

31 FEB 1966



Nº. 339.384

**339384**

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un.a

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SING-WANG CHENG y CHEN-YEN CHENG.....

RESIDENCIA: 920 Moro Street, Manhattan, KANSAS,

ESTADOS UNIDOS.-.....

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE RECTIFICACION DE

UNA SOLUCION AGUOSA".....

Prioridad: Patente británica n.º 16600 del 15-4-66.

IG.

-1-





1967

339384

1 Todos los procedimientos convencionales de congelación tie-  
nen dos características en común (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7).  
En primer lugar, el calor de cristalización del agua en la  
operación de congelación parcial es separado por vaporiza-  
5 ción de un líquido, ya sea por vaporización de agua bajo un  
elevado vacío o bien por vaporización de un refrigerante.  
En segundo lugar, el calor separado es elevado por compre-  
sión del vapor que así se forma, para elevar su temperatu-  
ra de condensación. Así, el calor de condensación puede  
10 usarse para suministrar el calor requerido en la fusión del  
hielo. Las desventajas de los procedimientos convenciona-  
les de congelación son: (1) elevado costo del equipo,  
(2) elevado costo de la energía y (3) deficiente control  
de la formación de cristales. Las principales razones de  
15 estas desventajas pueden atribuirse a la operación de vapo-  
rización. El tamaño del equipo es grande debido al gran  
volumen de vapor implicado. El costo de la energía es ele-  
vado debido a la baja eficiencia energética del compresor  
en la compresión del vapor. El control de los cristales  
20 es deficiente debido a la vigorosa agitación y al subenfria-  
miento local ocasionado por una rápida vaporización de líqui-  
do.

La presente invención se basa en una forma  
original de elevación de la energía térmica. Debido a la  
25 diferencia en el efecto de la aplicada presión sobre el pun-  
to de fusión, una sustancia que funde a una temperatura in-  
ferior al punto de congelación de una solución acuosa puede  
fundir a una temperatura superior al punto de fusión del  
agua con aplicación de una presión suficientemente elevada.  
30 Así, puede seleccionarse un medio de trabajo para formar un  
sistema auxiliar cíclico al objeto de separar el calor de

339384



1967

1            cristalización en la operación de congelación parcial y su-  
ministrar el calor requerido para fundir el hielo. El  
procedimiento es distinto al convencional de congelación  
en el sentido de que opera sólo con fases condensadas (lí-  
5            quida y sólida). Esto tiene un efecto considerable sobre  
los requisitos de energía del procedimiento y favorece el  
control de la cristalización del hielo. Las ventajas  
del presente procedimiento se resumen como sigue.

10            1. El costo de la energía es bajo. Se  
ha ideado un cambiador de trabajo fluido en relación con el  
presente procedimiento para mejorar la eficiencia energéti-  
ca en la simultánea puesta a presión de un fluido de ali-  
mentación condensado y eliminación de la presión en un pro-  
ducto fluido condensado. Este cambiador retira trabajo  
15            fluido (PV) de un volumen de fluido en descarga y, después  
de su necesaria elevación, lo transfiere a un volumen equi-  
valente de un fluido de alimentación. Tal cambiador de  
trabajo fluido puede adoptarse en el procedimiento para me-  
jorar su eficiencia energética.

20            2. La formación de cristales de hielo puede  
controlarse bien. El procedimiento de cristalización con-  
trolado por contacto, de Struther-Umano, produce grandes  
cristales de hielo granular y se basa en el principio de  
cristalización en masa de una suspensión bien fluidificada  
25            de baja supersaturación (8, 9). En su procedimiento, se  
mantiene bajo el subenfriamiento mediante agitación mecáni-  
ca de la suspensión de hielo con butano líquido frío.  
Se evita un subenfriamiento mayor debido a una rápida vapo-  
rización y la transferencia de calor desde la salmuera al  
30            butano es principalmente de líquido a líquido. El mismo



339384

1 principio de cristalización puede incorporarse fácilmente  
en un congelador para el presente procedimiento, puesto que  
sólo se hallan implicadas fases condensadas en el mismo.  
Los equipos creados para una extracción de líquido a líqui  
5 do o de sólido a líquido pueden utilizarse en las transfor  
maciones a bajas y elevadas presiones.

3. Se dispone de medios de trabajo ideales  
a bajo costo. El hecho de que pueda seleccionarse un  
medio de trabajo entre hidrocarburos no volátiles, que pue  
10 den ser suministrados por la industria del petróleo a un  
bajo costo (tan bajo como de 5 centavos por libra (10,  
11) ), constituye una ventaja adicional. Es digno de  
destacarse que el calor latente de fusión de un hidrocarbu  
ro de cadena recta del orden de  $C_{12}$  a  $C_{16}$  es particularmen  
15 te elevado (40 a 60 calorías por gramo) (12), de manera  
que la cantidad de medio de trabajo requerida en el procedi  
miento es razonablemente escasa.

4. El costo del equipo es bajo. La no vo  
latilidad del medio de trabajo y la actuación a presión at  
20 mosférica en la operación de congelación parcial contribu  
yen al bajo costo del congelador. Además, la producción  
de grandes cristales de hielo granular facilita el desagüa  
do y lavado de ellos. Los tamaños del equipo son peque  
ños, porque sólo se hallan implicadas en el procedimiento  
25 fases condensadas. Este procedimiento no deberá ser re  
chazado porque emplee una operación a elevada presión,  
puesto que se efectúa también un proceso de ósmosis inver  
sa al mismo nivel de presión. En efecto, el costo del  
equipo para el presente procedimiento será muy inferior al  
30 costo del equipo para un proceso de ósmosis inversa.



339384

1 El presente procedimiento se basa en la si-  
guiente teoría. La forma y dirección de una curva univa-  
riante de P contra T para el punto de fusión de una sustan-  
cia pura y la temperatura eutéctica de una mezcla binaria  
5 vienen dadas por la ecuación de Clausius-Clapeyron (13).  
Se ve que el punto de fusión es elevado (pendiente positiva)  
por P si el sólido es más denso que el líquido; se obser-  
va una pendiente negativa en los pocos casos, tales como los  
del agua, bismuto y galio, en los que el líquido es más den-  
so que el sólido. De acuerdo con P.W. Bridgman (14),  
10 el punto de fusión del agua desciende en un grado centígra-  
do con el aumento en la presión aplicada de 100 atmósferas  
aproximadamente y la tendencia general de todos los siste-  
mas es a presentar una pendiente positiva en la curva de  
15 fusiones, siendo el valor medio de 50 a 60 atmósferas/°C.

El presente procedimiento emplea una sustan-  
cia o mezcla de ellas como medio de trabajo. Se selec-  
ciona de tal manera que su punto de fusión sea inferior al  
punto de congelación de la solución acuosa de la que ha de  
20 separarse el agua dulce bajo la aplicación de una escasa  
presión. Sin embargo, cuando la presión aplicada excede  
de cierto valor, se eleva el punto de fusión, superando al  
del agua bajo aplicación de la misma presión.

Si el punto de fusión de la sustancia A es  
25 inferior al de la sustancia B y si se pone el sólido A en  
contacto con el líquido B, directa o indirectamente, el  
sólido A se fundirá y el líquido B se solidificará median-  
te el cambio de calor entre ellos. Por consiguiente, una  
sustancia o mezcla de ellas que pueda utilizarse como medio  
30 de trabajo para absorber calor de cristalización a una ba-



1

ja presión por su propia fusión, podrá emplearse igualmente para suministrar el calor de fusión del hielo a una presión suficientemente elevada, por su propia solidificación.

5

La figura 1 ilustra el procedimiento general y muestra que puede acoplarse una congelación parcial de una solución acuosa a la fusión del medio de trabajo mediante el siguiente procedimiento:

A baja presión:

10

Sol. acuosa + Sólido orgánico -----> Hielo + Sol. ac. conc. + Líquido orgánico.

La fusión del hielo se acopla a la solidificación del medio de trabajo mediante el siguiente procedimiento:

15

A elevada presión:

Hielo + Líqu. Orgán. -----> Agua dulce + Sólido orgánico.

20

Considerando el efecto global, el medio de trabajo opera en ciclos a fin de reutilizar el calor mediante retirada del calor de cristalización y transferencia del mismo a la fusión del hielo. Habrá de aportar algún trabajo al sistema a fin de adaptarse a los requisitos termodinámicos.

25

La presión requerida para hacer posible la reutilización del calor está relacionada con la concentración de la solución acuosa y las diferencias de temperatura permitidas en las transformaciones a bajas y altas presiones. La tabla 1 ilustra tales relaciones. Las diferencias de temperatura para los cambios de calor se han supuesto como de 0,2°C. El caso A es aplicable cuando se

30

339384



1 usa como medio de trabajo una sustancia común cuyo punto de  
fusión es elevado en 2°C por 100 atmósferas. El caso B es  
aplicable cuando se emplea como medio de trabajo una sustan-  
cia algo desusada, tal como una mezcla de benceno y naftaleno,  
5 cuyo punto de fusión es elevado en 2,5°C por 100 atmósferas.

SELECCION DE UN MEDIO DE TRABAJO

10 El medio de trabajo a emplear puede ser una sus-  
tancia pura o una mezcla de sustancias. Puede tener un marca-  
do punto de fusión, tal como un punto eutéctico, o bien pre-  
sentar una gama de puntos de fusión. Será deseable seleccio-  
nar una mezcla cuya gama de puntos de fusión se aproxime es-  
trechamente al nivel del punto de congelación de la solución  
acuosa durante la operación de congelación. Es pues posible  
usar un contacto directo en etapas múltiples entre los siste-  
mas y mantener una pequeña diferencia de temperatura entre  
15 los dos sistemas en cada etapa. El consumo de energía para  
el procedimiento resultará así reducido.

20 Un medio de trabajo ideal deberá presentar las  
siguientes cualidades: un adecuado nivel de fusión, una solu-  
bilidad muy baja en agua, un gran valor en cuanto a calor la-  
tente de fusión, un bajo valor de  $(\frac{dP}{dT})$  fusión atoxicidad, eco-  
nomía y fácil obtención. Teóricamente, cualquier sustancia  
que tenga un adecuado punto de fusión (o nivel de fusión) y  
presente una baja solubilidad en agua, podrá emplearse para  
25 formar un sistema auxiliar cíclico a fin de hacer posible la  
reutilización del calor. Pero el problema de la economía  
limitará probablemente el medio de trabajo práctico a un hi-  
drocarburo o mezcla de ellos.

30 H. Salzgeber (16) ha informado acerca de dia-  
gramas de fases (equilibrio sólido-líquido) para sistemas

339384



1

binarios de hidrocarburos saturados.

5

Concen- tración de la solución acuosa. (%)	Punto de congelación a 1 at. (°C) (15)	Cambio rela- tivo en los puntos de fu- sión reque- ridos para la reutiliza- ción de ca- lor	Presión a aplicar (atm)	
			Caso A	Caso B

10

1.0 -0,58 0,98 31,4 26,9

1,5 -0,85 1,25 41,6 35,7

2,0 -1,13 1,53 50,8 43,6

3,0 -1,72 2,12 69,5 60,1

15

3,5 -2,05 2,45 81,4 69,6

4,0 -2,35 2,75 91,6 78,7

5,0 -2,97 3,37 109,5 94,0

5,5 -3,3 3,7 123,6 105,7

20

25

Tabla 1. Presión a aplicar para obtener el cambio relativo en los puntos de fusión requeridos para la reutilización del calor.

30



# 339384

1 Se indica que los alcanos de  $C_{12}-C_{13}$ ,  $C_{13}-C_{14}$  y  $C_{14}-C_{15}$  forman soluciones solidas continuas, complicadas con transformaciones en los extremos de C pares. La figura 2 muestra el diagrama fásico del sistema  $n-C_{13}H_{28}-n-C_{14}H_{30}$ .

5 Puede verse que una mezcla de tridecano y tetradecano de adecuada composición (por ejemplo, 40-60% de tetradecano) satisface la requerida gama de fusión. Pueden obtenerse fácilmente las parafinas lineales mediante extracción de urea o cribas moleculares de cualesquiera materiales de petróleo.

10 El calor latente de fusión de hidrocarburos n-parafínicos superiores, es particularmente elevado, aproximadamente de 50 a 60 calorías/gramo en los hidrocarburos de número par de C y aproximadamente de 40 calorías/gramo en los hidrocarburos de número impar de C. (12). El peso de hidrocarburo requerido para absorber el calor de cristalización de una libra de agua es pues de 1, 3 a 2 libras. Los fabricantes han calculado que el precio a largo plazo de los hidrocarburos n-parafínicos para cantidades de varios millones de libras por año será de 4,5 a 5 centavos por libra (11, 12). En el futuro, los

15 fabricantes deberán formular mezclas de hidrocarburos de menor valor comercial a menor costo aún.

20

El benceno forma mezclas eutécticas con cualesquiera sustancias (17) y las temperaturas eutécticas son del orden adecuado para la desalinización del agua del mar. Una mezcla de benceno y naftaleno es un buen sistema porque tiene un

25 bajo valor de  $(\frac{dP}{dT})$  fusión y es de fácil obtención. Existen sin embargo determinadas objeciones a su empleo como medio de trabajo. Tales objeciones son: (1) tiene una ligera, pero apreciable, solubilidad en agua, (2) es tóxica y presenta una

30 volatilidad bastante elevada. El uso de esta mezcla como

339384



1967

1 medio de trabajo requerirá tratamientos secundarios para la separación del medio del agua dulce producida y de la solución salina rechazada.

5 Pueden encontrarse medios de trabajo entre los alquilnaftalenos. Seguidamente se expone una lista parcial de alquilnaftalenos interesantes, con sus correspondientes propiedades físicas.

Nombre	Punto Fusión	Densidad	Solubilidad
10 1,2-dimetilnaftaleno	-1°C	1,013	Muy ligeramente soluble
1-n-octilnaftaleno	-2°C	0,9427	"
2-n-propilnaftaleno	-3°C	0,9770	"
2-n-hexilnaftaleno	-3°C	0,9479	"
1,3-dimetilnaftaleno	-4°C	1,0063	"
15 2-n-pentilnaftaleno	-4°C	0,9561	"
2-n-butilnaftaleno	-5°C	0,9659	"

20 Cuando se emplean alquilnaftalenos como medio de cambio de calor, puede que se requiera un complicado equipo para la operación de separación, porque la densidad de los alquilnaftalenos es muy próxima a la de la solución acuosa.

Una mezcla de sustancias puede dar una solución sólida o una mezcla eutéctica de adecuado nivel de fusión (o punto de fusión). Así, el número de medios utilizables es prácticamente ilimitado.

25 DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO.

30 Las figuras 3 y 4 son el diagrama en bloques y el esquema de operaciones sucesivas, respectivamente, del procedimiento. Este se divide en una parte a baja presión y otra a elevada presión. Un esbozo de la operación es como sigue: la alimentación de solución acuosa, por ejemplo agua del mar, es térmicamente cambiada con corrientes flúidas salientes.



339384

1 concretamente agua dulce producida y salmuera concentrada de  
desecho. A fin de equilibrar todas las ineficiencias del  
procedimiento más el trabajo reversible para la separación,  
5 una operación de refrigeración tendría necesariamente que se  
parar cierta cantidad de calor del procedimiento. Parte del  
calor sería separado del nivel de temperatura más bajo de to  
do el procedimiento. En la figura 4 se muestra el uso de  
refrigeración para separar calor de la suspensión orgánica  
de recirculación y de la alimentación de solución acuosa an  
10 tes de que pasen al convertidor a baja presión o productor  
de hielo. La mezcla descargada del productor de hielo es  
separada en líquido orgánico y una suspensión de hielo-sal-  
muera en el separador  $S_1$ . La suspensión de hielo-salmuera  
es separada en hielo y salmuera concentrada y el resultante  
15 hielo es lavado para liberarlo de licor madre en un lavador  
de hielo o separador centrífugo. La operación de lavado  
del hielo ha sido ya bien desarrollada en relación con las  
operaciones convencionales de congelación. La salmuera  
concentrada separada es térmicamente cambiada con solución  
20 de alimentación antes de descargarse. El hielo lavado  
vuelve a suspenderse con líquido orgánico para formar una  
suspensión hielo-líquido orgánico, sometándose a presión  
la mezcla mediante una bomba convencional de elevada pre-  
sión o mediante un cambiador de trabajo fluido, que se des-  
25 cribirá luego. Cuando se somete a presión la suspensión  
de hielo en el líquido orgánico a un nivel suficientemente  
elevado, empieza a fundirse el hielo y a solidificarse el  
líquido orgánico. Luego se descarga la mezcla del fundidor  
de hielo a elevada presión y se separa en suspensión orgá-  
30 nica y agua dulce. Se suprime en ellos la presión mediante



339384

1 turbinas convencionales o bien mediante cambiadores de trabajo  
fluido. La suspensión desprovista de presión es luego en  
fria por refrigeración, tal como se ha descrito anterior-  
mente, y se envía al productor de hielo. El agua dulce des-  
5 poseída de presión es térmicamente cambiada con la alimenta-  
ción acuosa antes de descargarse como agua producto.

TRANSFORMACION FASICA A BAJA PRESION.-OPERACION DE PRODUC-  
CION DE HIELO.

10 La transformación física a baja presión tiene lugar  
de acuerdo con la siguiente ecuación:  
Sol. ac. (C<sub>1</sub>) + Sól. org. --> Hielo + Sol. ac. (C<sub>1</sub>) + Líq. org.  
En la transformación intervienen cuatro fases condensadas:  
una solución acuosa, hielo, un líquido orgánico y un sólido  
orgánico. Este último es suministrado por la operación a  
15 elevada presión, que se describirá. Puede emplearse un  
exceso de medio de trabajo orgánico y el sólido orgánico pue-  
de transferirse en el proceso en forma de suspensión. El  
hielo formado en la transformación de fases es suspendido en  
el licor madre.

20 Como se ha descrito anteriormente, el Procedimiento  
de Cristalización Controlada por Contacto Directo, de Stru-  
ther-Umano, intenta controlar la cristalización del hielo a  
fin de estimular un favorable hábito cristalino manteniendo  
muy bajo el subenfriamiento. Los mismos principios pueden  
25 incorporarse fácilmente en el presente procedimiento. Pue-  
de construirse un congelador eficiente combinando la agita-  
ción mecánica del tipo Struther-Umano con alguna instalación  
de extracción en etapas múltiples.

30 Cuando se usa una mezcla como medio de trabajo, va-  
rían tanto el punto de congelación de la solución acuosa



339384

1 como el punto de fusión del medio de trabajo durante la opera  
ción a baja presión, debido a los cambios producidos en las  
concentraciones de las dos soluciones. Es por lo tanto termo  
dinámicamente mejor usar una operación a contracorriente en  
5 la puesta en contacto de los dos sistemas.

Puede indicarse que esta operación a baja presión tie-  
ne mucho en común con las operaciones de extracción de líqui-  
do, puesto que ambas actúan con fases condensadas. Las ex-  
periencias obtenidas en el terreno de las extracciones pue-  
den incorporarse al presente procedimiento. En efecto, pue-  
de modificarse una columna de extracción de líquido-líquido  
10 para que sirva de convertidor a baja presión.

TRANSFORMACION FASICA A ELEVADA PRESION;

La transformación fásica a elevada presión tiene lu-  
15 gar de acuerdo con la siguiente ecuación:

Hielo + Líq. org. -----> Agua dulce + Sól. org.

De nuevo, intervienen cuatro fases condensadas en la transfor-  
mación: agua, hielo, un líquido orgánico y un sólido orgánico.  
El líquido orgánico es puesto en contacto con hielo y se some  
20 te a presión la mezcla en grado suficiente para que tenga lu-  
gar la transformación requerida. Se utiliza un exceso de lí-  
quido orgánico de manera que el sólido orgánico producido sea  
suspendido en aquél para formar una suspensión. El agua dulce  
y la suspensión orgánica son desposeídas de presión separada-  
25 mente. En esta transformación a elevada presión tiene lugar  
aproximadamente un 10% de contracción volumétrica, puesto que  
el agua es más densa que el hielo y el sólido orgánico es más  
denso que el líquido orgánico en 1% aproximadamente.

30 Se requiere menos control de la formación de cristales  
en la transformación a elevada presión, en contraste con la  
congelación parcial de una solución acuosa en la operación



339384

1 a baja presión. En la transformación a elevada presión, se  
usa un exceso de líquido orgánico. El sólido orgánico for-  
mado es preferentemente humedecido por el líquido orgánico y  
es suspendido en el mismo. Se separa la suspensión del agua  
5 dulce y puede transferirse directamente a la operación a ba-  
ja presión. El agua dulce formada no humedece la superficie  
del sólido orgánico y es rechazada de ella. El agua dulce  
producida puede separarse fácilmente de la suspensión orgáni-  
ca debido a su característica no humectante y a la diferencia  
10 de densidades.

APLICACION Y ELIMINACION SIMULTANEAS DE PRESION MEDIANTE UN  
CAMBIADOR DE TRABAJO FLUIDO.

15 Como se ha descrito anteriormente, una suspensión de  
hielo en un líquido orgánico ha de someterse a presión y  
alimentarse a un fundidor de hielo, y los productos, concre-  
tamente agua dulce y suspensión orgánica, han de ser separa-  
dos y privados de presión. Por consiguiente, tenemos el  
problema de la denominada simultánea aplicación de presión a  
una corriente flúida y supresión de presión en otra corriente  
20 flúida. Se ha ideado un cambiador de trabajo flúido en re-  
lación con el presente procedimiento para mejorar la eficien-  
cia de esta simultánea aplicación y supresión de la presión.  
Puede aplicarse a otros procedimientos a elevada presión el  
citado cambiador de trabajo flúido.

25 Se observará que tiene lugar aproximadamente un 10%  
de contracción de volumen tanto en el sistema acuoso como en  
el orgánico en esta operación de fusión de hielo, debido al  
hecho de que la densidad del agua es mayor en estado líquido  
que en estado sólido y la densidad del medio orgánico es  
30 mayor en estado sólido que en estado líquido. Por consi-



339384

1 guiente, la suma de los volúmenes de las corrientes de pro-  
ducto es inferior al volumen de la corriente de alimentación.  
Esta diferencia de volumen (equivalente a la contracción de  
volumen en la operación de fusión del hielo) se denominará  
5 exceso de volumen de la alimentación. Como un cambiador de  
trabajo fluido, a describir, puede cambiar trabajo fluido  
entre volúmenes sustancialmente equivalentes de dos corrien-  
tes fluidas, este exceso de volumen de alimentación deberá  
someterse a presión mediante una bomba convencional de eleva-  
10 da presión. La restante alimentación (suspensión de hielo  
en líquido orgánico) se divide en dos partes: una de ellas  
ha de entrar en cambio de trabajo fluido con la suspensión  
orgánica producto y la otra parte ha de entrar en cambio de  
trabajo fluido con el agua producto.

15 La teoría y funcionamiento de un cambiador de traba-  
jo fluido se describe seguidamente:

La figura 5 ilustra un sistema de tratamiento a ele-  
vada presión en el que se introducen continuamente un fluido  
de alimentación y un fluido producto y se descargan, respecti-  
20 vamente y de manera convencional, mediante una bomba  $J_1$  y una  
turbina  $J_2$ . El fluido de alimentación es sometido a pre-  
sión desde un valor  $(P_L)_1$  a otro  $(P_H)_1$  mediante la bomba  $J_1$   
y el fluido producto es sometido a una reducción de presión  
desde un valor  $(P_H)_2$  a otro valor  $(P_L)_2$  mediante la turbina  
25  $J_2$ .

30 Cuando se aplica presión a un fluido condensado sin  
cambio de fase, a un elevado nivel, el trabajo axial reversi-  
ble recibido por el fluido en un proceso fluido,



339384

1

$$-w_f = \int_{P_L}^{P_H} V dp,$$

es del orden de 200 veces el correspondiente valor para un proceso no fluido,

5

$$-w_{n.f.} = - \int_{P_L}^{P_H} p dV.$$

Esto se debe a la no compresibilidad de un fluido condensado, pues un líquido se contrae aproximadamente en un 1% con la aplicación de una presión de 100 atmósferas. Afirmaciones análogas pueden establecerse respecto a la operación de eliminación de la presión.

10

Los trabajos axiales reversibles para la bomba y la turbina, mostradas en la figura 5, pueden representarse por

15

$$(-w_1)_f = \int_{(P_L)_1}^{(P_H)_1} V dp = \Delta [(P_H)_1 \cdot (V_H)_1 - (P_L)_1 \cdot (V_L)_1] - \int_{(P_L)_1}^{(P_H)_1} P \cdot dV$$

(2)

20

$$(+w_2)_f = \int_{(P_L)_2}^{(P_H)_2} V dp = \Delta [(P_H)_2 \cdot (V_H)_2 - (P_L)_2 \cdot (V_L)_2] - \int_{(P_L)_2}^{(P_H)_2} P \cdot dV$$

25

Cada ecuación muestra que el trabajo axial para un proceso fluido es la suma del trabajo axial para un correspondiente proceso no fluido y la diferencia en los términos de trabajo fluido, bajo la presión elevada y la baja, concretamente  $\Delta (PV)$ . Muestran también que los valores grandes de los trabajos axiales para la aplicación y eliminación reversibles de presión deben atribuirse a los grandes valores de las diferencias en los términos de trabajo fluido,  $\Delta (PV)$ .

30

Una aplicación fluida de presión puede considerarse



339384

1 como una superposición de dos operaciones, concretamente (1)  
una aplicación no flúida de presión y (2) un movimiento de  
flúido. Y el término  $\Delta(PV)$  es grande porque el movimiento  
de flúido tiene lugar a través de una diferencia de presión  
5 entre  $(P_L)_1$  y  $(P_H)_1$ . Análogamente, una eliminación flúida  
de presión puede considerarse como una superposición de dos  
operaciones, concretamente (1) una supresión no flúida de  
presión y (2) un movimiento de flúido. De nuevo, el térmi-  
no  $\Delta(PV)$  es grande debido al movimiento a través de una gran  
10 diferencia de presión entre  $(P_L)_2$  y  $(P_H)_2$ .

Para la aplicación flúida de presión a un flúido  
condensado y simultánea eliminación flúida de la presión  
en otro flúido, como se muestra en la figura 5, es posible  
disponer el sistema flúido de manera que los movimientos de  
15 los flúidos tengan lugar a través de pequeñas diferencias  
de presión, es decir entre  $(P_H)_1$  y  $(P_H)_2$  y entre  $(P_L)_1$  y  
 $(P_L)_2$ . Entonces, los términos  $\Delta(PV)$  resultan muy pequeños  
y los trabajos axiales pasan a ser reducidos. Los trabajos  
axiales pueden aproximarse a los valores de los correspondien-  
20 tes procesos no flúidos.

La operación de aplicación flúida de presión y simul-  
tánea eliminación flúida de presión implica por consiguiente  
las cuatro siguientes operaciones: (1) baja presión y pequeña  
diferencia de presión,  $(P_L)_1 - (P_L)_2$ , operación de des-  
25 plazamiento; (2) aplicación sustancialmente no flúida de  
presión a la alimentación; (3) elevada presión y pequeña  
diferencia de presión,  $(P_H)_2 - (P_H)_1$ , operación de des-  
plazamiento; y (4) eliminación sustancialmente no flúida de  
presión en el producto.

30 En lo que sigue de la descripción, se hará referen-



339384

1      cia a las operaciones primera y tercera simplemente por ope-  
ración de desplazamiento de baja presión y operación de des-  
plazamiento de elevada presión, respectivamente.

5      La operación completa será denominada operación de cambio de  
trabajo fluido. Un fluido a someter a presión en un proce-  
so puede cambiar trabajo fluido con otro fluido a desposeer  
de presión en el mismo proceso o en otros. La totalidad  
del equipo será denominada cambiador de trabajo fluido.

10     Con referencia a la figura 4, se explica la operación de cam-  
bios del trabajo fluido en relación con el presente procedi-  
miento de congelación. Un conjunto de cambiadores de tra-  
bajo fluido con dos recipientes de desplazamiento,  $O_1$  y  $O_2$ ,  
ha de extraer trabajo fluido de la suspensión orgánica pro-  
ducto y transferirlo a un volumen sustancialmente equivalen-  
te de alimentación, concretamente hielo en suspensión líqui-  
da orgánica. Otro conjunto de cambiadores de trabajo flúido  
15     con dos recipientes de desplazamiento,  $O_3$  y  $O_4$ , ha de ex-  
traer trabajo fluido del agua dulce producto y transferirlo  
a la alimentación. La operación de un cambiador de trabajo  
fluido se realizará en relación con el primer conjunto. La  
20     operación del segundo conjunto puede describirse análogamen-  
te.

25     Como se muestra en la figura, un conjunto cambiador  
de trabajo fluido consta de uno o más recipientes de despla-  
zamiento ( $P_1$  y  $O_2$ ), válvulas de retención ( $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  y  $D_4$ ),  
válvulas de control ( $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  y  $V_4$ ), una bomba de cabeza  
baja a baja presión ( $J_1$ ) y una bomba de cabeza baja a eleva-  
da presión ( $J_2$ ). La bomba  $J_2$  se usa para recuperar la caída  
de presión del fluido durante su paso a través del sistema.  
30     de tratamiento y mantener  $(P_H)_2$  más elevado que  $(P_H)_1$  en una



339384

1 magnitud suficiente para una operación de desplazamiento a  
elevada presión, a describir. La bomba  $J_L$  se usa para man-  
tener  $(P_L)_1$  algo más elevado que  $(P_L)_2$  a fin de llevar a ca-  
5 bo una operación de desplazamiento a baja presión, a descri-  
bir. Una bomba a elevada presión ( $J_H$ ) se destina a someter  
a presión la parte sobrante de la alimentación. El extremo  
correspondiente al producto y el extremo correspondiente a la  
alimentación de un recipiente de desplazamiento se denomina-  
rán extremo a y extremo b, respectivamente.

10 Cada recipiente de desplazamiento funciona en las  
cuatro siguientes fases:

Fase 1: eliminación de presión, sustancialmente no  
flúida.

15 Como se muestra en la figura, el recipiente de des-  
plazamiento  $O_1$  es llenado de producto a elevada presión.  
Cerrando la válvula  $V_2$  y abriendo la  $V_1$ , se suprime la  
presión en el contenido del recipiente de desplazamiento y  
fluye algún producto, en la cantidad correspondiente a la  
expansión de volumen debida a la eliminación de presión, al  
20 exterior del recipiente a través de la válvula  $V_1$ . Esta  
operación ocupa un tiempo muy corto. Las válvulas de reten-  
ción  $D_1$  y  $D_2$  están en posiciones cerradas durante esta opera-  
ción.

Fase 2: operación de desplazamiento a baja presión.

25 Cuando la presión en el recipiente desciende por de-  
bajo de  $(P_L)_1$ , se abre la válvula de retención  $D_2$  y fluye al  
interior alimentación a baja presión a través de  $D_2$  y el pro-  
ducto desprovisto de presión fluye al exterior del recipien-  
te a través de la válvula  $V_1$ . El separador sólido  $M_1$  se des-  
30 plaza desde el extremo b al extremo a. Las válvulas  $D_1$  y  $V_2$

339384



1967

1 se mantienen cerradas. Al término de esta operación, se  
llena el recipiente de alimentación a baja presión. Esta  
es la situación mostrada en el recipiente de desplazamiento  
O<sub>2</sub> en la figura.

5 Fase 3: aplicación de presión sustancialmente no  
flúida.

10 Con referencia al recipiente de desplazamiento O<sub>2</sub>,  
éste es llenado ahora de alimentación a baja presión. Quan  
do se cierra la válvula V<sub>3</sub> y se abre la válvula V<sub>4</sub>, fluye  
algún producto a elevada presión al interior del recipiente  
para someter a presión su contenido. Esta operación ocupa  
un tiempo muy corto porque sólo una pequeña cantidad de flúido,  
la justa para compensar la contracción de volumen, ha de  
introducirse. Durante esta operación, las válvulas de re-  
15 tención D<sub>3</sub> y D<sub>4</sub> se encuentran en posición cerrada.

Fase 4: operación de desplazamiento a elevada presión.

20 Cuando la presión del recipiente excede de (P<sub>H</sub>)<sub>1</sub>,  
se abre la válvula D<sub>3</sub> y el producto a elevada presión fluye  
continuamente al interior del recipiente a través de V<sub>4</sub> y la  
alimentación sometida a presión es transferida al fundidor de  
hielo a través de la válvula D<sub>3</sub>. El separador sólido M<sub>2</sub> se  
desplaza desde el extremo a al extremo b. Al término de  
esta operación, el recipiente es llenado de producto a eleva-  
25 da presión. Esta es la situación mostrada en el recipiente  
de desplazamiento O<sub>1</sub>. Entonces, se vuelve a la fase 1 y se  
empieza de nuevo.

30 Las operaciones de desplazamiento, fases 2 y 4, ocupan  
la mayor parte del tiempo en un ciclo de funcionamiento y ca  
da proceso no flúido, fases 1 ó 3, ocupa un período de tiem-



339384

1 po bastante corto. Así, cuando se utilizan dos recipientes  
de desplazamiento con una adecuada cronometración, la circu-  
lación de flúido a través del sistema de tratamiento será  
continua a excepción de los cortos períodos de las fases 1  
5 y 3 y los tiempos invertidos en el funcionamiento de las vál-  
vulas. Estas perturbaciones pueden remediarse acomodando  
un pequeño acumulador en el sistema.

La eficiencia de un cambiador de trabajo flúido es  
mucho mayor que la de una combinación convencional de una  
10 bomba a elevada presión y una turbina.

Concluyendo, las ventajas del presente procedimiento  
se resumen como sigue: además de las comunes a todos los  
procedimientos de congelación, el presente procedimiento pre-  
senta las siguientes ventajas:

- 15 1. Puede construirse un eficiente cristizador a  
bajo costo debido a la operación con fases condensadas.
2. El costo del lavado de los cristales de hielo  
puede reducirse, puesto que pueden producirse en el crista-  
lizador grandes cristales de hielo granular.
- 20 3. Pueden reducirse los requisitos de energía debi-  
do a la operación con fases condensadas y la adopción de cam-  
biadores de trabajo flúido.
4. No se requiere ninguna separación de gas, tal  
como desaireación, ni de propano ni butano.
- 25 5. No se requiere ninguna instalación de planta a  
prueba de explosiones, puesto que el medio de trabajo es no  
volátil.
6. Puede construirse una planta de gran capacidad.
- 30 .Para mejor comprensión de la presente invención se  
acompañan a continuación ciertos esquemas que dan una defini-  
ción más concreta.

8 MAY 1967



339384

339384

8 MAY 1967

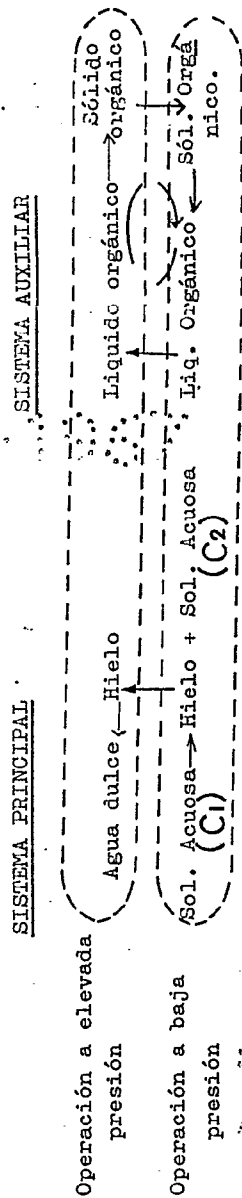


Fig: 1. Acoplamiento entre un sistema principal (Sistema de solución acuosa) y un sistema auxiliar (Sistema del medio de trabajo).

8 MAY 1967

339384

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

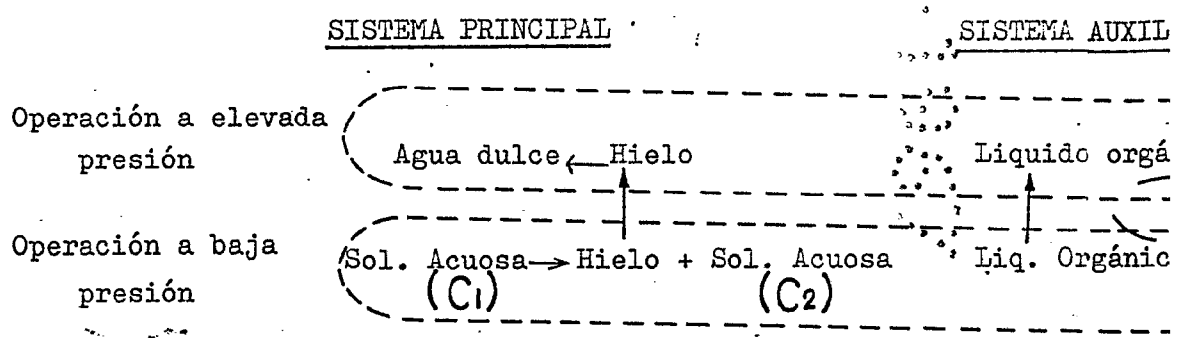


Fig: 1. Acoplamiento entre un sistema principal (Sistema de solució (Sistema del medio de trabajo).

8 MAY. 1967

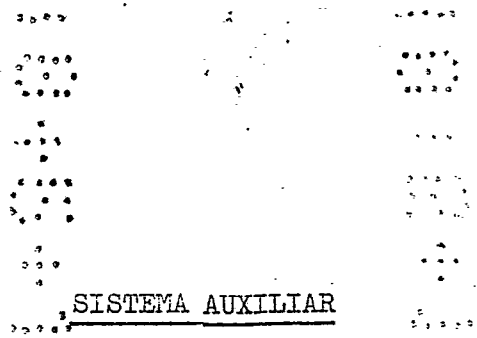
39384

33938

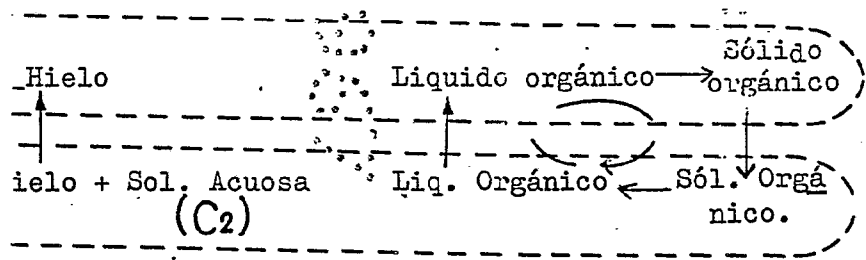


8 MAY. 1967

1967



SISTEMA AUXILIAR



stema principal (Sistema de solución acuosa) y un sistema auxiliar abajo).



339384

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

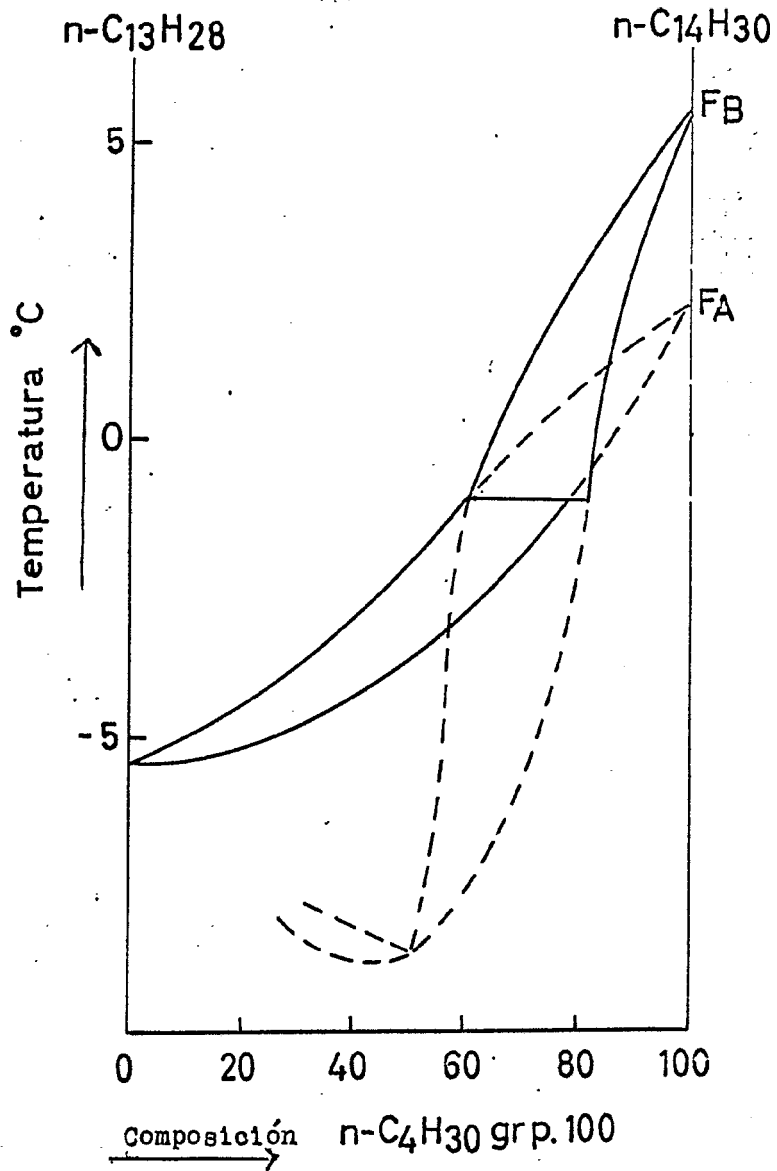


Fig 2. Diagrama de fases para un sistema tridecano tetradecano.



339384

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

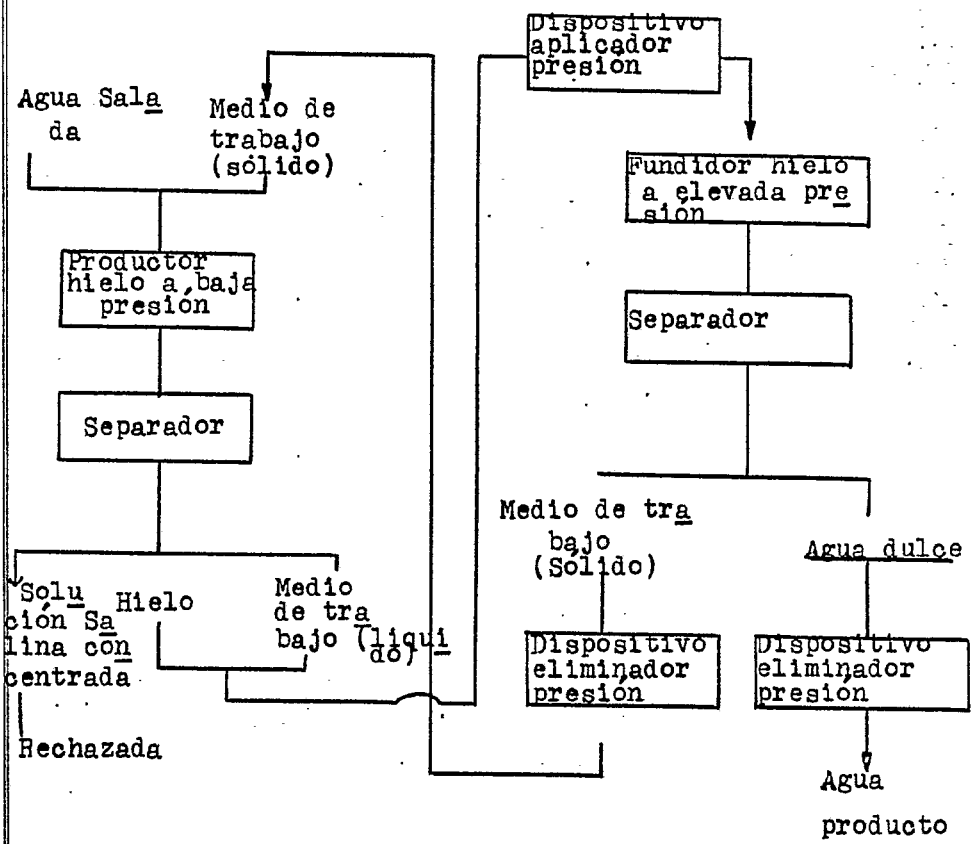
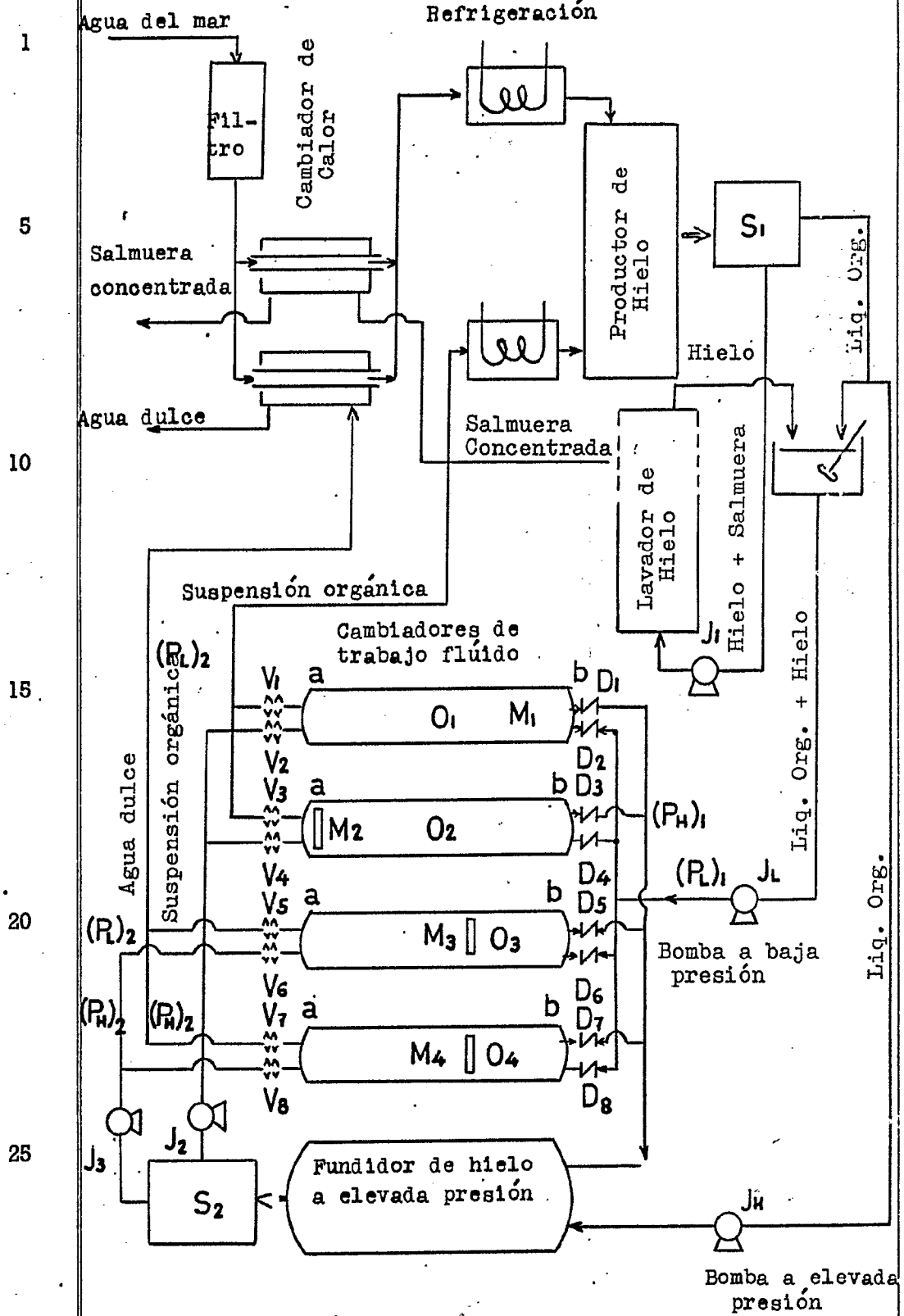


Fig. 3. Diagrama de operaciones para la desalinización de agua salada mediante inversión a elevada presión de los puntos de fusión.

339384



S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>; Separadores

J<sub>1</sub>, J<sub>2</sub>, J<sub>3</sub>; Bombas de circulación

Fig. 4 Lámina de operaciones para la desalinización de agua del mar mediante inversión a elevada presión de los puntos de fusión



339384

1

5

10

15

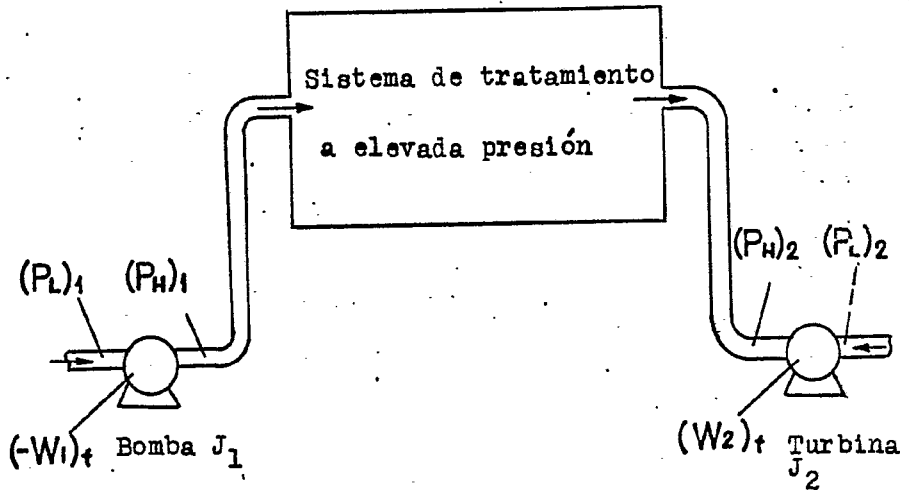


Fig. 5. Procedimiento a elevada presión con medios convencionales de aplicación y eliminación de presión.

20

25

30

339384



- REIVINDICACIONES -

1

1. Procedimiento de rectificación de una solu--  
ción acuosa en porciones relativamente rica y pobre median  
te una primera operación de congelación parcial de la solu  
ción acuosa por separación de energía térmica de ella para  
5 formar una mezcla de dos fases de hielo y un licor madre,  
una segunda operación de separación del hielo del licor ma  
dre y una tercera operación de fusión del hielo separado -  
por adición de energía térmica, de manera que el licor ma-  
10 dre y el hielo fundido, respectivamente, constituyan las -  
porciones relativamente rica y pobre, caracterizado por la  
mejora que comprende la realización de la primera operación  
manteniendo una relación de cambio térmico entre la solu--  
ción acuosa y un material por lo menos parcialmente conge-  
15 lado, al tiempo que se mantiene también dicho material ba-  
jo una presión tal que su temperatura dominante de transi-  
ción de líquido-sólido sea inferior a la temperatura de -  
congelación corrientemente dominante de la solución acuosa,  
para fundir así por lo menos una porción de dicho material  
20 y la realización de la tercera operación manteniendo una -  
relación de cambio térmico entre el hielo separado y por lo  
menos una parte de la porción del material fundido en la -  
primera operación, al tiempo que se mantiene también esta  
última bajo una presión tal que su temperatura de transi--  
25 ción dominante de líquido-sólido sea superior a la tempera  
tura de transición de líquido-sólido corrientemente dominan  
te del hielo separado.

25

30

2. Procedimiento según la Reivindicación 1, en el  
que la solución acuosa y el material son mantenidos bajo -  
presión sustancialmente idénticas durante la realización de

339384



1 la primera operación.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el material y la solución acuosa son puestos directamente en contacto recíproco durante la realización de la primera operación.

4. Procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el hielo separado y el material son mantenidos bajo presiones sustancialmente idénticas durante la realización de la tercera operación.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el hielo separado y el material son puestos en directo contacto recíproco durante la realización de la tercera operación.

6. Procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el material se caracteriza por su sustancial inmiscibilidad con agua.

7. Procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho material es un compuesto sustancialmente puro.

8. Procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho material es una mezcla de sustancias eminentemente eutética.

9. Procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el material es puesto directamente en contacto con la solución acuosa durante la realización de la primera operación, y en el que el material es puesto directamente en contacto con el hielo separado durante la realización de la tercera operación.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el material se caracteriza por su sustancial inmiscibilidad con agua.

339384 31



- 1            11. Procedimiento según la Reivindicación 9, en el que el material tiene una composición en congelación sustancialmente constante.
- 5            12. Procedimiento según la Reivindicación 9, en el que dicho material es un compuesto sustancialmente puro.
- 13. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicho material es una mezcla eutéctica de sustancias.
- 10           14. Procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho material contiene más del 40 % en peso de un hidrocarburo o mezcla de ellos.
- 15. Procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho material contiene más del 40 % en peso de un hidrocarburo parafínico o una mezcla de ellos.
- 15           16. Procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho material contiene más del 30 % en peso de tridecano.
- 17. Procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho material contiene más del 30 % en peso de tetradecano.
- 20           18. Procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho material contiene más del 30 % en peso de uno o más de los compuestos constituidos por el naftaleno y sus derivados alquilos.
- 25           19. Procedimiento según la Reivindicación 1, en el que por lo menos una parte de dicho material de la tercera operación es desposeída de presión mediante un cambiador de trabajo fluido.
- 30           20. Procedimiento según la Reivindicación 1, en el que por lo menos una parte del hielo fundido de la tercera operación es desposeída de presión mediante un cambiador -



339384

1 de trabajo fluido.

21. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita :  
"PROCEDIMIENTO DE RECTIFICACION DE UNA SOLUCION ACUOSA".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta y una páginas mecanografiadas.

Madrid, 15 de Abril de 1.967

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

10

15

20

25

30