XIV.- CRIOGENIA

pfernandezdiez.es

XIV.1.- EL FENÓMENO DE LA ESTRANGULACIÓN

Se sabe que si una corriente fluida que pasa por un tubo, se encuentra con un obstáculo que motiva un estrechamiento brusco de la sección transversal del mismo, como un tabique poroso, una válvula parcialmente cerrada, o un pequeño orificio, y después vuelve a aumentar dicha sección, la presión del fluido es siempre menor después del obstáculo p_2 que delante de él p_1, lo cual es debido a la disipación de energía de la corriente, que se emplea en vencer la resistencia local impuesta por el obstáculo.

El efecto de caída de presión de la corriente fluida a través del obstáculo, se denomina estrangulamiento. Joule y Thomson, lord Kelvin, realizaron las experiencias básicas de estrangulamiento en el período comprendido entre 1852 a 1862, explicando el fenómeno y abriendo así un nuevo método para determinar ciertas propiedades de las sustancias gaseosas.

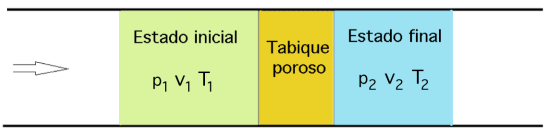

Fig XIV.1

En la Fig XIV.1 se muestra el dispositivo utilizado en la experiencia de Joule-Kelvin; una corriente uniforme de gas fluye a través de un tabique poroso, en un tubo horizontal este sistema abierto, está térmicamente aislado $Q = 0$, no intercambia trabajo con los alrededores $T = 0$, ni hay variación de su energía mecánica, es decir, tanto la variación de su energía cinética $\frac{\Delta c^2}{2g}$, como la de su energía potencial Δz, son cero.

En estas condiciones de estrangulación adiabática se observa que la temperatura T_2, aguas abajo del tabique poroso, es distinta de la T_1 inicial. Teniendo en cuenta la ecuación energética del fluido en régimen estacionario, de la forma:

$$Q = T + \Delta i + \frac{\Delta c^2}{2\,g} + \Delta z$$

y sustituyendo las condiciones anteriormente citadas se encuentra:

$\Delta i = 0 \;\Rightarrow i_2 = i_1$

es decir, *la entalpía del fluido en el estado final i_2 es igual a la entalpía del fluido en el estado inicial i_1*

Esto no quiere decir que la entalpía permanezca constante durante el proceso, es decir, en los estados intermedios entre 1 y 2, ya que el fluido al pasar por el estrangulamiento puede experimentar variaciones en su energía cinética, y por lo tanto, modificar la entalpía; se trata, pues, de un proceso esencialmente irreversible.

El fenómeno de vencer la resistencia local impuesta por el obstáculo, es similar a realizar un trabajo contra las fuerzas de rozamiento. Si la energía de la corriente se utiliza en realizar un trabajo, parece que su entalpía debiera disminuir; pero no es así, y la entalpía de este flujo adiabático permanece constante, porque el trabajo que realiza la corriente a expensas de su energía interna, contra las fuerzas de rozamiento q_{roz} que es absorbido por el fluido.

En efecto:

$dq = di + dT_{cir} = di - v\,dp$, y ser, $q = q_{ext} + q_{roz} = q_{roz}$

y como para el flujo adiabático, $q_{ext} = 0$, el trabajo de rozamiento es:

$$dq_{roz} = di - v\,dp = \left| \begin{array}{c} dq = du + p\,dv = di + dT + \dfrac{dc^2}{2g} + dz + dT_{roz} = di + dT_{roz} = \\ = du + p\,dv + v\,dp + dT_{roz} = dq + v\,dp + dT_{roz} \quad \Rightarrow \quad v\,dp + dT_{roz} = 0 \end{array} \right| = di + dT_{roz}$$

y al ser: $di = 0 \;\Rightarrow\; dq_{roz} = dT_{roz}$

De la ecuación (Δi = 0) se obtiene:

$i_2 = i_1 \;\; ; \;\; u_2 + p_2 v_2 = u_1 + p_1 v_1$

observándose que $u_2 \neq u_1$, $\Delta u \neq 0$, es decir, la energía interna final es distinta de la inicial.

Para un gas ideal, la ecuación $\Delta i = 0$ se expresa como: $c_{p_2} T_2 = c_{p_1} T_1$, siendo c_p el calor específico a presión constante.

Para un gas ideal se tiene que $c_{p2} = c_{p1}$ por lo que $T_2 = T_1$, no existiendo variación de temperatura a ambos lados del tabique poroso, es decir, el gas perfecto se estrangula sin variación de la temperatura, que es uno de los indicios característicos del gas perfecto.

Por lo tanto, el efecto Joule-Kelvin sólo tiene lugar en los gases reales y en los líquidos.

XIV.2.- CURVAS Y COEFICIENTE DE INVERSIÓN

Cuando se realizan una serie de experiencias Joule-Kelvin, a la misma temperatura inicial T_1, y

presión p_1 pero variando la presión p_2 del lado opuesto al tabique poroso, se observa que a cada presión p_2, corresponde una T_2 distinta, pero en cada una de las experiencias, las entalpías del estado inicial y final serán iguales. Representando estos resultados en un diagrama *(p, T)*, se obtiene una sucesión de puntos de igual entalpía, que proporcionan una línea isentálpica, que no es continua, ya que la transformación es irreversible. Si se modifican las condiciones iniciales, se obtienen otros lugares geométricos, dando así lugar a una familia de líneas de igual entalpía, Fig XIV.2b.

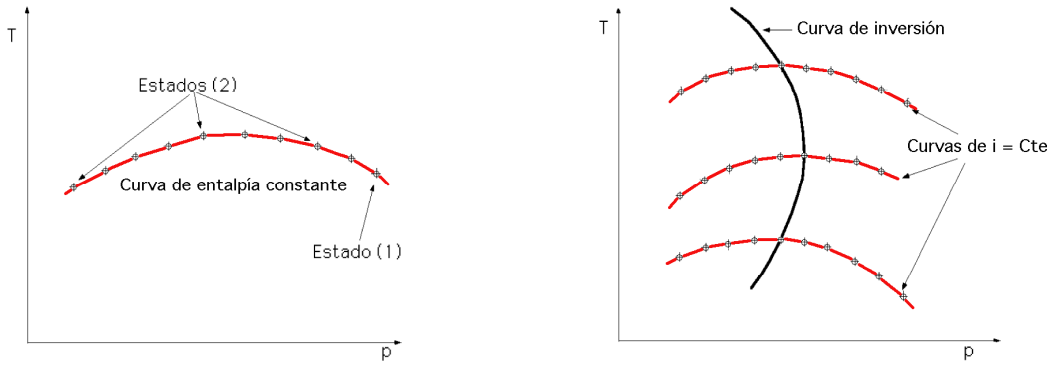

Fig XIV.2a.b.- Líneas de igual entalpía

El coeficiente de estrangulamiento adiabático es

$$\mu_i = \frac{T\,(\frac{\partial v}{\partial T})_p - v}{c_p} = \frac{T^2}{c_p}\,\{\frac{\partial(\frac{v}{T})}{\partial T}\}_p$$

que es la ecuación fundamental del efecto Joule-Kelvin.

La expansión de los gases ideales se produce sin variación de temperatura, hecho que no sucede en los gases reales. La explicación del fenómeno es la siguiente: *entre las moléculas que forman el gas existe una atracción que disminuye al aumentar el volumen o las distancias entre ellas, creciendo de esta manera la energía interna del sistema a costa de su propio calor y por tanto el gas experimenta un enfriamiento*.

La experiencia demuestra que no siempre suceden las cosas así, especialmente cuando se opera a grandes presiones o temperaturas, ya que en estas condiciones predominan las fuerzas de repulsión entre las moléculas, y por tanto la expansión se verificará calentándose la fase gaseosa A la temperatura ordinaria y operando a presiones no muy elevadas todos los gases se enfrían al expansionarse isentálpicamente, a excepción del hidrógeno y del helio, que se calientan si se opera a temperaturas inferiores a 193ºK y 30ºK respectivamente.

En consecuencia, en un caso general μ_i es distinto de cero; la variación de la temperatura del fluido en el proceso de estrangulación adiabática puede alcanzar un valor bastante grande, si la caída de presión también es grande.

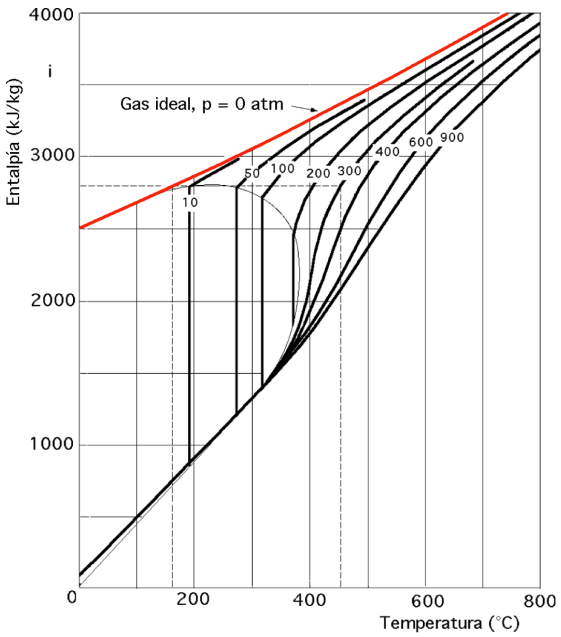

Fig XIV.3.- Diagrama (i-T) del vapor de agua

Este efecto se denomina *efecto integral de estrangulamiento* y es de la forma:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \mu_i \, dp$$

en la que T_1 y T_2 son, respectivamente, las temperaturas inicial y final del fluido estrangulado.

Por ejemplo, en la estrangulación adiabática del vapor de agua, desde p_1 = 300 atm y T_1 = 450°C, hasta p_2 = 1 atm, la temperatura final es T_2 =180°C, según la Fig XIV.3.

Analizando la ecuación que proporciona el valor de μ_i en la que $c_p > 0$, el signo de μ_i viene dado por el signo que tome la expresión $T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v$

Tabla XIV. 1.- Efecto Joule-Kelvin para el aire. Valores del coeficiente μ_i en °C/atm

Presión, atm	*-150°C*	*-140°C*	*-130°C*	*-120°C*	*-100°C*	*-25°C*	*0°C*	*50°C*	*100°C*	*200°C*
1	*1,1*	*0,936*	*0,807*	*0,71*	*0,576*	*0,317*	*0,266*	*0,189*	*0,133*	*0,0625*
20	*1,2*	*0,967*	*0,919*	*0,71*	*0,562*	*0,297*	*0,249*	*0,178*	*0,124*	*0,0564*
40	*0,052*	*0,245*	*0,776*	*0,577*	*0,534*	*0,276*				
80	*0,034*	*0,067*	*0,141*	*0,299*	*0,386*	*0,232*				
100	*0,021*	*0,043*	*0,087*	*0,158*	*0,284*	*0,211*	*0,178*	*0,128*	*0,089*	*0,0347*
140	*0*	*0,017*	*0,038*	*0,069*	*0,142*	*0,164*	*0,145*	*0,105*	*0,072*	*0,0258*
180	*-0,022*	*-0,008*	*0,008*	*0,028*	*0,075*	*0,125*	*0,113*	*0,083*	*0,058*	*0,0185*
220	*-0,042*	*-0,028*	*-0,015*	*-0,002*	*0,031*	*0,093*	*0,081*	*0,063*	*0,045*	*0,0127*

Tabla XIV.2.- Constantes específicas de algunos gases

GAS	*Punto de ebullición normal 1 atm*	*Temperatura crítica °K*	*Presión crítica atm*	*Temp. máxima de inversión °K*
Oxígeno	*90,2°K*	*154,6*	*49,8*	*764*
Argón	*87,3°K*	*150,8*	*48,1*	*794*
Nitrógeno	*77,4°K*	*128,2*	*33,5*	*607*
Hidrógeno	*20,4°K*	*33,2*	*12,8*	*195*
Helio	*4,21°K*	*5,19*	*2,24*	*23,6*
Anhidrido carbónico	*194,6°K*	*304,2*	*7,41*	*1.275*
Aire	*80**	*133*	*38*	*603*

** La temperatura del aire es variable*

Es evidente que si $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p < \frac{v}{T} \Rightarrow \mu_i < 0$, y dado que $\mu_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i$ y disminuir las presiones, la temperatura tiene que aumentar.

Si $\mu_i > 0$, la temperatura disminuye, por disminuir las presiones

Si $\mu_i < 0$, la temperatura no varía, y como, $T_2 = T_1$, se trata de un gas perfecto

El lugar geométrico de los puntos de $\mu_i = 0$ se denomina curva de inversión, y coincide con el lugar geométrico de los máximos de las curvas isentálpicas. Como demuestra la experiencia, para un mismo fluido el signo de μ_i puede ser (+), (-) ó 0, dependiendo ésto de la región del diagrama (p,T) de la curva de inversión en donde nos encontremos. Observando la Fig XIV.4, dentro de la superficie limitada por la curva de inversión en la que $\mu_i > 0$, se produce enfriamiento; fuera de ella, calentamiento.

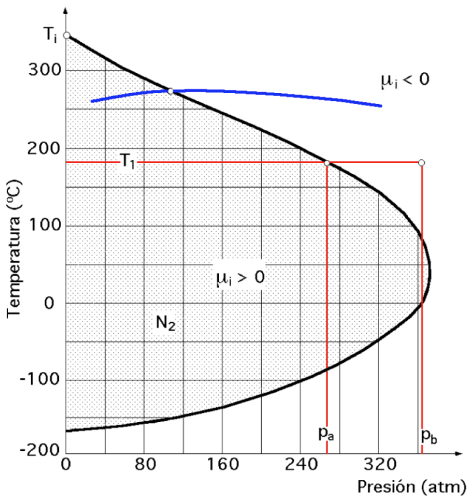

Fig XIV.4.- Curva de inversión

El punto T_i, intersección de la curva de inversión con el eje de temperaturas se denomina punto máximo de inversión. Para el aire esta temperatura es del orden de 325°C, para el hidrógeno de 200°K y para el helio de 24°K. En el posterior estudio de su aplicación a la obtención de gases licuados, se verá la importancia de este punto T_i.

Un proceso interesante para enfriar gases, es una transformación adiabática reversible, con devolución de trabajo exterior. Veamos si este procedimiento proporciona un descenso de temperatura mayor que el proceso adiabático isentálpico.

Definimos un nuevo coeficiente que llamaremos de expansión adiabática reversible μ_s de la forma:

$$\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left| \begin{array}{l} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T = -1 \\ \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{T\ \partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{c_p\,\partial T}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \\ \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \end{array} \right| = \frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Comparándola con la ecuación

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p} = \frac{T^2}{c_p}\left\{\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial T}\right\}_p = m_i ,$$

el coeficiente de expansión adiabático isentálpico toma la forma:

$$\mu_i = \frac{1}{c_p}\left\{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right\}$$

obteniéndose: $\mu_s - \mu_i = \frac{v}{c_p} \Rightarrow \mu_s > \mu_i$, y por lo tanto, el proceso de expansión adiabática reversible,

con devolución de trabajo exterior, proporciona desde un punto de vista termodinámico, un enfriamiento más eficaz del gas o del líquido, que el proceso de expansión adiabática isentálpica.

XIV.3.- DETERMINACIÓN DEL CALOR ESPECIFICO c_p DE UN GAS

Las experiencias de Joule-Kelvin se pueden utilizar para determinar el calor específico de un gas; haciendo:

$$i = i(p,T) \quad \Rightarrow \quad di = \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p dT = \left| c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p \right| = \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T dp + c_p dT = 0$$

$$c_p = -\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_i = -\frac{1}{\mu_i}\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T$$

A la expresión $\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = \mu_T$ se la denomina coeficiente de temperatura constante, o coeficiente de Joule-Kelvin isotérmico, por lo que la ecuación anterior se puede poner en la forma:

$$c_p = -\frac{\mu_T}{\mu_i} \quad \Rightarrow \quad \mu_T = -\mu_i \; c_p$$

que se puede utilizar para calcular c_p y otros valores como la energía interna, la entalpía, el volumen específico, etc; el valor de μ_T se puede determinar por una experiencia del tipo Joule-Kelvin, pero manteniendo el fluido en la sección de ensayo a T = Cte y sujeto a diferentes presiones.

La sección de ensayo se sumerge en un baño a T = Cte; al variar la presión se mide la energía, (por ejemplo, eléctrica), requerida para mantener el baño a temperatura constante.

En este caso, la entalpía no permanece constante y vale:

$$\Delta i = i_2 - i_1 = q_{1-2}$$

XIV.4.- APLICACIÓN DEL EFECTO JOULE-KELVIN A LA ECUACIÓN DE VAN DER WAALS

Para predecir la magnitud y el comportamiento del coeficiente de Joule-Kelvin de un gas real, podemos usar, a título de orientación. la ecuación térmica de estado de Van der Waals, cuya expresión, para un mol, es de la forma:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T$$

cuyas constantes críticas se determinan mediante las expresiones:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \;\; ; \;\; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad \xrightarrow{\text{obteniéndose}} \quad v_C = 3\,b \;\; ; \;\; T_C = \frac{8\,a}{27\,R\,b} \;\; ; \;\; p_C = \frac{a}{27\,b^2}$$

Las expresiones $\begin{cases} p = p_C \ p_R \\ T = T_C \ T_R \\ v = v_C \ v_R \end{cases}$ permiten obtener la ecuación reducida: $p_R = \dfrac{8\,T_R}{3\,v_R - 1} - \dfrac{3}{v_R^2}$

El factor de compresibilidad es: $Z_C = \dfrac{p_C \ v_C}{R\,T_C} = \dfrac{\dfrac{a}{27\,b^2}\ 3\,b}{R\ \dfrac{8\,a}{27\,R\,b}} = 0{,}375$

por lo que la ecuación reducida de Van der Waals sólo sería válida para aquellos fluidos cuyo factor de compresibilidad valga $Z = 0{,}375$, que es un valor bastante alejado de lo observado experimentalmente para la mayoría, y que oscila entre valores comprendidos entre: $0{,}27 < Z < 0{,}29$.

La línea de inversión en coordenadas reducidas se obtiene de la forma siguiente, a partir de los coeficientes μ_i y μ_T

$$\mu_T = -\,c_p \mu_i = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial T_R}{\partial v_R}\right)_{p_R} = \frac{T_R}{v_R}$$

Al ser $p_R = cte$, diferenciando la ecuación $p_R = \dfrac{8\,T_R}{3\,v_R - 1} - \dfrac{3}{v_R^2}$ se obtiene:

$$\frac{8}{3\,v_R - 1}\,dT_R - \frac{24\,T_R}{(3\,v_R - 1)^2}\,dv_R + \frac{6}{v_R^3}\,dv_R = 0$$

$$\frac{dT_R}{dv_R} = \frac{8}{3\,v_R - 1} - \frac{24\,T_R}{(3\,v_R - 1)^2} + \frac{6}{v_R^3} \quad \Rightarrow \quad T_R = \frac{3\,(3\,v_R - 1)^2}{4\,v_R^2}$$

Sustituyendo este valor en la ecuación: $p_R = \dfrac{8\,T_R}{3\,v_R - 1} - \dfrac{3}{v_R^2} = \ldots = \dfrac{9\,(2\,v_R - 1)}{v_R^2}$, los puntos de corte para $p_R = 0$ son: $\begin{cases} v_R = \infty, \text{ para el que el valor de la temperatura es: } T_{R_A} = 6{,}75 \\ v_R = 0{,}5 \ \Rightarrow \ T_{R_B} = 0{,}75 \end{cases}$, Fig XIV.5.

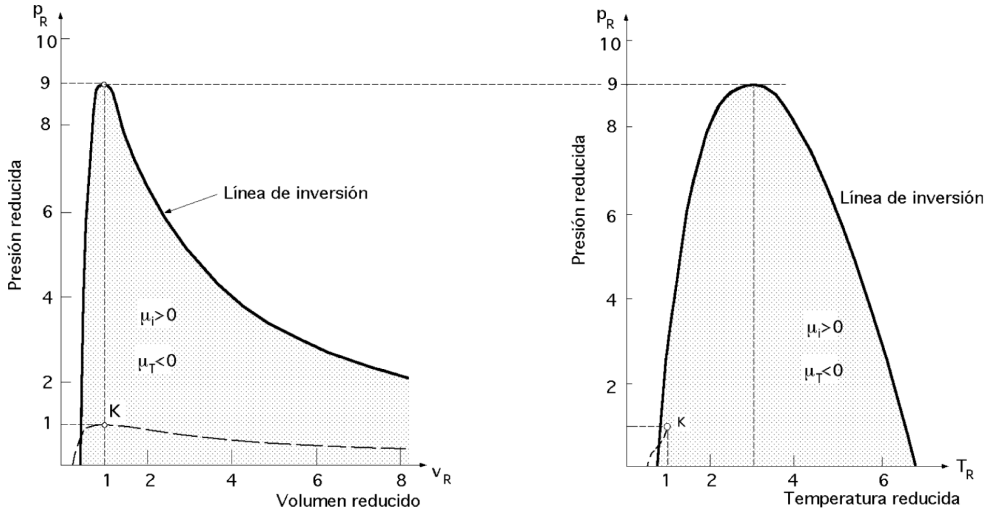

Fig XIV.5.- Línea de inversión en variables reducidas

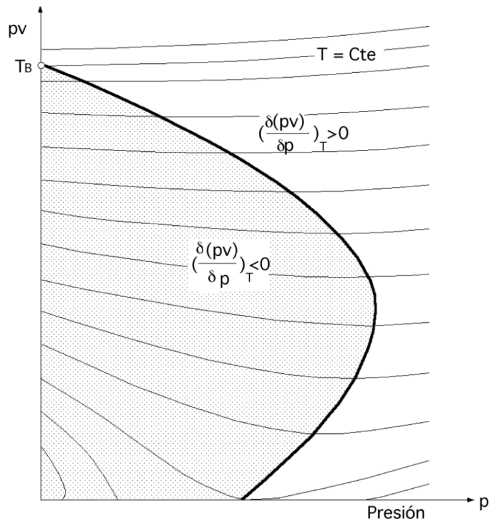

Fig XIV.6.- Curva de Boyle

El valor de T_A para los gases reales concuerda bastante bien con el de *6,75* T_K.

El valor de T_B (que no debe confundirse con la temperatura de Boyle, como veremos seguidamente), proporciona valores para el gas de Van der Waals que no coinciden con los datos experimentales.

La curva de Boyle es el lugar geométrico de los puntos mínimos de las curvas de ecuación, Fig XIV.6:

$$(\frac{\partial Z}{\partial p})_T = 0 \quad ; \quad \{\frac{\partial (p\ v)}{\partial p}\}_T = 0$$

La temperatura de Boyle T_B es aquella para la que se cumple que, $\lim_{p \to \infty} (\frac{\partial (p\ v)}{\partial p})_T = 0$

Despejando p de la ecuación de Van der Waals, y multiplicándola por v se obtiene:

$$p\ v = \frac{R\ T\ v}{v - b} - \frac{a}{v} \quad ; \quad (\frac{\partial (p\ v)}{\partial p})_T = (\frac{-\ b\ R\ T}{(v - b)^2} + \frac{a}{v^2})(\frac{\partial v}{\partial p})_T = 0 \quad \Rightarrow \quad R\ T = \frac{a}{v}(\frac{v - b}{v})^2$$

y como el mínimo tiene lugar para $p \to 0$, resulta $v \to \infty$, por lo que: $T_B = \frac{a}{R\ b}$

A todas las temperaturas por encima de T_B el valor de $(p\ v)$ crecerá siempre al incrementarse la presión, y es evidente que para el hidrógeno y el helio esta temperatura será relativamente baja, ya que los valores de a son muy pequeños, como se indica en la Tabla XIV.3.

Tabla XIV.3.- Constantes de Van der Waals

GAS	*a, atm. litro*	*b, en litros*
Hidrógeno	*0,245*	*0,0267*
Helio	*0,034*	*0,0236*
Nitrógeno	*1,38*	*0,0394*
Oxígeno	*1,32*	*0,0312*
Dióxido de Carbono	*3,6*	*0,0428*
Cloruro de hidrógeno	*3,8*	*0,041*
Amoníaco	*4*	*0,036*
Etileno	*4,4*	*0,056*

Para el hidrógeno $\begin{cases} a = 0{,}245 \ ; \ \ b = 0{,}0267\ atm.lit \\ R = 0{,}032\ atm.lit\,/\,^oK\ mol \end{cases}$, resultando $T_B = 112°K$, frente al valor experimental de 106°K. Sin embargo, para el oxígeno este valor es de 529°K, frente a los datos experimentales de 423°K, error considerablemente mayor que el del obtenido para el hidrógeno.

Para calcular el coeficiente μ_i de Joule-Kelvin, a partir de la ecuación de Van der Waals de la forma:

$$p\,v = R\,T - \frac{a}{v} + b\,p + \frac{a\,b}{v^2}$$

se desprecia $\frac{a\,b}{v^2}$ ya que a y b son pequeños; dividiéndola por p, y derivándola se obtiene:

$$v = \frac{R\,T}{p} - \frac{a}{p\,v} + b = \frac{R\,T}{p} - \frac{a}{R\,T} + b \quad ; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{R\,T^2}$$

De otra manera, ordenándola en la forma: $R\,T = p\,(v - b) + \frac{a\,p}{R\,T}$, y dividiéndola por (p T) resulta:

$$\frac{R}{p} = \frac{v - b}{T} + \frac{a}{R\,T^2} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v - b}{T} + \frac{2\,a}{R\,T^2}$$

luego

$$\mu_i = \frac{1}{c_p}\left\{T\left(\frac{v - b}{T} + \frac{2\,a}{R\,T^2}\right) - v\right\} = \left(\frac{2\,a}{R\,T} - b\right)\frac{1}{c_p}$$

que para $\mu_i = 0 \quad \Rightarrow \quad T_i = \frac{2\,a}{R\,b}$

Del valor de μ_i se deduce que mientras $\frac{2\,a}{R\,T}$ sea mayor que b, el segundo miembro será positivo; habrá así un descenso de temperatura a medida que el gas fluye a través del tabique poroso.

Comparando los resultados obtenidos, se ve que la temperatura de inversión, tal como se deduce de la ecuación de Van der Waals, debe ser doble que el punto de Boyle; los valores para el hidrógeno y el oxígeno serían entonces 224°K y 1058°K, respectivamente.

La temperatura de inversión observada para el hidrógeno es de unos 190°K. El valor bajo puede atribuirse al hecho de que la relación entre a y b es pequeña para este gas; de otro modo, las fuerzas atractivas son relativamente pequeñas y de aquí que el efecto de las fuerzas repulsivas sea el dominante, excepto a temperaturas muy bajas. Lo mismo ocurre con el He, que también tiene un coeficiente Joule-Kelvin negativo a temperaturas normales.

El tratamiento sencillo dado anteriormente conduce a la conclusión de que existe únicamente una temperatura de inversión, y que es independiente de la presión; ésto es consecuencia de la aproximación efectuada en la deducción, al suponer que la presión no era demasiado elevada y que se podía despreciar el término $\frac{a\,b}{v^2}$.

Un tratamiento más riguroso basado en la ecuación de Van der Waals, sin la omisión de ningún término, proporciona la siguiente condición para la temperatura de inversión:

$$\frac{2\,a}{R\,T_i} - \frac{3\,a\,b\,p}{R^2\,T_i^2} - b = 0$$

Como ésta es una ecuación cuadrática, deben existir como en efecto se ha observado, dos temperaturas de inversión a cada presión.

El trazado del diagrama (T_i, p) proporciona una curva parabólica; para $p = \frac{a}{3\,b^2}$ se obtiene la temperatura: $T_i = T_B = \frac{a}{2\,R}$. Para presiones que excedan de $\frac{a}{3\,b^2}$ el efecto Joule-Kelvin para un gas dado se invierte a todas las temperaturas.

Para el oxígeno esta presión debe estar sobre las 450 atm, pero el valor real probablemente es mucho más elevado.

XIV.5.- LICUACIÓN DE GASES

Todo gas puede pasar al estado líquido, siempre que lo permitan la temperatura a que está sometido y la presión que soporte.

Faraday licuó el CO_2 en 1823; sin embargo tuvieron que pasar muchos años para conseguir licuar el O_2, N_2, H_2 pues aunque fueron sometidos a presiones de varios miles de atmósferas, todos los intentos fracasaron. Por esta razón se les llamó gases *permanentes* hasta que Andrews en 1845 definió la temperatura y presión críticas, siendo a partir de aquí cuando se empezó a comprender que la licuación por presión era imposible por encima de una cierta temperatura. Así se pudieron licuar el oxígeno en 1877 por el método Pictet, el nitrógeno en 1883 por Keeson, el hidrógeno en 1898 por Dewar, el helio en 1908 por Onnes, etc.

Los gases *permanentes* se caracterizan por tener una temperatura crítica baja, lo que obliga a utilizar procedimientos especiales para alcanzar el estado líquido; además, a causa de las temperaturas que hay que alcanzar, no se puede contar con una fuente fría exterior al sistema, que pueda extraerle el calor necesario para llevar el cambio de estado.

Dos son los fundamentos de la licuación de gases:

- El efecto Joule/Kelvin, que aprovecha el descenso de temperatura producido en la expansión de los gases reales, debido a que el trabajo en dicho proceso se efectúa a costa de la energía del sistema, por lo que se conoce también con el nombre de licuación del aire a expensas del trabajo interno, base del procedimiento Linde

- La expansión en un cilindro para producir un trabajo exterior que recupera parcialmente el consumido en la compresión se conoce como licuación del aire con realización de trabajo exterior, base del procedimiento Claude

La técnica del proceso de licuación de gases consiste en enfriarlos a una temperatura inferior a la crítica y someterlos a una compresión isoterma que dependerá del. grado de enfriamiento logrado,

aunque siempre superior al valor de la presión crítica. El enfriamiento es más intenso que el producido por una máquina frigorífica lo que hace inútil su empleo en estos procesos, no quedando otro recurso que acudir a la expansión del propio gas, bien sea a través de una válvula que impida la transformación de la pérdida de presión en energía cinética, efecto Joule-Thompson, o expansión a entalpía constante, procedimiento Linde, o bien aquélla para producir un trabajo externo que permita recuperar en parte la energía gastada en la compresión, procedimientos Claude y Heyland.

Estos tres son los procedimientos más empleados, pudiéndose considerar los demás como derivados de ellos:

- El método Linde que se basa en el enfriamiento que produce el fenómeno de estrangulación de una vena fluida, a expensas de la energía del sistema, efecto Joule / Kelvin

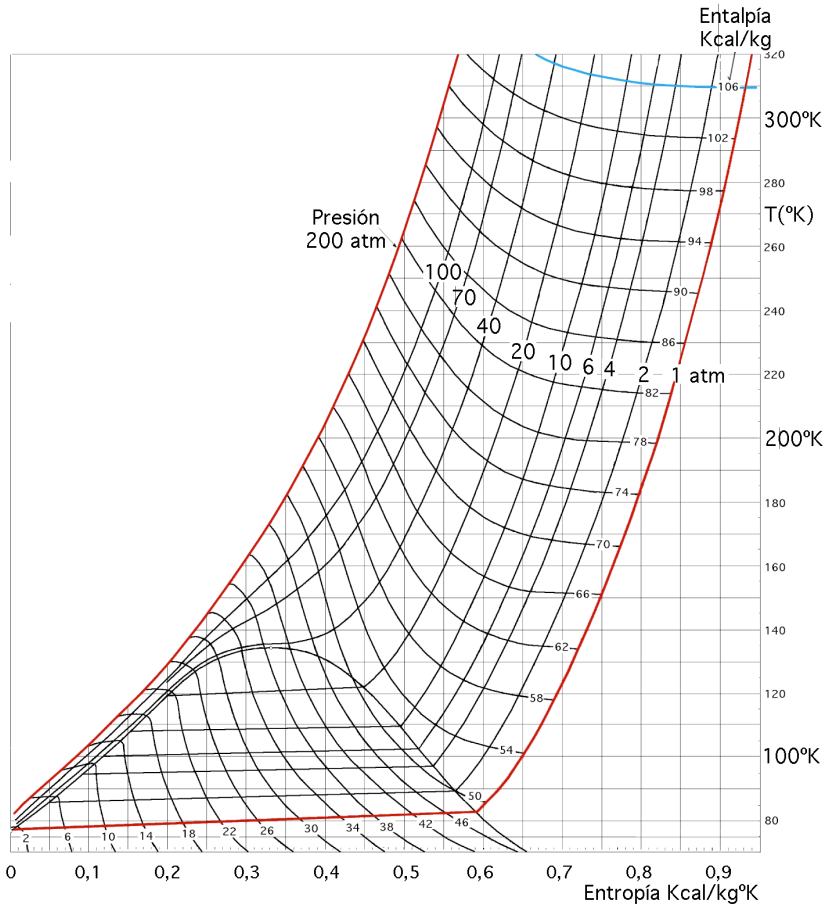

Fig XIV.7.- Diagrama (T-s) del aire

- El método Claude, que es una modificación del anterior, en el que el enfriamiento se logra mediante una expansión adiabática lo más isentrópica posible, con producción de trabajo exterior del mismo gas a licuar, que recupera parcialmente el consumido en la compresión

- El método en cascada o de Pictet, es el procedimiento más antiguo, y consiste en varias máquinas frigoríficas colocadas en serie, que actúan de forma que la condensación del fluido que evoluciona en una de ellas se lleva a cabo en el evaporador de la que le sigue en serie, y así sucesivamente, de forma que la temperatura su-

perior de un ciclo se aproxime a la inferior del anterior. Con cuatro etapas, (amoníaco, etileno, oxígeno y aire), se puede llegar a licuar éste último

Teniendo en cuenta la curva de inversión de Joule/Kelvin, por ejemplo la de la Fig XIV.4 para el N_2, no se produce licuación a ninguna presión si la temperatura de entrada del fluido es superior a la de inversión T_i, 350°C para el N_2, pues el gas estrangulado aumentaría su temperatura. Este caso se presenta cuando se opera con H_2 y He, en que es necesario enfriarlos previamente mediante otro gas ya licuado, y así llevarlos a una temperatura inferior a la T_i máxima de inversión

Haciendo abstracción del método que se emplee, la licuación consiste en llevar una sustancia que se presenta en estado gaseoso a la presión p_0 y temperatura ambiente T_0 hasta el estado de líquido a la misma presión y a la temperatura de saturación que le corresponda.

En el diagrama entrópico, el estado inicial viene representado por el número 1, y el final por el 3, Fig XIV.9; el trabajo mínimo que hay que gastar para pasar de un estado a otro, se determinará a lo largo de una transformación reversible. Si se tiene presente que el único sistema que recibe calor es el ambiente, cuya temperatura T_0 es superior a la del gas licuado no hay otro camino reversible para pasar de 1 a 3, que el que lleva mediante una compresión isotérmica de 1 a 4, durante la cual el calor pasará al medio ambiente y, posteriormente, mediante una expansión adiabática el sistema pasaría desde 4 hasta el estado final 3. No debe olvidarse que la evolución (1-4-3) es un proceso ideal, imposible de llevar a la práctica, puesto que la presión del punto 4 es demasiado elevada.

Interesa calcular el trabajo mínimo de circulación; de acuerdo con el Primer Principio, aplicado a la evolución (1-4), y teniendo en cuenta que por tratarse de una isoterma:

$$Q = i_4 - i_1 + T_{1-4} = T_0\ (s_4 - s_1) \quad \Rightarrow \quad T_0\ (s_4 - s_1) = (i_4 - i_1) + T$$

por lo que el trabajo de compresión es:

$$T_{1-4} = i_1 - i_4 + T_0\ (s_1 - s_4)$$

Durante la expansión adiabática (4-3), el trabajo de circulación es

$$T_{4-3} = i_4 - i_3$$

y el trabajo total

$$T_T = T_{1-4} + T_{4-3} = i_1 - i_3 - T_0\ (s_1 - s_3)$$

que es el trabajo ideal absorbido en un proceso de flujo estacionario completamente reversible entre el estado inicial 1 y el final 3.

A título de ejemplo, si el estado inicial 1 está a 1 atm y 290°K, y el estado final 3 es líquido saturado a 1

atm, el trabajo de circulación reversible será, para los datos tomados del diagrama entálpico del aire, el siguiente:

$$\text{Estado 1:} \begin{cases} i_1 = 417,8\ kJ/kg \\ s_1 = 3,858\ kJ/kg^{\circ}K \end{cases} \qquad \text{Estado 3:} \begin{cases} i_3 = 0\ kJ/kg \\ s_3 = 0\ kJ/kg^{\circ}K \end{cases}$$

$$T_{circ.rev.} = i_3 - i_1 - T_0\ (s_3 - s_1) = 417,8 + 290 \times 3,858 = 701\ kJ/kg$$

y como el volumen específico del aire líquido a la presión de 1 atm es: $v = 0,00114\ m^3/kg$, resulta:

$$T_{circ.rev.} = \frac{701\ (kJ/kg)}{3600\ (seg/hora) \times 1,14\ (litros/kg)} = 0,1708\ \frac{kW}{litro}$$

Veremos más adelante que los valores que se obtienen en los procesos reales, son varias veces superiores a esa cifra. En todos los procedimientos los fenómenos irreversibles adquieren una importancia primordial y, a causa de ello, habrá que consumir energía en exceso para lograr la licuación deseada.

Como aplicación de la teoría anteriormente expuesta vamos a fijarnos sólo en el enfriamiento y licuación de gases por expansión isentálpica adiabática (método Linde), y expansión adiabática con devolución de trabajo al exterior (método Claude).

Cualquiera que sea el sistema que se emplee para producir la licuación, es indispensable quitar previamente al gas todas las sustancias fácilmente condensables, para evitar que se bloquee o se interrumpa la operación. Cuando se trate de aire habrá que quitarle el vapor de agua que siempre lleva consigo y los vestigios de CO_2 que pueda contener.

XIV.6.- LICUACIÓN DEL AIRE POR EL MÉTODO LINDE

Linde utiliza el método de Joule/Kelvin de expansión isentálpica para la producción de frío, siendo el primero en apuntar la posibilidad de separar el oxígeno del aire licuado, como un buen sistema susceptible de ser industrializado. Linde considera que el oxígeno cuyo punto de ebullición es más elevado que el del nitrógeno, únicamente puede ser licuado con parte de nitrógeno, y de la mezcla líquida obtenida, al someterla a la evaporación, se separa primero el nitrógeno, de suerte que el líquido va enriqueciéndose en oxígeno a medida que transcurre la evaporación. A Linde no se le atribuye el mérito de haber sido el primero en licuar aire, sino el reconocimiento de haber habilitado el primer método de obtención de aire líquido de forma continua e ilimitada.

A diferencia del método de Pictet, Linde emplea solamente una refrigeración previa del aire con una mezcla frigorífica de hielo y sal o con máquina frigorífica de amoniaco. Linde conoce el método de producción de frío en expansores en los que el aire comprimido se expande en un cilindro, y al

empujar un pistón realiza un trabajo externo, enfriándose por perder el equivalente térmico del trabajo realizado, pero demuestra la imposibilidad de licuar aire por este método que se debe a la insuficiente diferencia de presiones utilizada, 4 atm, y que según él esta diferencia debería ser superior a 20 atm. En cualquier caso hay que tener en cuenta que dado el estado de la industria de la época, era imposible mantener en funcionamiento un cilindro de expansión a temperaturas inferiores a la crítica del aire de -140ºC, y aislarlo térmicamente junto con el mecanismo de transmisión, contra la penetración externa de calor. Esta suposición así como la descripción que hacía en una de sus patentes, *que las partes movibles o fijas del aparato no debían ser expuestas a la temperatura atmosférica, porque la más mínima impureza, humedad, lubricante, ácido carbónico, etc. se solidifican y obstruyen el movimiento,* no era correcta según se comprobó por los aparatos de Claude y Heyland.

Aunque el aparato de Siemens tenía un funcionamiento análogo, Linde demostró que con el aparato en contracorriente de Siemens y Solvay no se podían obtener temperaturas inferiores a -95ºC, por lo que se debía construir un nuevo intercambiador en contracorriente suficiente para transmitir al aire comprimido las grandes cantidades de frío necesarias para la licuación industrial del aire. Linde construye un intercambiador con dos tubos de cobre de gran longitud, uno dentro del otro, arrollados en espiral y aislados térmicamente; aunque ya estaba aceptado que se producía un enfriamiento por la expansión del aire comprimido a través de una válvula de estrangulamiento, no estaba suficientemente estudiado la cuantía del frío que se generaba en esa expansión. Según los experimentos de Thomson y Joule que trabajaron con presiones de hasta 6 atm el enfriamiento producido viene dado por la expresión,

$$T_2 - T_1 = 0{,}276\ (p_2 - p_1)\ (\frac{273}{T})^2$$

en la que una diferencia de presiones de una atmósfera equivale a 0,25ºC aproximadamente.

Linde parte de la suposición de que tiene que emplearse una diferencia de presiones lo mas grande posible y al mismo tiempo una relación de presiones lo menor posible. Eligió una gran diferencia de presiones para conseguir un gran enfriamiento por expansión, merced al trabajo interno, según el efecto Thomson/Joule y una relación de presiones lo mas pequeña posible para mantener dentro de límites normales el trabajo de compresión necesario. Si por ejemplo se toma p_2 = 200 atm y p_1 = 100 atm determina un enfriamiento de unos 25ºC pero la relación es de 2/1, es decir, el trabajo necesario para comprimir un determinado volumen de aire no es mayor que el que sería necesario para comprimirle de una a dos atmósferas. Una máquina que trabaja entre 1 y 150 atm, produce el mismo efecto que otra que opere entre 50 y 200 atm, pero el consumo de energía estará en la relación:

$$\frac{ln(150/1)}{ln(200/50)} = 3{,}61$$

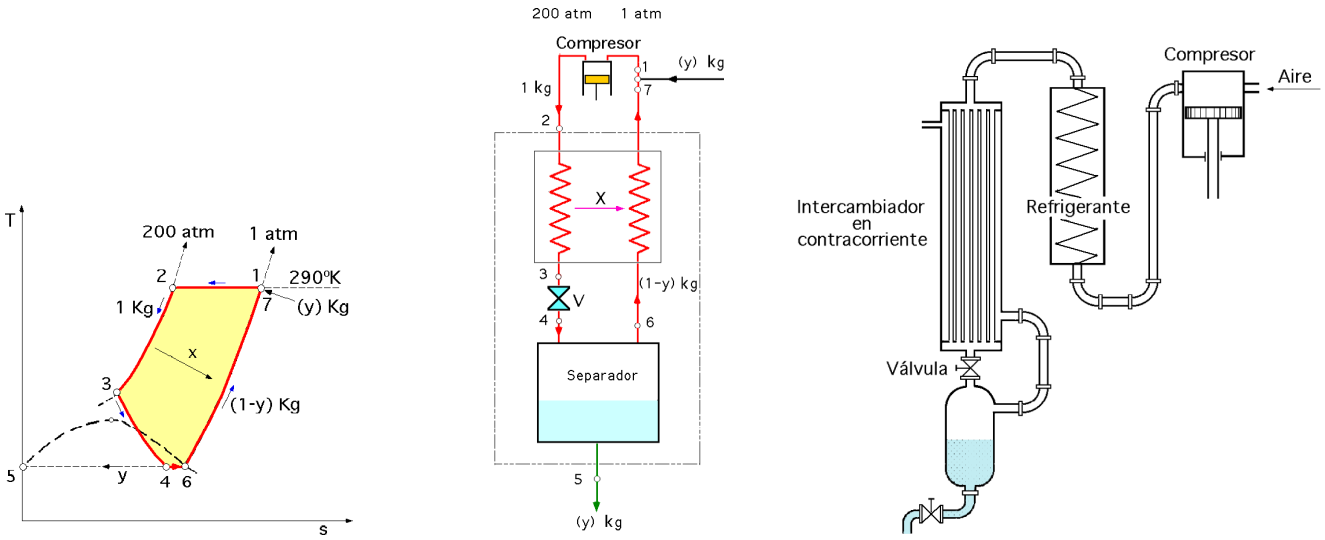

Fig XIV.8.a.b.- Licuación por el método Linde

Así fue como Linde combinando grandes diferencias de presiones, extendió al campo de las bajas temperaturas los ensayos de Thomson y Joule y perfeccionó el intercambiador en contracorriente dado a conocer por Siemens en 1857, pero no aplicable a la licuación del aire por insuficiente diferencia de presiones. El método Linde opera de acuerdo al proceso indicado en el diagrama entrópico de la Fig XIV.8a, según el esquema señalado en las Fig XIV.8b.c. El aire ya comprimido hasta unas 200 atm se dirige al aparato de intercambio de calor, donde su temperatura disminuye por ceder calor a la corriente de aire ascendente enfriada a causa de la estrangulación sufrida en la válvula V. La estrangulación de la vena fluida sólo hace descender unos grados la temperatura del gas; partiendo de 3 pasará al estado de igual entalpía a la salida de la válvula.

Luego, pasando por el separador se dirige al conducto ascendente; el aire que estaba en el estado 2 se enfriará antes de alcanzar la válvula V, produciéndose por esta causa un enfriamiento más intenso en la nueva estrangulación. Después de funcionar el aparato en forma continua durante un tiempo, se logra un estado de régimen estable. Antes de la válvula V se alcanzará el estado 3 y, en consecuencia, después de la válvula, el 4, determinado por la línea de entalpía constante que pasa por 3 y la línea de presión constante igual a 1 atm. El estado 4 es una mezcla de líquido y vapor, que se separa en las fases 5 y 6. En 5 se tiene una cantidad y de líquido, y en 6 una cantidad (*1- y*) de vapor, que se dirige a la parte ascendente del intercambiador de calor, de donde saldrá a una temperatura T_7 lo más próxima posible a la correspondiente al estado 2. Como esta masa de aire está libre de impurezas, se la envía nuevamente a la planta de compresión de manera que sólo sea necesario purificar la cantidad de aire y que deberá reponerse para compensar la extracción de líquido y en 5.

El balance entálpico por unidad de masa que pasa por el compresor, permite calcular la cantidad y de gas licuado, en la forma:

$$1\ i_2 = (1 - y)\ i_7 + y\ i_5 \quad \Rightarrow \quad y = \frac{i_2 - i_7}{i_5 - i_7}$$

La ecuación de conservación de la energía para el tanque separador, permite determinar las condiciones del punto 3, anteriores a la entrada en la válvula:

$$1\ i_4 = (1 - y)\ i_6 + y\ i_5$$

y mediante el diagrama entrópico, la temperatura T_3 alcanzada por el gas antes de entrar en la válvula de estrangulamiento.

Para una compresión isoterma a T_0 la ecuación: $T_{1\text{-}4} = i_1 - i_4 + T_0\ (s_1 - s_4)$, proporciona la diferencia de exergía entre los puntos 1 y 2:

$$T_C = (i_1 - i_2) - T_0\ (s_1 - s_2) = e_{x1} - e_{x2}$$

En el intercambiador se produce un incremento de entropía debido a la irreversibilidad del proceso:

$$\Delta s_{interc.} = (1 - y)\ (s_7 - s_6) - 1\ (s_2 - s_3)$$

que permite calcular la exergía $T_0\ \Delta s_{interc.}$ perdida en el mismo.

En la válvula de estrangulamiento se produce un incremento de entropía, de la forma:

$$\Delta s_{válv} = 1\ (s_4 - s_3) \quad ; \quad exergía\ perdida = T_0\ \Delta s$$

El rendimiento exergético de la planta es:

$$\eta_{exerg} = \frac{ex_1 - ex_5}{ex_2 - ex_1}\ y = \frac{ex_1 - ex_5}{ex_2 - ex_1}\ \frac{i_2 - i_7}{i_5 - i_7} = \frac{T_{C\ rev}}{\frac{T_C}{y}}$$

igual a la relación entre el trabajo de compresión reversible y el trabajo por unidad de *y* licuado.

El proceso Linde de licuación de un gas es muy simple, y de muy bajo rendimiento, por lo que para mejorarlo hay que recurrir a otros procedimientos.

A título de ejemplo vamos a considerar un ciclo Linde simple entre 1 y 200 atm, con T = 290°K, cuyo proceso hemos representado en el diagrama de la Fig XIV.9, y condiciones resumimos en la Tabla XIV.4.

La cantidad de gas licuado es: $y = \frac{i_2 - i_7}{i_5 - i_7} = \frac{380{,}6\ -\ 417{,}8}{0\ -\ 417{,}8} = 0{,}089\ kg$

Tabla XIV.4.- Datos para un ciclo Linde entre 1 y 200 atm

Estado	*Entalpía kJ/kg*	*Entropía kJ/kg°K*
1 y 7	*417,8*	*3,858*
2	*380,6*	*2,22*
5	*0*	*0*
6	*205,3*	*2,56*

El trabajo de compresión es: $T_C = (i_1 - i_2) - T_0 (s_1 - s_2) = ex_1 - ex_2 = 0 - 437,82 = -437,82\ kJ/kg$

Con estos datos, y con el trabajo de compresión reversible del ejemplo $T_{C\,rev} = 701\ kJ/kg$, se puede calcular el trabajo por unidad de *y* en la forma:

$$\frac{437,82}{0,089} = 4919,3\ \frac{kJ}{kg} = \frac{4919,3}{3600\ x\ 1,14} = 1,2\ \frac{kW}{litro}$$

$$\eta_{exerg} = \frac{T_{C\,rev}}{\frac{T_C}{y}} = \frac{0,701}{4,92} = 0,0142 = 14,2\%$$

Para calcular la *temperatura T_3 de entrada en la válvula*, calculamos previamente:

$i_4 = i_3 = i_6 - (0,089\ x\ 205,3) = 187\ kJ/kg$

que junto con $p_3 = 200$ atm, proporcionan una temperatura $T_3 = 169°K$

La *entropía generada en el cambiador de calor* es:

$\Delta s_{interc} = (1 - y)(s_7 - s_6) - 1\ (s_2 - s_3) = 0,3025\ kJ/kg°K$

en la que ha habido que calcular previamente, $s_3 = 1,34\ kJ/kg°K$

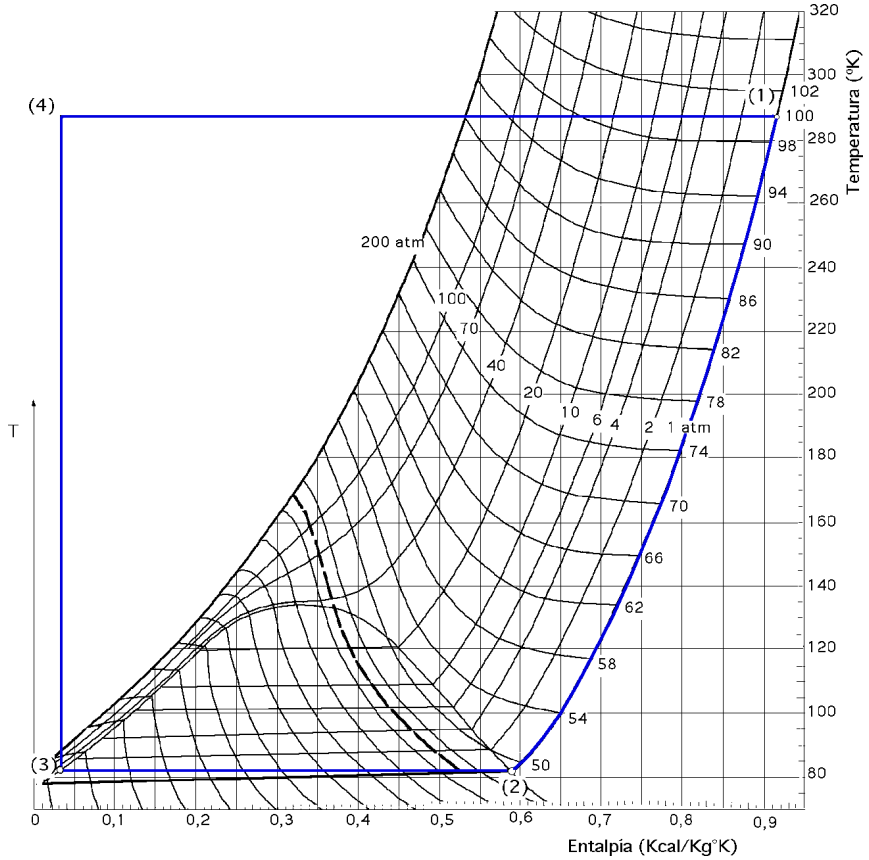

Fig XIV.9.- Ciclo Linde entre 1 y 200 atm

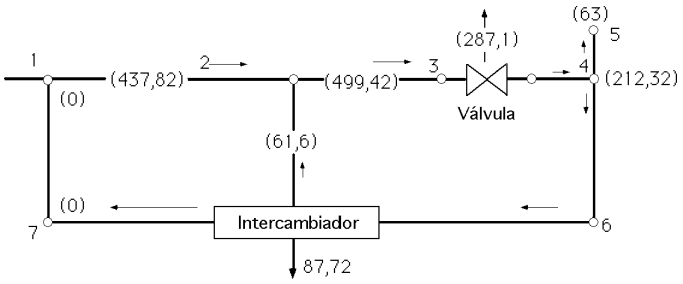

Fig XIV.10.- Balance exergético de un proceso Linde simple

Tabla XIV.5.- Resultados para la construcción del diagrama exergético

Estado	*Temperatura °K*	*Presión atm*	*Masa kg*	*Entalpía kJ/kg*	*Entropía kJ/kg°K*	*Exergía kJ/kg°K*	*Exergía kJ/kg°K*
1	*290*	*1*	*1*	*417,8*	*3,858*	*0*	*0*
2	*290*	*200*	*1*	*380,6*	*2,22*	*437,82*	*437,82*
3	*169*	*200*	*1*	*187*	*1,34*	*499,42*	*499,82*
4	*84*	*1*	*1*	*187*	*2,33*	*212,32*	*212,32*
5	*75*	*1*	*y*	*0*	*0*	*701,02*	*63*
6	*85*	*1*	*1 - y*	*205,3*	*2,56*	*163,92*	*149,32*

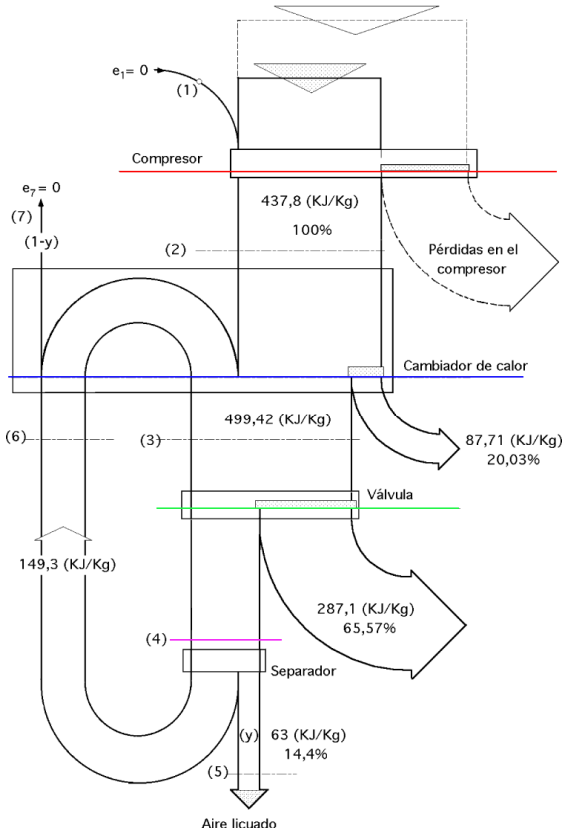

Fig XIV.11.- Diagrama exergético de un proceso Linde simple p_1= 1 atm; T_1= 290°K; p_2= 200 atm

La *exergía perdida por esta irreversibilidad* es:

$$T_0 \Delta s_{interc} = 87,71\ kJ/kg\ ,\ (\%\ sobre\ el\ trabajo\ de\ compresión = 20,1\%)$$

La *entropía generada en la válvula de estrangulación* es:

$\Delta s_{válv} = 1\ (s_4 - s_3) = 2{,}33 - 1{,}34 = 0{,}99\ kJ/kg°K$

La exergía perdida por esta irreversibilidad es 287,1 kJ/kg, que en % sobre el trabajo de compresión es igual al 65,7% y, por lo tanto, el rendimiento exergético es: *100 - 20,1 - 65,7 = 14,2%*

XIV.7.- PROCESO LINDE CON PRESIÓN INTERMEDIA SUPERCRÍTICA

En la Fig XIV.12 se han representado las diferentes evoluciones que experimenta el fluido en el proceso Linde con presión intermedia supercrítica; este proceso proporciona una fuerte reducción del trabajo consumido por unidad de masa de fluido entregado por el compresor; sin embargo, ésto implica una reducción de la masa *y* de fluido licuado. La planta lleva dos etapas de expansión Joule/ Kelvin, Fig XIV.12.a.b, evoluciones (3-4) y (5-8); la presión intermedia en este caso es supercrítica, lo cual implica que en el separador B no hay separación de fases en líquido y gas.

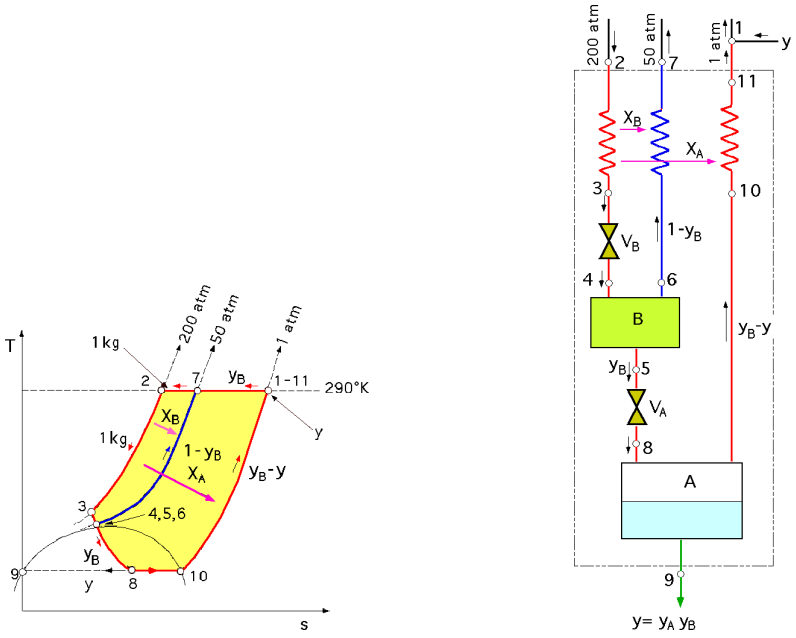

Fig XIV.12.- Proceso Linde con presión intermedia supercrítica

Aire comprimido a baja temperatura, que puede ser la del ambiente o aún menor, si previamente se ha enfriado mediante un equipo frigorífico, se envía al intercambiador de calor donde se enfría hasta alcanzar el punto 3; a continuación se produce un primer estrangulamiento hasta la presión intermedia, alcanzándose así el estado 4; el gas en ese estado pasa a un primer separador donde se divide en dos corrientes:

- *Una, $(1 - y_B)$ vuelve al intercambiador*
- *Otra, desde 5 se expande isentálpicamente hasta el estado 8 a la presión de 1 atm*

Dicho estado 8 se encontrará dentro de la zona de vapor húmedo, produciéndose allí en A, la separación entre el líquido y el vapor saturado seco. El líquido es el resultado de la operación, y el vapor restante se dirige al intercambiador de calor, donde se calentará hasta adquirir una temperatu-

ra próxima a la que posee el gas a la entrada; la fracción de gas es $(y_B - y)$.

De acuerdo con la Fig XIV.12, se tiene: $i_3 = i_4 = i_5 = i_6 = i_8$

A su vez en el depósito A, una fracción y_A de y_B se vuelve líquida de forma que $y = y_A\, y_B$

La ecuación de conservación de la energía para el volumen de control es:

$$1\ i_2 = (\ 1 - y_B\ )\ i_7 + (y_B - y\ )\ i_{11} + y\ i_9$$

de la que se deduce el valor de y.

Para calcular las temperaturas T_3 y T_4, aplicamos el principio de conservación de la energía al tanque A, obteniéndose:

$$y_B\ i_8 = y\ i_9 + (y_B - y)\ i_{10} \quad ; \quad y_A = \frac{y}{y_B} = \frac{i_3 - i_{10}}{i_9 - i_{10}}$$

que proporciona el valor de i_3, que a su vez, para las presiones p_2 y p_7 permite encontrar en Tablas o sobre el diagrama entrópico del aire, los valores de T_3 y T_4.

El *trabajo de compresión* es la suma: $T_{c(1\text{-}7)} + T_{c(7\text{-}2)}$, siendo: $\begin{cases} T_{c(\,1\text{-}7\,)} = \{(i_7 - i_1\ ) - T_0\ \ (s_7 - s_1\ )\}\ y_B \\ T_{c(\,7\text{-}2\,)} = \{(i_2 - i_7\ ) - T_0\ \ (s_2 - s_7\ )\}.1 \end{cases}$

El *proceso de la creación de la entropía en los intercambiadores* X_A y X_B es:

$$\Delta s_{interc} = (\ 1 - y_B\ )\ (s_7 - s_6\ ) + (y_B - y\ )\ (s_{11} - s_{10}\ ) - 1.\ (s_2 - s_3\ )$$

siendo la exergía perdida en este proceso $T_0 \Delta s_{camb.}$

El proceso en la válvula de alta presión es: $\Delta s_{(válv\ B)} = 1\ (s_4 - s_3\ )$

El proceso en la válvula de baja presión es: $\Delta s_{(válv\ A)} = y_B\ \ (s_8 - s_5\ )$

El rendimiento exergético de la planta se define como: $\eta_{ex} = \dfrac{(ex_9 - ex_1\ )\ y}{(ex_7 - ex_1\ )\ y_B + (ex_2 - ex_7\ )}$

Aplicación: *Vamos a desarrollar un ciclo Linde entre las presiones $p_1 = 1$ atm y $p_3 = 200$ atm, con presión intermedia $p_7 = 50$ atm, para un valor de $y_B = 0{,}2$, y temperatura de entrada $T_0 = 290°K$.*

La ecuación:

$$1\ i_2 = (\ 1 - y_B\ )\ i_7 + (y_B - y\ )\ i_{11} + y\ i_9$$

proporciona un valor: $y = 0{,}06845 \ \Rightarrow\ y_A = \dfrac{y}{y_B} = \dfrac{0{,}06845}{0{,}2} = 0{,}3424$

Las ecuaciones: $\begin{cases} y_B\ i_8 = y\ i_9 + (y_B - y)\ i_{10} \\ y_A = \dfrac{y}{y_B} = \dfrac{i_3 - i_{10}}{i_9 - i_{10}} \end{cases} \xrightarrow{\text{deduciéndose}} i_3 = 135\ \dfrac{kJ}{kg}$

Trabajo de compresión según (1-7) = $\{(i_7 - i_1) - T_0\ (s_7 - s_1)\}\ y_B = 64{,}8\ kJ/kg$

Trabajo de compresión según (7-2) = $\{(i_2 - i_7) - T_0\ (s_2 - s_7)\}\ 1 = 114{,}3\ kJ/kg$

Trabajo total de compresión, suma de los dos anteriores: $64{,}8 + 114{,}3 = 179{,}1\ kJ/kg$

El trabajo por unidad de líquido producido y el rendimiento exergético son:

$$\frac{T_{c\,(total)}}{y} = 2617\ \frac{kJ}{kg} = \frac{2617}{3600\ x\ 1{,}14} = 0{,}638\ \frac{kW}{litro}$$

$$\eta_{ex} = \frac{T_{C\,rev}}{\frac{T_C}{y}} = \frac{0{,}207}{2{,}617} = 0{,}2679\ (26{,}79\%)$$

El *crecimiento de entropía en los intercambiadores*, viene dado por la ecuación:

$$\Delta s_{interc} = (1 - y_B)(s_7 - s_6) + (y_B - y)(s_{11} - s_{10}) - 1\ (s_2 - s_3)$$

con entropías: $s_3 = 1{,}0075\ kJ/kg$, $s_6 = 1{,}1903\ kJ/kg$; $\Delta s_{interc} = 0{,}1704\ kJ/kg^oK$

y la exergía perdida en el mismo: $T_0\ \Delta s_{interc} = 49{,}5\ kJ/kg\ (27{,}6\%)$

Válvula de alta presión: $\Delta s_{(válv\ B)} = 1\ (s_4 - s_3) = 0{,}1828\ kJ/kg^oK$; *exergía perdida* $= 53{,}01\ kJ/kg$

Válvula de baja presión: $\Delta s_{(válv\ A)} = y_B\ (s_8 - s_5) = 0{,}0987\ kJ/kg^oK$; *exergía perdida* $= 28{,}62\ kJ/kg$

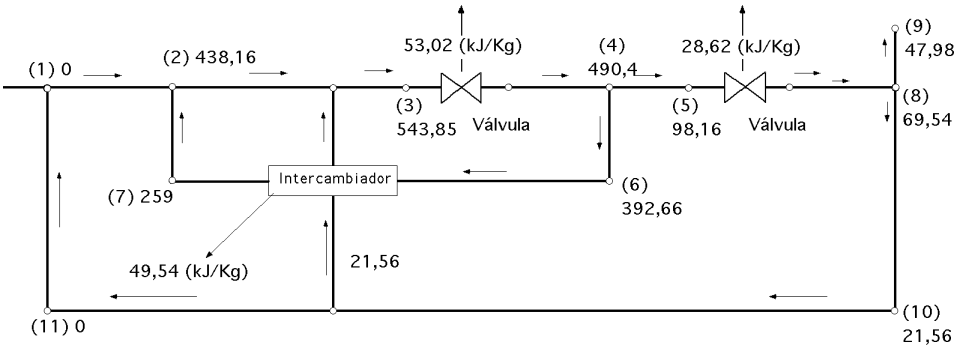

Fig XIV.13.- Balance exergético de un proceso Linde con presión intermedia supercrítica

Las exergías perdidas en las válvulas son de *53,01 kJ/kg* y *28,62 kJ/kg*, lo que supone un 29,6% y un 16,0% respectivamente.

Estos datos se recogen en la Tabla XIV.6, para la construcción gráfica del balance exergético.

El estado muerto es para: $T_0 = 290^oK$ y $p = 1\ atm$

El rendimiento exergético es: $\eta_{ex} = \frac{ex_9}{T_c} = \frac{47{,}98}{179{,}1} = 0{,}2679\ (26{,}79\%)$

Tabla XIV.6.- Resultados para la construcción del diagrama exergético de un proceso Linde (presión intermedia supercrítica)

	Temperatura	*Presión*	*Masa*	*Entalpía*	*Entropía*	*Exergía*	*Exergía*
Estado	*°K*	*atm*	*kg*	*kJ/kg*	*kJ/kg°K*	*kJ/kg°K*	*kJ/kg°K*
1	*290*	*1*	*1*	*417,8*	*3,858*	*0*	*0*
2	*290*	*200*	*1*	*380,6*	*2,219*	*438,18*	*438,18*
3	*146,7*	*200*	*1*	*135*	*1,007*	*543,85*	*543,85*
4	*135,1*	*50*	*1*	*135*	*1,19*	*490,83*	*490,83*
5	*135,1*	*50*	*0,2*	*135*	*1,19*	*490,83*	*98,16*
6	*135,1*	*50*	*0,8*	*135*	*1,19*	*490,83*	*392,66*
7	*290*	*50*	*0,8*	*407*	*2,704*	*323,86*	*259,11*
8	*81,7*	*1*	*0,2*	*135*	*1,684*	*347,72*	*69,54*
9	*81,7*	*1*	*0,068*	*0*	*0*	*701,02*	*47,98*
10	*81,7*	*1*	*0,132*	*205,3*	*2,559*	*164,2*	*21,56*
11	*200*	*1*	*0,132*	*417,8*	*3,858*	*0*	*0*

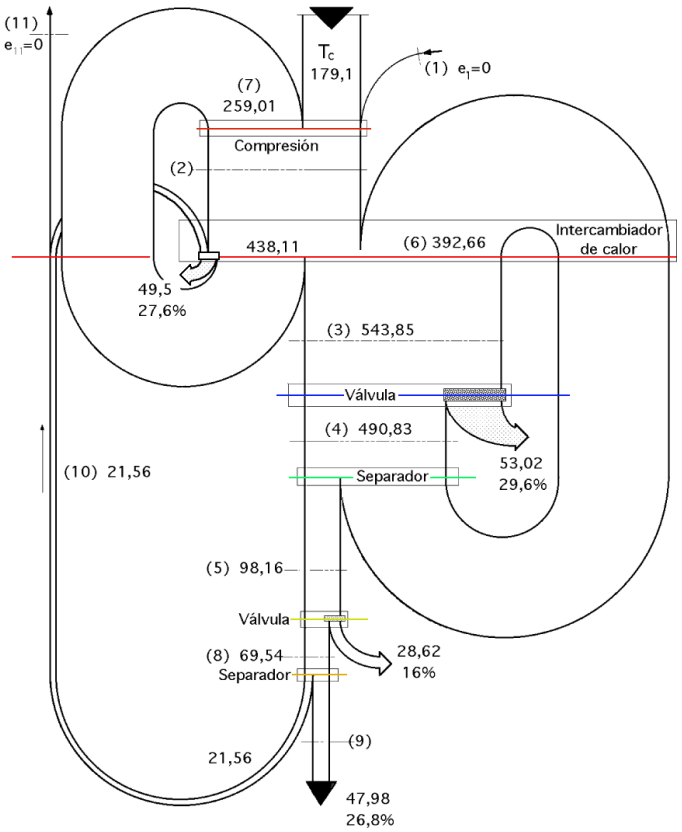

Fig XIV.14.- Diagrama exergético de un proceso Linde con presión intermedia supercrítica

XIV.8.- PROCESO LINDE CON PRESIÓN INTERMEDIA SUBCRÍTICA

Teniendo en cuenta el diagrama y el esquema de la Fig XIV.15 en los que se ha representado el proceso, se observa que de la expansión (3÷4) sale una mezcla líquido-vapor que se separa en B, comportándose de la misma forma que el A. En la válvula de alta presión se expansiona sólo gas, mientras que en la válvula de baja presión se expansiona sólo líquido en las condiciones del punto 5, que al llegar a las condiciones del punto 8 se ha transformado en vapor húmedo a menor temperatura, separándose allí la fracción y de la y_B expansionada, que es el líquido obtenido. El resto del pro-

ceso es idéntico al caso anterior, por lo que no repetiremos la formulación.

Aplicación: *Supondremos los mismos datos del caso anterior pero reduciendo la presión intermedia a 30 atm. Tampoco se da el valor de y_B, que en este caso hay que calcular.*

En el tanque de separación A, una fracción y_A de y_B está en estado líquido, por lo que: $y = y_A \; y_B$

$$\textit{En el tanque A: } y_A = \frac{i_{10} - i_8}{i_{10} - i_9} = \frac{205{,}3 - 116{,}8}{205{,}3 - 0} = 0{,}431$$

$$\textit{En el tanque B: } y_B = \frac{i_6 - i_4}{i_6 - i_5} = \frac{199 - i_3}{199 - 116{,}8} \quad \Rightarrow \quad i_3 = 168{,}1 + 91{,}6\, y_B$$

Aplicando la ecuación de conservación de la energía al volumen de control, se tiene:

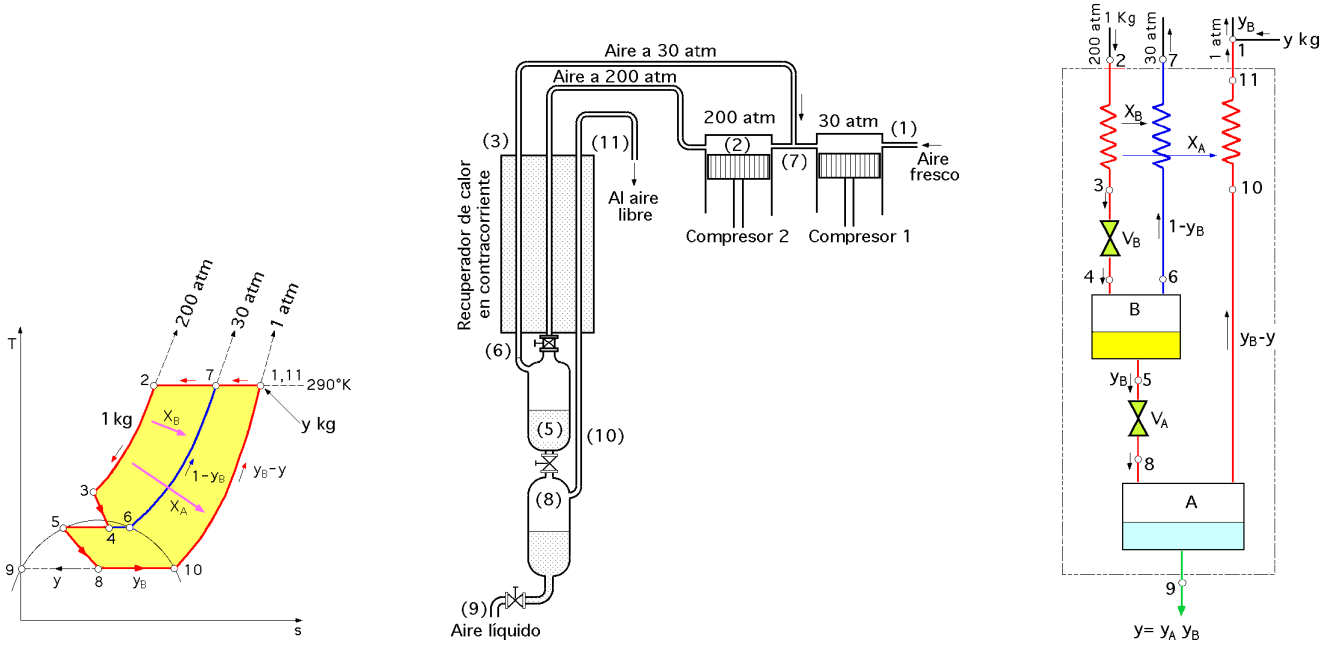

Fig XIV.15.- Proceso Linde con presión intermedia subcrítica

$$1 \cdot i_2 = (1 - y_B)\, i_7 + (y_B - y)\, i_{11} + y\, i_9 = (1 - y_B)\, i_7 + 0{,}569\, y_B \; i_{11} + y\, i_9 =$$

$$= \{(1 - y_B) \cdot 411{,}5\} + (0{,}569\, y_B \cdot 417{,}8) + 0 = 380{,}2 \; kJ/kg \quad \Rightarrow \quad y_B = 0{,}1778$$

$$i_3 = 168{,}1 + (91{,}6 \cdot 0{,}1778) = 184{,}39 \; kJ/kg \quad \Rightarrow \quad T_3 = 168{,}7^{\circ}K \; ; \; s_3 = 1{,}3223 \; kJ/kg^{\circ}K$$

$$\left.\begin{array}{l} \textit{Trabajo de compresión según (1-7)} = 50{,}08 \; kJ/kg \\ \textit{Trabajo de compresión según (7-2)} = 156{,}44 \; kJ/kg \end{array}\right\} \quad \Rightarrow \quad \textit{Trabajo total de compresión} = 206{,}52 \; kJ/kg$$

$$\textit{Trabajo neto por unidad de líquido: } \frac{T_C}{y} = \frac{206{,}52}{0{,}431 \cdot 0{,}1778} = 2695 \; \frac{kJ}{kg} = \frac{2695}{3600 \cdot 1{,}14} = 0{,}657 \; \frac{kW}{litro}$$

$$\textit{Rendimiento exergético} = \frac{0{,}701}{2{,}696} \cdot 100 = 26\%$$

Procesos térmicos en los intercambiadores:

Crecimiento de entropía: $\Delta s_{camb} = \{(1 - y_B)(s_7 - s_6) + (y_B - y)(s_{11} - s_{10})\} - 1\,(s_2 - s_1) = 0,1738\ kJ/kg°K$

Exergía perdida en los intercambiadores: $T_0 \Delta s_{camb} = 504\ kJ/kg°K$

Crecimiento de entropía en la válvula de alta presión: $\Delta s_{(vál\ B)} = 1\,(s_4 - s_3) = 1,608\ kJ/kg°K$

El crecimiento de entropía en la válvula de baja presión es: $1,4558\ kJ/kg°K$

Exergías perdidas en las válvulas: $82\ kJ/kg$, $85\ kJ/kg$ *y* $19,53\ kJ/kg$ *respectivamente.*

Tabla XIV.7.- Resultados para la construcción del diagrama exergético de un proceso Linde con presión intermedia subcrítica

Estado	*Presión atm*	*Masa kg*	*Entalpía kJ/kg*	*Entropía kJ/kg°K*	*Exergía kJ/kg°K*	*Exergía kJ/kg°K*
1	*1*	*1*	*417,8*	*3,858*	*0*	*0*
2	*200*	*1*	*380,6*	*2,219*	*438,11*	*438,11*
3	*200*	*1*	*184,4*	*1,322*	*501,94*	*501,94*
4	*30*	*1*	*184,4*	*1,608*	*419,09*	*419,09*
5	*30*	*0,1778*	*116,8*	*1,077*	*505,5*	*89,88*
6	*30*	*0,8222*	*199*	*1,723*	*400,35*	*329,17*
7	*30*	*0,8222*	*411,5*	*2,865*	*281,57*	*231,59*
8	*1*	*0,1778*	*116,8*	*1,456*	*395,64*	*70,35*
9	*1*	*0,0766*	*0*	*0*	*701,02*	*53,72*
10	*1*	*0,1012*	*205,3*	*2,559*	*164,21*	*16,63*
11	*1*	*0,1012*	*417,8*	*3,858*	*0*	*0*

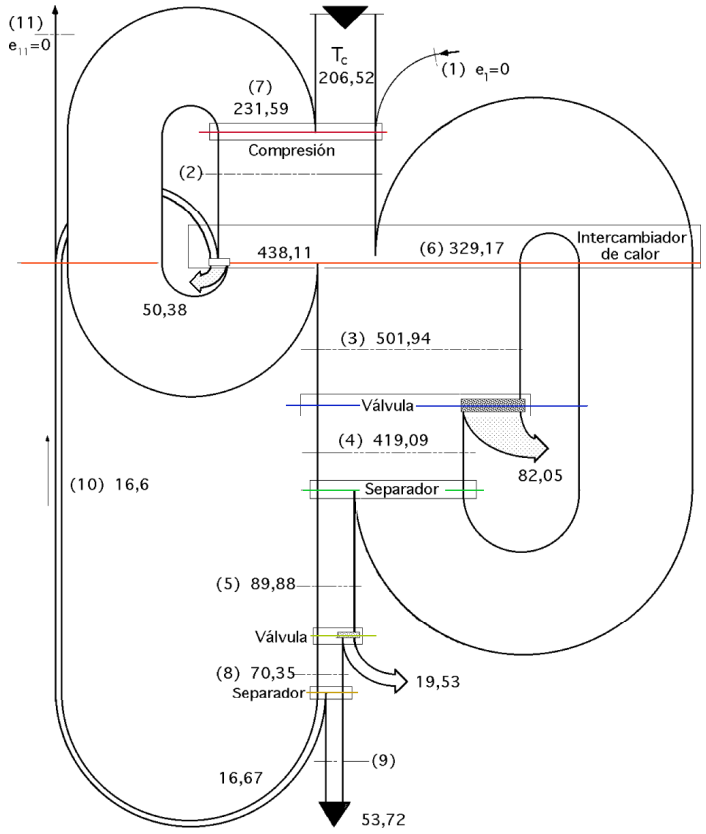

Fig XIV.16.- Balance exergético dual con presión intermedia subcrítica igual a 30 atm; $p_{máx}$*=200 atm;* T_1*= 290°K*

XIV.9.- LICUACIÓN POR EL MÉTODO CLAUDE

En 1898, Rayleigh observó que si la expansión de los gases se efectuaba en un expansor, el enfriamiento tendría que ser más intenso porque el trabajo exterior a aplicar estaría originado, en parte, por la energía interna del gas. Claude demostró ésto en 1906 haciendo uso del aparato de la Fig XIV.17a, en el que D representa el expansor de aire comprimido que entra por el tubo central A del intercambiador de calor de doble tubo a la temperatura T_A; el aire expansionado vuelve a la presión atmosférica por el tubo periférico B; la temperatura desciende progresivamente hasta alcanzar la licuación del aire, que se acumula en R, de donde se extrae mediante una válvula.

Al enfriamiento producido por el trabajo externo hay que sumar el trabajo interno de la expansión adiabática que constituye, aproximadamente, un 6% del frío producido cuando se opera a 40 atm. Mediante el dispositivo de la Fig XIV.17b, el aire una vez expandido en D, en lugar de licuar parcialmente, circula por el licuador de tubos L alimentado en parte por aire comprimido y frío de la conducción de alimentación de la máquina, que va licuándose al enfriarse por el aire expansionado del exterior.

La máquina de expansión compound, Fig XIV.17c, perfecciona las anteriores; la expansión se detiene en C_1 (primer expansor) cuando se alcanza una temperatura inferior a la crítica y el aire frío parcialmente expansionado pasa al licuador A condensando una parte del aire comprimido y frío del circuito de alimentación sometido a una presión próxima a la crítica; el aire saliente de A pasa a un segundo expansor C_2 en el que se expansiona hasta la presión normal, sufriendo un nuevo enfriamiento y provocando una nueva licuación de aire en el licuador B, de donde se conduce el cambiador de temperatura M; los dos licuadores A y B conforman un mismo cuerpo alimentado de aire frío y comprimido por una misma derivación S. Esta forma de operar tiene la ventaja de favorecer la lubricación, evitar las fugas y montar los dos expansores sobre un mismo vástago; esta disposición mejora el rendimiento del aparato, y así para máquinas que utilizan potencias de 75 CV se han obtenido 0,85 litros de aire líquido por CV/ hora.

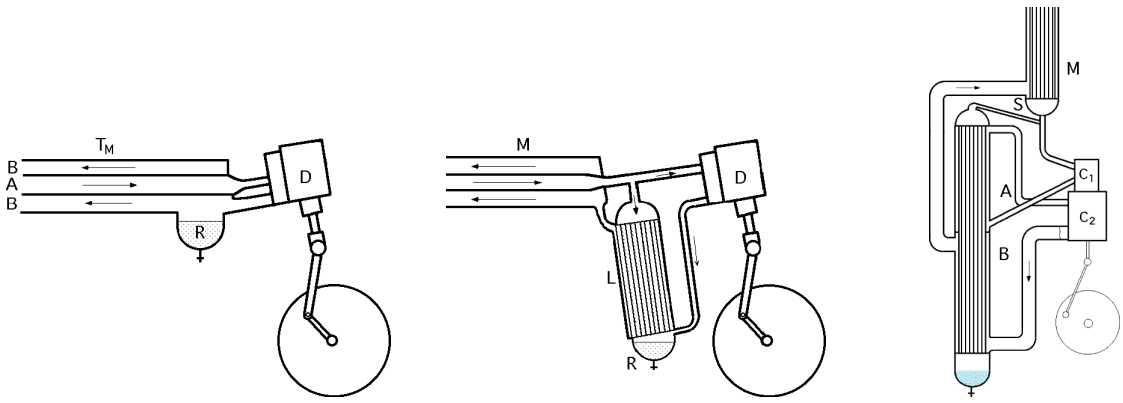

Fig XIV.17.- Sistemas de licuación por el método Claude

El método Claude opera como un proceso Linde simple, pero requiere menos trabajo por unidad de líquido obtenido, debido a que una fracción *(1-x)* del gas se expansiona adiabáticamente en una turbina (expansor), con producción de trabajo exterior. En la Fig XIV.18 se ha representado el esquema del proceso; el gas comprimido en 2, entra en el intercambiador de calor, enfriándose hasta la temperatura correspondiente al punto 3, en donde la fracción *(1-x)* pasa al expansor y sufre una expansión con recuperación de energía que se aprovecha en la compresión del gas, descendiendo la temperatura hasta la correspondiente al punto 9, penetrando en el dispositivo en contracorriente.

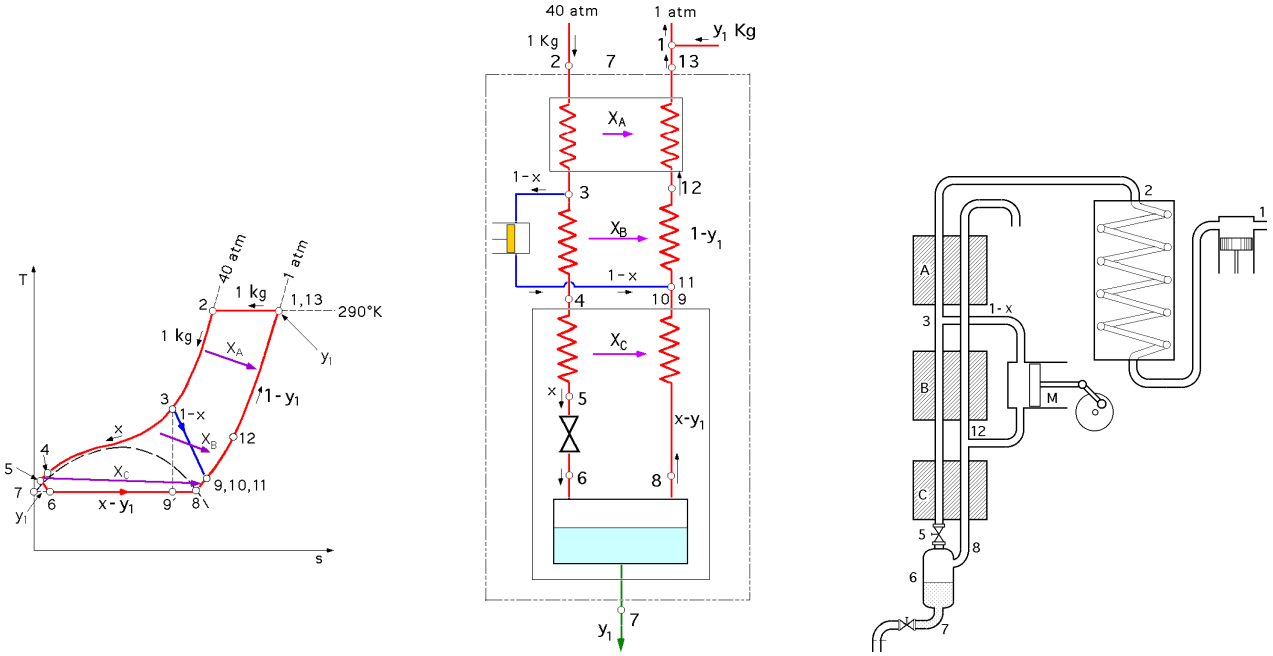

Fig XIV.18.- Método de Claude

La fracción x no expansionada se enfría en el cambiador de calor, entre 3 y 5, expansionándose en la válvula entre 5 y 6, licuándose casi en su totalidad; la parte no licuada intercambia frigorías entre 8 y 9, uniéndose en 10 al gas expansionado en el expansor.

El aparato de Claude, más complicado que el de Linde, no tiene un rendimiento mucho más elevado que el de éste, pues el trabajo recuperado en el expansor es tan pequeño, que muchas veces ni siquiera se aprovecha para la compresión.

Un perfeccionamiento de este método consiste en trabajar como en el proceso Linde, comprimiendo el aire a 200 atm, lo cual permite iniciar la expansión de *(1-x)* en el expansor, desde el mismo punto de salida del compresor, lo cual permite prescindir de la primera etapa de enfriamiento, cosa que no sucede en el proceso Claude, en el que la etapa de compresión no sobrepasa las 40 atm. Este método mejorado se conoce como de Heyland.

El primitivo proceso Claude no utilizaba válvula de expansión; sin embargo, los inconvenientes que suponían tanto la construcción de un expansor sin fugas, tanto térmicas como de gas, unidas a

problemas de licuación del gas en el mismo cilindro de trabajo, motivaron el introducir la válvula de expansión.

Así, la mayor parte del gas se expansiona con producción de un trabajo externo y se utiliza después para refrigerar el resto del aire comprimido, que expansionado a través de la válvula, como en el proceso Linde, licúa.

Dada la similitud de estos procesos, vamos a estudiar únicamente el Claude.

Un dato importante a tener en cuenta es la temperatura T_{10} final de la expansión en el expansor; el proceso es totalmente irreversible, y de ahí el que haya que tener en cuenta en los cálculos el rendimiento del expansor. Si ésto no fuera posible, una regla práctica para hallar el estado final propuesta por Hausen, consiste en establecer que por cada 10°C de enfriamiento que se obtendría con una expansión adiabática isentrópica, hasta el punto 9, la evolución real se desviaría, con crecimiento de entropía, de forma que la entalpía final fuese 1,2 Kcal mayor.

Para calcular el valor y_1 correspondiente a la fracción licuada, aplicamos la ecuación de la energía al volumen de control V_1 de la forma:

$$1\ i_2 = y_1\ i_7 + (1 - y_1)\ i_{13} + (1 - x)\ (i_3 - i_{10})$$

en la que: $(1 - x)\ (i_3 - i_{10})$, es el trabajo desarrollado en el expansor.

La temperatura T_{12} se determina en el intercambiador X_A calculando i_{12} que proporciona la temperatura citada en la forma:

$$1\ (i_2 - i_3) = (1 - y_1)\ (i_{13} - i_{12})$$

Aplicando la ecuación de la energía al tanque, se obtiene el valor de i_6 en la forma:

$$x\ i_6 = y_1\ i_7 + (x - y_1)\ i_8$$

y haciendo lo propio en el intercambiador de calor X_C se determina i_4:

$$x\ (i_4 - i_5) = (x - y_1)\ (i_9 - i_8)$$

El trabajo neto por unidad de líquido obtenido será la diferencia entre el trabajo aplicado al compresor, y el producido en el expansor, de la forma:

$$T_{comp} = (i_2 - i_1) - T_0\ (s_2 - s_1)$$

$$T_{turb} = (1 - x)\ (i_3 - i_{10})$$

Aplicación: *Para una presión p_1 = 1 atm, p_2 = 40 atm, temperatura del aire entrante en el expansor T_3 = -90°C, y un valor para la fracción x = 0,2, resulta lo siguiente:*

La temperatura final T_{10} de la expansión en el expansor se obtiene calculando el título del punto 9', $x_9 = 0{,}903$; a partir de él la entalpía $i_{9'} = 185{,}5\ kJ/kg$, el salto entálpico, $i_3 - i_{9'} = 114\ kJ/kg$, y teniendo en cuenta el rendimiento, la entalpía $i_9 = 214\ kJ/kg$.

Como: $i_9 = i_{10} \Rightarrow T_9 = T_{10} = 90°K$

El valor de y_1 se obtiene a partir de la ecuación:

$$1\ i_2 = y_1\ i_7 + (1 - y_1)\ i_{13} + (1 - x)\ (i_3 - i_{10}) \quad \Rightarrow \quad y_1 = 0{,}184$$

Tabla XIV.8.- Resultados para la construcción del diagrama exergético de un proceso Claude

Estado	Temperatura °K	Presión atm	Masa kg	Entalpía kJ/kg	Entropía kJ/kg°K	Exergía kJ/kg°K	Exergía kJ/kg°K
1	290	1	1	417,8	3,858	0	0
2	290	40	1	409,3	2,7	305,6	305,6
3	200	40	1	299,5	2,32	327,7	327,7
4	85	40	0,2	17,12	0,18	665,9	133,2
5	85	40	0,2	16,42	0,178	665,2	133,05
6	78	1	0,2	16,42	0,23	658,16	131,62
7	78	1	0,184	0	0	701,02	129
8	78	1	0,016	205,3	2,56	163,9	2,62
9	90	1	0,816	214	2,66	143,6	117,2
10	90	1	0,816	214	2,66	143,6	117,2
11	90	1	0,816	214	2,66	143,6	117,2
12	147	1	0,816	283,24	3,2	56,26	45,9
13	290	1	1	417,8	3,31	0	0
9´	78	1	0,016	185,5	2,31	216,04	3,45

El valor de T_{12} se obtiene a partir de: $i_{12} = 283{,}24\ kJ/kg$, que proporciona $T_{12} = 157°K$

La entalpía i_6 se determina a partir de: $x\ i_6 = y_1\ i_7 + (x - y_1)\ i_8 \quad \Rightarrow \quad i_6 = 16{,}42\ kJ/kg$

La entalpía i_4 viene dada por la ecuación: $x\ (i_4 - i_5) = (x - y_1)\ (i_9 - i_8) \quad \Rightarrow \quad i_4 = 17{,}12\ kJ/kg$

El trabajo de compresión es 305,6 kJ/kg
El trabajo en el expansor es 68,4 kJ/kg
$\Rightarrow$ *Trabajo neto de compresión: 305,6 + 68,4 = 237,2 kJ/kg*

El *trabajo neto por unidad de líquido* es: $T_{neto} = \dfrac{237{,}2}{0{,}184} = 1289\ \dfrac{kJ}{kg} = \dfrac{1289}{3600 \times 1{,}14} = 0{,}314\ \dfrac{kW}{litro}$

El rendimiento exergético es: $\eta_{ex} = \dfrac{T_{rev}}{\dfrac{T_u}{y_1}} = 0{,}543 = 54{,}3\%$

ANEXO

ANTECEDENTES HISTÓRICOS DEL TRATAMIENTO INDUSTRIAL DEL AIRE

XIVA.1.- LICUACIÓN DEL AIRE

Hasta hace un par de siglos no se tuvo conciencia de la composición y propiedades del aire; los griegos le consideraban uno de los cuatro elementos de que estaba constituida la materia (tierra, aire, fuego y agua). El problema del reconocimiento de los gases era difícil, ya que a todos se les llamaba de igual manera, *aires*. Leonardo da Vinci había sospechado la presencia de una porción activa de la atmósfera, pero no fue hasta mediados del siglo XVII cuando comienza a reconocerse la decisiva acción del aire en muchas de las reacciones químicas, siendo Lavoisier quien demuestra su carácter oxidante y su composición de manera muy aproximada.

Que el aire fuese susceptible de ser licuado fue enunciado en 1877, simultáneamente, por Cailletet y Pictet, pero fue Linde el que desarrolló esta industria, presentando el 5 de junio de 1895 su primera máquina para licuar el aire, que con posteriores perfeccionamientos, llegó a ser realmente utilizable para la producción de aire líquido, industria que ha adquirido un enorme desarrollo como consecuencia de la utilización del aire líquido para la obtención del oxígeno y del nitrógeno.

Mediante una referencia al pasado podemos comprender cómo ha ido evolucionando el concepto de la licuación de aire. Por los ensayos de Guericke (1650, bomba de aire), Boyle (1662), Boerhave (1731, *Elements of Chemystry*), Dalton (1801, *Manchester Memoirs V*), Gay Lussac (1802, *Memoirs of the Literary and Philos, Soc. of Manchester V*), se sabía que la metodología para hacer pasar los gases al estado líquido debían buscarse en el aumento de la presión y, simultáneamente, en el descenso de la temperatura. Por este camino logró Northmore en 1805 licuar el clorhídrico y el gas sulfuroso. En 1823 Davy y Faraday licuaron el gas sulfuroso, el sulfídrico, el bióxido de carbono, el óxido nitroso, el ácido hipocloroso, el cianógeno y el amoniaco; sin embargo, y a pesar de sus éxitos, trataron de licuar el oxígeno y el hidrógeno y no lo consiguieron; en este sentido no tuvo más éxito Perkins en 1833, con sus ensayos para licuar el aire con presiones de 1000 atm.

Los trabajos de Thilorier en 1834 son dignos de mención ya que con ellos se comprobó que una mezcla de bióxido de carbono sólido y éter, era un agente refrigerante de gases mucho mejor que la nieve carbónica. Maugham en 1838 considera que para licuar el oxígeno y el hidrógeno eran necesarias además de una elevada presión, un fuerte enfriamiento del gas. Mitchell establece en 1839 que el enfriamiento debido a la gran expansión del bióxido de carbono líquido hacía congelar otra por-

ción de líquido, experimentos en los que empleaba altas presiones y bajas temperaturas, hasta -110ºC. En tales circunstancias pudo licuar todos los gases menos el oxígeno, nitrógeno, aire, óxido nítrico, óxido de carbono y metano. Así parecía quedar irremisiblemente condenada a perdurar la teoría de los gases permanentes, pero Faraday insistió en que bajando aún más la temperatura también se podría lograr que estos gases licuarían, por cuanto con óxido nitroso líquido podían producirse enfriamientos muy por debajo de las temperaturas obtenidas con el bióxido de carbono líquido.

Los experimentos de Natterer, famosos por emplear presiones muy elevadas y bajas temperaturas, 3.600 atm de presión y temperaturas de -80ºC, producidas con éter y CO_2 sólido, no consiguió la tan ansiada licuación del oxígeno, aire e hidrógeno.

Mendeleieff, en 1861, estudia el paso del estado gaseoso al líquido, y designó con el nombre de *punto de ebullición absoluto de un líquido*, a la temperatura a la cual el líquido se convierte en vapor, independientemente de la presión y del volumen. Andrews introduce el concepto de temperatura crítica, que fue de la mayor importancia para la evolución de estudios posteriores, siendo esta temperatura la correspondiente al punto de ebullición absoluto de Mendeleieff. Las investigaciones de Andrews permitieron explicar los fracasos anteriores y en 1893 establece que, para cada gas existe una cierta temperatura crítica por encima de la cual el gas no se puede licuar por mucho que se aumente la presión. Sólo cuando el gas está por debajo de esa temperatura puede ser licuado, siendo entonces necesaria una presión relativamente pequeña para conseguirlo, llamada *presión crítica*.

Desde la perspectiva que da el tiempo, sorprende en cierto modo la sencillez de los aparatos que utilizó Andrews en sus trabajos, publicados en 1863, en los que comentaba lo siguiente:

Cuando el CO_2 por simple empleo de presión se licuaba parcialmente y la temperatura ascendía lentamente a 31ºC la línea de separación entre el líquido y el gas se iba debilitando, perdía su curvatura y finalmente se desvanecía por completo. Todo el espacio quedaba entonces lleno de un fluido homogéneo que, por súbita alteración de la presión o por una pequeña reducción de la temperatura, permitía observar el fenómeno especial de formación de niebla en toda la masa. A una temperatura inferior a 31ºC no se podía conseguir la licuación del CO_2 o la separación en dos estados diferentes de la materia, aún ejerciendo presiones de 300 a 400 atm. Con óxido nitroso los ensayos transcurren de modo análogo.

Andrews definió los conceptos de gas y de vapor en la forma que se acepta actualmente; cuando el gas se halla a una temperatura inferior a la crítica, y se puede licuar por el sólo efecto de la presión, se debe considerar como vapor; en cambio cuando su temperatura es superior a la crítica, de manera que para ser licuado tiene que existir un enfriamiento previo, se debe denominar gas. Andrews basándose en sus investigaciones, llega a la conclusión de que los estados gaseoso y líquido son sólo distintas formas que adopta la materia y que el paso de una a otra transcurre sin cambio súbito de volumen, sin desarrollo de calor, y sin solución de continuidad; éste pensamiento es la base de la teoría desarrollada por Van der Waals en 1873.

Joule y William Thomson repiten en 1845 los ensayos de Gay-Lussac; para ello introducen gases comprimidos en un matraz vacío, los dejan expansionar y miden el descenso de temperatura, evaluando los incrementos de temperatura que se producen al incrementar la presión, hallando que se produce un descenso de la temperatura de 1/4 de ºC en la expansión del aire sin realización externa de trabajo mecánico, sólo a consecuencia del trabajo interno, por cada atm de expansión. Este hecho fue usado más tarde por Linde como fundamento para su método de licuación de aire.

Siemens fue el primero en transportar aire comprimido en contracorriente; aprovecha el frío producido en las máquinas de hielo, y construye en 1857 una máquina de producción de frío que patentó. Es en esta patente donde se emplea por primera vez la idea de obtención de frío por la expansión de un líquido comprimido, por ello transcribimos unos breves aunque extraordinariamente didácticos párrafos utilizados en su solicitud de patente:

-La invención se refiere a la congelación o enfriamiento por expansión del aire o de otros fluidos elásticos.

- El aire se comprime primero a través de un cilindro o de una bomba de construcción especial, con lo que la temperatura sube; se enfría en estado comprimido, y luego se deja expandir a través de un cilindro o de una máquina de construcción especial.

- El aire así enfriado se pone en contacto con los objetos destinados a la congelación o al enfriamiento, y se envía luego a través de un aparato de cambio de temperatura, donde se enfría el aire comprimido que pasa por el mismo aparato contracorriente.

- Si la temperatura de la atmósfera es de 70°F y por la compresión se calienta para después enfriarlo de nuevo a 70°F, luego por la expansión su temperatura desciende hasta 20°F.

- Este aire frío corre luego por el aparato de cambio de temperatura, y en él se enfría 30°F la siguiente porción de aire comprimido, calentándose primero a unos 110°F y escapando a esa temperatura a la atmósfera.

- El aire comprimido a 30°F al expandirse se enfría hasta -20°F, y fluye así por el aparato de cambio de temperatura, enfriando hasta 10 bajo cero la siguiente porción de aire comprimido.

- Este aire enfriado toma luego por expansión una temperatura de -60°F, etc.

- Las temperaturas mencionadas no se deben tomar en sentido absoluto, pero dejan apreciar que el sentido de la invención está indicado para producir un efecto de acumulación o de reducción ilimitada de temperatura.

- El aire comprimido penetra caliente y sale frío, mientras que el aire expansionado penetra frío y sale caliente.

Otras máquinas similares se construyen en esa época y por ello cuando Hampson y Linde exponen lo revolucionario de su nueva máquina surge la polémica al afirmar Hardin que se basa en ideas usadas con gran anterioridad, aunque reconoce que en las máquinas anteriores no se llegan a obtener temperaturas tan bajas como las obtenidas por ellos, ya que en las anteriores llega un mo-

mento en que el frío producido por la expansión no es suficiente para contrarrestar las perdidas de frío que se producen por la entrada en el aparato de calor externo.

Un nuevo hito histórico se produce en 1877, año que trajo la solución tan ansiada al problema. Cailletet y Pictet, simultáneamente, consiguen licuar los llamados hasta entonces gases permanentes. Ambos consiguen licuar oxígeno, Pictet en mayor cantidad que Cailletet, pero éste consigue también la licuación de óxido de carbono, nitrógeno e hidrógeno. Es en la sesión de la Academia de Ciencias de Paris del 24 de diciembre de 1877 cuando se dan a conocer al mundo científico. Una carta de Cailletet fechada el 2 de diciembre, comunicaba que había logrado licuar oxígeno y óxido de carbono a -29ºC, temperatura producida por la ebullición de bióxido de azufre a una presión de 300 atm. En la misma sesión se lee un telegrama de Pictet en el cual comunica que ha conseguido licuar oxígeno a 230 atm y -140ºC.

El método de Cailletet está basado en el enfriamiento debido a la ejecución de un trabajo externo por expansión adiabática, por el que un gas comprimido sobre mercurio en un recipiente de vidrio, por expansión súbita realiza un trabajo, empujando al mercurio, no recibiendo calor alguno del exterior, por lo que pierde energía en la realización de ese trabajo y, en consecuencia, se enfría.

El método de Pictet basado en un enfriamiento continuo por debajo del punto crítico y aumento simultáneo de presión, se aplicó a la licuación del O_2 y era el mismo método de refrigeración permanente ya usado por él para la producción de hielo; el O_2 se debía enfriar primero a la temperatura crítica y esta temperatura se debía mantener a medida que se producía el incremento de la presión del gas.

El frío necesario se producía en dos fases:

a) En la primera por vaporización del SO_2, se lograba una temperatura de -65ºC, frío que se transmitía al CO_2 líquido

b) En la segunda fase se conseguía la temperatura de -140ºC por vaporización del CO_2 mantenido líquido a -65ºC

Ambos métodos sólo servían para una pequeña cantidad de aire muy limitada, que una vez licuada se extraía para posteriormente volver a introducir gas y comenzar el proceso; estos métodos no trabajaban en modo continuo y, por lo tanto, no eran utilizables para la fabricación masiva de aire líquido. Era necesario un nuevo método que consiguiese cantidades elevadas para su uso en la industria, dado que se empleaba por una parte para la obtención de bajas temperaturas en innumerables procesos tecnológicos, así como para la obtención de O_2 prácticamente puro partiendo de una materia prima bastante barata como es el aire.

La técnica de bajas temperaturas y obtención de frío de manera continua, se puede conseguir

mediante una expansión continua del aire muy comprimido en una válvula de estrangulamiento, con lo que el aire a elevada presión se enfría fuertemente a causa del trabajo interno (método de Linde, Hampson y otros). Por otra parte si ese trabajo se recupera en una máquina de expansión surgen los métodos de Claude, Pictet y otros. Heyland patenta un nuevo método combinación de los anteriores.

EL AIRE.- El aire tiene una importancia transcendental en la industria, pues además de reunir unas condiciones óptimas de constancia en su composición y ser prácticamente inagotable, se ha logrado también su tratamiento, manipulación y transporte mediante instalaciones herméticamente cerradas. Hasta hace un par de siglos no se tuvo conciencia de la composición y propiedades del aire existente en la atmósfera; los griegos le consideraban uno de los cuatro elementos de que estaba constituida la materia (tierra, aire, fuego y agua). Leonardo da Vinci había sospechado la presencia activa de una porción de la atmósfera, pero no fue hasta mediados del siglo XVII cuando comienza a reconocerse la decisiva acción del aire en muchas de las reacciones químicas, siendo Lavoisier quien en este sentido demuestra el carácter oxidante del aire y determina su composición de manera muy aproximada, (otras fuentes reconocen el mérito de este descubrimiento a Hales, Mayor o Robert Boyle con su publicación Sceptical Chymist).

El aire atmosférico presenta una composición prácticamente fija en todos los puntos de la Tierra, siendo sus principales componentes el nitrógeno, el oxígeno y el argón, estando también presentes cantidades mínimas de otros gases, en la forma:

Nitrógeno: 78,06% en Vol y 75,5% en peso

Oxígeno: 21,00% en Vol y 23,2% en peso

Argón: 0,94% en Vol y 1,3% en peso

CO_2: 0,03% en Vol

Hidrógeno: 0,01% en Vol

Neón: 0,0015%

Helio: 0,0005%

Kriptón: 0,00011%

Xenón: 0,000008%

La primera manipulación industrial del aire tiene carácter físico y consiste en separar por destilación, previa licuación, los distintos elementos que le componen, industria justificada porque cada uno de ellos, y especialmente el oxígeno, nitrógeno y gases nobles son materias primas de gran utilidad. Las necesidades que tiene la industria de O_2 y N_2 libres obligan a la separación entre sí y de los gases raros, aprovechando las diferencias de sus puntos de ebullición mediante licuación seguida de una destilación fraccionada, y los productos separados se gasifican y llevan a la temperatura ambiente recuperando el frío necesario para la licuación.

EFECTO JOULE-THOMSON.- Cuando se realizan una serie de experiencias Joule-Kelvin, a la misma temperatura inicial T_1, y presión p_1 pero variando la presión p_2 del lado opuesto al tabique

poroso, se observa que a cada presión p_2 corresponde una T_2 distinta, pero en cada una de las experiencias, las entalpías del estado inicial y final serán iguales.

De la ecuación fundamental de Joule Kelvin se deduce que la expansión de un gas perfecto se produce sin variación de su temperatura, hecho que no sucede para los gases reales. A temperaturas normales, por debajo de la crítica, y operando a presiones no muy elevadas, todos los gases que se expansionen isentálpicamente se enfrían, salvo el H_2 y el He, que se calientan si se opera a temperaturas inferiores a -80ºC y -243ºC, respectivamente.

- Teniendo en cuenta la curva de inversión de Joule-Kelvin, por ejemplo la de la Fig XIV.4 para el N_2, no se produce licuación a ninguna presión si la temperatura de entrada del fluido es superior a la de inversión T_i = 350°C para el N_2, pues el gas estrangulado aumentaría su temperatura

- Cuando se opera con H_2 y He, es necesario enfriarlos previamente mediante otro gas ya licuado, y así llevarlos a una temperatura inferior a la T_i máxima de inversión

La fórmula del efecto Joule-Kelvin sólo es aplicable si se conoce la ecuación de estado del gas, a partir de la cual se determina la variación de la temperatura en la expansión. Para el aire se puede utilizar la fórmula empírica de Linde de la forma,

$$T_2 - T_1 = 0{,}276\ (p_2 - p_1)\ (\frac{273}{T})^2$$

que tiene bastante exactitud, siendo este enfriamiento isentálpico el fundamento de la licuación de gases por el procedimiento Linde.

En la Fig XIV.8.ab se representa el esquema del aparato primitivo con su diagrama temperatura-entropía; la compresión del aire de $1 \div 3$ se hace isotérmicamente por medio de un compresor seguido de un refrigerante con circulación de agua para absorber el calor de compresión; en la práctica, esta operación se efectúa escalonadamente intercalando los refrigerantes correspondientes, debido a que:

- La compresión isotérmica consume menos energía mecánica que la adiabática

- Operando por etapas, el calentamiento en cada una de ellas es menor y la operación se aproxima tanto más a la condición isotérmica cuanto mayor sea el número de etapas en que se verifique la compresión

A partir de 3 el aire comprimido a la temperatura T_1 del refrigerante pasa al recuperador en contracorriente con el aire frío expansionado, siguiendo la isobara $3 \div 4$, es decir, su enfriamiento se verifica hasta la temperatura a presión constante, y alcanzada esta última se produce la expansión en la válvula 4 hasta la presión atmosférica; en la puesta en marcha la temperatura T_2 es superior a la que corresponde al punto 4 de funcionamiento normal del aparato, pero los sucesivos enfriamientos producen las expansiones a temperaturas cada vez más bajas hasta que la isentálpica $4 \div 5$ corta

a la región de coexistencia del líquido y el gas en cuyo momento comienza la licuación, formándose una mezcla de aire líquido y gaseoso con las entropías correspondientes a los puntos 0 y 6 para la temperatura T_2 y presión final de la expansión. El aire no condensado pasa al recuperador donde cede su frío, evacuándose a la atmósfera a una temperatura de $1^{o}C \div 2^{o}C$ inferior a la del refrigerante debido a la perfección conque funciona el intercambiador de calor.

El aire entra en el compresor con una entalpía i_1, siendo i_0 la del aire líquido y considerando además que el aire no licuado es evacuado con la misma entalpía i_1 que entra; las frigorías que ha tenido que producir el sistema para licuar la fracción x son:

$$Q = x\ (i_1 - i_0\ )$$

El valor de x se deduce de la entalpía i_3 del aire comprimido que penetra por el extremo del aparato en contracorriente, que es igual a la suma de las entalpías correspondientes a la parte:

- *No licuada*
- *Evacuada a través del aparato*

luego $x = \dfrac{i_1 - i_3}{i_1 - i_0}$, y sustituyendo este valor en la anterior se tiene: $Q = i_1 - i_3$, que expresa el hecho de que el rendimiento en frigorías depende de las condiciones de entrada y salida del aire en el intercambiador de calor, siendo independiente de la temperatura a que tiene lugar la expansión.

La fórmula empírica de Linde expresa la proporcionalidad entre la variación de la temperatura y la caída de presión, valor éste que determinará el efecto frigorífico y, por tanto, la cantidad x de aire; en el funcionamiento el aparato absorbe la energía mecánica correspondiente al trabajo de compresión isotérmica que para los gases perfectos viene expresado por:

$$E = \int_1^2 p\ dv = R\ T \int_1^2 \frac{dp}{p} = R\ T\ ln \frac{p_2}{p_1}$$

siendo para los gases reales $1{,}6 \div 1{,}7$ veces mayor y siempre, aproximadamente, una función logarítmica de la relación entre las presiones de trabajo (grado de compresión).

La expresión anterior indica que se necesita el mismo trabajo de compresión para llevar el aire de $1 \div 10$ atm, que de $10 \div 100$ atm. Para que la relación entre presiones de trabajo sea máxima con el mínimo consumo de energía, es necesario operar entre presiones cuya diferencia sea lo mayor posible, pero cuya relación sea pequeña, es decir, que habrá ventaja operando a altas presiones. Una máquina que trabaja entre 150 y 1 atm producirá el mismo efecto que otra que opere entre 200 y 50 atm, pero el consumo de energía estará en la relación 3,61/1.

En el cuerpo de bomba la compresión es adiabática, pero se aproxima a la isotérmica mediante

la refrigeración que elimina el calor de compresión. La relación entre el volumen de gas aspirado y el desalojado por el émbolo es el rendimiento volumétrico, que disminuye con el grado de compresión; se tiene ventaja trabajando en varias etapas con refrigeración intermedia y con un mismo aumento de presión en cada una e ellas, no mayor a 1/5 si es posible, ya que en estas condiciones se asegura la lubricación.

Los gases licuados que a 15ºC tienen una presión de vapor superior a 5 atm se han de comprimir por etapas cuyo número se indica a continuación:

NH_3 compresión en dos tiempos hasta 3,5 y 12÷ 15 atm

CO_2 compresión en tres tiempos hasta 4÷ 22 y 80 atm

O_2 compresión en cuatro tiempos hasta 4,2÷ 14,6÷ 50÷ 200 atm

El primer cuerpo de bomba es de gran diámetro, disminuyendo en las sucesivas etapas; todos ellos se montan en un vástago común que acciona los émbolos. Después de cada compresión es necesaria la refrigeración intermedia para eliminar el calor de compresión.

En la Fig XIVA.1 se representan dos compresores de 4 y 6 etapas, con 1 y 2 vástagos respectivamente, indicándose las refrigeraciones intermedias.

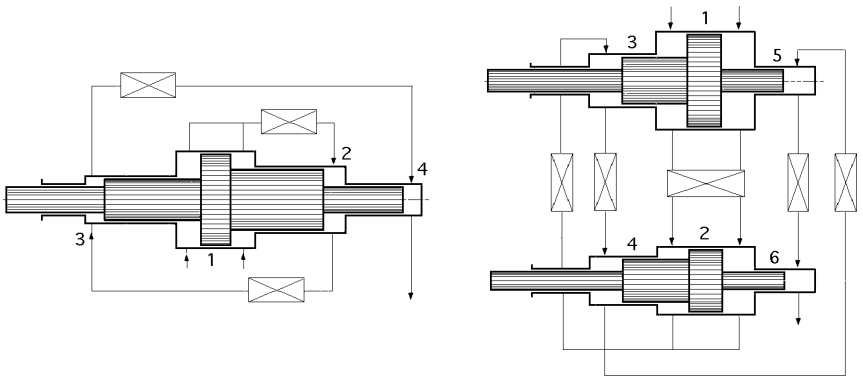

Fig XIVA.1.- Compresores de 4 y 6 etapas, con 1 y 2 vástagos respectivamente y refrigeraciones intermedias

Fundándose en estas consideraciones, Linde ideó los aparatos con circuitos de alta presión a fin de reducir al mínimo la energía mecánica necesaria para obtener 1 kg de aire licuado. En la Fig XIV.15 se representa el esquema y diagrama *(T, s)* de estas máquinas:

- El aire a 1 atm representado por el punto 1 se comprime a 30 atm en el primer compresor alcanzando el punto 7, y luego a 200 atm en el segundo compresor situándose en 2

- En el aparato en contracorriente se enfría isobáricamente hasta el punto 3, y entre éste y el 4 se expansiona de 200÷ 30 atm

- La parte correspondiente a 5 licúa y la parte gaseosa 6 cede isobáricamente el frío en la refrigeración intermedia 6÷ 7 en el aparato de contracorriente, saliendo a la temperatura T_1 para ser comprimida de nuevo a

200 atm

- El aire licuado en 5 a 30 atm se expansiona adiabáticamente hasta 1 atm a través de una segunda válvula según 5÷8, evaporándose una parte que atraviesa el intercambiador de calor enfriándose según la isobara 9÷1, y se elimina a la atmósfera a la temperatura T_1.

Con los aparatos de producción elevada se obtiene 1 kg de aire líquido por cada 1,15 CV/hora.

- Expansión con trabajo exterior.- En 1893, lord Rayleigh observó que si la expansión de gases se efectúa en los álabes de una turbina, el enfriamiento tendría que ser mayor porque el trabajo exterior sería originado por la energía interna del gas. Claude, en 1906, trabajó para la demostración de este principio con el aparato de la Fig XIV.17a representando D un motor de aire comprimido que entra por el tubo central A del intercambiador de calor M; el aire expansionado vuelva a la atmósfera por la periferia B de M; la temperatura desciende progresivamente hasta alcanzar la licuación del aire, el cual se acumula en R, de donde se extrae a través de la válvula. Al enfriamiento producido por la realización de trabajo externo se suma el correspondiente al interno de expansión adiabática, que constituye un 6% del frío producido cuando se opera a 40 atm.

Claude pensó en la ventaja que supondría la licuación del aire a presión por producirse a temperaturas más elevadas, mejorando de esta forma el rendimiento de la expansión. Empleó el dispositivo de la Fig XIV.17b, en el que el aire, después de trabajar en el motor D, en lugar de licuarse parcialmente circula por los tubos del licuador L de haz tubular, alimentado por una parte del aire comprimido frío de la conducción de alimentación de la máquina que se va licuando al enfriarse por el aire expansionado del exterior.

Los aparatos de expansión compound, Fig XV17.c, perfeccionan los anteriores, deteniéndose la expansión en C_1 (1er motor) cuando se alcanza una temperatura inferior a la crítica y el aire frío parcialmente expansionado pasa al licuador A, condensando una parte del aire comprimido del circuito de alimentación sometido a una presión próxima a la crítica; el aire saliente de A pasa a un segundo cilindro C_2 en el que se expansiona hasta la presión ordinaria, experimentando un nuevo enfriamiento y provocando nueva licuación de aire en el licuador B, de donde se conduce el intercambiador de calor M; los dos licuadores A y B están reunidos en un mismo cuerpo y alimentados de aire frío y comprimido por una misma derivación S.

Esta forma de operar tiene la ventaja de favorecer la lubricación, evitándose las fugas de una cara del pistón a la otra y montando los dos motores sobre un mismo vástago; se evitan también fugas al exterior, disposición que mejora el rendimiento del aparato, y así, máquinas que utilizan potencias exteriores de 75 CV han obtenido 0,85 litros de aire líquido por CV/hora.

El enfriamiento originado por un trabajo exterior es mayor que cuando se realiza a entalpía constante, como ocurre en el procedimiento Linde, lo que unido a la consideración de recuperación

de trabajo que supone esta forma de operar, justifica los esfuerzos realizados para aplicar esta expansión a la licuación de gases.

En la práctica:

- La expansión exige un cilindro con pistón sin fugas y el aislamiento térmico necesario, difíciles de conseguir

- La licuación del gas en el mismo cilindro produce dificultades en el funcionamiento

Claude y Heyland, para evitar los inconvenientes hasta aquí apuntados, propusieron un procedimiento mixto, en el que la mayor parte del aire se expansionaba con producción de trabajo externo y se utilizaría después para refrigerar el resto de aire comprimido, que expansionado a través de una válvula, como en el procedimiento Linde, se licúa; este procedimiento aprovecha la licuación a presión permitiendo trabajar a temperaturas más elevadas lo que redunda en beneficio de los motores, ya que cuanto mayor es la temperatura de los gases, más se acercan a las condiciones de los perfectos y, por tanto, el trabajo recuperado se acercará tanto más al teórico cuanto mayor sea la temperatura de trabajo del aire comprimido sobre el pistón.

La Fig XIV.18 representa el esquema del procedimiento, y el diagrama (T-s):

- El gas comprimido y enfriado por el refrigerante está representado por el punto 2 y entra en el aparato de intercambio de calor, enfriándose hasta la temperatura correspondiente al punto 3

- Desde el punto 3, la fracción (1 - x) pasa al motor M y sufre la expansión con recuperación de energía que se aprovecha en la compresión del gas, descendiendo su temperatura hasta la correspondiente al punto 9, penetrando en el dispositivo en contracorriente C.

- La fracción x no expansionada se enfría en B y C hasta la temperatura correspondiente al punto 5 expansionándose a entalpía constante entre 5 y 6 licuándose en gran proporción; la parte no licuada cede sus frigorías en C uniéndose con el expansionado en el motor.

- La línea de trazos 3-9 indica la trayectoria y la expansión del aire si fuese isentálpica, produciendo tan sólo el enfriamiento correspondiente al punto 12 menor que cuando la expansión se realiza con producción de trabajo exterior

El aparato de Claude, más complicado que el de Linde, no tiene un rendimiento energético mucho más elevado que éste, ya que el trabajo recuperado en el motor es tan pequeño que muchas veces ni siquiera se aprovecha para la compresión.

Un perfeccionamiento de este procedimiento consiste en trabajar como en el de Linde, es decir, no expansionar al final hasta la presión atmosférica, sino suspenderla en un determinado límite, llevándose de nuevo a la presión primitiva con un menor gasto de compresión. La ventaja de esta forma de operar consiste en que:

- *La temperatura de régimen aumenta, y así, en el caso que se opere a una presión de régimen de 40 atm, la temperatura de licuación del aire es -140ºC en lugar de -180ºC*

- *Los intercambios térmicos se efectúan con elevado rendimiento cuando se trabaja con gases comprimidos, y el efecto del trabajo interno es mayor*

- *Se reducen las dimensiones del compresor*

Este proceso dió origen a la combinación de los procedimientos Linde y Claude en las instalaciones Heyland.

XIVA.2.- FUNDAMENTOS DE LA DESTILACIÓN

Hasta aquí hemos considerado al aire como un gas único, pero es preciso tener en cuenta que se trata de una mezcla gaseosa que sigue leyes que interesa conocer para el estudio teórico de su destilación. Consideremos la licuación de mezclas formadas por gases que en estado líquido son miscibles en todas las proporciones y que su aptitud para ser licuados es muy distinta debido a la diferencia en los valores de sus temperaturas críticas.

Estas condiciones se cumplen en el aire, en el que existe una zona de temperaturas comprendida entre la crítica del O_2 y la del N_2 sobre la cual la licuación del aire es imposible; para una temperatura comprendida en el interior de dicha zona tan sólo una parte de la mezcla puede ser licuada.

Para temperaturas inferiores es posible licuar la totalidad de la mezcla, siempre que se emplee una presión suficiente. En este último caso, que es el que interesa, las cosas no suceden tan fácilmente como parece; en efecto, la primera gota aparece para un valor determinado de la presión, y si ésta se mantuviese constante y se tratase de un gas único, la licuación continuaría; pero si se trata de una mezcla de gases, para que ésto suceda es preciso que la presión aumente hasta un valor para el que se efectúa la licuación total.

En todo momento habrá equilibrio entre la presión (tensión de vapor de la fase líquida) y la temperatura de ebullición, luego al aumentar aquélla durante el proceso también lo hará la temperatura. Las consecuencias que de este hecho se derivan son:

- *Durante la licuación la fase líquida no tiene la misma composición que la gaseosa, ya que las variaciones de presión del líquido implican un cambio en su composición*

- *Esta varía continuamente a medida que progresa la licuación, condensándose con preferencia el elemento más licuable en las primeras porciones, predominando el más volátil en la fase gaseosa final, pero siempre aparecerá una mezcla de ambos*

Apliquemos estos conceptos al aire: La temperatura de -194ºC dada como punto de ebullición del aire líquido a 760 mm, se refiere a la composición normal (79% de N_2 y 21% de O_2) y cuando se eva-

poran los dos elementos participan con distinta intensidad en el cambio de estado, permitiendo esta diferencia de volatilidad la separación de los elementos por destilación.

Según Travers, a la presión ordinaria el O_2 hierve a -182,5, y el N_2 a -195,5; a primera vista la diferencia de 13ºC entre ambas constantes físicas puede parecer pequeña, pero hay que considerar que a las bajas temperaturas en que se opera cada grado tiene una gran efectividad, equivaliendo tal diferencia a unos 60ºC en zonas de temperaturas normales, por lo que si en estas condiciones se pueden separar alcohol y agua cuya diferencia en los puntos de ebullición es de 21ºC, con mayor razón se podrán separar el O_2 y el N_2 del aire líquido.

Al evaporarse el aire líquido parece que se debería desprender primero el N_2; pero como ya hemos dicho, el fenómeno no es tan sencillo, y aparece siempre la mezcla de ambos componentes, teniendo desde un principio la fase resultante de la evaporación una riqueza de 7% O_2; si esta pérdida de oxígeno permaneciese constante sería suficiente para limitar a 2/3 el rendimiento de la operación. Pero la complicación del proceso es mayor, ya que a medida que avanza la destilación, la temperatura de ebullición del aire aumenta y, consiguientemente, la tensión del O_2, produciéndose un enriquecimiento de este elemento en la fase gaseosa; el O_2 en lugar de concentrarse exclusivamente en el líquido residual se va desprendiendo con los gases durante el curso de la evaporación, y su pérdida aumentará con el grado de pureza que se pretenda alcanzar. Baly determinó las riquezas en O_2 y N_2 de las fases líquida y gaseosa que se producían para cada temperatura de ebullición, estando recopilados sus datos en la Tabla XIVA.1.

Tabla XIVA.1.- Riquezas en O_2 y N_2 de las fases líquida y gaseosa que se producen para cada temperatura de ebullición

% de O, en la		*Temperatura de ebullición*	*% de O, en la*		*Temperatura de ebullición*
fase líquida	*fase gaseosa*		*fase líquida*	*fase gaseosa*	
0	*0*	*195,46*	*72,27*	*44,25*	*188*
8,1	*2,18*	*195*	*77,8*	*52,19*	*187*
21,6	*6,8*	*194*	*82,95*	*60,33*	*186*
33,35	*12,6*	*193*	*87,6*	*69,58*	*185*
43,38	*17,66*	*192*	*91,98*	*79,45*	*184*
52,17	*23,6*	*191*	*96,15*	*89,8*	*183*
59,55	*29,94*	*190*	*100*	*100*	*182*
66,2	*36,86*	*189*			

Llevando estos resultados a una gráfica se obtiene el diagrama de ebullición representado en la Fig XIVA.2, en la que un líquido A comienza a hervir a la temperatura T, desprendiendo vapores de composición P; si condensamos estos vapores originarán un líquido de su misma composición que hervirá a la temperatura T^*, emitiendo vapores de composición Q muy enriquecidos en N_2 si los comparamos con el líquido inicial; por sucesivas condensaciones y evaporaciones se lograría un nuevo enriquecimiento llegando a separar totalmente el O_2 y el N_2.

Examinemos tal posibilidad en la gráfica de la Fig XIVA.3, que representa las variaciones de

composición en % O_2 que se producen en las fases líquida y vapor con relación a la cantidad evaporada, representando los puntos de la misma abscisa de ambas curvas los estados de equilibrio entre las dos fases; el punto A indica la composición del aire líquido, y la del vapor en equilibrio con él representada por D (7% de O_2); evaporando el 82% y 99% del volumen primitivo se obtienen líquidos con 60% y 99% de O_2 respectivamente hechos que indican que la simple destilación alcanza un rendimiento mínimo y una separación imperfecta.

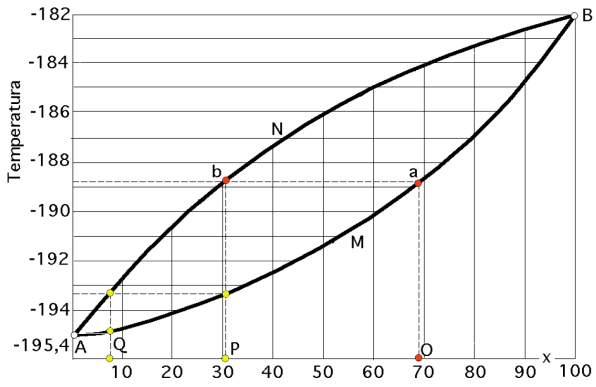

Fig XIVA.2

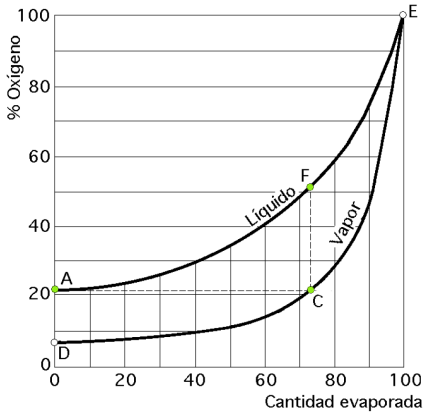

Fig XIVA.3

Por el contrario, si licuamos aire, la fase gaseosa tendrá la composición C, y el líquido en equilibrio vendrá dado por F (47% O_2) y durante el periodo en que la fase gaseosa recorre el trayecto (CD) la líquida se desplaza de F a A; si durante la licuación ambas fases están en contacto, siempre habrá equilibrio entre ellas y, por lo tanto, la gaseosa tendrá la misma composición que los vapores que produciría la líquida al hervir; por consiguiente, en este contacto de fases líquida y gaseosa, si la primera contiene más N_2 que el correspondiente al equilibrio con la segunda, se producirá la condensación de una parte del O_2 de ésta, a expensas de una parte de N_2 que vaporiza, invirtiéndose el fenómeno si contiene exceso de O_2.

Separando la fase líquida a medida que se forma en el proceso de licuación, se evacúa un líquido enriquecido en O_2, quedando la mezcla gaseosa con un mayor porcentaje de N_2, que al licuarse de nuevo origina otra fase líquida más concentrada en O_2 que la gaseosa, pero menos que la líquida anteriormente separada; continuando sucesivamente con estas separaciones se llega a alcanzar un equilibrio entre la fase líquida obtenida últimamente y la gaseosa que queda fuertemente enriquecida en N_2, mucho más que si no se hubiese procedido a la separación del líquido en el momento de formarse; por este procedimiento se llega, al menos teóricamente, a obtener una fase gaseosa constituida por N_2 casi puro.

Cuanto más baja es la temperatura a que se produce la licuación (menor es la presión a que se opera), mejor se efectúa la licuación anticipada del elemento menos volátil.

Para evaporar los elementos que constituyen el aire es preciso suministrarles los calores de vaporización, que son $\begin{cases} 48\ cal\ por\ kg\ de\ N_2 \\ 51\ cal\ por\ kg\ de\ O_2 \\ 50\ cal\ por\ kg\ de\ aire\ líquido \end{cases}$, e inversamente, para la licuación habrá que absorber las mencionadas cantidades de energía térmica; si adaptamos estas dos operaciones opuestas, se logra que cada vez que se evapora una cierta cantidad de aire líquido y se separe en N_2 y O_2, se licuará una cantidad de aire igual a la evaporada, siempre que la recuperación de calor sea íntegra.

Este intercambio de calorías no se verifica si el aire gaseoso que se va a licuar y el líquido que se evapora están a la misma presión, porque para que éste provoque la licuación del primero es preciso que le robe calor, o lo que es igual, que su temperatura de ebullición sea inferior, para que se origine un salto de temperatura que facilite dicho intercambio de calor, lo que sólo se consigue cuando la presión del aire a licuar es mayor que la del aire líquido.

Además, considerando que el intercambio térmico no puede ser nunca perfecto, existe la necesidad de aportar una cierta cantidad de frío para compensar las pérdidas que haya por radiación o por defecto de la recuperación de frío, ya que los gases que salen siempre tendrán una temperatura algo más baja que los que entran.

- Técnica de la destilación.- Todos los fenómenos que hemos citado que favorecen la separación del N_2 y O_2 están conseguidos utilizando las columnas de destilación de platos, en las que se producen un enriquecimiento gradual en O_2 conforme se desciende y el correspondiente enriquecimiento ascendente en N_2. En estas columnas sencillas no se logra nunca la separación íntegra del N_2 y O_2, a no ser que se interrumpa la destilación del aire dejando una parte sin destilar; pero de esta forma no se alcanzaría la destilación continua ni la recuperación total del frío, que son los puntos esenciales para la economía de estas instalaciones. La separación total requiere la existencia de dos columnas, una que funciona como destiladora, y otra, como rectificadora; parte del aire tratado se debe expulsar del aparato como gas de escape formando una mezcla de N_2 y de O_2 en proporción variable, según interese la obtención del O_2 o del N_2, puros; así, por ejemplo, en una instalación de O_2 líquido tan sólo se puede obtener N_2 puro el 50% como máximo del volumen de O_2 producido, y recíprocamente la cantidad de O_2 que se puede obtener como producto secundario en la obtención de N_2 es aproximadamente el 15% de la producción; por esta razón, antiguamente eran instalaciones diferentes las productoras de O_2 y de N_2 a partir del aire líquido, aunque actualmente han sido unificadas por el empleo de columnas dobles que trabajan a presiones diferentes.

La de Linde, representada en la Fig XIVA.4, tiene el siguiente funcionamiento:

- *El aire comprimido y frío penetra por A en el serpentín S_1 de la columna 1, sumergido en aire enri-*

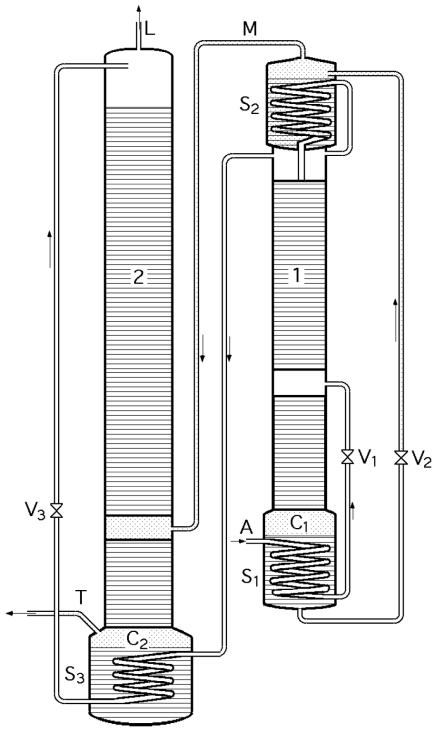

Fig XIVA.4

quecido en O_2 contenido en C_1, que funciona como caldera

- Después de expansionarse a través de la válvula V_1 penetra por la mitad de la columna 1 que trabaja a la presión de 4÷ 5 atm, en cuya parte superior se recogen vapores de N_2 casi puro que atraviesan un serpentín S_2 sumergido en aire líquido que los condensa, y vuelven a caer por la torre como reflujo

- Este aire líquido se obtiene por expansión hasta la presión atmosférica a través de la válvula V_2, del líquido procedente de C_1 y los vapores desprendidos por la condensación del N_2 que refluye, se conducen por M al tercio inferior de la columna 2

- Los vapores ricos en N_2 obtenidos en la parte superior de 1 atraviesan el serpentín S_3 sumergido en un baño de O_2 casi puro contenido en C_2 y licuados se expansionan a través de V_3 entrando por la parte superior de la columna 2 para actuar como líquido de reflujo

- Por T se obtiene una corriente de O_2 , y por L se obtiene otra de N_2 casi puro

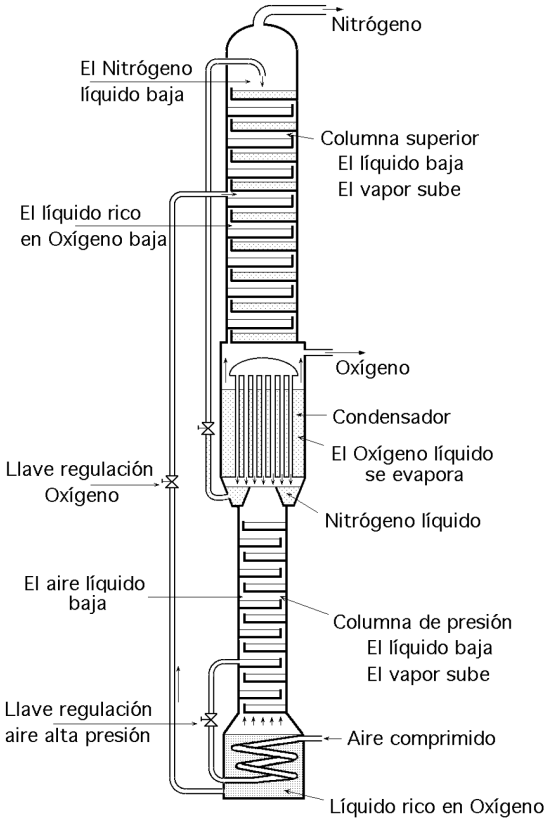

Fig XIV.A.5

Más adelante se logró la total separación de ambos elementos acoplando el artificio de retroceso de Claude entre las dos columnas unificadas en un mismo cuerpo. En la Fig XIVA.5 se representa el aparato y se indica el movimiento de gases siendo su funcionamiento idéntico al anterior:

- A consecuencia de la diferencia de presión entre ambas columnas se eleva la temperatura de ebullición del N_2 gaseoso formado en la separación previa, de forma que puede ser condensado por el O_2 líquido que constituye el reflujo de la segunda columna, por cuanto a la presión de 1,5 atm el N_2 licúa a -178,60ºC, temperatura superior a la de ebullición del O_2 cuando se opera a la presión atmosférica.

En el procedimiento Claude el aire se desdobla mediante retroceso en $\begin{cases} N_2 \text{ casi puro} \\ \text{Un líquido que contiene 45\% de } O_2 \end{cases}$

siendo necesaria una columna rectificadora para completar la separación, montada sobre el mismo aparato de retroceso. Las fábricas que utilizan este procedimiento suplen la instalación de licuación

por compresión del aire destinado a la destilación hasta 50 atm; los productos resultantes del desdoblamiento efectuado en la columna de rectificación, antes de dirigirse al intercambiador de calor, atraviesan un recipiente provisto de serpentín por el que circula aire comprimido que se licúa por la alta presión a que se halla sometido.

La instalación representada en la Fig XIVA.6 consta de dos aparatos en contracorriente E y E' recorridos por el aire comprimido a 50 atm, que a la salida se fracciona en dos:

- *La mayor parte se dirige al cilindro O en el que se expansiona hasta 5 atm, recuperándose el trabajo de compresión, y a la salida se dirige al recipiente A del aparato de retroceso B*

- *La segunda fracción circula por el serpentín L en el que licúa debido a la refrigeración que la proporciona el N_2 procedente de la columna rectificadora y que baña la superficie exterior*

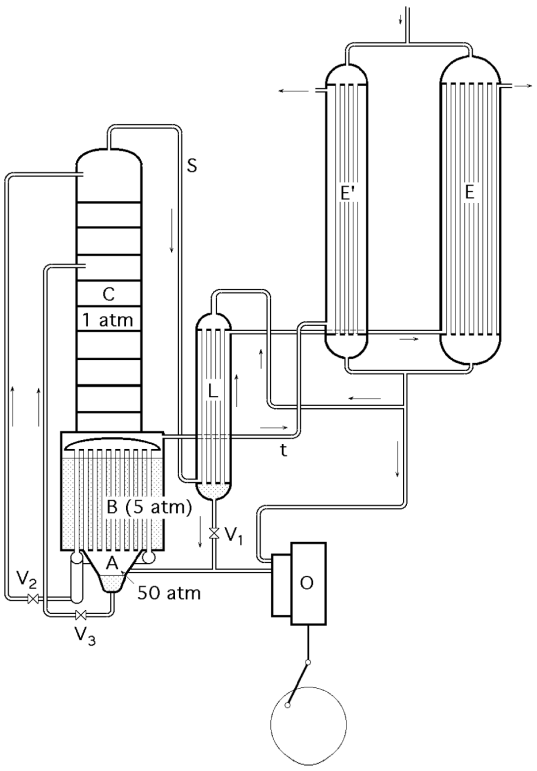

Fig XIVA.6

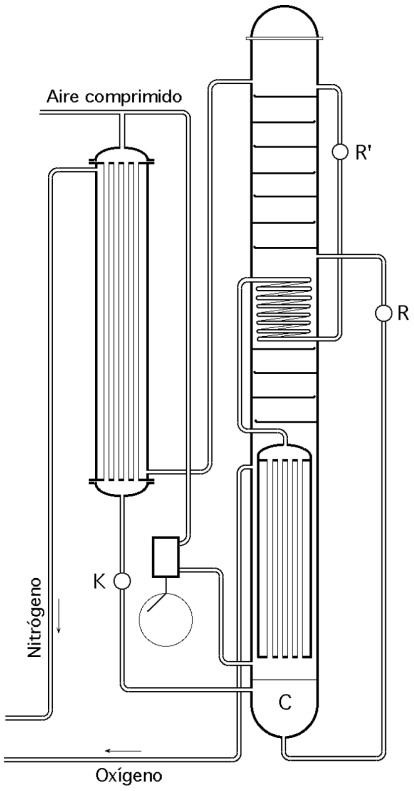

Fig XIVA.7

El aire licuado se expansiona a través de la válvula V_1 y penetra en A junto con el aire que sale del cilindro, con lo cual el aparato de retroceso está alimentado continuamente con una mezcla de aíre líquido y gaseoso; el aire se desdobla en:

- *N_2 que se acumula en el espacio anular exterior; expansionándose a través de V_2 se eleva a la parte superior de la columna C*

- *El residuo rico en O_2 se acumula en A, se expansiona a través de V_3 y penetra por la parte central de la columna*

El O_2 puro recogido en la parte superior del aparato B atraviesa por *t* el intercambiador de calor E' dirigiéndose al gasómetro; el N_2 sale por *S*, refrigera el licuador L y después atraviesa el intercambiador de calor E para dirigirse al gasómetro correspondiente.

Para la puesta en marcha se abren por completo las llaves V_2 y V_3, se cierra la V_1, y el aire expansionado en el cilindro refrigera sucesivamente la columna rectificadora, el aparato de retroceso y el licuador L.

Cuando se alcanza una temperatura suficientemente baja se abre la válvula V_1 y el aire líquido que se produce se reparte, junto con el expansionado, por la columna rectificadora atravesando las válvulas V_2 y V_3; cuando la columna y el vaporizador B están llenos de aire líquido se regulan V_1, V_2 y V_3 para que existan antes del motor O y de V_1 una presión de 50 atm, en A de 5 atm, y en B de 1 atm en la columna, alcanzándose el régimen normal de marcha. Se obtiene N_2 de 98,5 a 99% de pureza debido al reflujo de líquido rico en N_2 obtenido en el aparato de retroceso.

Un ulterior perfeccionamiento fue introducido por Claude con el dispositivo de la Fig XIVA.7:

- El aparato de retroceso está constituido por el haz tubular que produce un líquido con 35% de O_2 que se recoge en C

- Los gases enriquecidos en N_2 se envían a un serpentín en contacto con el líquido más frío de la parte superior de la columna, que una vez licuados pasan como reflujo de dicho aparato

Cuanto más rico en N_2 sea este líquido de reflujo tanto más se asegura la pureza del N_2 que sale del rectificador.

XIVA.3.- INSTALACIONES INDUSTRIALES

Según el grado de compresión a que trabajen, las instalaciones modernas se clasifican en:

- De alta presión, que operan a una presión inicial de 200 atm, siendo la de régimen 35÷ 60 atm

- De media presión, que trabajan con una presión inicial de 40÷50 atm, que en las máquinas de expansión se reduce a la de régimen de 15÷ 20 atm.

- Combinación de las anteriores, en las que una parte del aire se comprime hasta valores elevados y la mayor parte tan sólo a 4÷ 6 atm.

Antes de entrar en el detalle de los distintos procedimientos industriales, interesa conocer el proceso de purificación a que hay que someter el aire antes de llevarlo a la licuación:

- La eliminación de polvo o impurezas mecánicas se llevaba a cabo en cajas que contenían anillos Raschig de tamaño pequeño impregnados de aceite que, por adherencia, efectuaba el desempolvado

- Era preciso eliminar también el CO_2 y el vapor de agua, pues a las bajas temperaturas del proceso se solidificarían depositándose en las tuberías y produciendo obstrucciones

El primero se eliminaba por lavados con lejías alcalinas en torres rellenas con anillos Rasehig y circulación en contracorriente; el agua se separaba parcialmente en la compresión y el resto en torres con Cl_2Ca fundido, y en las grandes instalaciones por congelación del agua mediante máquinas frigoríficas de amoníaco, siendo frecuente ,a pesar de todas estas precauciones, la obstrucción de los aparatos por el agua y el CO_2 al cabo de semanas o meses de funcionamiento, lo que obligaba a paralizar la fabricación e inyectar aire seco a 50ºC que producía la gasificación y arrastre de los tapones.

Había que tener cuidado además de que el aire que se iba a licuar no contuviera gases que formasen mezclas explosivas con el O_2 como el acetileno, y por ello en las instalaciones de cianamida la toma de aire para la sección de licuación se hacía lejos de la fábrica de carburo.

PROCEDIMIENTO HAMPSON.- El procedimiento más sencillo es el Hampson, que consta de un compresor que lleva el aire, previamente eliminado de CO_2 y H_2O, a 200 atm y lo conduce a un intercambiador de calor por el que circula el aire expansionado frío; una vez refrigerado se expansiona hasta la presión atmosférica a través de la válvula y por el efecto Joule-Thomson sufre un enfriamiento que se puede estimar en unos 50ºC, llega un momento en que el enfriamiento es suficiente para que se licúe una parte del aire y el resto enfría en contracorriente al comprimido que se va a expansionar; en diez minutos se alcanzan los -193ºC necesarios para la licuación.

El intercambiador de calor está constituido por un haz de tubos delgados ($2 \div 3$ mm de sección) unidos en paralelo y en espiral que se va estrechando al principio y ensanchando al final, terminando en la válvula de expansión regulada desde el exterior; el espacio entre los tubos de sección aproximadamente triangular, es recorrido por el aire expansionado no licuado.

El intercambio de calor en este aparato se encuentra favorecido porque la capacidad calorífica y calor específico del aire comprimido aumentan rápidamente cuando su temperatura desciende, mientras que el del aire expansionado se conserva constante cualquiera que sea su temperatura con un valor aproximado de 0,24 calorías; en consecuencia, en la región inmediatamente anterior a la salida por la válvula de expansión el aire se encuentra a -140ºC, mientras que el expansionado está a -190ºC, estableciéndose por tanto, aun en las partes más frías, un salto de temperatura que favorece el intercambio de calor

Otra acción provechosa en este sentido es que la masa de aire comprimido a enfriar es mayor que el que enfría (expansionado), ya que de éste hay que descontar la parte licuada. El rendimiento del aparato depende en alto grado de la perfección del aislamiento térmico del conjunto.

Aunque sencillo, este procedimiento es poco eficaz y para una potencia de 5 CV sobre el árbol del compresor se obtiene un litro de aire líquido por hora, rendimiento que apenas aumenta con el tamaño de los aparatos, por lo que no ha sido industrializado a pesar de su simplicidad, comodidad y rapidez.

PROCEDIMIENTO LINDE.- Más perfecto es el procedimiento Linde, Fig XIVA.8, que opera a 200 atm, expansionando después hasta $20 \div 40$ atm según el tipo de instalación; consta de un compresor de varias etapas que lleva el aire a 200 atm absorbiendo el calor de compresión mediante serpentines de agua fría que rodean los cilindros; después de pasar por un separador de aceite, el aire comprimido pasa por otro serpentín rodeado de líquido incongelable que procede de una estación frigorífica o de una mezcla de hielo y Cl_2Ca para eliminar los restos de humedad y de CO_2, dirigiéndose a continuación al tubo interior del aparato de contracorriente formado por un triple serpentín concéntrico; el tubo interior termina en una válvula que permite la expansión hasta $20 \div 40$ atm según sea la compresión en las primeras etapas del compresor.

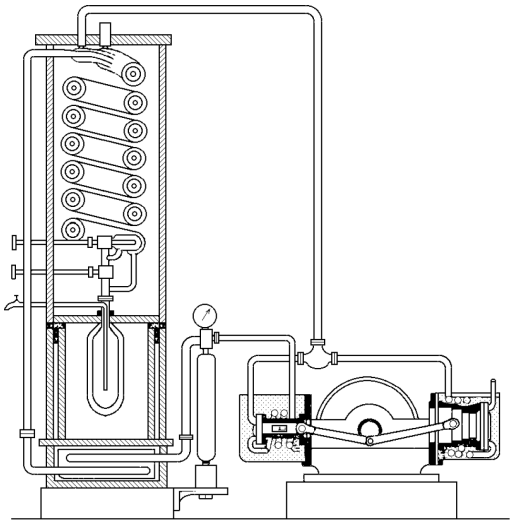

Fig XIVA.8.- Procedimiento Linde

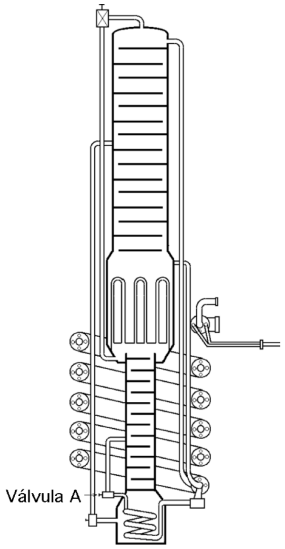

Fig XIVA.9.- Columna de destilación

La válvula es el órgano esencial de la instalación y se regula con arreglo a las indicaciones de los manómetros; el aire así expansionado y frío pasa al tubo central del triple serpentín cediendo sus frigorías hasta llegar a las etapas finales del compresor, que lo comprime hasta 200 atm, volviendo al ciclo de fabricación.

Cuando el aparato llega al régimen normal de funcionamiento, un 5% del aire se licúa a presión, y por maniobra discontinua de la válvula se expansiona hasta la presión atmosférica produciéndose la ebullición del aire licuado y descenso de la temperatura desde -140ºC (temperatura de ebullición a 40 atm) hasta -190ºC (a 1 atm); para evitar la pérdida de frío arrastrada por la fracción que se evapora, se le conduce al tubo exterior del triple serpentín. Los aparatos de la fábrica se aislan térmi-

camente. Suministra aire líquido a la media hora de funcionamiento y se obtiene más de 0,5 litros por CV-hora, pudiéndose superar notablemente este valor en instalaciones potentes, lo que representa un rendimiento muy superior al Hampson antes descrito.

Cuando actúa acoplado a una columna de destilación, el montaje se lleva a cabo de forma que el aire comprimido y frío atraviese el serpentín inferior de la columna doble de Linde, y se expansiona hasta 5 atm a través de la válvula A penetrando por la parte media de la columna inferior; el N_2 que sale de la columna rectificadora pasa al tubo exterior y el O_2 al central del triple serpentín como indica la Fig XIVA.9.

La Fig XIVA.10 es un esquema de la sucesión de aparatos y movimientos de gases en el conjunto de una instalación de alta y baja presión. El aire previamente desempolvado es aspirado por el compresor de pistón 1, (que puede ser sustituido por un turbocompresor), que eleva su presión a 6 atm; pasa a continuación a las torres 2 en las que mediante lavados con lejías de sosa el aire se descarbonata; la circulación continua de las lejías está asegurada por la bomba 3 y el depósito 4.

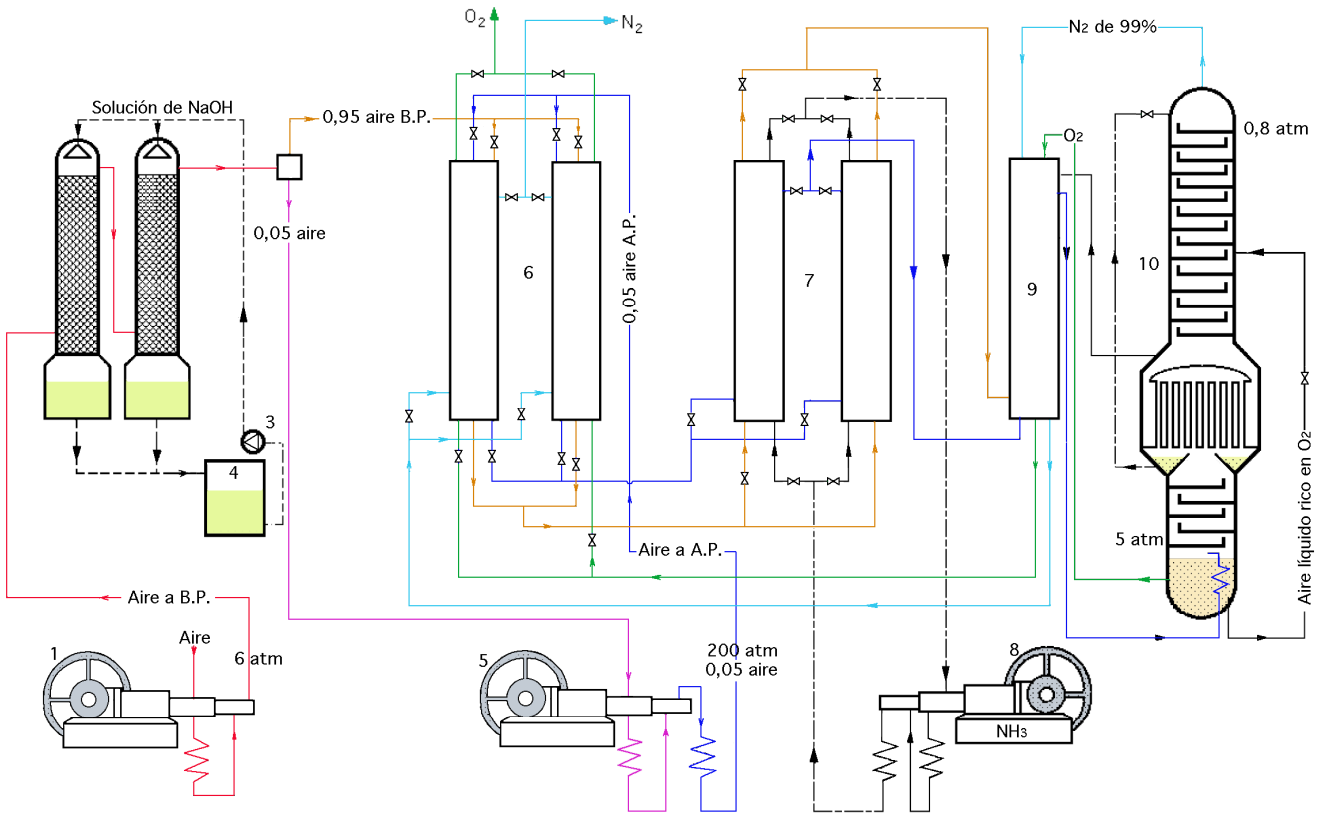

Fig XIVA.10.- Instalación de alta y baja presión para la obtención de Oxígeno y Nitrógeno por el método Linde

A la salida de las torres el aire se divide en dos fracciones:

- *Una, estimada en un 6,66% para pequeñas instalaciones y en un 5% para las grandes, va al compresor 5 de etapas múltiples elevándose la presión a 200 atm en las primeras instalaciones y a 120 ÷ 130 atm en las*

segundas

- El paso de una etapa a la siguiente se realiza a través de serpentines sumergidos en agua con la consiguiente refrigeración y eliminación del calor de compresión

Este aire a alta presión (95%), junto con la otra fracción a baja presión (5 %), penetran en los intercambiadores de calor 6 circulando por circuitos diferentes y en los que se refrigeran en contracorriente con el N_2 y el O_2 que provienen de la instalación de fraccionamiento, descendiendo la temperatura a -30ºC; a continuación ambos flujos de aire pasan a las torres 7 en las que, mediante la evaporación al vacío del amoníaco líquido obtenido en la instalación frigorífica 8, la temperatura desciende a -50ºC eliminándose el CO_2 y el H_2O por congelación; se montan por lo menos dos de estas torres 7 que se pueden independizar del ciclo de gases para que en caso de obstrucción se pueda proceder a su calefacción sin paralizar la factoría. Ambas fases gaseosas pasan después al intercambiador de calor 9 donde sufren una intensa refrigeración merced al O_2 y al N_2 que a una temperatura de -180ºC llegan directamente de la columna de fraccionamiento 10, dentro de la cual se efectúa la expansión del aire a alta presión hasta 5 atm.

Tabla XIVA.2.- Características de funcionamiento de instalaciones de aire

Características del funcionamiento	*Temp. entrada intercambiador*	*Presión*		*CV/kg aire líquido*	*Observaciones*
		inicial	*final*		
SIN PREREFRIGERACION					
Instalación de expansión simple	*15ºC*	*50*	*1*	*8,46-7,15*	
Instalación de expansión simple	*15ºC*	*100*	*1*	*5,17-4,37*	
Instalación de expansión simple	*15ºC*	*200*	*1*	*3,38-2,86*	
Instalación de AP y BP	*15ºC*	*200*	*50*	*1,83*	*El 20% del aire tratado se expansiona a 1 atm*
CON PREREFRIGERACION					
Instalación de expansión simple	*-50ºC*	*200*	*1*	*1,633*	
Instalación de AP y BP	*-50ºC*	*200*	*50*	*1,07*	*El 35% del aire tratado se expansiona a 1 atm*

La fase líquida rica en O_2 recogida en la base de esta columna, después de expansionada a través de la correspondiente válvula, pasa a la parte media de la columna de rectificación superior en la que reina una presión de 0,8 atm. La parte de aire expansionado no licuado pasa al circuito de baja presión y juntos, después de expansionados a 0,8 atm, entran por la parte superior de la columna rectificadora en la cual se desprende el O_2 por la parte inferior y el N_2 por la superior, pasando ambos a los intercambiadores de calor 9.

En algunas instalaciones:

- El O_2 obtenido en la rectificación se utiliza para la refrigeración del aire a alta presión

- El N_2 se utiliza para la refrigeración del aire a baja presión

ya que las cantidades respectivas de ambos están aproximadamente en la misma proporción que las cantidades de aire que circulan por los circuitos de alta y baja.

Tabla XIVA.3.- Consumos de energía en una instalación de simple expansión

Presión de régimen en atm	*20*	*30*	*40*	*60*	*100*	*200*
Aire enviado al cilindro	*0,88*	*0,84*	*0,8*	*0,75*	*0,68*	*0,6*
Temperatura de entrada al cilindro	*-118ºC*	*-100ºC*	*-82ºC*	*-58ºC*	*-32ºC*	*-2ºC*
CV hora por kg de aire líquido	*1,68*	*1,55*	*1,42*	*1,3*	*1,21*	*1,13*

En estas fábricas se obtiene $\begin{cases} N_2 \text{ de } 99{,}8 \div 99{,}9\% \text{ de pureza} \\ O_2 \text{ con un contenido de } 4\% \text{ de } N_2 \end{cases}$

En la Tabla XIVA.3 se indican los diferentes consumos de energía según las diversas formas de funcionamiento de una instalación de simple expansión, comprobándose el ahorro de energía de compresión cuando se opera con elevados valores de presión.

PROCEDIMIENTO CLAUDE.- Claude, después de varios ensayos, aplicó la expansión compound expansionando gradualmente el aire comprimido en dos émbolos acoplados sobre el mismo árbol, no alcanzando en el enfriamiento los -190ºC como sucede en el procedimiento Linde, sino -160ºC÷-140ºC que se utilizan para licuar la fracción de aire a 40 atm.

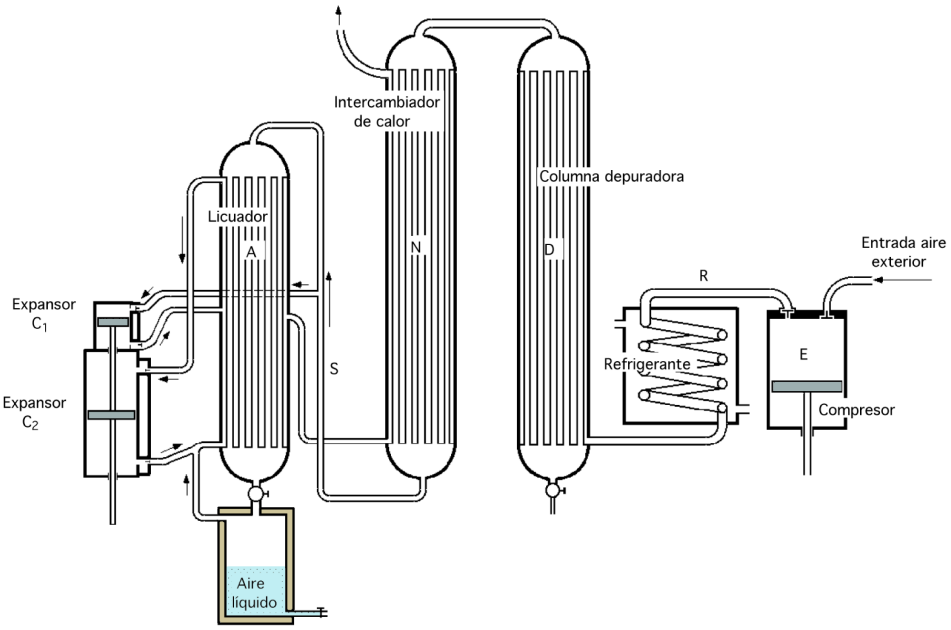

Fig XIVA.11.- Procedimiento Claude

La instalación tenía un motor M, Fig XIVA.11, que aspiraba el aire exterior comprimiéndolo a 50 atm en el compresor E y lo enviaba al refrigerante R, pasando a continuación a la columna depuradora D donde se eliminaban el CO_2 y H_2O, abandonando también el aceite del compresor que se pudiera arrastrar mecánicamente

El aire puro y comprimido pasaba al intercambiador de calor N enfriándose a costa del aire sobrante de la licuación, y dirigido por el tubo S se dividía en dos fracciones:

- *Una circulaba a presión por el licuador A*

- La otra pasaba al motor C_1 de aire comprimido, donde se expansionaba hasta alcanzar una temperatura de -160ºC, produciendo un trabajo que colaboraba en la compresión del gas entrante

El aire expansionado y frío circulaba por la envolvente superior del licuador A, que contenía aire a 40 atm procedente de N, el cual condensaba, ya que su temperatura de licuación era de -140ºC.

El aire empleado en la refrigeración pasaba de -160ºC÷-140ºC, dirigiéndose al segundo cilindro de expansión C_2 en el cual se recuperaba otra vez trabajo, y la temperatura descendía de nuevo a -160ºC; a la salida se dirigía a la envolvente inferior de A, contribuyendo de nuevo a la licuación del aire a 40 atm contenido en este órgano.

El aire totalmente expansionado y a -140ºC circulaba por el intercambiador de calor N y así el cilindro C_1 estaba alimentado con aire comprimido a dicha temperatura.

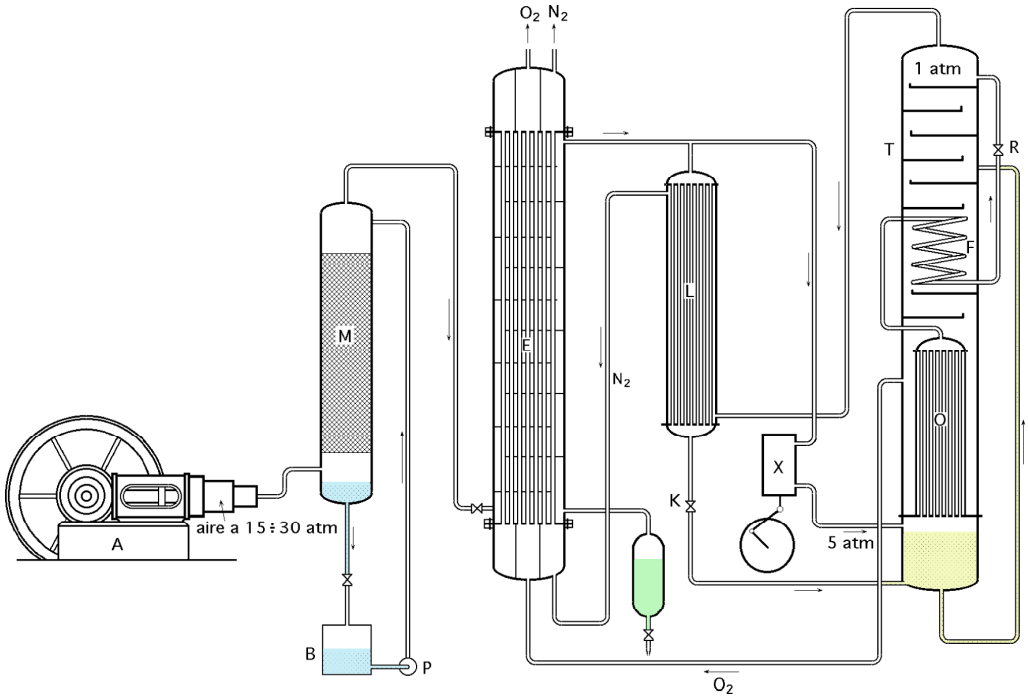

Fig XIVA.12.- Sistema Claude acoplado a una torre de destilación

La proporción entre el aire comprimido y el expansionado varía con la presión de régimen; la temperatura relativamente alta -140ºC del procedimiento, permite el empleo como lubricante el éter de petróleo en lugar del aire líquido que utiliza el de Linde, que opera a -190ºC, con la ventaja en el funcionamiento de la máquina; el rendimiento de este procedimiento es equiparable al de Linde.

Cuando funciona acoplado a la destilación el esquema es el de la Fig XVA.12:

- El compresor A lleva el aire a 15-30 atm según la potencia de la instalación

- La torre M actúa de descarbonatador por lavado en contracorriente con soluciones de sosa

- El aire purificado pasa al haz tubular E (primer intercambiador) donde condensa la humedad por la refrigeración del N_2 y del O_2 procedentes de la rectificación

El aire se divide en dos fracciones:

- La menor pasa al licuador L, donde su temperatura desciende a costa de las frigorías del N_2 evacuado de la columna y se expansiona a través de K hasta 5 atm

- La otra fracción pasa al cilindro en el que se expansiona hasta 5 atm con recuperación del trabajo externo

Ambas porciones se reúnen nuevamente en el fondo de la columna rectificadora, y el aire expansionado y no licuado sufre el efecto del aparato de retroceso, continuando la destilación como ya se expuso anteriormente; el O_2 y N_2 prácticamente puros que salen de la columna pasan a la recuperación de frigorías en los intercambiadores en contracorriente E y L. Según Claude, para producciones del orden de (500 m^3/hora de O_2 y 2.000 m^3/hora de N_2), siendo la compresión del aire necesaria tan sólo de 12 atm.

PROCEDIMIENTO HEYLAND.- El físico Heyland combinó los procedimientos de Linde y Claude utilizando:

- Válvula de expansión, como el primero, para la expansión de una parte del aire

- Un cilindro especial para el resto, en el que se efectúa la compresión y expansión alternativas, permitiendo el empleo de lubricantes ordinarios

La instalación tenía un motor que aspiraba el aire exterior comprimiéndolo a 50 atm en el compresor E y lo enviaba al refrigerante R, pasando a continuación a la columna depuradora D donde se eliminaban el CO_2 y H_2O, abandonando también el aceite del compresor que se pudiera arrastrar mecánicamente

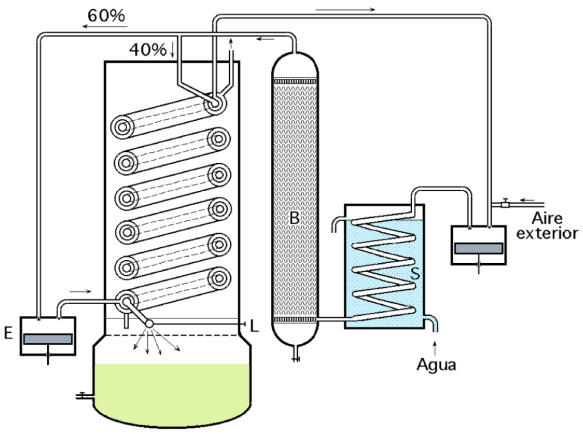

Fig XIVA.13.- Procedimiento Heyland

Para ello, el compresor Heyland tiene un gran diámetro con relación a la carrera del pistón, y las válvulas de entrada y salida del aire están dispuestas una junto a la otra en la misma extremidad del cilindro; debido a que la expansión se realiza en condiciones de mucha sección y poca altura, el enfriamiento que se produce no influye mucho en la temperatura de las paredes del cilindro, aisladas térmicamente del exterior, y que se encuentran calientes debido a la compresión anterior, evitándose de esta manera la congelación del lubricante.

La forma de operar en este procedimiento, Fig XIVA.13, es la siguiente:

a) El aire previamente refrigerado se comprime a 200 atm y el calor de compresión se elimina por refrigeración en S con agua corriente, ahorrándose el montaje de la estación frigorífica necesaria en el procedimiento Linde

b) El aire a presión y frío pasa por el separador de aceite y desecador B descomponiéndose después en dos fracciones:

- El 60% pasa a la máquina E en la que se expansiona con recuperación de un 13% aproximadamente del trabajo consumido en la compresión y se enfría hasta -160ºC

- A continuación circula por el tubo central de un serpentín triple, como el utilizado por el procedimiento Linde, refrigerando la otra porción (40%) que entra directamente por el tubo interno de dicho serpentín

Esta última fracción se expansiona continuamente a través de la válvula L licuándose parcialmente y recogiéndose en un depósito inferior el aire líquido, pasando el resto no licuado al tubo exterior del serpentín triple para contribuir a la refrigeración general y ser evacuado a la atmósfera.

El aire del tubo central se utiliza para la condensación del CO_2 y vapor de agua, o mejor aún, pasa al compresor para que una vez comprimido vuelva de nuevo al ciclo de fabricación. Este procedimiento alcanza muy buenos rendimientos y el régimen de marcha normal se logra con bastante rapidez debido a que el frío producido por el aire expansionado en el cilindro, es suficiente para conseguir la licuación del que se expansiona a través de la válvula.

PROCEDIMIENTO FRAENKL.- Un notable perfeccionamiento en la licuación del aire fue introducido modernamente por Fraenkl mediante la instalación de economizadores (recuperadores de frío).

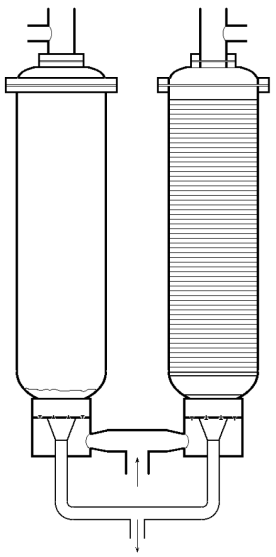

Fig XIVA.14.- Procedimiento Fraenkl

Constan de dos cámaras, Fig XIVA.14, que tienen forma cilíndrica, 4 ÷ 5 metros de altura, rellenas de láminas metálicas onduladas arrolladas en espiral y con funcionamiento alternativo; el O_2 y N_2 procedentes del rectificador, ceden sus frigorías a una de dichas cámaras, mientras la otra, ya fría, refrigera el aire que se va a licuar; periódicamente, cada 20÷ 30 segundos, se conmutan las comunicaciones invirtiendo el servicio.

Las ventajas de este sistema sobre el intercambiador tubular son:

- *Logra un intercambio de calor casi perfecto (apenas existe una diferencia de 0,5ºC entre las temperaturas de los gases que salen y entran)*

- *Alcanza grandes superficies de intercambio de calor en poco espacio (más de 1000 m^2 por m^3)*

- *La resistencia al paso de los gases y las pérdidas de frío por radiación son mínimas*

- *Simplifica la instalación evitando las operaciones de descarbonatación y secado del aire (condensan en el recuperador y en la inversión del ciclo son arrastrados por el N_2 y O_2*

- *Mejora el rendimiento térmico economizando energía mecánica*

- *La presión del aire en régimen permanente es tan sólo de 45 atm, pudiendo sustituirse los pesados y costosos compresores de pistón por turbocompresores de menor peso y más económicos*

El procedimiento de Fraenkl no es suficiente para regenerar las pérdidas de frío producidas en la separación de gases, conducción, radiación, etc., cuando trabaja por el efecto Joule-Thomson, ya que la caída de presión es pequeña, siendo preciso recurrir a la expansión en cilindro con recuperación de trabajo exterior, la cual produce la caída de presión desde:

- *La inicial dada por el compresor*
- *Las 4,5 atm a que trabaja la columna inferior del aparato destilador*

Este cilindro se puede sustituir por una turbina de expansión, bastando pasar el 20÷ 30% del aire a tratar o del N_2 producido, para obtener el frío exigido por el régimen normal del aparato de retroceso de la columna de destilación.

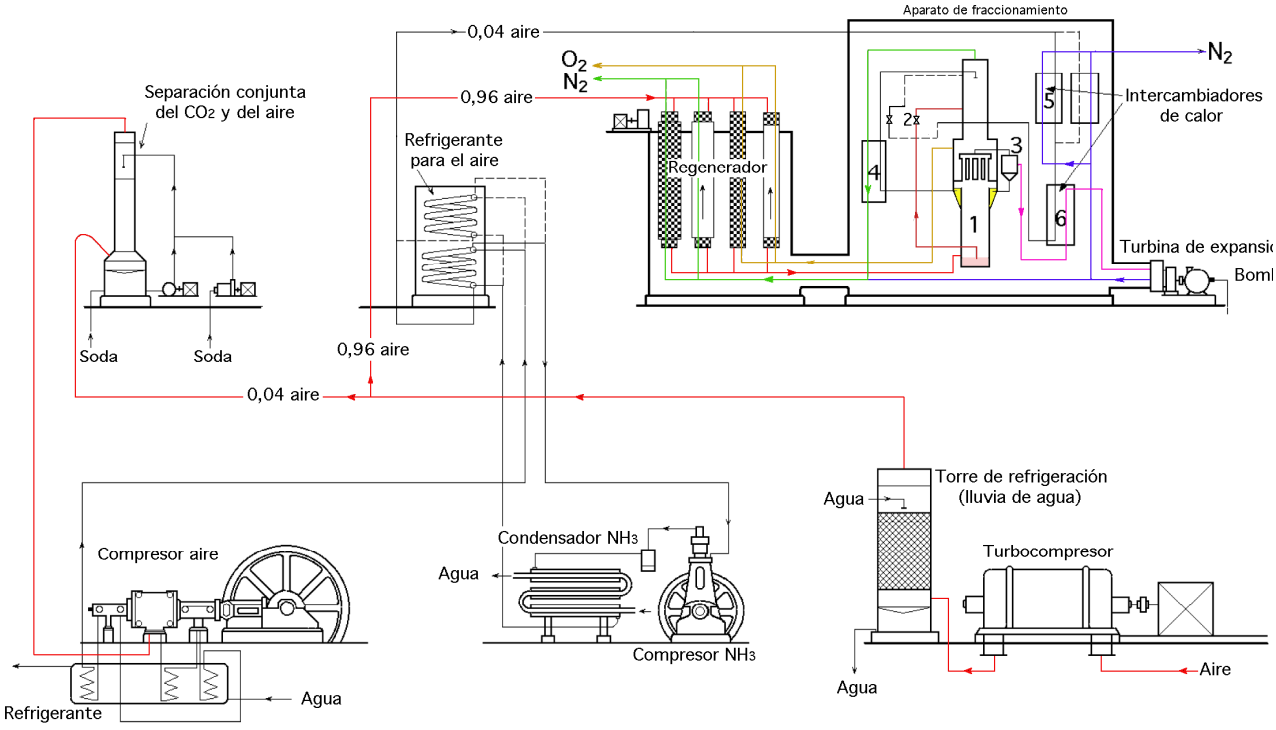

Fig XIVA.15.- Instalación para la producción de O_2 de 98%, sistema Fraenkl-Linde

En las instalaciones Fraenkl el turbocompresor sólo alcanza la presión de 45 atm y la instalación de recuperación de frío aspira aire a esta presión, que después de pasar por el serpentín de la columna inferior se expansiona a la entrada de la rectificación realizada a 0,1 atm. El aire a licuar se comprime en el turbocompresor y se enfría en torres de refrigeración con lluvia de agua en contracorriente.

- *Una pequeña fracción (el 4%) se comprime en un compresor, habiendo sido previamente depurado de CO_2 y a continuación se deseca en un refrigerante de doble serpentín con amoníaco comprimido, purificación que es necesaria porque esta fracción no atraviesa la instalación de recuperación de frío descrita*

- El aire restante (96%) a alta presión se dirige a los intercambiadores de calor 5 y 6 y sumamente enfriado se expansiona y penetra por la parte central de la columna rectificadora, con el fin de obtener el descenso de calor necesario para suplir las pérdidas de frío

La mayor parte del aire a tratar (96%) pasa a la instalación de recuperación, de frío (regenerador) y a muy baja temperatura penetra en la columna destiladora 1, licuándose por la expansión y experimentando el proceso de destilación 4 merced al cual se recoge en la parte inferior un líquido enriquecido en O_2 que, expansionado a través de la válvula 2, penetra por la parte media de la columna rectificadora; en la parte superior del aparato de retroceso se obtiene una mezcla de fases líquida y gaseosa enriquecidas en N_2 que se delimitan en el separador 3:

- La primera se dirige a través del intercambiador 4 (refrigerado por el N_2 que sale de la rectificación) y de una válvula de expansión a la parte superior de la columna rectificadora para servir como líquido de reflujo

- La fase gaseosa separada en 3, después de refrigerar el intercambiador 6, pasa a la alimentación de la turbina de expansión en la que se expansiona desde la presión de la columna destiladora hasta la atmosférica

El gas así obtenido, muy frío, pasa en parte a refrigerar el intercambiador 5, y el resto al regenerador de frío en unión con el N_2 desprendido por la parte superior de la columna rectificadora.

El O_2 que sale por la parte inferior de la columna rectificadora, se conduce directamente a sus aplicaciones atravesando el regenerador de frío.

El consumo de energía en estas instalaciones es menor que en los otros procedimientos, pero tienen el inconveniente de que los gases resultantes no son tan puros como en las instalaciones clásicas; resultan muy adecuadas para aquellas industrias que necesiten gran cantidad de O_2 de 98% a precios bajos, como
- *fabricación de aceros en convertidores*
- *oxidación catalítica del amoníaco*
- *producción de gas de agua, etc*

La comparación entre los diversos procedimientos de licuación y destilación del aire se puede realizar calculando el consumo de energía por m^3 de N_2 puro obtenido:

- Procedimiento Linde 0,3 CV/hora, pudiendose rebajar esta cifra a 0,2 CV/hora en aquellas instalaciones que operan con circuito doble de aire a alta y baja presión

- Procedimiento Claude 0,215 CV/hora, con marcha normal y operando con una compresión inicial de 15 atm

La elección del procedimiento está ligada no sólo al consumo de energía, sino a otros factores,

como pureza de los gases a obtener, sencillez de la instalación, posibilidad de marcha continua, etc.

En los procedimientos mencionados se obtienen después de la destilación N_2 y O_2 que se dirigen directamente a la instalación química que lleve a cabo su ennoblecimiento, o bien se comprimen en tres etapas mediante un compresor refrigerado con agua hasta 150÷ 200 atm envasándose en bombas de acero; la pureza normal del O_2 es del 99,5% siendo el resto N_2 y Ar; el N_2 obtenido es del 99,8% y 0,2% de O_2, estando impurificado por trazas de Ar.

El precio depende de la potencia, del procedimiento de la instalación y del de la energía; sin tener en cuenta los gastos de compresión, amortización e intereses, una pequeña instalación que produzca 10 m^3/hora dobla el precio de coste respecto a otra que produzca 500 m^3/hora. La pureza del O_2 es de gran importancia en algunas de sus aplicaciones, y así, por ejemplo, en el soplete para cortar metales el consumo excede en un 30% cuando se emplea O_2 de una riqueza del 98% a cuando es de 99,5%.

Además de la destilación del aire líquido se han propuesto otros procedimientos físicos para alcanzar la separación de los elementos que constituyen la atmósfera, basados en la propiedad que tienen las membranas de caucho de ser más permeables al O_2 que al N_2, pudiéndose obtener por tales procedimientos mezclas gaseosas con un contenido en O_2 del 92%.

XIVA.4.- SEPARACIÓN DE O_2 y N_2 POR VÍA QUÍMICA

Existen procedimientos químicos que separan los elementos constitutivos del aire a base de una absorción del O_2 que no se recupera; todos ellos los podemos considerar como métodos industriales de obtención de N_2 y sus derivados, como el amoníaco, si bien tienen el inconveniente de que la pureza del producto obtenido es muy inferior al procedente de la licuación.

El O_2 puede ser absorbido por los metales incandescentes como Cu, Fe, etc; el CuO que se forma en la absorción es fácilmente reducido por un gas reductor recuperándose el metal, o bien sirve de materia prima para la fabricación de sulfato cúprico; la reacción resulta lenta, limitada y antieconómica.

Para evitar estos inconvenientes Thorssel patentó el procedimiento explotado por la *Svenska Kvaefveindustri* que consistía en la absorción del O_2 del aire por hierro esponjoso calentado al rojo, de forma que el óxido de hierro formado se reducía por H_2; sin embargo, después de un cierto número de oxidaciones y reducciones el metal pierde su actividad, dificultad que se resolvió mezclándolo con $NaOH$ o CO_3Na_2; la oxidación puede alcanzar el 60% y la actividad de la reacción es tan viva que se elimina el O_2 aunque la corriente de aire sea rápida; la reducción del óxido se puede efectuar sin aportación de calor.

Todos los gases residuales de las combustiones son ricos en N_2 obteniéndose técnicamente puro cuando se eliminan el CO_2 y CO que lo acompañan.

Existen diversos métodos como el de Wallacex y Wasmer, que eliminan el CO_2 por lavado alcalino y el CO y O_2 por borboteo en fósforo fundido; el P_2O_2 formado, junto con el polvo arrastrado, se separan por lavado con agua en torres; análogamente se podrían beneficiar los gases de escape de motores de gas, los residuales en la fabricación del sulfúrico, etc.

En la instalación de amoníaco por el procedimiento Fauser, los gases que salen de las torres de lavado de ferrosilicio tienen una riqueza de 99% de N_2 y 12% de O_2 que se elimina por adición conveniente de H_2 y verificando la combustión utilizando amianto platinado como catalizador, llegándose a obtener directamente la mezcla de H_2 y N_2.

Para la fabricación de la cianamida cálcica, se necesita una gran cantidad de N_2 que se aporta mediante una instalación adaptada a la transformación de cianamida en amoníaco. El O_2 del aire se elimina por reacción con sulfito amónico que se oxida a sulfato dejando en libertad el N_2 puro; la cianamida se trata a presión por agua para obtener amoníaco y las lejías amoniacales se tratan por SO_2 en presencia de vapor de agua; las soluciones del sulfito amónico así obtenidas, atraviesan cinco torres de lavado rellenas con cok y en las cuales circula en contracorriente el aire; el sulfito se oxida y el aire queda exento de O_2. Los resultados obtenidos se encuentran expresados en el siguiente cuadro.

Bastan 12 Kg de sulfito para absorber 6,7 kg de O_2 obteniéndose aproximadamente el doble del N_2 que supone el gasto de amoníaco.

XIVA.5- GASES NOBLES

Terminaremos esta exposición del tratamiento industrial del aire haciendo una breve reseña de los gases nobles que contiene en cantidades pequeñísimas y que en general se consideran como impurezas; estos elementos están caracterizados químicamente por una gran estabilidad debido a que en su constitución química tienen saturadas todas sus órbitas electrónicas, lo que implica una actividad nula para reaccionar.

El He se encuentra en algunas aguas minerales; se desprende en algunos pozos naturales, como el de Petrolia, en Texas, cuya emanación gaseosa tiene la siguiente composición:

Metano 59,1% , otros hidrocarburos 10% , Nitrógeno 30% , Helio 0,9%

existiendo pozos de mayor riqueza en He, pero con menor gasto. Existe también en el aire aunque

en proporciones insignificantes.

La extracción a partir de los minerales que lo contienen se consigue por pulverización fina y ebullición con pirosulfato potásico o sulfúrico diluido; el proceso más ventajoso es el siguiente:

- Se coloca el mineral en el interior de un tubo de porcelana calentado en horno eléctrico en el que se hace el vacío, y el gas desprendido atraviesa capas de CuO enrojecido y KOH para retener agua y CO_2

- El gas resultante se somete a la acción del aire líquido en presencia de carbón que absorbe todos los gases menos el He, que queda suficientemente puro para su utilización inmediata.

El desarrollo de la industria del *He* aplica los procedimientos de licuación y destilación en aparatos semejantes a los empleados en el tratamiento del aire, obteniendo después de varios fraccionamientos *He* con una pureza de 99%; favorece dicho tratamiento el hecho de que los gases se desprendan a una presión de 45 atm.

Las instalaciones trabajan según el proceso de Jefferies Norton, basado en la expansión con producción de trabajo exterior y en el cual los gases se comprimen, purifican y licúan metódicamente hasta la obtención de un residuo gaseoso rico en He, quedando el resto de los elementos en fase líquida y aptos para un ulterior aprovechamiento industrial; los gases combustibles se reevaporan empleándose como tales.

En 1921 se instaló una fábrica en Fort Worth, que trabajaba por el procedimiento Linde y tenía una producción diaria de 1.000 m^3 de He con una riqueza de 85÷90%, que se purificaba posteriormente mediante lavados con aire líquido obtenido por el procedimiento Claude, en la instalación de Lakehurst hasta alcanzar el 98%.

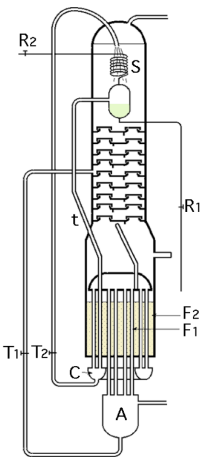

Fig XIVA.16
Sistema para la obtención de neón

El aparato, Fig XIVA.16, consta de un recipiente inferior en el que penetra el aire muy frío que se bifurca por una serie de haces tubulares F_1 y F_2 sumergidos en O_2 líquido; los productos que licúan se recogen en A y C pasando por los tubos T_1 y T_2 a la mitad y parte superior de la columna y a la presión de 1 atm gracias a las válvulas montadas sobre dichos tubos. Los gases no licuados están formados por *Ne* y *He* que ascienden hacia la parte superior de la columna de donde pasan a un recipiente enfriado por el serpentín S; los gases que salen de este sistema son muy ricos en *Ne* y *He* extrayéndose por la llave R_2, mientras que la parte condensada menos rica sale por la R_1. Se purifica del *He* que le acompaña por absorción con carbón de madera enfriado por aire líquido.

Por la luminosidad que adquiere bajo la acción de descargas eléctricas cuando está enrarecido (a baja presión), el *Ne* ha adquirido importancia industrial para llenar los tubos de Moore utilizados en los anuncios luminosos con luz roja muy atractiva, poco consumo de energía eléctrica y que puede

modificarse añadiendo vapores de mercurio, *He* u otros gases; la mezcla de *Ne* y *Hg* produce luz azul y en tubo amarillo origina el color verde; mezclado con CO_2 da color violáceo y con N_2 amarillo anaranjado.

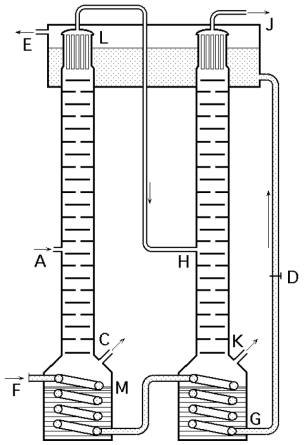

Fig XIVA.17
Sistema para la obtención de argón

Para la obtención de *Ar* se puede emplear el procedimiento Ramsay que elimina el CO_2 y el vapor de agua del aire por los procedimientos corrientes, Fig XIVA.17, pasando a continuación por *Mg* al rojo que absorbe el O_2 y el N_2 en forma de óxido y nitruro, quedando un residuo que ocupa el 0,93% del volumen de aire tratado y que está formado por *Ar* impurificado con otros gases nobles; idéntico a éste es el procedimiento Moissan que utiliza el *Ca* en lugar del *Mg*.

El procedimiento de Bodenstein trata el O_2 líquido comercial preparado por licuación del aire (puede contener hasta 3% de *Ar*), absorbiendo el O_2 por cobre al rojo y el N_2 por polvos de magnesio.

Más moderno es el procedimiento Franz Fischer, que pasa el aire descarbonatado y seco con *KOH*, SO_4H_2 y P_2O_5, sobre carburo de cal pulverizado y calentado a 800ºC en presencia de un 10% de Cl_2Ca que actúa como catalizador; el O_2 y N_2 son absorbidos formando *CaO* y CN_2Ca y el residuo está formado casi exclusivamente por *Ar*.

Para su purificación se licúa con aire líquido y se somete a la destilación fraccionada pasando primero el *He* y el *Ne* y después el kriptón y xenón.

Una purificación más delicada se puede lograr utilizando absorbentes.

La separación de *Ar* partiendo del aire líquido interesa para obtener este elemento como subproducto y aumentar la pureza del N_2 y O_2 que salen de la columna rectificadora. En 1914 la *Gesellschaft fúr Linders Eismachinem* propuso un aparato más racional para el desdoblamiento del aire, recogiendo la mayor parte del *Ar* que contiene, para evitar que escapase con el O_2 y el N_2, para lo cual se sometía el N_2 a una sobrepresión tal que se licuaba a la temperatura de ebullición del O_2.

Para ello una parte del N_2 a esta presión se enviaba al serpentín FC, Fig XIVA.17, en el que licuaba, y luego se expansionaba pasando por D a enfriar el refrigerante de retrogradación L, saliendo por E los vapores producidos. La mezcla rica en O_2 se introducía por A en la columna de rectificación, produciéndose O_2 en la parte inferior por la calefacción que producía el serpentín F; el condensador superior realizaba una rectificación tal que por J salía una mezcla de N_2 y *Ar* con impurezas de O_2 que se eliminaban por la acción de Cu enrojecido o de H_2 por combustión catalítica. El O_2 se acumulaba en M y se evacuaba por C.