradas en este trabajo permite la determinación del contenido de bromuro de litio en disoluciones acuosas representativas de las empleadas en los sistemas de refrigeración por absorción. A partir de los resultados preliminares obtenidos en este trabajo, puede concluirse que la técnica que menor desviación presenta al determinar la fracción másica de bromuro de litio es la densimetría ($X = 0.004$), mientras que la que mayor desviación presenta es la absorbancia ($X = 0.009$).

Por otro lado, debe tenerse en cuenta el procedimiento de medida seguido en cada caso.

Así, para la determinación experimental de la densidad, velocidad del sonido e índice de refracción, la instrumentación utilizada permite un control preciso de la temperatura, además de ser equipos que presentan una elevada exactitud en la medida. En el caso de la técnica para la determinación de la conductividad eléctrica, el procedimiento de medida seguido no permitió el control de temperatura deseable, además de tratarse de un instrumento de exactitud limitada. Finalmente, el UV-NIR utilizado para la medida de la absorbancia, a pesar de tener una exactitud adecuada, el control de temperatura no fue tampoco el deseable. Esto implica que, a escala de laboratorio, los resultados experimentales obtenidos para densidad, velocidad del sonido e índice de refracción son adecuados, mientras que los obtenidos para la conductividad eléctrica y absorbancia pueden mejorarse, bien modificando los procedimientos de medida empleados, o bien sustituyendo la instrumentación empleada. En todo caso, se requiere un mayor número de muestras para mejorar los modelos implementados.

A priori, todas las técnicas estudiadas podrían ser utilizadas para la determinación de la composición de las disoluciones acuosas de bromuro de litio “in-situ”. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la instrumentación que se ha utilizado en el laboratorio no es la misma que se utilizaría para la determinación “in-situ”, por lo que los resultados obtenidos en este estudio podrían variar.

Agradecimientos

The authors are grateful to the Spanish Ministry of Economy and Competiveness (Project DPI2012-38841-C02-01) for financial support

Referencias

- [1] HEROLD, K.E., RADERMACHER, R., KLEIN, S.A. *Absorption Chillers and Heat Pumps Boca Raton, FL. CRC Press, 1996.*
- [2] BLACKWELL, D., SOLOMON, H., *Introduction to experimental statistics.* McGraw-Hill, 1964.
- [3] BOX, G.E.P., HUNTER, W. G., HUNTER, J.S., *Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building.* John Wiley & Sons, 1978.
- [4] LAZIC Z R., *Design of experiments in chemical engineering.* Weinheim: Wiley-VCH, 2004.

- [5] MASSART, D.L., VANDEGINSTE, B.G.M., BUYDENS, L.M.C., DE JONG, S., LEWI, P.J., SMEYERS-VERBEKE., *Handbook of chemometrics and Qualimetrics Part A*, Amsterdam: Elsevier, 1997
- [6] ROHMAN, N., DASS, N.N., MAHIUDDIN.S., Isentropic compressibility, effective pressure, classical sound absorption and shear relaxation time of aqueous lithium bromide, sodium bromide and potassium bromide solutions. *J. Mol. Liquids* 2002, 3, 265-290.
- [7] STANKUS, S.V., KHAIRULIN. R.A., GRUZDEV, V.A., VERBA, O.I., *The Density of aqueous solutions of lithium bromide at high temperatures and concentrations*. *High Temperature* 2007, 45, 429-431.
- [8] WIMBY, J. M.; BERNTSSON, T. S. *Viscosity and Density of Aqueous Solutions of LiBr, LiCl, ZnBr₂, CaCl₂, and LiNO₃*. *J. Chem. Eng. Data* 1994, 39, 73-78.
- [9] FRIED. I., SEGAL. M., *Electrical conductivity of concentrated lithium bromide aqueous solutions*. *J. Chem. Eng. Data* 1983, 28, 127-130.
- [10] ZALTASH, A, ALLY, M.R. *Refractive indexes of aqueous LiBr solutions*. *J. Chem. Eng. Data* 1992, 37, 110-113
- [11] SHAHATA.A.I., ELSAFTY.A.F., ABO ELNASR.M.M., *Concentration measurement technique for aqueous lithium bromide solution in vapor absorption air conditioning systems*. *J.Sci.Technol.* 2012, 2, 234-237.

5.3. Análisis cuantitativo de la hidratación de sales de litio en agua

En este apartado se presenta un método de análisis basado en la espectroscopia de infrarrojo cercano desarrollado para cuantificar el grado de hidratación de sales de litio en solución acuosa en función de la cantidad de sal. El método se basa en la aplicación del método de resolución de curvas por mínimos cuadrados alternados [3] a un conjunto de espectros NIR obtenidos al analizar soluciones acuosas de sales de litio preparadas a distintas concentraciones de sal. El método se ha desarrollado a cuatro temperaturas distintas.

Las sales de litio consideradas en este trabajo han sido: bromuro de litio, yoduro de litio, nitrato de litio y cloruro de litio.

A continuación se describen brevemente las estrategias y las herramientas de análisis empleadas para el análisis de la hidratación de las sales de litio en agua y se hace un breve resumen de los resultados encontrados ya que la preparación de las muestras, las medidas experimentales y la discusión de los resultados se detallan íntegramente en el artículo que se incluye al final de esta sección: Barba et al. *Quantitative analysis of the hydration of lithium salts in water using multivariate curve resolution of near-infrared spectra*. *Analytica Chimica Acta* 919 (2016) 20-27.

5.3.1. Descripción del equipo y método experimental

Las medidas experimentales se han realizado en el equipo estándar mostrado en la sección 5.2.1 de este capítulo.

Se han preparado soluciones acuosas de las sales indicadas en los siguientes intervalos de concentración: entre 0% y 62% para las soluciones de LiCl y LiI, entre el 0% y el 72% para las soluciones de LiBr y entre 0% y 67% para las soluciones de LiNO₃. Debido a que la hidratación de las sales de litio en agua varían en función de la temperatura, las muestras fueron analizadas a 323.15 K, 333.15 K, 343.15 K y 353.15 K. Durante su análisis empleando el espectrofotómetro indicado se ha registrado el espectro infrarrojo de cada solución entre 850 y 1100 nm. El procedimiento seguido para controlar la temperatura de la solución mientras se realiza el registro del espectro se describe en el artículo adjunto al final de esta sección.

5.3.2. Análisis cuantitativo de la hidratación de sales de litio en agua mediante MCR-ALS

En las soluciones acuosas de las sales de litio, las moléculas de agua interaccionan con los iones de la sal, anión y catión, formando pares iónicos hidratados. El átomo de oxígeno de la molécula de agua forma un enlace covalente dativo con el litio y el anión correspondiente: yoduro, bromuro, cloruro o nitrato interacciona electrostáticamente con el átomo de hidrógeno formando agrupaciones acuosas alrededor de los iones en solución. Estas agrupaciones pueden ser muy diversas, en función de la cantidad de sal en solución y del tipo de sal. Los iones acuosos se asocian con otras moléculas de agua en solución a través de puentes de hidrógeno. La cantidad de sal que se puede disolver en una solución viene gobernada por el proceso de formación de estos iones hidratados. Cuando la cantidad de moléculas en solución no permite la formación de estos hidratos, la interacción entre los pares iónicos ocasiona que la sal no se disuelva.

Desde el punto de vista espectroscópico, la presencia de pares iónicos hidratados en solución ocasiona un cambio en el espectro del agua, que en este trabajo se relaciona con la formación de diferentes agrupaciones acuosas que varían en función del tipo de sal considerada: yoduro de litio, bromuro de litio, cloruro de litio o nitrato de litio y de la cantidad de sal en solución.

Cuando en una solución acuosa de una sal, existe agua libre y agua que forma parte de los pares iónicos hidratados, el espectro del agua de esta solución es representativo de las dos especies químicas en las que el agua participa, agua libre y agua coordinada, y a cada longitud de onda λ_i del espectro se puede considerar que el valor de la absorbancia medida $A_{\lambda_i} = A_{\lambda_i} \text{ agua libre} + A_{\lambda_i} \text{ coordinada}$.

Los métodos de resolución de curvas aplicados al análisis de datos espectroscópicos son muy útiles para analizar las diferentes contribuciones que participan en el espectro de una muestra. En esta tesis se emplea el método de resolución de curvas basado en mínimos cuadrados alternador (MCR-ALS) para determinar, en el espectro NIR de la solución de una sal de litio, si hay más de un tipo de par iónico hidratado, la cantidad de agua libre que hay y la cantidad de agua que forma parte de los pares iónicos hidratados.

Una explicaci3n detallada de los aspectos te3ricos del m3todo de resoluci3n de curvas basado en m3nimos cuadrados alternados MCR-ALS se puede encontrar en el trabajo de Tauler [3], y un resumen de los aspectos b3sicos del m3todo est3 incluido en [4].

5.3.3. Resultados: n3mero de ambientes qu3micos y grado de hidrataci3n

A cualquier valor de temperatura considerado (323.15 K, 333.15 K, 343.15 K y 353.15 K) e independientemente de la concentraci3n de sal en soluci3n, se han identificado dos ambientes qu3micos del agua en el caso de las soluciones de LiCl y de LiNO₃ y tres ambientes en el caso de las soluciones de LiBr y de LiI.

Para la misma cantidad de moles de sal en agua, el porcentaje de agua libre en soluci3n aumenta en el siguiente orden: LiI < LiBr < LiNO₃ < LiCl. Adem3s, se determina que la cantidad de sal en soluci3n a partir de la cual no hay agua libre en el medio oscila entre los siguientes intervalos: 62.6% y 65.1% para el LiBr; 45.5 y 48.3% para el LiCl; 60.4 y 61.2% para el LiI y 60.3 y 63.7% para el LiNO₃.

QUANTITATIVE ANALYSIS OF THE HYDRATION OF LITHIUM SALTS IN WATER USING MULTIVARIATE CURVE RESOLUTION OF NEAR-INFRARED SPECTRA

M. Isabel Barba,^a M. Soledad Larrechi,^{b,*} Alberto Coronas^a

Abstract

The hydration process of lithium iodide, lithium bromide, lithium chloride and lithium nitrate in water was analyzed quantitatively by applying multivariate curve resolution alternating least squares (MCR-ALS) to their near infrared spectra recorded between 850 nm and 1100 nm. The experiments were carried out using solutions with a salt mass fraction between 0% and 72% for lithium bromide, between 0% and 67% for lithium nitrate and between 0% and 62% for lithium chloride and lithium iodide at 323.15 K, 333.15 K, 343.15 K and 353.15 K, respectively. Three factors were determined for lithium bromide and lithium iodide and two factors for the lithium chloride and lithium nitrate by singular value decomposition (SVD) of their spectral data matrices. These factors are associated with various chemical environments in which there are aqueous clusters containing the ions of the salts and non-coordinated water molecules. Spectra and concentration profiles of non-coordinated water and cluster aqueous were retrieved by MCR-ALS. The amount of water involved in the process of hydration of the various salts was quantified. The results show that the water absorption capacity increases in the following order $\text{LiI} < \text{LiBr} < \text{LiNO}_3 < \text{LiCl}$. The salt concentration at which there is no free water in the medium was calculated at each one of the temperatures considered. The values ranged between 62.6-65.1% for LiBr, 45.5-48.3% for LiCl, 60.4-61.2 % for LiI and 60.3-63.7% for LiNO_3 . These values are an initial approach to determining the concentration as from which crystal formation is favored.

Keywords: Near-infrared spectroscopy, Multivariate curve resolution, lithium salts/water mixture, working fluids, hydration process.

1. Introduction

The study of the hydration of electrolytes in water is of particular interest to those who investigate the chemical processes that unfold in aqueous media. Comprehensive studies have been made of measuring ion-water interaction energies, aqueous phase ion solvation energies, partial molar volumes of ions, average hydration numbers of ions, and ion-water distances [1-3]. One of the interests of our research group is to use analytical methodologies based on near infrared spectroscopy to study and control issues that could be of interest to researchers into absorption refrigeration system. More specifically, the study of the hydration processes of such alkali metal ions as lithium is of great interest in these systems [4,5], which use lithium salt + water mixtures as working fluids. Lithium salts absorb water and the extent to which they do so depends on the composition of the solution [6]. Such thermophysical properties [7] of the working fluids as absorption capacity and solubility vary with the type of anion and the experimental conditions, so understanding the hydration process of lithium salts can help to respond to the challenge of optimizing the composition of solutions [8].

Water is a solvent with acid-base characteristics that can form dative bonds between the oxygen atom and the cations, and between the hydrogen atom and the anions to form aqueous clusters around the ions, with different solvation structures depending on the characteristics of the ions [9]. The amount of water involved in the formation of clusters determines the absorption capacity of the solution and the solubility of the electrolytes in water [10].

In the literature, the common referenced methods used for studying the solvation structures of ions measure $^1\text{H-NMR}$ [11] neutron diffraction [12,13], Raman spectroscopy and electrical conductivity [14], ion mobility [15] and diffusion coefficients [16]. Theoretical methods based on molecular dynamic simulations are also referenced [17]. Although all of these methods give valuable information about the behavior of the electrolytes in the solvent, they are neither simple nor available in all laboratories. In addition, the quantitative analysis of the hydration of ions does not strictly require the structure of the solvated ions to be determined.

The aim of the present work is to develop a methodology based on multivariate resolution (MCR-ALS) of the NIR spectra of the aqueous solutions of lithium bromide, lithium chloride, lithium iodide and lithium nitrate for making a fast and comparative analysis of the hydration of salt. The MCR-ALS algorithm is well known for its potential for the quantitative analysis of chemical compounds involved in a process [18-20], so we decided to use it to analyze the hydration of lithium salts, because the formation of aqueous clusters around the ions is a hydration process, in which non-coordinated water molecules coexist with a variety of aqueous clusters which depend on the experimental conditions ($\text{Li}^+\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{X}^-$, $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Li}^+\cdot\text{X}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_n\cdot\text{X}^-$, $\text{Li}^+\cdot\text{X}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $[\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_n]\cdot[\text{X}^-(\text{H}_2\text{O})_n]$) [21,22].

The absorption band between 850 nm and 1100 nm, attributed to the 2nd overtone of the stretching vibration of the functional group -OH in water [23], varies as a function of the chemical environment and the contributions of non-coordinated water and the aqueous clusters are quantified by MCR-ALS. The study was made by analyzing aqueous solutions with a salt mass fraction usually referenced in the literature for refrigeration systems at four temperatures.

In the individual experiments, the number of the factors required to explain the variability in the spectral data matrix is evaluated by singular value decomposition (SVD). The high values of the variance explained by the retained factors allows to assume that the original data are well represented by a bilinear model and consider negligible the deviation of the Beer's law in the data, caused by changes in the refraction index of the solutions. The spectral profiles representative of the non-coordinated water molecules and the aqueous clusters are retrieved by MCR-ALS. The concentration profile of the pure water spectra is used to determine the percentage of non-coordinated water as a function of the amount of salt in the medium and the temperature.

Our analysis reveals the absorption capacity of the electrolytes in the solution as a function of the type of salt and the salt concentration when crystal formation is favored. To our knowledge this is the first time that the hydration of electrolytes in water solution has been analyzed from this point of view.

2. Materials and Methods

2.1 Lithium salt solutions

The electrolytes used in this study are lithium bromide, lithium iodide, lithium nitrate, and lithium chloride (Aldrich, 99%). The reagents were heated under vacuum and dried at 353.15 K in an oven before being used. A total of 62 aqueous solutions of lithium salt, were prepared by diluting an appropriate mass of salt in Millipore water ($\rho < 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). Their salt mass fractions were between 0% and 72% for the LiBr solution, between 0% and 62% for the solutions of LiCl and LiI and between 0% and 67% for the LiNO₃ solution. The desired amount of water and lithium salts were weighed on an analytical balance (Mettler Toledo, mod. HE403). The expanded uncertainty ($k = 2$) was estimated to be less than 0.002 g. The samples were analysed at 323.15 K, 333.15 K, 343.15 K and 353.15 K.

The molalities of the lithium salt in solution and the molar concentration of the water in each of the solutions are listed in Table 1.

Table 1. Composition of the prepared solutions

% mass salt	LiBr + H ₂ O		LiCl + H ₂ O		LiI + H ₂ O		LiNO ₃ + H ₂ O	
	m salt (mol kg ⁻¹)	C water (mol L ⁻¹)	m salt (mol kg ⁻¹)	C water (mol L ⁻¹)	m salt (mol kg ⁻¹)	C water (mol L ⁻¹)	m salt (mol kg ⁻¹)	C water (mol L ⁻¹)
0	0.00	55.56	0.00	55.56	0.00	55.56	0.00	55.56
5	0.61	56.48	1.25	54.10	0.38	55.51	0.76	54.09
10	1.28	56.01	2.64	52.64	1.02	53.22	1.61	52.76
15	2.03	54.80	4.18	51.08	1.21	51.63	2.57	51.33
20	2.86	53.41	5.90	49.38	1.96	48.83	3.64	49.72
25	3.84	51.67	7.88	47.58	2.49	48.77	4.85	48.09
30	4.97	50.08	10.10	45.69	3.48	45.87	6.25	46.29
35	6.21	48.72	12.70	43.68	3.92	45.55	7.79	44.44
40	7.67	46.68	15.77	41.50	5.09	43.28	9.68	42.38
45	9.37	44.42	19.34	39.21	6.07	41.08	11.86	40.22
50	11.48	42.03	23.74*	36.27	7.45	39.22	14.48	37.85
55	14.01	39.85	28.84*	33.74	9.15	36.22	17.73	35.24
60	17.30	36.64	35.30*	30.93	11.28	33.22	21.69	32.49
62	18.81	36.30	37.76*	30.97	12.24*	32.44	23.73*	30.89
65	21.19*	35.02					27.17*	28.60
67	23.29*	34.38					29.37*	27.58
70	27.21*	31.89						
72	29.74*	30.71						

The values with an asterisk indicate that when the sample is prepared at 323.15 K the solid phase is observed, so the concentration values of these solutions are theoretical values.

2.2 Near infrared spectrum

For each of the samples, the near-infrared spectrum between 850 nm and 1100 nm was acquired using the software for the Agilent 8453 UV-Vis-NIR spectrophotometer. The analysis was done using quartz cuvettes with 1 cm of optical path. For each sample a spectral data vector was obtained with 251 intensity values recorded every 1 nm.

The experimental procedure require: a) heat the closed cuvette and the samples in a thermostatic water bath, b) control the bath temperature with a thermometer, c) establish, at each work temperature, the 100% of transmittance in the spectrophotometer using the empty cuvette and d) fill the cuvette with the samples into the bath for controlling the temperature before measure the sample. The different samples are sequentially measured.

2.3 Pretreatment and spectral data matrices

All spectra were transformed into MATLAB files before they were treated [24]. The individual spectra were corrected by a weighted-least-squares baseline function [25]. This pretreatment subtracted a baseline from a spectrum using an iterative asymmetric least squares algorithm. Points with residuals < 0 were up-weighted at each iteration of the least squares fitting. Individual spectra data matrix D_{Ti} of dimension (number of lithium salt solutions \times 251) containing the NIR spectra of the lithium salt solutions obtained at each temperature were constructed and analyzed by multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS). A total of 12 data matrices, four ($D_{323.15}$, $D_{333.15}$, $D_{343.15}$ and $D_{353.15}$) for each salt solution, were obtained.

2.5. Multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS) procedure

The aim of MCR-ALS [26,27] is to decompose an experimental matrix D into two new matrices according to Eq.1.

$$D=CS^T + E. \quad (1)$$

where \mathbf{C} and \mathbf{S}^T contain information about the concentration and spectral profiles of chemical species, non-coordinated water molecules and aqueous clusters, which contributes to the spectral variability of the \mathbf{D} matrix. \mathbf{E} is the matrix of residuals that contains the variance unexplained by \mathbf{CS}^T .

The MCR-ALS procedure followed for the resolution of the matrix obtained during the analysis of the solutions prepared with different amounts of salt involves several stages. First, the numbers of significant factors in the individual matrix (\mathbf{D}_π), which represent the chemical situation in the solution caused by the hydration of the ions, were determined by the singular value decomposition (SVD) of the individual data matrix \mathbf{D}_π [28]. Second, matrix \mathbf{C} was initially estimated for each individual matrix by evolving factor analysis (EFA) [29]. Then, these estimates were iteratively optimized by an alternating least squares (ALS) procedure. In each iteration step, new estimates of the spectral matrix (\mathbf{S}^T) and of the concentration matrix (\mathbf{C}) were obtained.

The quality of MCR-ALS resolutions was evaluated using the lack of fit (LOF) and explained variance (R^2) parameters, which estimate the difference between the data matrix (\mathbf{D}) and the data reproduced by MCR-ALS:

$$\text{LOF (\%)} = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum e_{ij}^2}{\sum d_{ij}^2}} \quad (2)$$

$$R^2(\%) = \left(1 - \frac{\sum d_{ij}^2 - e_{ij}^2}{\sum d_{ij}^2} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

where d_{ij} is an element of the input data matrix \mathbf{D} and e_{ij} is the related residual obtained from the difference between the experimental data matrix (\mathbf{D}) and the MCR-ALS reproduction.

Two different LOF values were calculated according to the input data matrix \mathbf{D} . One uses the raw experimental data matrix, and the reproduced matrix (\mathbf{D}_{PCA}) from a PCA model with a number of components equal to the number of components, as the MCR-ALS model. The closer the LOF and R^2 values are to zero and one, respectively, the better the fit of the experimental data.

The similarity coefficient (r) between the spectra of pure water and the spectra recovered by MCR-ALS for the non-coordinated water in the solutions was calculated using Eq. 4 and used to evaluate the goodness of the resolution.

$$r = \cos \gamma = \frac{s_i^T \cdot \hat{s}_i}{\|s_i\| \cdot \|\hat{s}_i\|} \quad (4)$$

where γ is the angle of the vectors associated with the spectrum recovered by MCR-ALS (\hat{s}_i) and the pure water spectrum (s_i).

3. Results

By way of example, Fig. 1 shows, the NIR spectra recorded at 323.15 K for the lithium bromide solutions in water whose compositions are in Table 1.

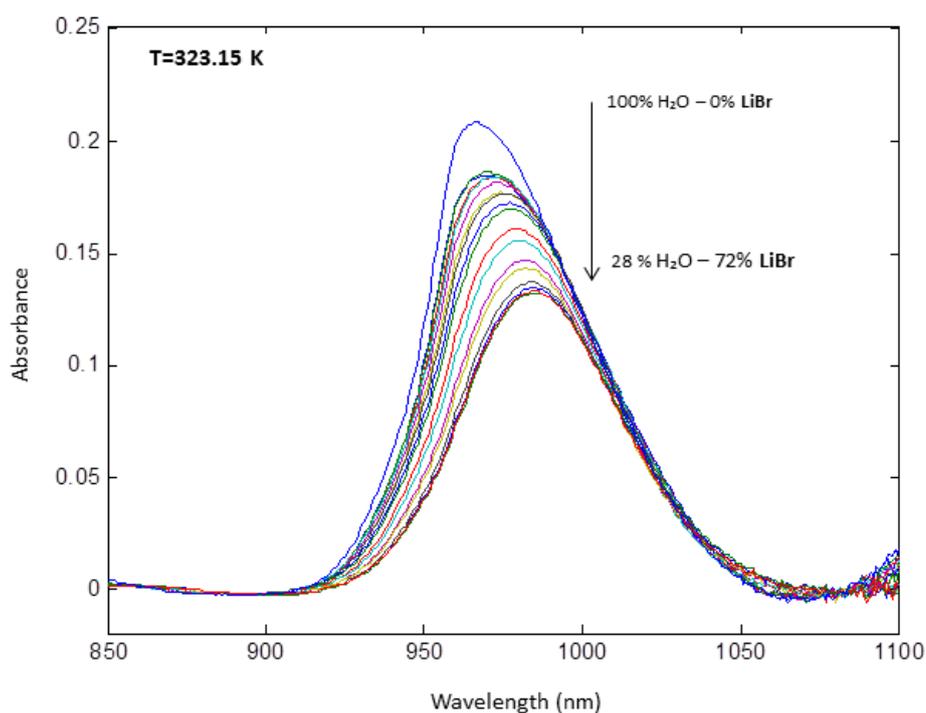


Fig 1. NIR spectra for lithium bromide solutions in water with salt mass fraction between 0 % and 72 % at 323.15 K.

As expected, in accordance with Beer's law, the intensity of the absorption band around 988 nm, which represents the stretching vibration of the -OH functional group present in water, decreases when the amount of salt in the solution increases.

Also, the maximum of the absorption band undergoes a solvatochromic shift due to the changes in the stretching vibration of the functional group when the aqueous clusters are formed [30,31]. Similar trends can be observed with the data obtained at the other temperatures (results not shown).

To compare the effect of the various lithium salts on the water spectra, Fig.2 shows the spectrum obtained when working at 323.15 K with lithium salt solutions of similar molalities (5.90 – 6.25).

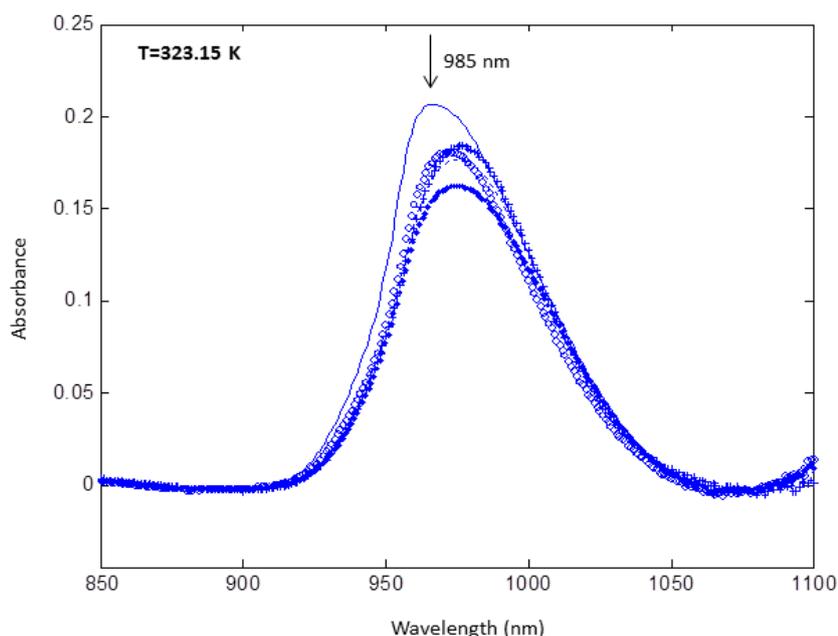


Fig 2. NIR spectra for lithium salt solutions in water with a similar molarity (approximately 6m) at 323.15 K: — water, + LiI ($m = 6.07 - H_2O = 41.08 \text{ mol L}^{-1}$), - - - - LiBr ($m = 6.21 - H_2O = 48.72 \text{ mol L}^{-1}$), \diamond LiNO₃ ($m = 6.25 - H_2O = 46.29 \text{ mol L}^{-1}$), * LiCl ($m = 5.90 - H_2O = 49.38 \text{ mol L}^{-1}$)

The solvatochromic shift of the maximum of the absorption band ranges between 5 nm for the LiNO₃ solution ($m = 6.25$ and $C_w = 46.29 \text{ mol L}^{-1}$) and 10 nm for the LiI solution ($m = 6.07$ and $C_w = 41.08 \text{ mol L}^{-1}$). In addition, the absorbance values at the maximum of the peak are not proportional to the water concentration in the sample, as Beer's law would lead us to expect. The absorbance value (0.1836) for the LiI solution (with a water concentration of $C_w = 41.08 \text{ mol L}^{-1}$) is higher than the absorbance value (0.1802) for the LiNO₃ solution ($C_w = 46.29 \text{ mol L}^{-1}$). The same occurs for the absorbance value (0.1767) of the LiBr solution (with a water concentration of $C_w = 48.72 \text{ mol L}^{-1}$), which is higher than the absorbance value (0.1615) of the LiCl solution (a higher water concentration of $C_w = 49.38 \text{ mol L}^{-1}$). This may be because the process by which the

lithium salts are hydrated depends on the anion. Various diffraction neutron studies of lithium halide solutions have postulated the existence of four solvation structures around the ions, which are more or less favored depending on the type of ion [32] (See Figure 3).

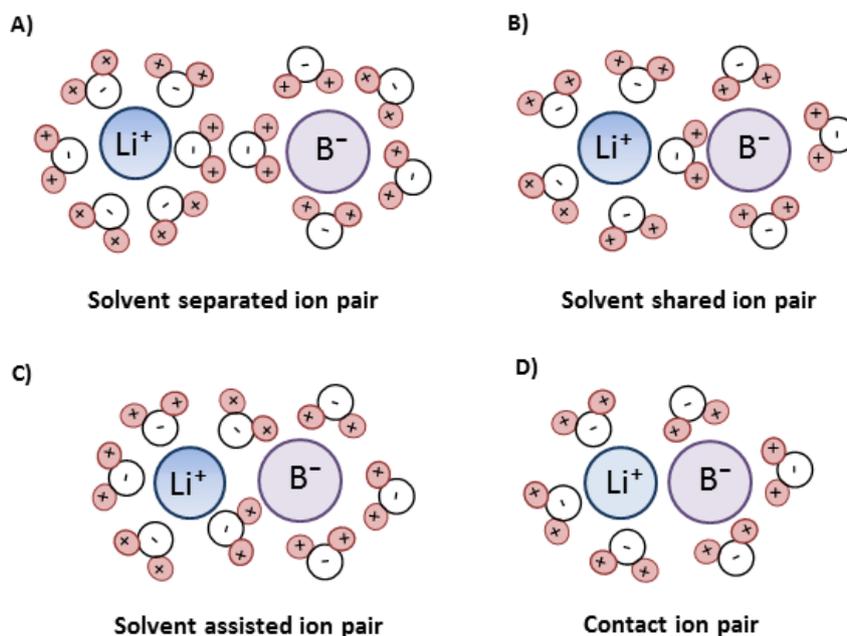


Fig 3. Representation of the different structures of solvation

Fig. 3 (A) shows aqueous clusters in which the water molecules around the ion pair are not shared by the two ions. In Fig. 3 (D) the cation and anion are in physical contact. In Fig. 3 (B) the two ions are separated by a water molecule. Finally Fig. 3 (C) shows an intermediate structure between the contact ion pair and the ion pair with a common water molecule. The interionic distance is smaller than in Fig. 3 (B) but longer than in Fig. 3 (D). In the solutions, the number and the type of the water clusters containing ions are expected to vary as a function of the type of salt and the concentration and to be responsible for the differences in the NIR spectra.

The NIR spectrum of each of the solutions analyzed is characteristic of the chemical situation in which the non-coordinated water molecules and the aqueous clusters exist. Table 2 shows the values of the first four singular values obtained by the singular value decomposition (SVD) of the spectra data matrices for each lithium salt at different temperatures.

Table 2. Values of the first four singular values obtained by singular value decomposition (SVD) for lithium salts/water mixture at different temperatures.

	LiBr + H ₂ O				LiCl + H ₂ O			
	T (K)				T (K)			
	323.15	333.15	343.15	353.15	323.15	333.15	343.15	353.15
SVD 1	4.6920	4.8083	4.9086	5.0265	3.8515	3.9442	4.0455	4.1085
SVD 2	0.4321	0.4634	0.4914	0.5393	0.3042	0.3241	0.3823	0.4200
SVD 3	0.0798	0.0780	0.0691	0.0786	0.0412	0.0384	0.0402	0.0399
SVD 4	0.0182	0.0183	0.0266	0.0209	0.0117	0.0093	0.0117	0.0125

	LiI + H ₂ O				LiNO ₃ + H ₂ O			
	T (K)				T (K)			
	323.15	333.15	343.15	353.15	323.15	333.15	343.15	353.15
SVD 1	4.4221	4.6922	4.8129	4.9116	4.4210	4.5597	4.6668	4.7782
SVD 2	0.2603	0.3114	0.3288	0.3481	0.1800	0.1701	0.1800	0.1788
SVD 3	0.0451	0.0446	0.0465	0.0501	0.0333	0.0345	0.0328	0.0323
SVD 4	0.0123	0.0109	0.0135	0.0166	0.0158	0.0130	0.0174	0.0164

The value of 0.0435 was taken as the threshold for being representative of noise in the experimental conditions used. This value corresponds to the second singular value calculated by SVD analysis of the spectral matrix (D_{Ti}), considering the intensity values between 1065 nm and 1085 nm because in this region is where the spectral variations not associated with variation in the absorbent concentration are higher and can be associated with instrumental noise.

Three factors were retained for the LiI and LiBr solutions and two factors for the LiCl and LiNO₃ solutions. In all cases the total variance was higher than 99.9%. This high value allows us to assume that the original data can be represented by a bilinear model, and indicates that the deviation of the absorbance values as a consequence of the changes in the absorptivity coefficients caused by changes in the refraction index are negligible.

The concentration profiles obtained by EFA were used as initial estimates for the MCR-ALS analysis. The constraints imposed during the optimization step were normalization for the spectral profiles and non-negativity for the concentration profiles.

Fig 4, shows as example the recovered spectra for the lithium bromide solutions at 323.15 K.

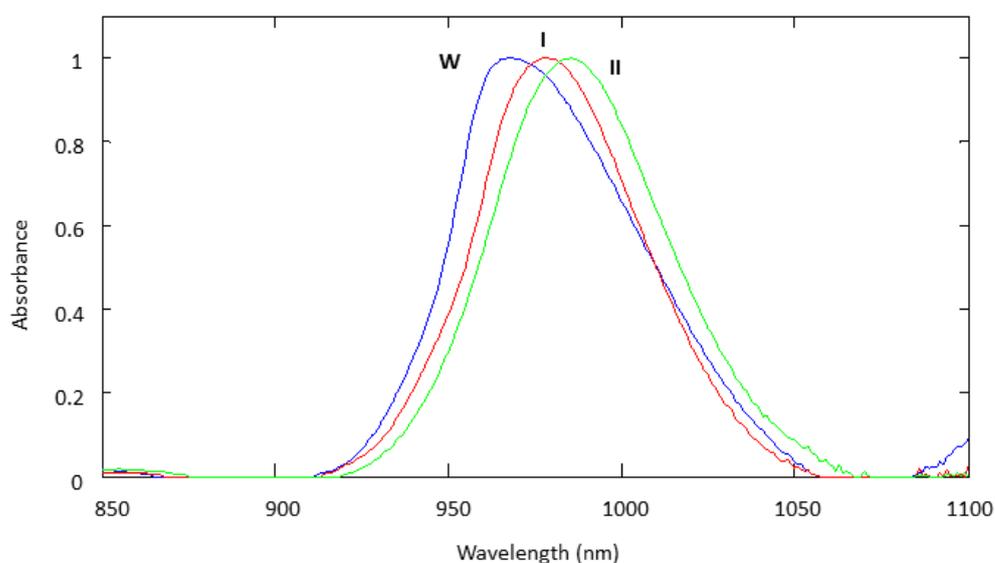


Fig 4. Spectral profile for the lithium bromide at 323.15 K: **W** free water, **I** aqueous cluster with most water molecules around the ions, **II** aqueous cluster with least water molecules around the ions

Similar spectra were obtained at the other temperatures. Table 3 shows the quality parameters of the models: lack of fit (Eq. 2), explained variance (Eq. 3) and the similarity coefficient (Eq. 4) between the water spectrum and each of the spectra recovered by MCR-ALS of the data matrices.

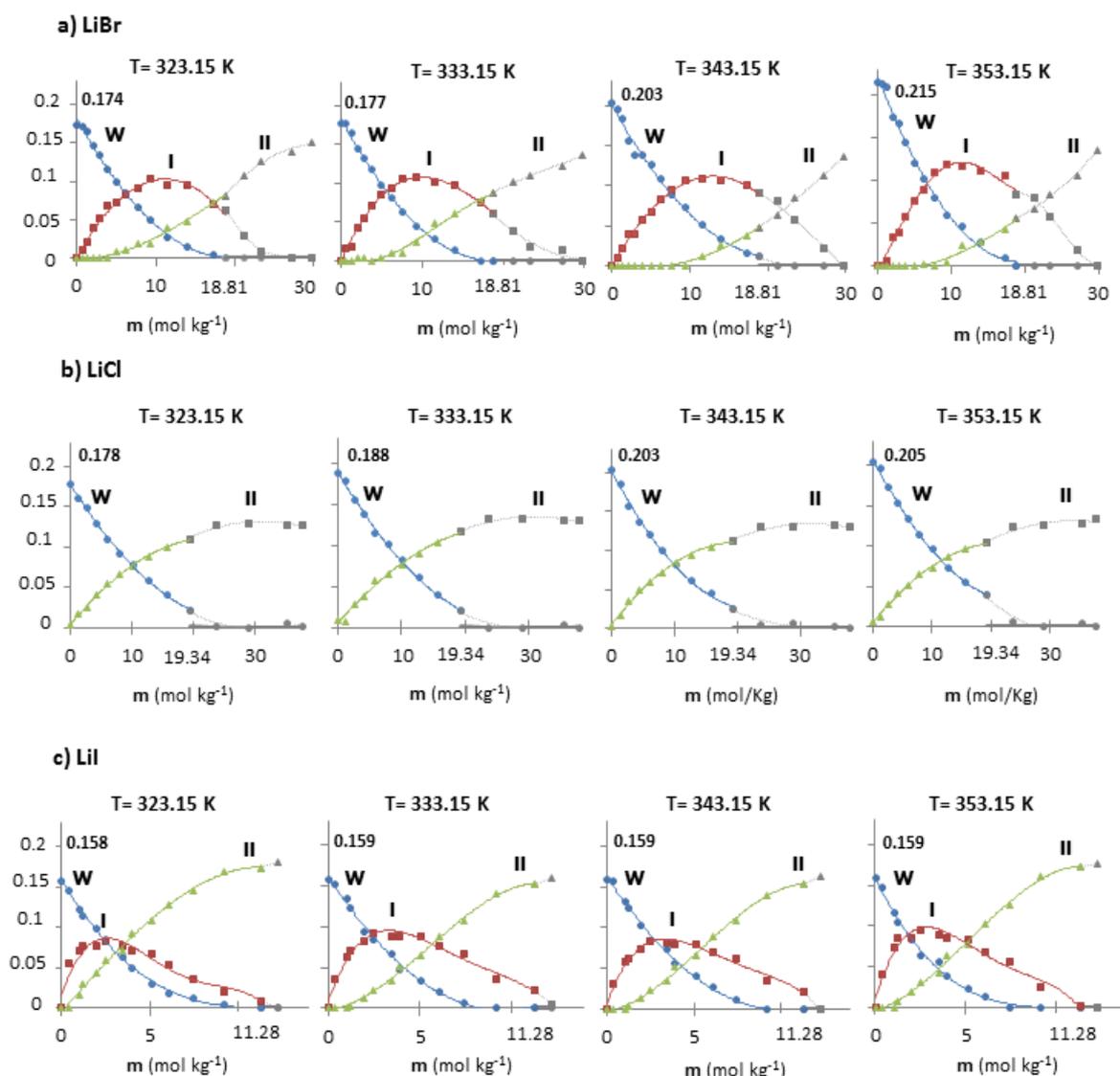
Table 3. Quality parameter of model (Eq.1) and the correlation coefficients (r) between the recovered spectra and the water spectrum (a) for LiBr + H₂O and LiCl + H₂O mixtures and b) for LiI + H₂O and LiNO₃ + H₂O mixtures

a)	LiBr + H ₂ O				LiCl + H ₂ O			
	323.15K	333.15K	343.15K	353.15K	323.15K	333.15K	343.15K	353.15K
Explain. variance %	99.9758	99.9710	99.9664	99.9663	99.9624	99.9624	99.9634	99.9553
Lack of fit (PCA) %	1.3749	1.5441	1.6092	1.6549	1.4671	1.4732	1.5055	1.5484
Lack of fit (exp) %	1.5553	1.7038	1.8334	1.8367	1.9396	1.9391	1.9137	2.1134
r ₁	0.9995	0.9993	0.9998	0.9998	0.9996	0.9994	0.9997	0.9995
r ₂	0.9828	0.9853	0.9544	0.9965	0.9600	0.9608	0.9401	0.9289
r ₃	0.9420	0.9376	0.9116	0.9037				

b)	LiI + H ₂ O				LiNO ₃ + H ₂ O			
	323.15K	333.15K	343.15K	353.15K	323.15K	333.15K	343.15K	353.15K
Explain. variance %	99.9768	99.9763	99.9760	99.9765	99.9581	99.9572	99.9684	99.9690
Lack of fit (PCA) %	1.4304	1.4467	1.4535	1.4402	1.4942	1.4480	1.4619	1.4939
Lack of fit (exp) %	1.5244	1.5410	1.5479	1.5343	2.0467	2.0679	1.7789	1.7600
r ₁	0.9998	0.9992	0.9993	0.9993	0.9991	0.9998	0.9998	0.9998
r ₂	0.9954	0.9918	0.9899	0.9940	0.9891	0.9901	0.9890	0.9891
r ₃	0.9775	0.9737	0.9742	0.9769				

In all cases, the lack of fit was lower than 2.2 % and the r value between the water spectrum and each of the spectra retrieved makes it possible to determine the recovered spectrum that represents the non-coordinated water molecules in the solution ($r(W) > 0.999$). Fig. 5 (a-d) shows the concentration profiles associated with the amount of free water (**W**) and the profile of the coordinated water molecules for each of the solutions. It is observed that the profiles are of a different color when the salt concentration value in the solution is unknown. The pattern of the profiles for the

lithium bromide solutions, Fig. 5 (a), and for the lithium iodide, Fig. 5 (c), is fitted to the presence of two aqueous clusters, (I) and (II), with different numbers of water molecules around the ions and whose concentration varies as a function of the amount of salt in the solution. Profile (I) is associated with the aqueous cluster with most water molecules and profile (II) with the aqueous cluster with least water molecules.



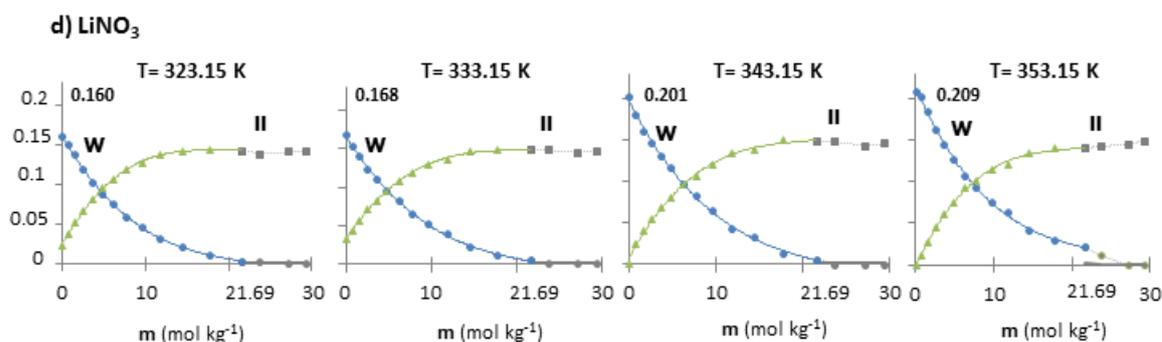


Fig 5. Concentration profile for each temperature (323.15 K, 333.15K, 343.15 K and 353.15 K) for each salt; a) LiBr, b) LiCl, c) LiI, d) LiNO_3 . The values of salt concentration are highlighted from the experimental value of salt concentration where the first crystals were observed (LiBr=18.81, LiCl=19.34, LiI=11.28, $\text{LiNO}_3=21.69$)

The pattern of the concentration profile obtained for the lithium chloride, Fig.5 (b), and lithium nitrate solutions, Fig.5 (d), is due to the presence of non-coordinated water molecules and the aqueous cluster, with the same coordination number, independently of the amount of salt in the solutions. For each salt solution, except lithium iodide, with the same concentration of salt, the concentration of non-coordinated water is higher when the temperature increases. This may be because the bonds between the oxygen atom of the water molecules and the lithium ion relax when the temperature increases. The fact that the lithium iodide solution is a case apart may be attributable to the presence of solvation structures based on solvents separated by ion pairs and solvents with shared ion pairs (see Fig. 3) in which there is a water molecule between the two ions. These structures are less sensitive to temperature. To analyze the amount of water involved in the hydration process of the various lithium salts, the percentage of water not coordinated in the solutions was calculated using the concentration value recovered by MCR-ALS for the water solution as a reference. Fig. 6 shows these values as a function of the molality of salt at 323.15 K.

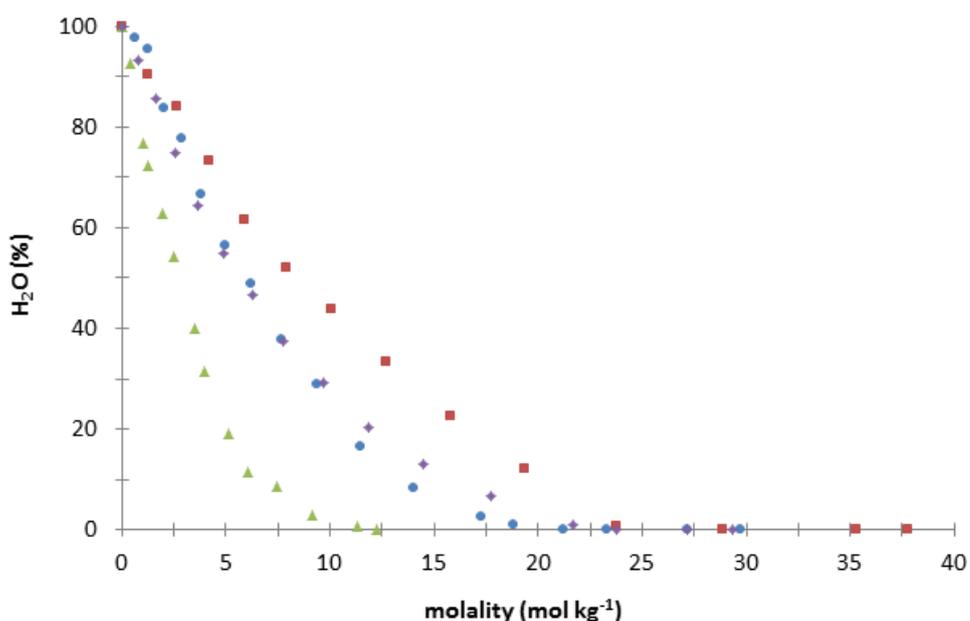


Fig 6. Evolution of water concentration uncoordinated with increasing salt concentration in the solution;

● LiBr, ■ LiCl, ▲ LiI, ◆ LiNO₃

For the same number of moles of salt per kg⁻¹ water, the percentage of non-coordinated water increases in the following order LiI < LiBr < LiNO₃ < LiCl. The lithium iodide salt has the greatest capacity to absorb water, and lithium chloride has the least. So, the amount of water retained by the salt is higher for LiI > LiBr > LiNO₃ > LiCl, which is in agreement with the literature [33-36]. This is useful when salt mixtures are used to increase the total amount of salt without forming a precipitate.

The salt concentration at which the concentration of the non-coordinated water (**W**) is 0 can provide interesting information. This value can be associated with the amount of salt that favours crystal formation because there are no water molecules free in the medium. Table 4 shows the salt concentrations obtained by linear fitting of the values recovered by MCR-ALS for the last solutions with the percentage of non-coordinated water.

Table 4. Salt concentration values in solutions when the non-coordinate water amount is zero.

T (K)	LiBr		LiCl		LiI		LiNO ₃	
	m (mol kg ⁻¹)	% mass	m (mol kg ⁻¹)	% mass	m (mol kg ⁻¹)	% mass	m (mol kg ⁻¹)	% mass
323.15	19.32	62.6	19.71	45.5	11.40	60.4	22.03	60.3
333.15	19.38	62.7	20.13	46	11.54	60.7	23.95	62.3
343.15	21.32	64.9	21.41	47.6	11.72	61.1	24.56	62.9
353.15	21.54	65.1	22.02	48.3	11.77	61.2	25.45	63.7

For the LiBr solution, at 323.15 K the estimated concentration is 19.32 mol kg⁻¹, slightly higher than the last value of 18.81 mol kg⁻¹ above which the presence of precipitate was not observed during the preparation of the solution. The same occurs for the other solutions. The molalities are 19.32, 11.40, and 22.03 for the lithium chloride, lithium iodide and lithium nitrate, respectively. The value increases when the temperature increases and can be used to initially evaluate the moment at which crystal formation is favored because there are no molecules of water free in the medium. This information is relevant to the application mentioned, in which crystals tend to adhere to the walls of the ducts and can clog up the refrigeration system and even stop the solution from flowing.

4. Conclusions

The analytical strategy that uses multivariate resolution (MCR-ALS) of the NIR spectra of the aqueous solutions of lithium bromide, lithium chloride, lithium iodide and lithium nitrate is a good alternative for making a quick, comparative analysis of the hydration process of different salts at different temperatures.

In the salt concentration range studied, it is postulated that non-coordinated water molecules coexist with aqueous clusters.

The MCR-ALS results indicate that lithium iodide is the salt that is most capable of absorbing water, followed by lithium bromide, lithium nitrate and, finally, lithium chloride and have made it possible to determine the salt concentration above which

there is no free water in the solution. This concentration reveals the conditions that favour crystal formation.

The present methodology provides valuable information quickly which can be used to compare the behavior of the lithium salt in water and to select the optimal mixture to be used as the working fluid.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Spanish Ministry of the Economy and Competitiveness and FEDER (Project DPI2012-38841-C02-01) for its financial support.

References

- [1] B. Hribar, N. T. Southall, V. Vlachy, K. A. Dill, How Ions Affect the Structure of Water, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12302–12311.
- [2] V. N. Afanas'ev, Solvation of Electrolytes and Nonelectrolytes in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 6541–6563
- [3] B. E. Conway, Electrolyte Solutions: Solvation and Structural Aspects, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 17 (1966) 481-528.
- [4] P. Srihirin, S. Aphornratana, S. Chungpaibulpatana, A review of absorption refrigeration technologies, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 5 (2001) 343-372.
- [5] S. Kalogirou, Recent Patents in absorption cooling systems, *Recent patents on Mechanical Engineering*, 1 (2008) 58-64.
- [6] J. Sun, L. Fu, S. Zhang, A review of working fluids of absorption cycles, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16 (2012) 1899-1906.
- [7] M. Donate, L. Rodriguez, A. De Lucas, J.F. Rodriguez, Thermodynamic evaluation of new absorbent mixtures of lithium bromide and organic salts for absorption refrigeration machines, *Int. J. Refrig.* 29 (2006) 30-357
- [8] D. Salavera, X. Esteve, K.R.Patil, A.N. Mainar, A. Coronas, Solubility, heat capacity, and density of lithium bromide + lithium iodide + lithium nitrate + lithium chloride aqueous solutions at several compositions and temperatures, *J. Chem. Eng. Data.* 49 (2004) 613-619.
- [9] D. Richens, *The chemistry of aqua ions: Synthesis, Structure and Reactivity: A tour through the periodic table of the elements*, Wiley, first ed., New York, 1997.

- [10] C. J. Burnham, M. K. Petersen, T. J.F Day, S. S. Iyengar, G.A.Votha, The properties of ion-water clusters. Solvation structures of Na⁺, Cl⁻ and H⁺ clusters as a function of temperature, *J. Chem. Phys.* 124 (2006)
- [11] A. B. Pereiro, J.M.M Araújo, F.S.Oliveira, J.M. Esperança, J.N. Canongia, I.M. Marrucho, L.P.N Rebelo, Solubility of inorganic salts in pure ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* 55 (2012) 29-36
- [12] G. W. Neilson, J.E. Enderby, Neutron and X-ray diffraction studies of concentrated aqueous electrolyte solutions. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* 17 (1979) 185-220.
- [13] L. Dougan, S.P. Bates, R. Hargreaves, J.P. Fox, J. Crain, J.L. Finney, V. Reat, A.K. Soper. Methanol-water solutions: a bi-percolating liquid mixture. *J.Chem. Phys.* 121 (2004) 6456.
- [14] D. Debashis. Ion association and solvation behavior of some lithium salts in tetrahydrofuran. A conductivity and raman spectroscopic study. *J. Solution Chem.* 37 (2008) 947–955
- [15] N. Prasteyoa, L. R. Canavalc, K. Armunantoa, R. Armunantoa, Lithium (I) in liquid ammonia: A quantum mechanical charge field (QMCF) molecular dynamics simulation study. *Chem. Phys. Lett.* 619 (2015) 158–162
- [16] M. Marouani, M. E. Guendouzi, Determination of water activities, osmotic and activity coefficients of the system NH₄NO₃-LiNO₃-H₂O at the temperature 298.15K. *Computer Coupling of phase diagrams and thermochemistry*, 28 (2004) 321-327.
- [17] C.J. Fennell, A.Bizjak, V. Vlachy, K. A. Dill. Ion pairing in molecular simulations of aqueous alkali halide solutions. *J Phys Chem B.* 113 (2009)
- [18] I. M. Aluja, I. Ruíz Sánchez, M.S. Larrechi, Quantitative analysis of the effect of zidovudine, efavirenz, and ritonavir on insulin aggregation by multivariate curve resolution alternating least squares of infrared spectra, *Anal. Chim. Acta.* 760 (2013) 16-24
- [19] J.M. Amigo, A. de Juan, J. Coello, S. Maspoch, A mixed hard- and soft-modelling approach for the quantitative determination of oxipurines and uric acid in human urine, *Anal. Chim. Acta* 567 (2006) 236–244.
- [20] S. Ruiz-Castelar, A. Checa, R. Gargallo, J. Jaumot, Combination of chromatographic and chemometric methods to study the interactions between DNA strands., *Anal. Chim. Acta* 722 (2012) 34–42.
- [21] B. Hribar, N. T. Southall, V. Vlachy, K. A. Dill, How Ions Affect the Structure of Water, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12302–12311.
- [22] V. N. Afanas'ev, Solvation of Electrolytes and Nonelectrolytes in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 6541–6563

- [23] G. Socrates, *Infrared characteristic group frequencies*, Wiley, New York, 1980
- [24] Matlab, The Mathworks, South Natick, MA, USA.
- [25] Martens H, Nielsen JP, Engelsen SB: Light Scattering and Light Absorbance Separated by Extended Multiplicative Signal Correction. Application to Near- Infrared Transmission Analysis of Powder Mixtures. *Anal. Chem.* 75 (2003) 394-404
- [26] R. Tauler, Multivariate curve resolution applied to second-order data. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 30 (1995) 133 – 146.
- [27] J. Jaumot, R. Tauler, Potential use of multivariate curve resolution for the analysis of mass spectrometry images, *Analyst*, 140 (2015) 837
- [28] D. L. Massart, B. Vandeginste, L. Buydens, S. de Jong, P. Lewi, J. Smeyers- Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, Elsevier, 1997.
- [29] M. Maeder, Evolving factor analysis for the resolution of overlapping chromatographic peaks. *Anal. Chem.* 59 (1987) 527 – 530.
- [30] S.M. Andrade, S.M.B.Costa, Spectroscopic studies on the interaction of a water soluble porphyrin and two drug carrier proteins. *Biophys. J.* 82 (2002) 1607-1619.
- [31] M. Osada, K. Toyoshima, T. Mizutani, K. Minami, M. Watanabe, T. Adschiri, K. Arai, Estimation of the degree of hydrogen bonding between quinoline and water by ultraviolet-visible absorbance spectroscopy in sub-and supercritical water, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 4573-4578.
- [32] A. Sarkar, M. Kumar, B.L. Tembe, Solvation structures of lithium halides in methanol-water mixtures. *J. Chem. Phys.* 447 (2015) 76-85
- [33] D. Salavera, Propiedades termofísicas de nuevos fluidos de trabajo (H₂O+LiBr+LiNO₃+LiCl+LiI, NH₃+H₂O+NaOH y NH₃+H₂O+KOH) para sistemas de refrigeración por absorción. Doctoral Thesis. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona. Spain 2005.
- [34] K. K. Koo, H.R. Lee, Solubilities, vapour pressures, densities, and viscosities of the (water+lithium bromide + lithium iodide + lithium chloride) system. *J.Chem.Eng.Data.* 43 (1998) 722-725.
- [35] K. K. Koo, H.R. Lee, S. Jeong, Y.S. Oh, D.R. Park, Y.S. Back, Solubilities, vapour pressures, and heat capacities of the water + lithium bromide + lithium nitrate + lithium iodide + lithium chloride system. *Int. J. of Thermodynamics.* 20 (1999) 589-600.
- [36] J. Mesones, Experimental and theoretical study of solubility of new absorbents in natural refrigerants. Doctoral thesis. Universitat Rovira I Virgili. Tarragona. Spain. 2014.

5.4. Conclusiones generales

A partir de las medidas de los espectros infrarrojo de disoluciones de agua/bromuro de litio con concentraciones entre el 5% y el 65% en fracción másica de sal y a temperaturas entre 323.15 K y 353.15 K usando un espectrofotómetro estándar que mide por transmisión, se ha correlacionado el valor de absorbancia global de la banda de absorción del agua con el valor de la fracción másica de bromuro de litio y con la temperatura obteniendo un modelo cuadrático. Este modelo ha sido validado calculando el valor de desviación cuadrática media (RMSD) entre los valores de concentración obtenidos al preparar un conjunto de pruebas con los valores de concentración para estas mismas muestras estimados por el modelo, obteniendo un valor de RMSD entre el 3% y el 7%. Es importante destacar, que las desviaciones para las muestras con concentraciones de LiBr típicas de los equipos de refrigeración por absorción (de 0.35 a 0.65 en fracción másica de LiBr) son menores que el 3%.

Del análisis comparativo con otras técnicas habitualmente referenciadas en la literatura basadas en medidas de densidad, índice de refracción, velocidad del sonido, y conductividad eléctrica se puede concluir que la técnica que menor desviación presenta, en términos de errores absolutos, al determinar la fracción másica de bromuro de litio es la densimetría ($X = 0.004$), mientras que la que mayor desviación presenta es la absorbancia ($X = 0.009$). Además, la trazabilidad de los resultados fue evaluada comparando los valores de las propiedades medidas con valores de estas mismas propiedades reportados en la literatura para la mezcla de agua/bromuro de litio en los intervalos de concentraciones y temperaturas considerados en este trabajo.

De los resultados obtenidos al aplicar el método de resolución de curvas por mínimos cuadrados alternados a los espectros infrarrojo de soluciones acuosas de sales de litio; LiBr, LiI, LiCl y LiNO₃ a temperaturas entre 323.15, 333.15, 343.15, 353.15K se puede concluir que es posible determinar el número de ambientes de las moléculas de agua ya sea como agua libre o como agua coordinada. Además se obtiene que el porcentaje de agua libre en solución aumenta en el siguiente orden: LiI < LiBr < LiNO₃ < LiCl y que la cantidad de sal en solución a partir de la cual no hay agua libre en el medio oscila entre los siguientes intervalos: 62.6% y 65.1% para el LiBr; 45.5 y 48.3% para el LiCl; 60.4 y

61.2% para el LiI y 60.3 y 63.7% para el LiNO_3 . Esta metodología es útil para analizar el comportamiento de las sales en solución y puede dar información cuando se quiere saber qué mezcla permite una mayor cantidad de sal en el medio sin precipitar.

5.5. Referencias

- [1] D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [2] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. De Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics Part A*, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [3] R. Tauler, *Multivariate curve resolution applied to second-order data*. Chemom. Intell. Lab. Syst. 30 (1995) 133 – 146
- [4] M. I. Barba, M. S. Larrechi, A. Coronas, *Quantitative analysis of the hydration of lithium salts in water using multivariate curve resolution of near-infrared spectra*. Analytica Chimica Acta 919 (2016) 20-27

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO
M. Isabel Barba Garrancho

Capítulo 6

**Determinación de la
concentración de mezclas de
dióxido de carbono/propano en
bombas de calor de compresión
mediante espectroscopia NIR**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO
M. Isabel Barba Garrancho

6.1. Introducción

En este capítulo se desarrollan métodos de análisis basado en espectroscopia de infrarrojo cercano para la determinación de las concentraciones de dióxido de carbono (CO₂) y de propano (C₃H₈) de una mezcla que circula por una bomba de calor de compresión experimental instalada en un banco de ensayos.

Los métodos de análisis se han desarrollado empleando los espectros de las mezclas de CO₂/C₃H₈ que circulan en la bomba de calor experimental medidos en el intervalo espectral de longitudes de onda entre 1000 nm y 2500 nm. Una vez registrados los espectros, se establecen modelos de regresión lineal entre la absorbancia de las bandas de absorción características del CO₂ y del C₃H₈ y las concentraciones de ambos componentes en la corriente analizada.

En la etapa de calibrado se analizan mediante cromatografía de gases muestras representativas de los puntos físicos donde se registra el espectro infrarrojo en el equipo experimental de la bomba de calor. Además esta técnica, se emplea como técnica de referencia para validar los resultados de concentración obtenidos al emplear los modelos establecidos para ambos componentes.

La parte experimental del trabajo que se presenta se ha desarrollado en el *Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Genie des Procédés Chimiques et Energétiques (CMGPCE) del Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM)*, bajo la supervisión del Profesor Pascal Tobaly, durante la estancia investigadora realizada en el periodo de Enero a Marzo de 2016. Durante dicha estancia colaboré con el doctorando Sr. Paul Boutellier en la puesta a punto de un sistema de medida basado en espectroscopia de infrarrojo cercano para la determinación de la composición de mezclas basadas en CO₂ que circulan en un banco experimental de una bomba de calor.

6.2. Determinación de la concentración de mezclas de dióxido de carbono/propano mediante espectroscopia de infrarrojo

En este apartado se establecen métodos de análisis basados en la medida del espectro infrarrojo de las mezclas de CO₂/C₃H₈ que circulan por una instalación experimental de una bomba de calor de compresión con la finalidad de determinar la concentración de ambos componentes en diferentes puntos del equipo y condiciones de presión y

temperatura. Para ello, se utilizan métodos de calibración lineal univariante establecidos entre la absorbancia a una longitud de onda específica y las concentraciones de cada compuesto en la mezcla [1,2].

El trabajo realizado ha consistido en:

- ✓ Caracterizar el espectro infrarrojo del CO₂ dentro del ciclo y seleccionar la banda de absorción para establecer el modelo de calibrado.
- ✓ Caracterizar el espectro infrarrojo del C₃H₈ dentro del ciclo de la bomba de calor de compresión y seleccionar la banda de absorción para establecer el modelo de calibrado.
- ✓ Establecer un método de calibrado basado en cromatografía de gases que permita disponer de un conjunto de patrones de composición conocida y representativo de las muestras que se analizan en el ciclo.
- ✓ Establecer los modelos que relacionan las concentraciones del CO₂ y del C₃H₈ en la mezcla de CO₂/C₃H₈ con el valor de la intensidad de sus bandas de absorción en el espectro NIR.
- ✓ Validar los resultados que se obtienen cuando estos modelos son empleados para determinar la concentración de CO₂ y de C₃H₈ a partir de su espectro.

A continuación se describe brevemente el sistema de medida y se hace un breve resumen de los resultados encontrados ya que el procedimiento experimental y la discusión de los resultados se detallan íntegramente en el artículo que se incluye al final de esta sección: Barba et al. (2016) *“Near-infrared spectroscopy analysis of CO₂ and CO₂/C₃H₈ mixtures in the working conditions of a compression heat pump. Determination of the composition of CO₂/C₃H₈ mixtures”* y que será presentado en el X Congreso Nacional de Ingeniería Termodinámica, 28 a 30 de junio de 2017, Lleida.

6.2.1. Descripción de la instalación y del método experimental

La medida de los espectros infrarrojos se han llevado a cabo utilizando un espectrofotómetro NIR Perkin Elmer que abarca la región entre 10000 cm⁻¹ y 4500 cm⁻¹ que corresponde a la zona de longitudes de onda más largas (1000nm – 2500nm).

Además el sistema consta de un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 Serie II, de una bomba de calor experimental desarrollada en el laboratorio y que lleva incorporadas nueve termopares, seis medidores de presión, dos caudalímetros de Coriolis y seis celdas de flujo conectadas al espectrofotómetro NIR. En la figura 6.1 se muestra una imagen de la instalación experimental de la bomba de calor instalada en el banco de ensayos y los equipos de medida.



Figura 6.1. Banco de ensayos para llevar a cabo la experimentación

La radiación procedente de la fuente infrarroja es transportada a cada celda mediante una fibra óptica. Existe un multiplexor que permite seleccionar el punto de medida del espectro [3]. La radiación transmitida es dirigida hacia el detector a través de otra fibra óptica. Las medidas NIR son controladas usando el software Lab View incorporado en el equipo. En la figura 6.2 se muestra un esquema de las conexiones entre el equipo NIR y las celdas de medida. El espectro se registra automáticamente en toda la zona espectral empleando el software Lab View incorporado en el equipo NIR. Además el sistema incorpora válvulas (Rolsi-micro-sampler) próximas a cada celda de medida que permiten la toma de micro-muestras de la corriente y envío al cromatógrafo de gases para su análisis.

Cuando la corriente de la mezcla de trabajo que circula por la bomba de calor atraviesa una celda se registra su espectro NIR y simultáneamente se registra el espectro de una celda que está completamente vacía y que se emplea para establecer el 100% de transmitancia de la medida en el espectrofotómetro NIR.

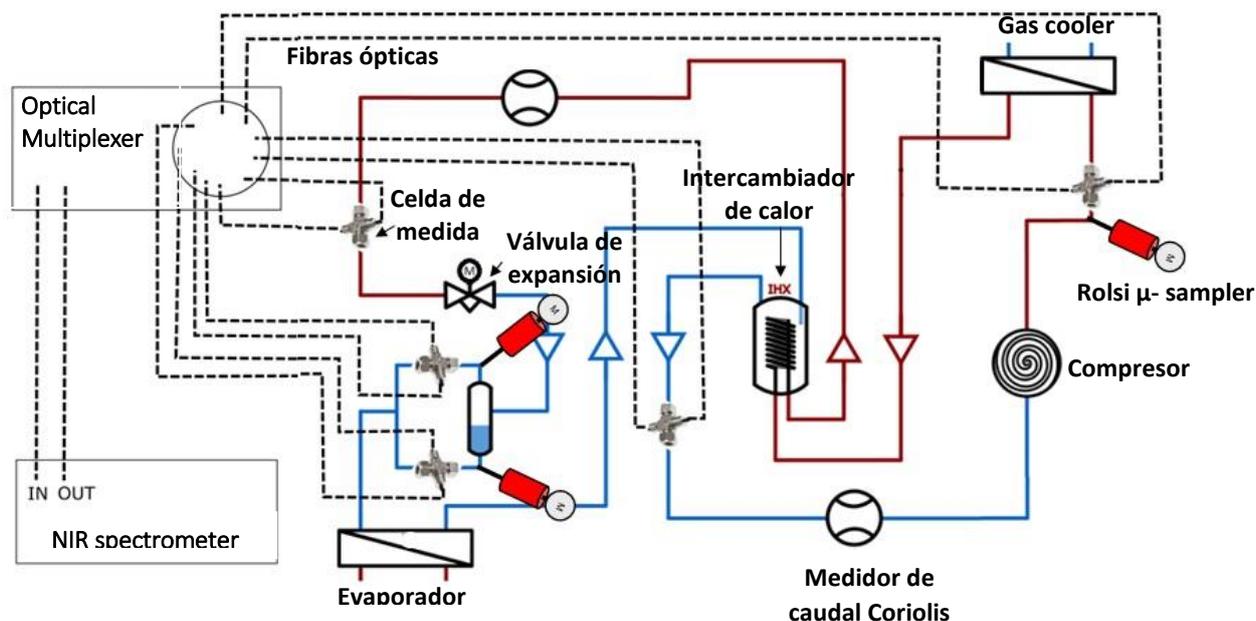


Figura 6.2. Esquema de la instalación experimental de la bomba de calor de compresión y conexión del equipo NIR y las celdas de medida.

En la figura 6.2 se muestra un esquema de la bomba de calor con sus componentes principales así como la instrumentación relativa al espectrómetro NIR, celdas de medida, fibras ópticas y multiplexor óptico. La bomba de calor consta de un evaporador, un compresor, un intercambiador de calor “gas cooler”, un intercambiador de calor subenfriador/recalentador, una válvula de expansión y un depósito de almacenamiento de refrigerante. Cuando la bomba de calor opera con CO_2 puro, el fluido, siguiendo la línea azul de la figura 6.2, entra al evaporador a una temperatura de unos 280 K, donde se evapora para después de recalentarse en el intercambiador de calor gracias al enfriamiento del fluido que sale del “gas cooler” es comprimido en el compresor. Siguiendo la línea de color rojo de la figura, después del compresor el fluido pasa al “gas cooler” donde en condiciones supercríticas se enfría mediante la disipación del calor para después de pasar por la válvula de expansión retornar al evaporador y completar el ciclo. La bomba de calor puede también operar con la mezcla $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ en cuyo caso el ciclo deja de ser transcrito, operando a menores presiones de alta. En el circuito de la bomba de calor de la figura puede apreciarse que hay instaladas una serie de celdas de flujo a lo largo del circuito que permiten registrar el espectro infrarrojo correspondiente al fluido que circula. Además la instalación está dotada de dos medidores de caudal de Coriolis donde además se mide la densidad del fluido circulante. Antes de entrar al “gas cooler”

hay instalada una válvula (Rolsi-micro-sampler) que permite la toma de muestras para ser analizadas mediante cromatografía de gases. Después de la válvula de expansión pueden analizarse la fases líquida y de vapor de la corriente mediante dos celdas NIR y por cromatografía de gases gracias a las dos válvulas (Rolsi-micro-sampler). Todas las fibras ópticas empleadas en las distintas celdas del circuito de medida están conectadas a un multiplexor que es controlado desde el espectrofotómetro NIR.

6.2.2. Muestras analizadas

Para la caracterización espectroscópica del CO₂ puro dentro del equipo de medida se registró 11 veces el espectro NIR de la corriente de CO₂ que circulaba por las celdas y se midió el valor de la presión y de la temperatura en cada punto. Además, muestras de CO₂ de las diferentes celdas fueron desviadas hacia el cromatógrafo de gases para su análisis. El valor de las áreas de los picos cromatográficos fueron empleados como criterio para establecer el modelo de calibrado que iba a permitir determinar el valor de concentración molar de CO₂ en el ciclo.

Para desarrollar los métodos de determinación se han registrado quince espectros de la corriente de CO₂/C₃H₈ a su paso por las diferentes celdas de medida del circuito de la bomba de calor a la vez que se medía la presión y la temperatura. La información espectral de diez de estos espectros se ha utilizado para establecer los modelos de calibrado y los otros cinco se reservaron para validar los resultados. A su vez, se analizaron mediante cromatografía de gases micro-muestras de dicha corriente.

6.2.3. Resultados: selección de longitudes de onda, calibración univariante y validación

A continuación se presentan, en lugar de los valores de longitud de onda, los números de onda ya que en este caso el equipo NIR trabaja con estas magnitudes. Cuando las condiciones de presión y de temperatura de la corriente de CO₂ que circula a través de la celda de medida corresponden a las condiciones en las que el fluido se encuentra en estado líquido, en el espectro se observan tres bandas de absorción alrededor de 4837 cm⁻¹, 4968 cm⁻¹ y 5088 cm⁻¹. El valor de absorbancia a 4968 cm⁻¹ es muy superior al valor crítico de absorbancia igual a la unidad, y el valor de absorbancia a 5088 cm⁻¹ es próximo

a la unidad, por lo que se propone seleccionar la banda de absorción de 4837 cm^{-1} para el establecimiento del método de determinación de CO_2 en mezclas de $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$

Cuando las condiciones de presión de temperatura de la corriente de CO_2 corresponden a las condiciones en las que el fluido se encuentra en estado supercrítico o en estado vapor, las bandas de absorción alrededor de los picos mencionados aparecen desdobladas, observándose picos a 4840 cm^{-1} , 4864 cm^{-1} , 4963 cm^{-1} , 4989 cm^{-1} , 5087 cm^{-1} y 5109 cm^{-1} . En este caso, se selecciona la banda de absorción alrededor de 4864 cm^{-1} para el establecimiento del método de determinación de CO_2 en la mezcla de $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$.

En el espectro infrarrojo de las mezclas de $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ las bandas de absorción del CO_2 aparecen diferenciadas de las del C_3H_8 , siendo éstas últimas de menor intensidad y más anchas. En este caso, se decidió emplear el valor de la absorbancia global de los valores de la banda de absorción entre 8182 y 8807 cm^{-1} .

Para cada compuesto en la mezcla, dióxido de carbono (CO_2) y propano (C_3H_8), se han desarrollado dos modelos de regresión lineal univariante.

Cuando las condiciones de presión y temperatura de la corriente de $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ corresponden a las condiciones de la muestra en estado líquido, los modelos desarrollados corresponden a las siguientes ecuaciones:

$$A_{4837} = 0.00024 + C_{\text{CO}_2} \quad (6.1)$$

$$AG_{(8182-8807)} = -0.0166 + 10.1755 \cdot C_{\text{C}_3\text{H}_8} \quad (6.2)$$

siendo A_{4837} y A_{4864} los valores de absorbancia medidos en el máximo de dos bandas características del dióxido de carbono y $AG_{(8182-8807)}$ el valor de absorbancia global de la banda de absorción característica del propano.

Cuando las condiciones de la corriente de $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ corresponden a las condiciones de la muestra en estado de fluido supercrítico o en gas, los modelos desarrollados corresponden a las siguientes ecuaciones:

$$A_{4864} = 0.0355 + C_{\text{CO}_2} \quad (6.3)$$

$$AG_{(8182-8807)} = 0.9633 + 99.5734 \cdot C_{\text{C}_3\text{H}_8} \quad (6.4)$$

Los coeficientes de regresión R² fueron superiores a 0.99 en todos los casos. En la etapa de validación de los modelos se comprobó que los modelos de regresión desarrollados estaban libres de error sistemático y se determinó el valor de la desviación media absoluta entre los valores de concentración calculados con el modelo y los valores obtenidos mediante cromatografía de gases. Los valores medios de desviación absolutas fueron 0.2261 mol/L para el CO₂ y 0.0406 mol/L para el C₃H₈, desviaciones inferiores a las publicadas por Boutellier et al. [4,5] empleando modelos de regresión multivariante (PLS). La desviación relativa cuadrática media (RMSD) para el CO₂ es del 11.00% en condiciones de gas o de fluido supercrítico y de 7.20% en condiciones de líquido, mientras que para el C₃H₈ los valores obtenidos fueron de 4.60% en condiciones de gas o de fluido supercrítico y de 0.35% para el estado líquido.

6.3. Procedimiento experimental para relacionar el valor de la absorbancia con la concentración molar del compuesto en el sistema de medida

Los modelos que se han desarrollado relacionan los valores de absorbancia de los espectros registrados en la instalación, características de cada compuesto, con el valor de concentración molar. En esta sección se presenta el procedimiento experimental necesario para obtener estos modelos en el caso del CO₂.

$$\text{Absorbancia} = f(\text{concentraci3n molar CO}_2) \quad (6.5)$$

6.3.1. Preparaci3n de muestras patr3n de CO₂ puro para medir en cromatograf3a de gases

Volúmenes conocidos de CO₂ se aspiran desde una botella de CO₂ gas comercial empleando una jeringa a las condiciones de presi3n atmosférica y temperatura ambiente y la muestra aspirada se inyecta en el cromatógrafo. El número de moles inyectados (n_{CO_2}) se calcula suponiendo comportamiento de gas ideal, a partir de la ecuaci3n de los gases ideales, y de cada cromatograma se determina el área del pico. De este modo, se dispone de un conjunto de datos (número de moles y área de pico cromatográfico) con

los que se establece un modelo de regresión lineal que relaciona ambos valores, tal y como se expresa en la siguiente ecuación:

$$A_{CO_2} = b_0 + b_1 n_{CO_2} \quad (6.6)$$

Teniendo en cuenta que estas mezclas iban a ser empleadas para establecer un modelo de calibrado útil para determinar el contenido de CO₂ en micro-muestras extraídas directamente desde el circuito con la mayor precisión posible, fue necesario optimizar tanto el volumen de CO₂ a aspirar desde la botella, como el procedimiento para llevar a cabo la aspiración.

Cuando se tome una micro-muestra de la corriente del ciclo y se envíe hacia el cromatógrafo, utilizando la ecuación (6.6), se podrá determinar el número de moles de CO₂ de la muestra tomada en la celda de medida y de la cual también se dispone de su espectro infrarrojo. Este procedimiento sería el mismo que se efectuaría para obtener un modelo de calibrado para el propano.

La concentración molar de uno de los compuestos, por ejemplo del dióxido de carbono [C_{CO_2}], puede calcularse a partir de la densidad, d , medida con caudalímetro de Coriolis y la fracción molar x_{CO_2} obtenida a partir del número de moles obtenidos por cromatografía de gases. La ecuación utilizada es la siguiente:

$$[CO_2] = \frac{d \cdot x_{CO_2}}{(x_{CO_2} \cdot M_{CO_2} + x_{C_3H_8} \cdot M_{C_3H_8})} \quad (6.7)$$

De igual modo, se hace para determinar la concentración molar [$C_{C_3H_8}$].

NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY ANALYSIS OF CO₂ AND CO₂/C₃H₈ MIXTURES IN THE WORKING CONDITIONS OF A HEAT PUMP SYSTEM. DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF CO₂/C₃H₈ MIXTURES.

M. Isabel Barba, Paul Boutellier, M. Soledad Larrechi, Pascal Tobaly, Alberto Coronas

Abstract

NIR spectra between 4500 cm⁻¹ and 10000 cm⁻¹ of CO₂ and CO₂/C₃H₈ mixtures have been measured in working conditions representative of a compression heat pump. Spectroscopy analysis show that both pressure and temperature affected the absorbance value of the spectrum and that this effect depends on the phase of the mixture (gas, liquid or supercritical fluid). Taking into account the different spectral profiles of the mixtures as a function of their physical state, two linear regression models were established for each compound (CO₂ and C₃H₈) one for the liquid state and the other for the gas state. The absence of bias in the concentration values estimated by the models was evaluated using the joint confidence interval test for the regression line obtained from NIR and gas chromatograph measurements. The deviations between the values determined by gas chromatography and the values obtained by NIR measurements were 0.2661 mol/L for the CO₂ and 0.0406 mol/L for the C₃H₈. The individual RMSD values for each one of the established model were of 11% and 7.20% for CO₂ and 4.60% and 0.35 % for C₃H₈.

Keywords: Near infrared spectroscopy, carbon dioxide/propane mixtures, composition determination, compression heat pump

1. Introduction

The revised European F-gas Regulation (2014) establishes quotas for many HFC refrigerants depending on their Global Warming Potential (GWP). New HFO refrigerants are designed to reduce the GWP of synthetic refrigerants, while natural refrigerants are becoming more attractive for commercial refrigeration and heat pumps.

Recent studies have shown that adding other chemicals can modify the fluid properties, critical points and equilibrium lines, sometimes with consequences such as a reduction in optimal high pressure or enhancement of the coefficient of performance (COP).

Mixtures such as CO₂ have been widely studied in contexts such as petroleum extraction processes, cosmetics and industrial food activities [1], mainly at higher temperatures. However, few studies using these mixtures have involved refrigeration or heat pumps.

The study by Kim *et al.* [2,3], which used CO₂/C₃H₈ mixtures, concluded that refrigerating efficiency can be better than that of a pure CO₂ cycle. Simulations of cycles using dimethyl ether (DME) in addition to CO₂ also tend to show improved performances [4]. CO₂ mixtures with HFCs have also been studied in the field of automotive refrigeration [5]. These authors showed that significant improvement in the COP refrigeration cycle can be achieved by, for instance, lowering the compressor's required pressure ratio. This experimental improvement in the COP was not fully understood as simulations based on REFPROP rather contradicted experimental results and no measurements of the circulating composition were available.

To improve the efficiency of heat pumps in central heating production mode, Paul Boutellier *et al.* [6,7] are currently experimenting with using CO₂-based mixtures as refrigerants, with measurements of the circulating fluid composition, to determine how the mixture behaves in the thermodynamic loop. These studies are conducted using five in-line flow-cells for near infrared spectrum measurements in the cycle and 3 micro-samplers for gas chromatography analysis.

In studies with the CO₂/C₃H₈ mixture, these authors used a multivariate regression model [8] to determine the composition of the mixture using the NIR spectrum recorder

between 4500 cm^{-1} and 10000 cm^{-1} . The values obtained for the standard error of prediction were 0.317 mol/L for CO_2 and 0.202 mol/L for C_3H_8 .

To investigate the possibility of obtaining more accurate results, in this paper we conduct a deeper analysis of the spectrum of the mixtures in the working conditions of the refrigeration system. First we analyze the spectrum of the CO_2 in vapor, liquid and the fluid supercritical state and determine the effect on temperature and pressure in the absorbance values in order to determine the best approach in the calibration step. Then we establish two univariate calibration models for each compound (CO_2 and C_3H_8) and estimate the prediction error.

2. Experimental part

2.1 Experimental bench

Figure 1 shows the heat pump loop used to register spectra. The cycle works as a conventional CO_2 water-to-water transcritical heat pump. This step allows refining the refrigerant load and control parameters, such as control of the high pressure level through variable speed of the compressor and opening of the electronic expansion valve (EEV) [9].

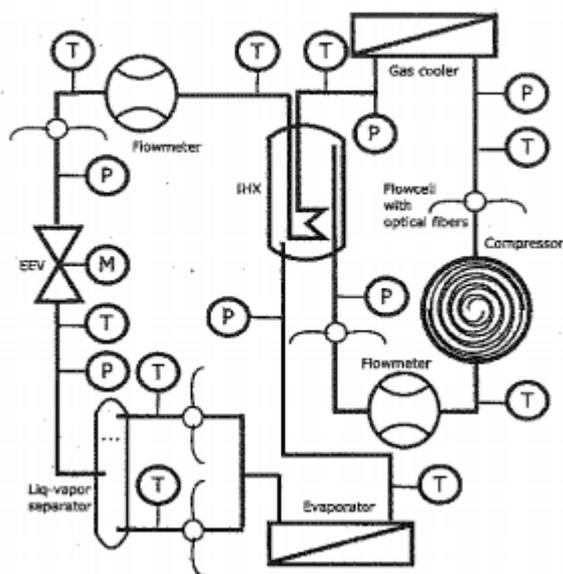


Figure 1. Heat pump loop



Figure 2. Optical cell

Preliminary runs showed that the amount of CO₂ loaded into the loop has almost no influence on the maximum achievable COP but that it does influence the operating range of the heat pump.

The experimental bench comprised 9 thermocouples, 6 pressure transmitters, 2 Coriolis flow meters to measure the flow rate and density, a wattmeter and 6 in-line flow cells for near infrared spectrum measurements.

The flow cells are tubes equipped with two high-pressure windows through which the light passes (see Figure 2). Optical fibers are used to lead the light to the optical cell. The light modulated from the spectrometer is directed to the cell through optical fibers and a multiplexer, which is used to select the measurement point. The transmitted light is returned to the spectrometer, again through optical fibers.

The flow cells are settled on the loop, where the refrigerant is assumed being a homogeneous phase:

- Cell 1 is empty and not shown in the figure; it is used to record the background.
- Cell 2 is used to register the spectrum at the compressor outlet; here, the sample is in supercritical state.
- Cell 3 is used to record the spectrum at the expansion valve input; here, the sample is in liquid phase.
- Cell 4 is used to record the spectrum at expansion valve output for the vapor phase.
- Cell 5 is used to record the spectrum at expansion valve output for the liquid phase.
- Cell 6 is used to record the spectrum on the compressor inlet.

The system incorporated micro-samplers next to the flow cells in order to perform composition measurements by gas chromatography.

The measurement and control conditions were performed using Lab View software.

2.2 NIR spectrum and pretreatment

The heat pump circuit is filled with CO₂ or CO₂/C₃H₈. Overall composition is well known, as the mass of each compound introduced is measured during the filling process. The amount of propane in this mixture is about 15% of the total mass.

Near-infrared measurements were taken between 4500 cm⁻¹ and 10000 cm⁻¹ using a Perkin Elmer NIR spectrometer. All spectra were transformed into MATLAB files for treatment [10]. Each spectrum was then smoothed to reduce noise using the Savitzky-Golay algorithm with a 31-point moving window and a second-order polynomial. Also, to subtract a baseline from a spectrum using an iterative asymmetric least-squares algorithm, a weighted-least-squares baseline function [11] was applied.

2.3 Samples

Table 1 shows the experimental conditions of the samples analyzed.

Table 1. Experimental conditions of the samples analyzed

	CO ₂ pure		CO ₂ /C ₃ H ₈					
	P (bar)	T (°C)		P (bar)	T (°C)		P (bar)	T (°C)
<i>S</i> ₁ Cell4	33.9	0.28	E ₁₁	26.8	19.4	E ₅	70.3	12
<i>S</i> ₂ Cell4	33.8	0.23	E ₁₂	26.9	19.5	E ₆	70.4	11.8
<i>S</i> ₃ Cell6	32.8	3.5	E ₁₃	28.7	19.1	E ₇	102.1	20.9
<i>S</i> ₄ Cell6	32.9	3.9	E ₁₄	21.4	26.7	E ₈	102.1	21
<i>S</i> ₅ Cell3	80.8	25.6	E ₁₅	27.3	22.1	E ₉	66.2	20.9
<i>S</i> ₆ Cell3	80.9	25.5	E ₁	77.6	92	E ₁₀	88.1	25.4
<i>S</i> ₇ Cell3	85.1	25.9	E ₂	77.7	92.2			
<i>S</i> ₈ Cell2	85.1	86.1	E ₃	77.7	92.4			
<i>S</i> ₉ Cell2	81.1	86.1	E ₄	77.7	92.5			

3. Results and discussion

Figure 3 shows the NIR absorption spectrum of CO₂ for samples *S*₁, *S*₅ and *S*₉. The experimental conditions of *S*₁ and *S*₅ were representative of the CO₂ in vapor and liquid state and the pressure and temperature of the *S*₉ mixture exceeded the critical point (P_c= 73.6 bar and T_c= 31.1 °C), so the sample was in super-critical state.

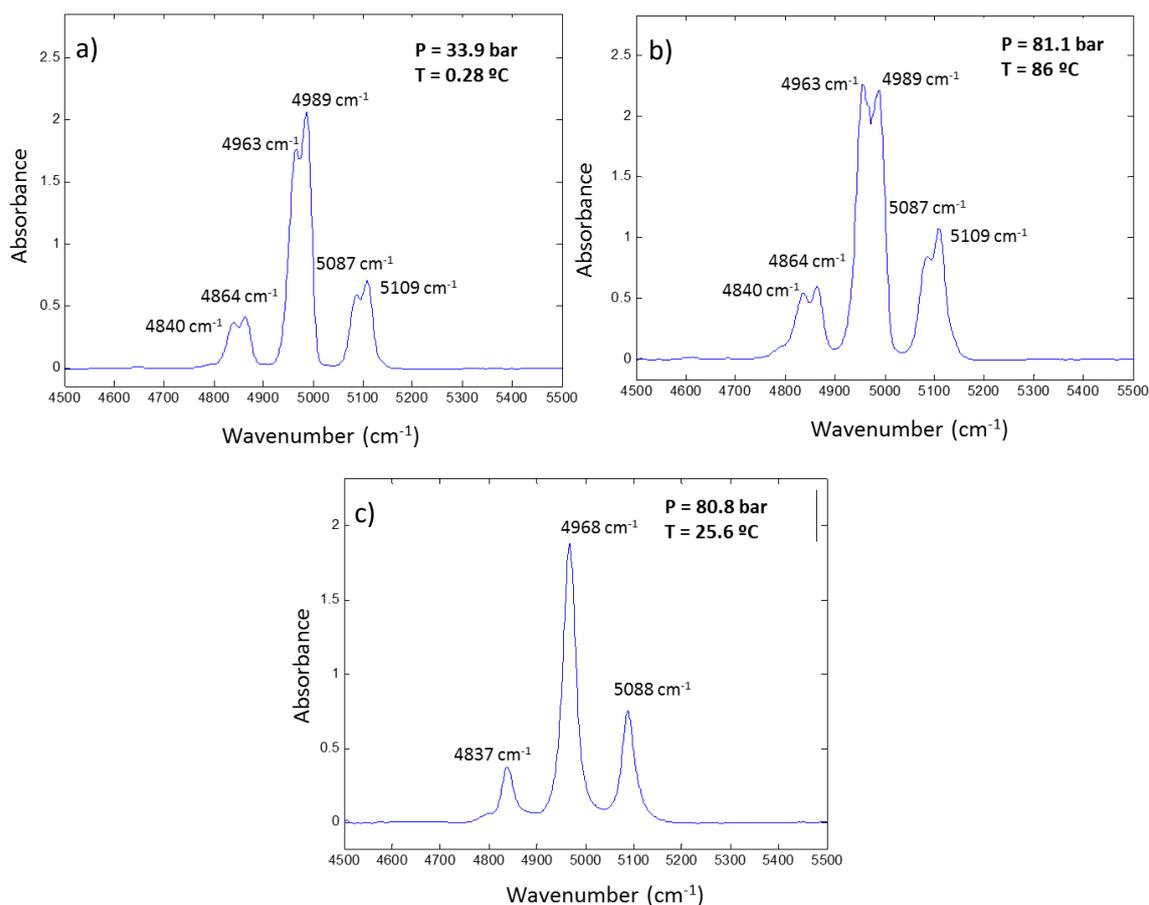


Figure 3. CO₂ spectra NIR: a) vapor state, b) liquid state, c) supercritical state

In all cases three absorption bands were observed between 4800 cm⁻¹ and 5100 cm⁻¹, which are representative of the asymmetric stretching vibration (ν_3) of the -C=O bond in the molecule. In the NIR spectrum of CO₂ in the vapor state (Fig. 3.a) and supercritical state (Fig. 3.b), the degree of freedom of the molecules was high and the rotational and vibrational lines were observed. As a consequence of the dispersion forces between the molecules in the liquid state (Fig. 3.c), the absorption bands around 4837 cm⁻¹, 4864 cm⁻¹ and 5088 cm⁻¹ are well defined.

To analyze the spectral variations caused by pressure and temperature, we could consider the absorption bands between 5050-5200 cm⁻¹ or between 4700-4900 cm⁻¹, which present absorbance values of less than 1. We selected the band between 4700 cm⁻¹ and 4900 cm⁻¹. Table 2 shows the absorbance values at the maximum of the peak.

Table 2. Absorbance values between 4700 cm⁻¹ and 4900 cm⁻¹ at the maximum of the peak

<i>Samples</i>	<i>P (bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>A (4864 cm⁻¹)</i>
<i>S1</i>	33.9	0.28	0.419
<i>S2</i>	33.8	0.23	0.4159
<i>S3</i>	32.8	3.50	0.3798
<i>S4</i>	32.9	3.90	0.3622
<i>S8</i>	85.1	86.1	0.6539
<i>S9</i>	81.1	86.1	0.6502

	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>A (4837 cm⁻¹)</i>
<i>S5</i>	80.8	25.6	0.3759
<i>S6</i>	80.9	25.5	0.3773
<i>S7</i>	85.1	25.9	0.3831

The effect of temperature on absorbance can be seen by comparing the increases in absorbance between S₂ and S₁ with respect to S₃ and S₄. For the same change in pressure (0.1 bar), the absorbance changes were -0.0031 and -0.0176, respectively, because the temperature changes were 0.05 °C and 0.4 °C. The effect of pressure on absorbance can be seen by comparing the results of samples 1 and 3. These results were as expected because when the pressure in the cell is higher, the amount of sample is higher and the molar concentration of the compounds increases; therefore, absorbance is also higher.

A similar conclusion can be drawn by comparing the results for samples S₈ and S₉ or those for samples S₅ and S₇. At the same temperature, absorbance increases when the pressure increases and decreases when the temperature increases.

The effect of both variables (P and T) on the absorbance of the mixture follows the same trend irrespective of the physical state of the CO₂. However, the spectral profile does vary significantly depending on whether the sample is a liquid (Figure 3c), vapor or supercritical fluid (Figure 3a and 3b). The spectral profile of a sample is representative of the active compounds in a certain chemical environment, so if the final objective is to establish an analytical method for determining the composition of a sample using the

measured spectrum, this aspect must be considered in order to elaborate a calibration set that is representative of the experimental working conditions.

As an example of the spectra obtained for the CO₂/C₃H₈ mixtures, Figure 4 shows the NIR spectrum of a sample in the pressure and temperature conditions of the liquid state: T= 25.4°C and P= 88.1 bar.

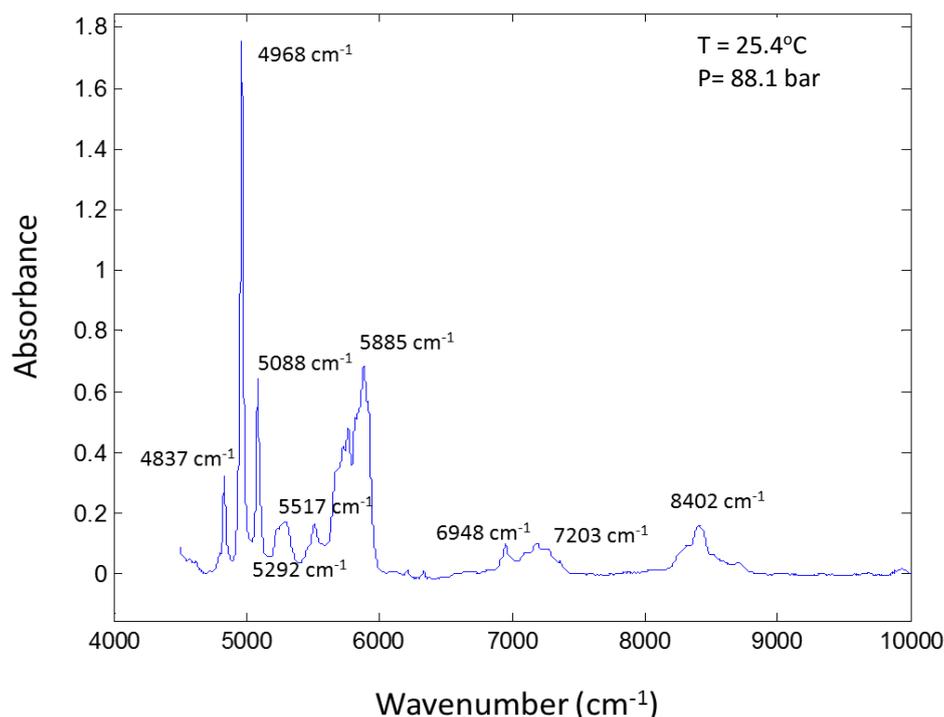


Figure 4. CO₂ spectrum NIR of CO₂/C₃H₈ mixture at the working conditions of liquid state

Observed in this figure are the characteristic bands of the stretching vibrations of the CO₂ molecules to 4837 cm⁻¹, 4968 cm⁻¹ and at 5088 cm⁻¹ and those of the first and second overtone of the stretching vibrations of -CH₂ and -CH₃, which are present in the propane molecule, between 6900-7360 cm⁻¹, 5592-6010 cm⁻¹, and 8146-8751 cm⁻¹. Also detected are two peaks around 5517 cm⁻¹ and 5292 cm⁻¹, which are characteristic of the second harmonic of the stretching vibration of the R-C=O groups, combinations of bands, or the R-OH group. These may be related to the presence in the cycle of a compound that is dissolved in propane. In the spectra of the samples under the pressure and temperature associated with the gas phase mixture, the CO₂ absorption band appears split into lines, as is shown in Figure 3 (a-c)

As the CO₂ absorption bands are well separated from the C₃H₈ absorption bands, a regression model between the absorbance values and the molar concentration of each compound in the sample can be developed using the specific spectral region of each compound. To model the relationship between the spectrum and the molar concentration of CO₂ in the samples, we considered the absorbance values at 4864 cm⁻¹, while for the propane model we selected the well-defined absorption band between 8000 and 9000 cm⁻¹. To improve the response, we worked with the absorbance values representative of the area of the band between 8182 cm⁻¹ and 8807 cm⁻¹.

As we discussed in a previous study, to determine the molar fraction of each compound in the sample [7,8], NIR analysis of the mixtures and gas chromatography analysis of the microsamples extracted from the cell are conducted simultaneously.

As example the Figure 5 shows the chromatogram obtained when a mixture of CO₂ and C₃H₈ is analyzed by gas chromatography

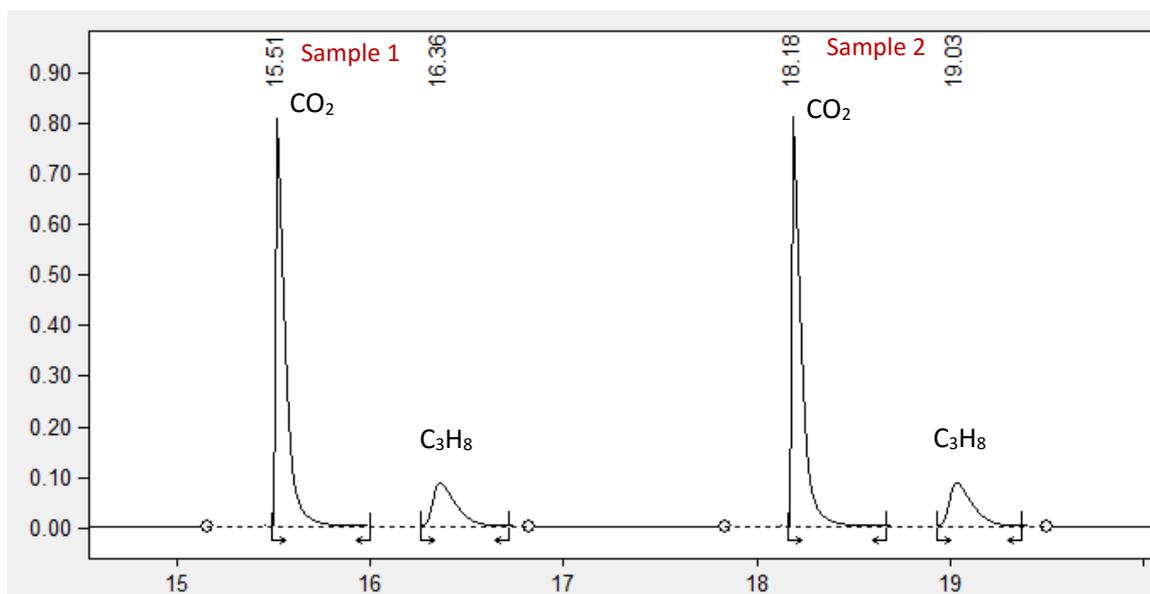


Figura 5. Chromatogram obtained for the CO₂/C₃H₈ mixture

Table 3 shows the concentration of CO₂ and C₃H₈ in the mixtures, expressed in molar concentration, and the absorbance values considered.

Table 3. Concentration molar of the CO₂ and C₃H₈ obtained by GC and the corresponding absorbance value

<i>CO₂/C₃H₈</i> <i>mixtures</i>	P (bar)	T (°C)	CO ₂ mol/L	C ₃ H ₈ (mol/L)	A _{CO₂} (4864cm ⁻¹)	A _{CO₂} (4837 cm ⁻¹)	A _{C₃H₈} (8182- 8807 cm ⁻¹)
<i>E1</i>	77.6	92	2.708	0.883	0.5287		88.5628
<i>E2</i>	77.7	92.2	2.708	0.883	0.526		88.3667
<i>E3</i>	77.7	92.4	2.708	0.883	0.5332		88.2341
<i>E4</i>	77.7	92.5	2.708	0.883	0.5382		88.8907
<i>E5</i>	70.3	12	12.304	3.901		0.3127	40.318
<i>E6</i>	70.4	11.8	12.321	3.906		0.3279	39.1546
<i>E7</i>	102.1	20.9	12.137	3.795		0.3026	38.0276
<i>E8</i>	102.1	21	12.137	3.795		0.3036	38.0386
<i>E9</i>	66.2	20.9	11.036	3.85		0.282	39.0738
<i>E10</i>	88.1	25.4	11.054	3.90		0.2794	39.0041
<i>E11</i>	26.8	19.4	1.122	0.356	0.2528		35.4252
<i>E12</i>	26.9	19.5	1.139	0.361	0.2279		39.381
<i>E13</i>	28.7	19.1	1.217	0.397	0.283		41.8635
<i>E14</i>	21.4	26.7	1.075	0.379	0.2758		41.0213
<i>E15</i>	27.3	22.1	1.112	0.388	0.2758		41.0213

Two univariate calibration models were constructed for the CO₂ and C₃H₈ using samples E₁-E₂-E₅-E₇-E₉-E₁₁-E₁₃-E₁₅. Samples E₃-E₄-E₆-E₈-E₁₀-E₁₂-E₁₄ were used to estimate the prediction error of the models. Table 4 shows the values of the parameters of the straight lines obtained by regressing the molar concentrations against the absorbance values.

Table 4. Parameters of the straight lines

	CO ₂ liq (w=4837 cm ⁻¹)	CO ₂ gas (w=4864 cm ⁻¹)	C ₃ H ₈ liq (w=8182-8807 cm ⁻¹)	C ₃ H ₈ gas (w=8182-8807 cm ⁻¹)
<i>b₀</i>	0.00024	0.03550	-0.01665	0.96330
<i>b₁</i>	0.02526	0.18650	10.17550	99.57340
<i>S_{b0}</i>	0.00383	0.02112	0.60980	0.93610
<i>S_{b1}</i>	0.00037	0.01983	0.18300	1.62370
<i>R</i>	0.99980	0.99180	0.99970	0.99950

In all cases, the correlation coefficient (R) was higher than 0.99.

Figure 5 plots the concentrations of CO_2 (Figure 5a) and C_3H_8 (Figure 5b) estimated by the models in the test set samples against those obtained by gas chromatography. The uncertainty of the estimated values is included in the Figure.

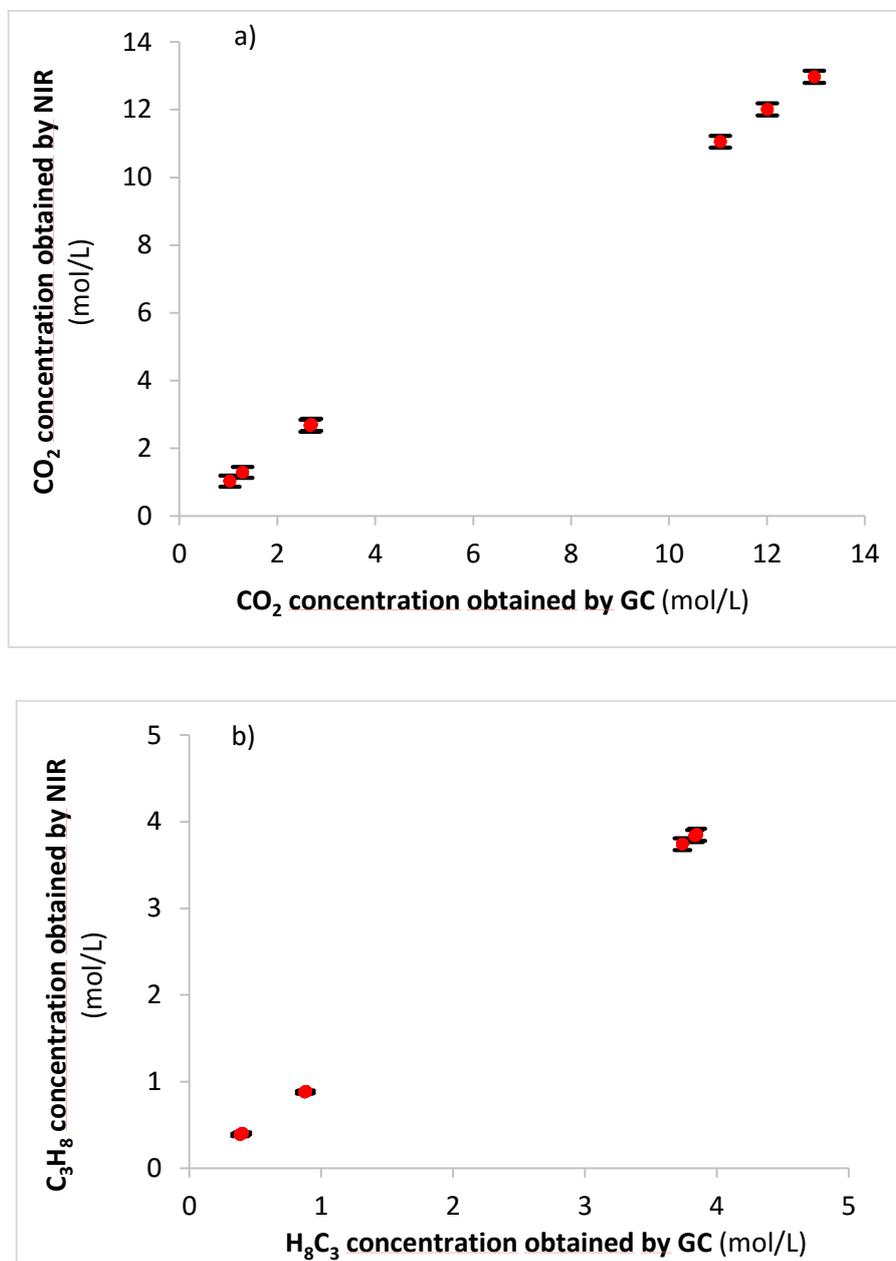


Figure 5. Concentration values estimated for each component vs the obtained by GC. The uncertainty of estimated values is included.

Table 5 shows the values of the parameters of the regression lines obtained by regressing the values estimated by NIR models onto the values estimated by gas chromatography.

Table 5. Parameters of regression lines obtained by regressing values obtained by NIR model and the obtained by GC

	CO ₂	C ₃ H ₈
<i>b</i> ₀	-0.00192	0.02471
<i>b</i> ₁	1.02100	0.98141
<i>S</i> _{<i>b</i>0}	0.01721	0.00494
<i>S</i> _{<i>b</i>1}	0.02160	0.00191
<i>R</i>	0.99890	1

The joint confidence interval test [12] of the slope and the intercept proved that the method is free from bias for both compounds (CO₂ and C₃H₈) at a 99.9 % level of significance. Figure 6 shows the confidence ellipse for CO₂, where the center corresponds to the coordinates intercept = -0.00192 and slope = 1.02 (see Table 5)

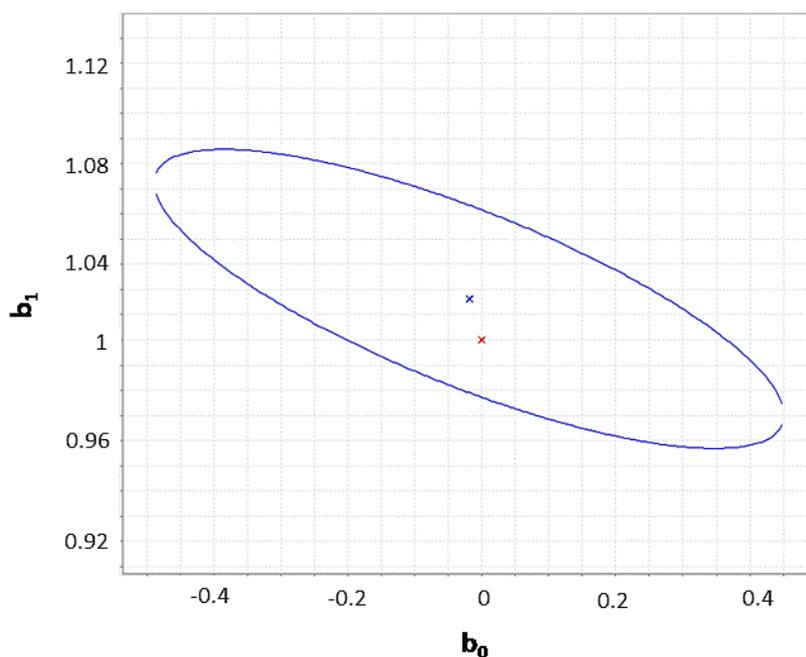


Figure 6. Confidence ellipse for the CO₂

We can see that the theoretical point (0,1) is within the joint confidence interval of the ellipse for $\alpha = 0.10$. The deviations between the concentration values determined by gas chromatography and by NIR measurements were 0.2661 mol/L for the CO₂ and 0.0406 mol/L for the C₃H₈. These values are lower than the reported by the authors using multivariate calibration methods (PLS) [6]. Regarding the RMSD values for each one of

the regression models, the obtained results were: 11% and 7.20% for the CO₂ and 4.60% and 0.35% for the C₃H₈ depending of the regression model

4. Conclusions

We can conclude from the spectral analysis that the physical state of the sample changes the spectral profile of the CO₂. Pressure and temperature affect the absorbance values regardless of the physical state of the samples analyzed.

The characteristic absorption bands of CO₂ and C₃H₈ are perfectly differentiated in the spectrum of the CO₂/C₃H₈ mixtures. Univariate calibration using the specific absorption bands of CO₂ and C₃H₈ is a good way to obtain more accurate results than those found by multivariate regression using the whole spectrum.

References

- [1] Zancan. C. K., Marques. M.M., Petenate. J.A., Meireles. A. M. A. *Extraction of ginger (Zingiber officinale Roscoe) oleoresin with CO₂ and co-solvents: a study of the antioxidant action of the extracts*. J. Supercrit. Fluids. 24 (2002) 57-76.
- [2] Kim. J. H., Cho. J.M., Lee. I. H., Kim. M.S. *Circulation concentration of CO₂/propane mixtures and the effect of their charge on the cooling performance in an air-conditioning system*. Ind. J. Refrig. 30 (2007) 43-49.
- [3] Kim. J. H., Cho. J.M., Kim. M.S. *Cooling performance of several CO₂/propane mixtures and glide matching with secondary heat transfer fluid*. Int. J. Refrig. 31 (2008) 800-806.
- [4] Onaka, Y., Miyara, A., Tsubaki, K., Koyama, S. *Analysis of heat hump cycle using CO₂/DME mixture refrigerant*. International Refrigeration and Air Conditioning Conference, Purdue (2008).
- [5] Meunier. F., Terrier. M. F., Toublanc. C. *Etude expérimentale de mélanges de fluides frigorigènes à base de dioxyde de carbone pour la climatisation automobile*, rapport final concernant le contrat passé entre l'ADEME et le CNAM, convention n° 02.66.021. Paris (2005).

- [6] Boutellier. P., Terrier. M. F., Barba. M.I., Tobaly. P. *Online, non-intrusive composition measurements of circulating CO₂ based mixtures in an experimental heat pump by means of infrared spectroscopy*. International Refrigeration and Air Conditioning Conference, Purdue (2016).
- [7] Boutellier. P., Tobaly. P., Terrier. M.F., Toublanc. C. *Experimental bench design for heat pump using CO₂ based mixtures*. International Congresses of Refrigeration, Japan (2015)
- [8] Warmusa. K., Filzmoser. P., *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*, CRC Press (2009)
- [9] Kim. M. H., Pettersen. J., Bullard. C.W. *Fundamental process and system design issues in CO₂ vapor compression systems*. Progress in Energy and Combustion Science. 30 (2004) 119-174.
- [10] MATLAB (Matlab 6.1, The MathWorks Inc., Natick, MA, 2000)
- [11] Savitzky. A., Golay. M.J.E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. Anal. Chem. 36 (1964) 1627.
- [12] Fleming. J., Neidhart. H., Albius. H., Wegscheider. W. Accreditation and Quality Assurance, 3 (1996) 135.

6.4. Conclusiones generales

De los resultados obtenidos en este capítulo se evidencia que la estrategia empleada de poner a punto métodos de calibrados diferentes para la determinación de la concentración de CO₂ y de C₃H₈ en función de las características físicas de las muestras, es una buena opción para reducir los errores que se cometen cuando estos modelos son empleados en muestras de concentración desconocida.

En este trabajo se han desarrollado tanto para el CO₂ como para el C₃H₈, dos modelos de calibrado distintos según el perfil espectral de la muestras (líquido o fluido supercrítico/gas) para cada compuesto. Estos modelos han sido validados al comparar los valores de concentración de CO₂ y de C₃H₈ estimados por el modelo con los valores de la concentración obtenida mediante cromatografía de gases. La desviación cuadrática media en el caso del CO₂ fue de 0.2261 mol/L y en el caso del C₃H₈ de 0.0406 mol/L, valores inferiores a los referenciados empleando modelos de regresión multivariante.

Además se han calculado las desviaciones cuadráticas promedios (RMSD) que para el CO₂ es de 11% en condiciones de gas o de fluido supercrítico y de 7.2% en condiciones líquidas y valores para el C₃H₈ de 4.6% en condiciones de gas o de fluido supercrítico y de 0.35% en condiciones líquidas.

6.5. Referencias

- [1] J. Cazes. *Analytical instrumentation handbook*. 3th edition, Marcel Dekker, Florida, 2004.
- [2] D.A. Skoog, D. M. West, *Introducción a la Química Analítica*. Reverté, Sevilla, 2002
- [3] P. Roychoudhury, R. O’Kennedy, B. McNeil, L. M. Harvey, *Multiplexing fiber optic near infrared (NIR) spectroscopy as an emerging technology to monitor industrial processes*. *Anal. Chim. Acta.* 590 (2007) 110-117
- [4] P. Boutellier, M.F Terrier, M.I Barba, P. Tobaly, *Online, non-intrusive composition measurements of circulating CO₂ based mixtures in an experimental heat pump by means of infrared spectroscopy*. International Refrigeration and Air Conditioning Conference, Purdue (2016).

- [5] P. Boutellier, P. Tobaly, M.F. Terrier, C. Toublanc, *Experimental bench design for heat pump using CO₂ based mixtures*. International Congresses of Refrigeration, Japan (2015).

Capítulo 7

**Conclusiones finales y
trabajo futuro**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE
ESPECTROSCÓPIA DE INFRARROJO CERCANO
M. Isabel Barba Garrancho

7.1. Conclusiones

Las conclusiones que se incluyen en este apartado son consecuencia de un análisis global de los resultados obtenidos en cada capítulo.

Del estudio experimental de los espectros infrarrojos obtenidos para las mezclas de amoníaco/agua se concluye que la intensidad de la banda de absorción característica del grupo funcional $-NH$ presente en el amoníaco varía no sólo con la concentración y la temperatura, sino también con la presión, además de existir efectos de interacción entre las tres variables, presión, temperatura y concentración. Cabe pensar que este efecto es extensible a los otros grupos funcionales $-C=O$, $-OH$ y $-CH$ que han intervenido en las otras mezclas estudiadas, aunque no se hayan obtenido datos experimentales para su constatación.

De los resultados obtenidos empleando el método de análisis desarrollado para la determinación de la concentración de amoníaco en las mezclas de amoníaco/agua que circulan por un absorbedor experimental instalado en un banco de ensayos, se concluye que:

- ✓ La región espectral de longitudes de onda más cortas del infrarrojo cercano es la más adecuada porque permite el análisis "in-situ" de muestras de amoníaco/agua con fracciones máxicas de amoníaco superiores al 30% sin superar el valor crítico de absorbancia igual a 1.
- ✓ La celda de medida cerrada que fue construida para la medida por transmisión es apta para obtener un conjunto de mezclas representativo de las mezclas utilizadas en los equipos de refrigeración por absorción, y puede ser incorporada a la instalación del absorbedor sin modificar las condiciones de flujo de la mezcla en dicha instalación.
- ✓ Ha sido posible transferir el modelo de calibrado desarrollado al analizar muestras preparadas en la celda cerrada para determinar la concentración de amoníaco a partir del espectro de una mezcla que circula por la celda de flujo.

En general se concluye que cuando es posible preparar mezclas representativas de las condiciones de trabajo de las mezclas en el ciclo de refrigeración la metodología seguida

en este trabajo es útil para la implementación de métodos basados en espectroscopia de infrarrojo cercano en estos sistemas.

De los resultados encontrados usando los métodos desarrollados para la determinación del dióxido de carbono y propano en mezclas de ambos compuestos, se concluye que el análisis simultáneo mediante cromatografía de gases y espectroscopia de infrarrojo de las mezclas es una buena estrategia para establecer métodos de análisis basados en espectroscopia de infrarrojo cercano para analizar mezclas cuyas características físicas requieren trabajar en condiciones de presión y temperatura elevadas. Esta forma de trabajo es una alternativa para determinar la composición de mezclas para las que no es posible preparar un conjunto de calibración, como sería el caso de mezclas en condiciones de equilibrio líquido-vapor.

Como conclusión general, los métodos desarrollados son una alternativa a los habitualmente empleados para el análisis cuantitativo de la composición de las mezclas consideradas. Las configuraciones instrumentales empleadas han evidenciado la versatilidad de la espectroscopia de infrarrojo para su incorporación en los ciclos de refrigeración, permitiendo el análisis del fluido en diferentes puntos del ciclo empleando un solo espectrofotómetro y un multiplexor que gestione el paso de luz a través de fibras ópticas.

7.2. Trabajo futuro

El trabajo futuro a desarrollar estará dirigido por un lado, a la optimización de los métodos desarrollados y por otro, a la puesta a punto de nuevos métodos de análisis basados en la espectroscopia de infrarrojo cercano para determinar y caracterizar la composición de nuevas mezclas empleadas como fluidos de trabajo en sistemas de refrigeración.

Será de interés subsanar los aspectos relacionados con la configuración de la celda de medida implementada en el banco de ensayos donde se encuentra el absorbedor y establecer los modelos correlacionando la concentración con la propiedad que se mide, la presión y la temperatura de trabajo, lo cual sería de interés práctico.

El análisis de muestras en condiciones de equilibrio líquido-vapor se repetirá empleando la configuración instrumental basada en la medida de la transmisión tratando de mejorar los resultados obtenidos.

El modelo de calibrado establecido para la determinación de la concentración de bromuro de litio podrá mejorarse al medir las muestras en la celda construida para medir por transmisión a presiones por encima de la atmosférica.

Otro objetivo de amplio recorrido como trabajo futuro será el desarrollo de métodos de análisis basados en la espectroscopia de infrarrojo cercano para el estudio del comportamiento de nuevos fluidos de trabajo para los sistemas de refrigeración. Debido a la capacidad de la espectroscopia de infrarrojo cercano para la caracterización espectroscópica y la aportación de información química del comportamiento de los compuestos en solución, estrategias como las planteadas en el capítulo 5 basadas en la aplicación de métodos quimiométricos, pueden ser muy valiosas para entender el comportamiento de estas mezclas. Un caso de interés en nuestro laboratorio son las mezclas basadas en líquidos iónicos y en CO₂.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE
ESPECTROSCÓPIA DE INFRARROJO CERCANO
M. Isabel Barba Garrancho

Anexo A

Cálculo de incertidumbres

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS DE TRABAJO PARA SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN MEDIANTE
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO
M. Isabel Barba Garrancho

A.1. Introducción

Resulta imposible obtener el valor ‘verdadero’ de una magnitud medida por lo que se requiere expresar el valor de la medida con un intervalo de incertidumbre asociado que expresa la inexactitud de la medida.

Los errores asociados a una medida pueden ser causados por: limitación impuesta por la precisión del propio equipo de medida, defectos de fabricación, errores humanos o del método, e incluso relacionados con aspectos probabilísticos asociados al propio proceso de medida. De forma general, los errores pueden clasificarse en dos tipos:

- Errores sistemáticos: se deben a limitaciones o imprecisiones del dispositivo experimental y/o del método empleado. Generalmente estos errores se pueden evitar, o al menos, reducir en lo posible.
- Errores accidentales (aleatorios), asociados al carácter probabilístico del proceso de medida. Estos errores pueden estimarse.

A continuación, se hará una introducción a las expresiones utilizadas en el cálculo de la incertidumbre.

A.2. Cálculo de la incertidumbre estándar y expandida

La contribución de cada variable en la incertidumbre final de la medida se determina por medio de la ley de propagación de errores (Taylor y Kuyatt, 1994), que se expresa con la siguiente ecuación:

$$u(Y_i) = \sqrt{\sum_{i=1}^n [u(X_i)^2 c_i^2]} \quad (\text{A.1})$$

donde Y_i es la medida a determinar y X_i ($i= 1,2,3...$) son las variables independientes que intervienen en el proceso de medida y que se obtienen por medidas directas. La incertidumbre típica de cada variable X_i se designa como $u(X_i)$, la cual se combina con el factor de sensibilidad c_i para obtener la incertidumbre típica combinada $u(Y_i)$.

B.N. Taylor. C.E. Kuyatt,, Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results, National Institute of Standards and Technology Technical Note 1297, 1994.

Sin embargo, es necesario calcular la incertidumbre típica de cada variable $u(X_i)$ para obtener la incertidumbre típica combinada. Esta incertidumbre se calcula por la relación del valor estimado para la variable y su distribución de probabilidad (ec. A.2). La distribución de la variable puede ser normal (divisor=1) o una distribución rectangular (divisor= $\sqrt{3}$)

$$u(X_i) = \frac{\text{Valor estimado}}{\text{Divisor}} \quad (\text{A.2})$$

El factor de sensibilidad c_i corresponde a la derivada parcial de la función (f) con respecto a (X_i) (ec. A.3).

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial X_i} \quad (\text{A.3})$$

La incertidumbre obtenida por la ecuación A.1 es una incertidumbre estándar. Pero, con este valor se puede asegurar que el valor real tiene un 66.7% de probabilidad de caer dentro del intervalo de la incertidumbre calculada. Para aumentar el nivel de confianza, el resultado se multiplica por un factor de cobertura (k) correspondiente al margen de seguridad deseado y obtener la incertidumbre expandida $U(Y_i)$:

$$U(Y_i) = k \cdot u(Y_i) \quad (\text{A.4})$$

En la presente tesis se ha seleccionado un margen de seguridad del 95.45%, que corresponde a un factor de cobertura de $k = 2$. A continuación, se presenta en detalle las diferentes fuentes de incertidumbre que afectan a la medida de la fracción másica, a la temperatura, y a la presión.

A.2.1 Incertidumbre de la fracción másica

Tabla A.1. Incertidumbre de la medida de la masa de amoniaco con la balanza balanza ME2002

Fuente	Estimación (X_i)	Unidad	Divisor	Coefficiente de sensibilidad (c_i)	$u(X_i)$	$u^2(m)$
Resolución	$1.00 \cdot 10^{-2}$	g	$2\sqrt{3}$	1	$2.88 \cdot 10^{-3}$	$8.33 \cdot 10^{-6}$
Calibración	$1.00 \cdot 10^{-2}$	g	2	1	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$2.50 \cdot 10^{-5}$
Reproducibilidad	$3.00 \cdot 10^{-3}$	g	1	1	$3.00 \cdot 10^{-3}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$
Linealidad	$5.00 \cdot 10^{-3}$	g	1	1	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$2.50 \cdot 10^{-5}$
Precisión	$1.00 \cdot 10^{-2}$	g	1	1	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-4}$
					$u(m)$	$1.00 \cdot 10^{-2}$
					k	2
					$U(m)$	$2.00 \cdot 10^{-2}$

Tabla A.2. Incertidumbre de la medida de la masa de agua con la balanza ME403

Fuente	Estimación (X_i)	Unidad	Divisor	Coefficiente de sensibilidad (c_i)	$u(X_i)$	$u^2(m)$
Resolución	$1.00 \cdot 10^{-3}$	g	$2\sqrt{3}$	1	$2.88 \cdot 10^{-4}$	$8.33 \cdot 10^{-8}$
Calibración	$1.00 \cdot 10^{-3}$	g	2	1	$5.00 \cdot 10^{-4}$	$2.50 \cdot 10^{-7}$
Reproducibilidad	$1.00 \cdot 10^{-3}$	g	1	1	1.00E-03	$1.00 \cdot 10^{-6}$
Linealidad	$2.00 \cdot 10^{-3}$	g	1	1	2.00E-03	$4.00 \cdot 10^{-6}$
Precisión	$1.00 \cdot 10^{-3}$	g	1	1	1.00E-03	$1.00 \cdot 10^{-6}$
					$u(m)$	$2.50 \cdot 10^{-3}$
					k	2
					$U(m)$	$5.00 \cdot 10^{-3}$

Dado que la fracción másica de amoniaco se expresa en una unidad adimensional y la incertidumbre de las masas para cada componente se expresa en gramos, será necesario emplear un coeficiente de sensibilidad el cual tendrá en cuenta el cambio en la fracción másica de amoniaco cuando la cantidad de amoníaco y de agua varía en los diferentes experimentos. Los factores de sensibilidad asociados a la fracción másica de amoniaco se calculan siguiendo las siguientes expresiones:

$$w_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{m_{NH_3} + m_{H_2O}} \quad (A.5)$$

$$\frac{\partial(w_{NH_3})}{\partial m_{NH_3}} = \frac{m_{H_2O}}{(m_{NH_3} + m_{H_2O})^2} \quad (A.6)$$

$$\frac{\partial(w_{NH_3})}{\partial m_{H_2O}} = -\frac{m_{NH_3}}{(m_{NH_3} + m_{H_2O})^2} \quad (A.7)$$

A continuaci3n, se muestra un ejemplo del c3lculo de la incertidumbre para una muestra amoniaco/agua con una fracci3n m3sica de amoniaco de 0.482. (Ver tabla A.3)

Tabla A.3. Incertidumbre para una muestra de amoniaco/agua con fracci3n m3sica de amoniaco de 0.482.

Fuente	Estimaci3n (X_i)	Unidad	Divisor	Coficiente de sensibilidad (c_i)	$u^2(m)$
Masa de NH_3	$1.00 \cdot 10^{-2}$	g	1	0.051	$2.60 \cdot 10^{-7}$
Masa de H_2O	$2.50 \cdot 10^{-3}$	g	1	-0.055	$1.89 \cdot 10^{-8}$
				$u(m)$	$5.28 \cdot 10^{-4}$
				k	2
				$U(m)$	$1.06 \cdot 10^{-3}$

Todas las incertidumbres fueron calculadas para las diferentes soluciones preparadas. Sin embargo, como se puede observar en algunos casos, el valor de la incertidumbre es menor que el n3mero de cifras significativas correspondientes a la resoluci3n de la balanza ME2002. Por tanto, se considera como incertidumbre para todas las muestras el valor de $1.1 \cdot 10^{-3}$.

A.2.2 Incertidumbre de la temperatura

Tabla A.4. Cálculo de la incertidumbre asociada a la temperatura

Fuente	Estimación (X_i)	Unidad	Divisor	Coefficiente de sensibilidad (c_i)	$u(X_i)$	$u^2(T)$
Resolución	$1.00 \cdot 10^{-1}$	K	$2\sqrt{3}$	1	$2.88 \cdot 10^{-2}$	$8.33 \cdot 10^{-4}$
Calibración	$2.00 \cdot 10^{-1}$	K	2	1	$1.00 \cdot 10^{-1}$	$1.00 \cdot 10^{-2}$
Homogeneidad	$3.00 \cdot 10^{-1}$	K	$\sqrt{3}$	1	$1.73 \cdot 10^{-1}$	$3.00 \cdot 10^{-2}$
Estabilidad	$2.00 \cdot 10^{-1}$	K	$\sqrt{3}$	1	$1.15 \cdot 10^{-1}$	$1.33 \cdot 10^{-2}$
Repetibilidad	$5.00 \cdot 10^{-2}$	K	1	1	$5.00 \cdot 10^{-2}$	$2.50 \cdot 10^{-3}$
					$u(T)$	$2.38 \cdot 10^{-1}$
					k	2
					$U(T)$	0.5 K

La repetitividad de la medida de la temperatura se ha calculado como la desviación estándar de las mediciones. Para la homogeneidad del baño termostático se ha considerado la diferencia máxima de temperatura cuando la sonda es colocada en diferentes puntos dentro del baño. Finalmente, la estabilidad del baño termostático se ha calculado como la diferencia entre la máxima y la mínima temperatura medida.

A.2.3. Incertidumbre de la presión

Tabla A.5. Cálculo de la incertidumbre asociada a la presión

Fuente	Estimación (X_i)	Unidad	Divisor	Coefficiente de sensibilidad (c_i)	$u(X_i)$	$u^2(m)$
Resolución	$1.00 \cdot 10^{-2}$	bar	$2\sqrt{3}$	1	$2.88 \cdot 10^{-3}$	$8.33 \cdot 10^{-6}$
Calibración	$2.00 \cdot 10^{-2}$	bar	2	1	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-4}$
Repetitividad	$5.00 \cdot 10^{-2}$	bar	1	1	$5.00 \cdot 10^{-2}$	$2.50 \cdot 10^{-3}$
					$u(m)$	$5.11 \cdot 10^{-2}$
					k	2
					$U(m)$	0.10

La repetitividad de la presión se ha calculado como la desviación estándar de las diferentes repeticiones.