

Formación de Hielo en Válvulas de Alivio durante la Expansión de Hidrógeno: Un Análisis Termodinámico de un fenómeno producido en el comisionamiento de plantas de H₂.

Dr. Rubén Pérez (ruben.perez@i-green.cl)

Abstract

Durante el comisionamiento y la operación de proyectos de hidrógeno, se manifiestan diversos fenómenos físico-químicos complejos que cautivan tanto a científicos como ingenieros, cómo a los amantes de las ciencias. Tales fenómenos son apasionantes e invitan a una exploración profunda de la fenomenología del proceso. Si bien estos fenómenos pueden ser familiares para proveedores de equipos, con estudios documentados al respecto, pero el acceso a esta información no siempre es público. En un reciente inicio operativo de una planta de H₂, se presencié la “insólita” formación de hielo alrededor de las válvulas de alivio en los estanques de H₂ a alta presión. Esto ocurrió durante una fase de venteo, a pesar de que el H₂ se almacena a temperatura ambiente, ¿a qué se debió esta formación de Hielo?

Este artículo aborda la causa de este fenómeno, demostrando evidencia de que este tipo de fenómenos son algo previsible bajo este tipo de procedimientos. Utilizando la termodinámica de procesos químicos y el cálculo numérico, y considerando las propiedades del H₂ como un gas real, será posible calcular la temperatura que alcanza el H₂ producto de su expansión. En el anexo del documento, se ofrece una sección de definiciones de los términos y conceptos usados, para facilitar la comprensión del lector. Este artículo es una invitación a esos lectores que quieran re-explorar sus cursos de termodinámica y el cálculo numérico, para una aplicación tangible del H₂.

I. Explicación del fenómeno

La formación de hielo durante el proceso de venteo de H₂ es resultado de la expansión del H₂. El gas al ser liberado de un ambiente de alta presión dentro del tanque a uno de presión atmosférica, el hidrógeno experimenta una caída drástica en su temperatura, fenómeno termodinámico conocido como el efecto Joule-Thomson. Este efecto es característico de los gases reales cuando se expanden sin cambiar su entalpía. Al entrar el H₂ frío en contacto con el aire ambiente, provoca la condensación y posterior congelación de la humedad ambiental, lo que lleva a la acumulación de hielo en las estructuras expuestas como las válvulas de sobrepresión. La variación de temperatura de un gas asociadas a una reducción de la presión. Este fenómeno se conoce como el efecto Joule-Thomson, y el cual es crítico para el diseño de procesos industriales, incluido el llenado seguro de H₂ en estanques de alta presión (vehículos livianos, camiones, etc.), y que es representado por el coeficiente de Joule-Thomson:

$$\mu_{JT} = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{H=cte} = -\frac{1}{c_p} \left(V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=cte} \right) \quad [\text{ec. 1}]$$

Este fenómeno es inherente a los gases reales, como el hidrógeno. A diferencia de los gases ideales, cuyas propiedades son descritas por la ley de gases ideales ($PV=nRT$), los gases reales demandan modelos más elaborados tales como las ecuaciones de estados de Van der Waals(VdW), Redlich-Kwong(R-K), Peng-Robinson(P-R), entre otras. Dentro de estos modelos, la ecuación de estado de Van de Waals es la más conocida. Esta ecuación incorpora dos constantes correctivas, a y b, que ajustan la ecuación de los

gases ideales para considerar las interacciones entre las moléculas y sus volúmenes finitos.

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = R \cdot T \quad [\text{ec. 2}]$$

Donde V es el volumen molar del gas, p la presión, R la constante de los gases ideales, y T la temperatura. Las constantes a y b son parámetros empíricos derivados de propiedades críticas del gas.

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{(R \cdot T_c)^2}{P_c}; \quad b = \frac{1}{8} \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad [\text{ec. 3}]$$

T_c y P_c representan las condiciones críticas de temperatura y presión del gas. En el caso del H₂, la temperatura y presión crítica son T_c (33°K) y P_c (13 bar), respectivamente.

El factor de compresibilidad (Z) es un parámetro crítico en la evaluación y caracterización de las propiedades de un gas real. Este coeficiente cuantifica el grado de desviación de un gas real respecto a un gas ideal, matemáticamente definido como:

$$Z = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad [\text{ec. 4}]$$

En la situación ideal, donde Z es igual 1, el gas se rige bajo la ley de gases ideales. En caso contrario, se requerirá de adoptar una de las ecuaciones de estado mencionadas (VdW, R-K, P-R). La influencia del factor Z en el coeficiente Joule-Thomson es directa. Integrando la ecuación 4 en la ecuación 1, se obtiene:

$$\mu_{JT} = \frac{R \cdot T^2}{p \cdot c_p} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p=cte}$$

De esta forma, se obtiene una representación el coeficiente de Joule-Thomson que proporciona una perspectiva más intuitiva sobre como un gas real cambie en respuesta a una disminución de la presión. El signo del coeficiente μ_{JT} será indicativo de si la temperatura del gas aumenta o disminuye producto de su expansión¹:

- $\mu_{JT} = 0$. El fenómeno de congelamiento de la humedad ambiental no se producirá cuando se utilicen gases ideales (Z es constante e igual 1).
- $\mu_{JT} > 0$. La temperatura del gas posterior al estanque de almacenamiento se reducirá.
- $\mu_{JT} < 0$. La temperatura del gas posterior al estanque de almacenamiento aumentará.

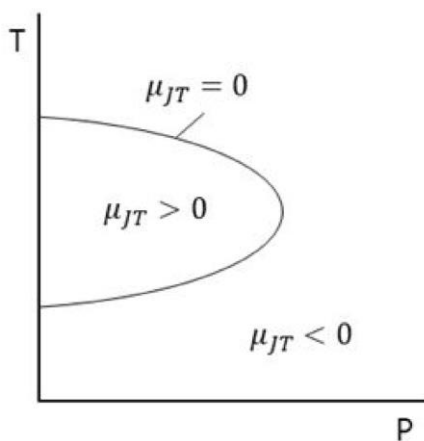


Figura 1. Coeficiente de Joule-Thomson¹.

A presión atmosférica, la temperatura de licuefacción y congelación del H₂ es de -253°C (~20K) y de -259°C (~14K), respectivamente. Si bien es claro que la temperatura del H₂ bajará, y considerando un rango de presiones típico de almacenamiento (2 a 700 bar), ¿La expansión de un gas real como el H₂, podría llegar a temperaturas tan bajas como para que el H₂ se congele o se vuelva líquido? ¿Desde que presión de almacenamiento se podría observar la condensación del agua?

II. Obtención de una correlación para estimar la temperatura de salida, mediante la aplicación de la primera ley de la termodinámica.

El cambio de temperatura del H₂ debido a su expansión, es producto del trabajo realizado por el gas al pasar de un estado de alta presión de almacenamiento a un estado de presión atmosférica. Ello supone una variación en la energía del sistema, con lo cual es necesario determinar la variación de entalpía del sistema. La entalpía se define como la energía necesaria para que un sistema exista y ocupe un espacio. De la primera ley de la termodinámica en términos de entalpía conocemos que, la variación de la entalpía de un gas/fluido

(dH) es proporcional al cambio de entropía (dS) y de presión (dp)²:

$$dH \left[\frac{J}{mol} \right] = T[K] \cdot dS \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] + V \left[\frac{m^3}{mol} \right] \cdot dp \left[\frac{N}{m^2} \right]$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp \text{ [ec. 5]}$$

La entropía (S) corresponde a la fracción de la energía que no es utilizada para realizar trabajo, o también definida como la magnitud del desorden de un sistema en unidades de J/mol·K. Dado que la ecuación 5, no permite obtener la temperatura del H₂ después de su expansión, realizaremos varios procedimientos algebraicos para enlazar esta ecuación con otras ecuaciones termodinámicas a fin de obtener la temperatura de salida del estanque. Para iniciar en esta travesía, comenzamos dividiendo la ecuación 5 por dp, obteniendo

$$\frac{\partial H}{\partial p} = T \cdot \frac{\partial S}{\partial p} + V \text{ [ec. 6]}$$

Si utilizamos las relaciones de Maxwell³ para la primera ley de la termodinámica, podremos obtener que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T=cte} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=cte} \text{ [ec. 7]}$$

Reemplazando la ecuación 7 en la ec. 6, obtenemos que:

$$\frac{\partial H}{\partial p} = -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=cte} + V \text{ [ec. 8]}$$

Por otra parte, también podemos expresar la variación de entalpía como:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=cte} \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T=cte} \cdot dp \text{ [ec. 9]}$$

En donde, la variación de la entalpía con respecto a la temperatura $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=cte}$ se conoce como el Calor específico a presión constante o Cp, matemáticamente expresado como:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=cte} = C_p \text{ [ec. 10]}$$

En que el valor de Cp [J/mol·K] se puede obtener de la correlación de Leachman⁴:

$$\frac{C_p}{R} = 2.5 + \sum_{k=1}^5 u_k \cdot \left(\frac{v_k}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{v_k}{T}}}{\left(e^{\frac{v_k}{T}} - 1 \right)^2}$$

k→	1	2	3	4	5
u _k	1.616	-0.4117	-0.792	0.758	1.217
v _k	531	751	1989	2484	6859

Reemplazando las ecuaciones 8 y 10 en la ecuación 9, se obtiene:

$$dH = C_p \cdot dT + \left(V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=cte} \right) \cdot dp \text{ [ec. 11]}$$

De la ecuación anterior podemos reconocer el coeficiente de Joule-Thomson:

$$dH = C_p \cdot \left(dT + \frac{1}{C_p} \cdot \left(V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=cte} \right) \cdot dp \right)$$

Para determinar el valor de $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=cte}$ se utilizará la ecuación de estado de Van der Waals:

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

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{(R \cdot T_C)^2}{P_C}; b = \frac{1}{8} \cdot \frac{R \cdot T_C}{P_C}$$

Al observar la ecuación de Van der Waals se puede observar que fácilmente se podría obtener $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p=cte}$, para posteriormente calcular su inversa y obtener $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=cte}$. Por lo que haremos este procedimiento, iniciando por derivar a presión constante:

$$\left(\frac{\partial(R \cdot T)}{\partial V} \right)_{p=cte} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\left(p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) \right)$$

$$R \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p=cte} = \left(p + \frac{a}{V^2} \right) - 2 \cdot a \cdot \frac{(V-b)}{V^3}$$

$$R \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p=cte} = \frac{R \cdot T}{V-b} - 2 \cdot a \cdot \frac{(V-b)}{V^3}$$

$$R \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{p=cte} = \frac{1}{V-b} \cdot \left(R \cdot T - 2 \cdot a \cdot \frac{(V-b)^2}{V^3} \right)$$

Invirtiéndolo la ecuación anterior

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=cte} = R \cdot \frac{V-b}{\left(R \cdot T - 2 \cdot a \cdot \frac{(V-b)^2}{V^3} \right)} \quad [\text{ec. 12}]$$

Como no conoceremos el volumen, ni la temperatura del H₂ a la salida del estanque, expresaremos la ecuación anterior en función del factor de compresibilidad Z (Ver ecuación 4). Este factor Z se obtiene de resolver una ecuación EOS cúbica⁵, la cual se basa en la ecuación de estado de Van der Waals, y que posee la siguiente expresión matemática:

$$Z^3 - (1 + B) \cdot Z^2 + A \cdot Z - A \cdot B = 0 \quad [\text{ec. 13}]$$

$$A = \frac{a \cdot p}{(R \cdot T)^2}; B = \frac{b \cdot p}{R \cdot T} \quad [\text{ec. 14}]$$

Una alternativa a esta ecuación es utilizar correlaciones que se encuentran en la literatura, como la ecuación de Lemmon⁶:

$$Z(p, T) = 1 + \sum_{i=1}^9 c_i \cdot \left(\frac{100K}{T} \right)^{d_i} \cdot \left(\frac{p}{1MPa} \right)^{e_i} \quad [\text{ec. 15}]$$

Los coeficientes asociados a la ecuación de Lemmon, se encuentran disponibles en la referencia 6. En ambas ecuaciones (13 y 15), se observa que el valor de Z depende de la temperatura del H₂ y de la presión. Sólo porque nos permite obtener valores de Z para todo el rango de presión y temperatura, se utilizará la EOS cúbica y sus coeficientes para

determinar el valor $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=cte}$. Por lo que, despejando el valor de V en la ecuación 4:

$$V = \frac{Z \cdot R \cdot T}{p} \quad [\text{ec. 16}]$$

Reemplazando la ecuación 16 en la ecuación 12, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=cte} = R \cdot \frac{\frac{ZRT}{p} - b}{\left(R \cdot T - 2 \cdot a \cdot \frac{\left(\frac{ZRT}{p} - b \right)^2}{(ZRT)^3} \right)} \quad [\text{ec. 17}]$$

En la ecuación 17 se observan que podemos expresar algunos términos en función de los parámetros A y B de la EOS cúbica. Reordenando términos:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=cte} = \frac{R}{p} \cdot \frac{ZRT - b \cdot p}{\left(R \cdot T - 2 \cdot a \cdot \frac{(ZRT - b \cdot p)^2}{(ZRT)^3} \right)}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=cte} = \frac{R^2 T}{p} \cdot \frac{Z - \frac{b \cdot p}{R \cdot T}}{R \cdot T \cdot \left(1 - 2 \cdot \frac{\left(\frac{a \cdot p}{(R \cdot T)^2} \right) \cdot \frac{(ZRT - b \cdot p)^2}{Z^3 (RT)^2} \right)}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=cte} = \frac{R}{p} \cdot \frac{Z - B}{1 - 2 \cdot \frac{A}{Z^3} \cdot \left(Z - \frac{b \cdot p}{R \cdot T} \right)^2}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=cte} = \frac{R}{p} \cdot \frac{Z - B}{1 - 2 \cdot \frac{A}{Z^3} \cdot (Z - B)^2}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=cte} = \frac{R}{p} \cdot \frac{Z^3 \cdot (Z - B)}{Z^3 - 2 \cdot A \cdot (Z - B)^2} \quad [\text{ec. 18}]$$

Reemplazando la ecuación 18 en la ecuación 11 se obtiene que la entalpía del H₂ se obtiene que:

$$dH = C_p \cdot dT + \left(V - \frac{R \cdot T}{p} \cdot \frac{Z^3 \cdot (Z - B)}{Z^3 - 2 \cdot A \cdot (Z - B)^2} \right) \cdot dp$$

$$dH = C_p \cdot dT + \left(\frac{Z \cdot R \cdot T}{p} - \frac{R \cdot T}{p} \cdot \frac{Z^3 \cdot (Z - B)}{Z^3 - 2 \cdot A \cdot (Z - B)^2} \right) \cdot dp$$

$$dH = C_p \cdot dT + \frac{Z \cdot R \cdot T}{p} \left(1 - \frac{Z^2 \cdot (Z - B)}{Z^3 - 2 \cdot A \cdot (Z - B)^2} \right) \cdot dp$$

$$dH = C_p \cdot dT + \frac{Z \cdot b}{B} \left(1 - \frac{Z^2 \cdot (Z - B)}{Z^3 - 2 \cdot A \cdot (Z - B)^2} \right) \cdot dp \quad [\text{ec. 19}]$$

De esta forma, se obtiene una expresión que es función de parámetros cuantificables. No obstante, es necesario conocer como varía la entalpía frente a esta expansión. La energía interna corresponde a la suma de todas formas microscópicas de energía en que un sistema intercambia con su entorno. Para ello, sabemos que la energía interna (U), es igual al calor intercambiado entre el sistema y el ambiente (Q) más el trabajo realizado (W), matemáticamente expresado como:

$$U = Q + W \quad [\text{ec. 20}]$$

En donde, el trabajo (W) corresponde a la fuerza que se ejerce sobre el sistema que contiene el H₂ a lo largo de una distancia, y el cual se calcula como el cambio de volumen del H₂ por efecto de un cambio de presión ejercido por el exterior del sistema, matemáticamente expresado como:

$$W = n \cdot P_1 \cdot V_1 - n \cdot P_2 \cdot V_2 \text{ [ec. 21]}$$

Mientras que energía interna (U), también se pueden expresar como:

$$U = n \cdot u_2 - n \cdot u_1 \text{ [ec. 22]}$$

A modo de simplificar el problema, se supondrá que el H₂ contenido en el estanque no intercambia calor con el ambiente (proceso adiabático), por lo tanto

$$Q = 0 \text{ [ec. 23]}$$

Reemplazando las ecuaciones 21, 22 y 23 en la ecuación 20, se obtiene:

$$n \cdot U_2 - n \cdot U_1 = n \cdot P_1 \cdot V_1 - n \cdot P_2 \cdot V_2 \text{ [ec. 24]}$$

Reorganizando la ecuación 24 se obtiene que:

$$\mu \cdot (U_2 + P_2 \cdot V_2) - \mu \cdot (U_1 + P_1 \cdot V_1) = 0$$

$$H_2 - H_1 = dH = 0$$

$$dH = 0 \text{ [ec. 25]}$$

Es así como, de la expresión del cálculo de energía interna (ec. 20), obtenemos que la variación de la entalpía es 0. Es decir, el fluido posee la misma entalpía antes y después de su expansión. Con lo cual, la ecuación 20 se transforma en:

$$dH = C_p \cdot dT + \frac{Z \cdot b}{B} \left(1 - \frac{Z^3 \cdot (Z-B)}{Z^3 - 2 \cdot A \cdot (Z-B)^2} \right) \cdot dp = 0$$

$$-C_p \cdot dT = \frac{Z \cdot b}{B} \left(1 - \frac{Z^3 \cdot (Z-B)}{Z^3 - 2 \cdot A \cdot (Z-B)^2} \right) \cdot dp \text{ [ec. 26]}$$

De la ecuación anterior se puede obtener el coeficiente de Joule-Thomson y una expresión para determinar la temperatura de salida:

$$\mu_{JT} = \frac{dT}{dp} = - \frac{Z \cdot b}{B \cdot C_p} \left(1 - \frac{Z^3 \cdot (Z-B)}{Z^3 - 2 \cdot A \cdot (Z-B)^2} \right)$$

$$\int_{T_1}^T -C_p \cdot dT = \int_{P_1}^{P_{atm}} \frac{Z \cdot b}{B} \left(1 - \frac{Z^3 \cdot (Z-B)}{Z^3 - 2 \cdot A \cdot (Z-B)^2} \right) \cdot dp \text{ [ec. 27]}$$

Integrando y despejando la variable T, obtenemos una expresión que nos permite calcular la temperatura a la cual llega el H₂ a la salida del estanque y una elegante expresión para el coeficiente de Joule-Thomson:

$$T = T_1 - \frac{1}{C_p} \cdot \int_{P_1}^{P_{atm}} \frac{Z \cdot b}{B} \left(1 - \frac{Z^3 \cdot (Z-B)}{Z^3 - 2 \cdot A \cdot (Z-B)^2} \right) \cdot dp \text{ [ec. 28]}$$

$$\mu_{JT} = - \frac{Z \cdot b}{B \cdot C_p} \left(1 - \frac{Z^3 \cdot (Z-B)}{Z^3 - 2 \cdot A \cdot (Z-B)^2} \right) \text{ [ec. 29]}$$

Sin embargo, necesitaremos de métodos numéricos para resolver esta ecuación.

III. Resolución numérica del sistema de ecuaciones.

Hasta el momento hemos obtenido todas las ecuaciones que se requieren para resolver la ecuación 28. Sin embargo, es

necesario integrar para obtener la Temperatura a la salida del estanque del H₂. Para ello se utilizará la regla de Simpson⁷ de integración numérica dador por:

$$\int_{x_0}^{x_1} f(x) dx = \frac{x_0 + x_1}{6} \left(f(x_0) + 4f\left(\frac{x_0 + x_1}{2}\right) + f(x_1) \right) \text{ [ec. 30]}$$

Utilizando la regla de Simpson en la ecuación 28, nuestro sistema de ecuaciones queda expresado de la siguiente forma:

$$T_2 = T_1 - \frac{P_1 + P_{atm}}{6 \cdot C_p} \cdot \left(\mu(P_1, T_1) + 4 \cdot \mu\left(\frac{P_1 + P_{atm}}{2}, \frac{T_1 + T_2}{2}\right) + \mu(P_{atm}, T_2) \right) \text{ [ec.31]}$$

con,

$$\mu(p, T) = \frac{Z \cdot R \cdot T}{p} \left(1 - \frac{Z^2}{Z^3 - A \cdot Z + 2 \cdot A \cdot B} \right) \text{ [ec.32]}$$

Dado que las ecuaciones $\mu(p, T)$ es dependiente de la presión (p) y de la temperatura (T), la función μ se evalúan a las condiciones de entrada (P₁, T₁) y de salida (P_{atm}, T₂). Mas aún, el lado derecho de la ecuación 31 también depende del valor de T₂, el sistema debe ser resuelto numéricamente. Para ello, se establece la función de minimización objetivo g(T), la cual es obtenida a pasar la expresión del lado derecho de la ecuación 31 restando al lado izquierdo, dado por:

$$g(T) = T - T_1 + \frac{P_1 + p}{6 \cdot C_p} \cdot \Psi(p, T) \text{ [ec. 33]}$$

$$\Psi(p, T) = \mu(P_1, T_1) + 4 \cdot \mu\left(\frac{P_1 + p}{2}, \frac{T_1 + T}{2}\right) + \mu(p, T) \text{ [ec. 34]}$$

Para resolver la ecuación anterior, se utiliza el método de resolución numérica conocido como el método de la secante⁷. Con lo cual, la temperatura del H₂ a la salida del estanque, estará dada por:

$$T_{i+1} = T_i - \frac{g(T_i) \cdot (T_{i-1} - T_i)}{g(T_{i-1}) - g(T_i)}$$

Con:

$$g(T) = T - T_1 - \frac{P_1 + p}{6 \cdot C_p} \cdot \Psi(p, T)$$

$$\Psi(p, T) = \mu(P_1, T_1) + 4 \cdot \mu\left(\frac{P_1 + p}{2}, \frac{T_1 + T}{2}\right) + \mu(p, T)$$

$$\mu(p, T) = \frac{Z \cdot R \cdot T}{p} \left(1 - \frac{Z^2}{Z^3 - A \cdot Z + 2 \cdot A \cdot B} \right)$$

$$Z^3 - (B + 1) \cdot Z^2 - A \cdot Z - A \cdot B = 0$$

$$A = \frac{a \cdot p}{(R \cdot T)^2} ; B = \frac{b \cdot p}{R \cdot T}$$

$$a = \frac{3}{P_c} \cdot \left(\frac{3}{8} \cdot R \cdot T_c \right)^2 ; b = R \cdot \left(\frac{T_c}{P_c} \right)$$

Para lo anterior, se implementa un modelo en Python a fin de responder las preguntas pendientes:

- ¿A que temperaturas podría alcanzar el H₂ producto de su expansión?

- ¿Podría el H₂ alcanzar la temperatura de licuefacción producto de la expansión?
- ¿Desde que presión es posible alcanzar una temperatura igual a 0°C para producir la condensación y sublimación inversa de la humedad ambiental?

IV. RESULTADOS

Al analizar el sistema de ecuaciones planteado, se observa una independencia del volumen molar, producto de que todo se encuentra en función de variables conocidas o que pueden ser obtenidas de correlaciones, excepto la temperatura del H₂ a la salida del estanque que el parámetro que se desea conocer.

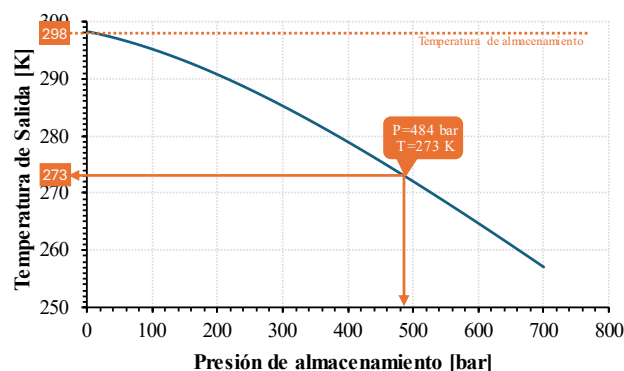


Figura 2. Temperatura de salida producto de la expansión del H₂ almacenado a 25°C y a un rango de presión entre 2 y 700 bar.

Al determinar la temperatura de salida se confirma que el H₂ a su salida del estanque reducirá su temperatura. Así como también, para presiones de mayores a 484 bar el H₂ alcanzará temperaturas bajo los 0°C, suficiente para producir la condensación del agua, o la presencia de hielo o nieve. Al comparar la presión obtenida de 478 bar respecto a la presión a la cual se observó, en terreno, el fenómeno de congelamiento (6527 psi ~ 450 bar)⁸, se obtiene un error del 7% del sistema de ecuaciones respecto al valor observado en terreno.

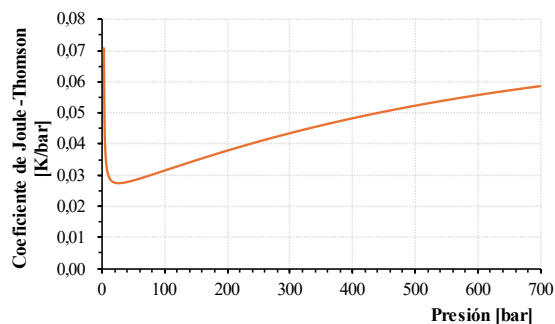


Figura 3. Coeficiente de Joule-Thomson producto de la expansión del H₂ almacenado a 25°C y a un rango de presión entre 2 y 700 bar.

Para el rango de presiones analizado (50-700 bar), se calculó el coeficiente de Joule-Thomson para todo el rango de

presiones de almacenamiento del H₂ (Ver **Figura 3**). En todas las condiciones, el coeficiente fue mayor a 0, con lo cual la reducción de temperatura calculada y esperada concuerda con la definición dada por Joule-Thomson para este fenómeno. En la figura se observa un decrecimiento del Coeficiente de Joule-Thomson entre los 2 y 20 bar. Esto asociado a que, para este rango de presiones, el factor de compresión es cercano a 1, con lo cual, el H₂ puede ser considerado como un gas ideal (Ver **Figura 4**).

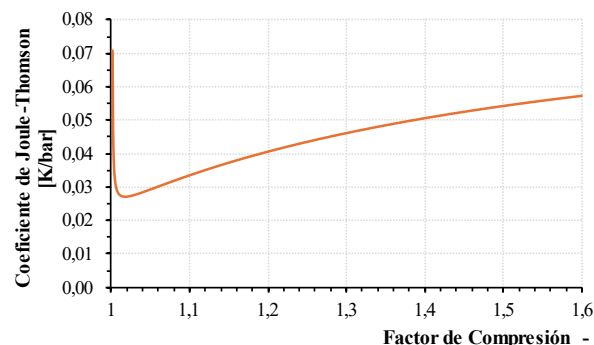


Figura 4. Coeficiente de Joule-Thomson producto de la expansión del H₂ almacenado a 25°C en función del factor de compresión.

Al analizar el factor de compresión para las condiciones de presión y temperatura del H₂ (almacenamiento, promedio y salida del estanque), se observa que el valor del factor Z aumenta con la temperatura del H₂. En particular, para la condición de salida (P=1 atm) se observa que el factor de compresión varía entre 1,000668 y 1,0007 para el rango de presión de almacenamiento analizado, equivalente a una variación del -0,003% (Ver **Figura 5**). Ello supone que, independiente de la presión de almacenamiento, el H₂ posterior a la salida tendrá una tendencia a la compresión similar a la de un gas real, y que puede regirse por la ley de gases ideales. Esto debido a que, el H₂ se encuentra a presión atmosférica.

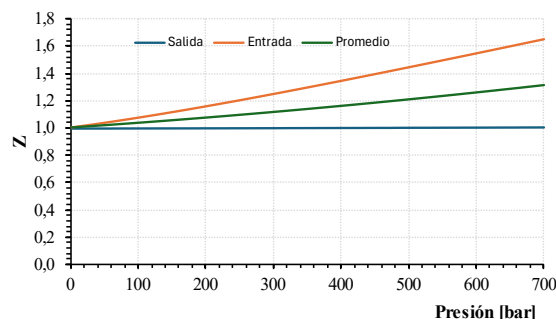


Figura 5. Valores del factor compresibilidad producto de la expansión del H₂ almacenado a 25°C y a un rango de presión entre 2 y 700 bar.

Los factores A y B, los cuales toman como base los coeficientes de la ecuación de estado de Van der Waals para su

determinación (Ver ec. 17), adquieren valores cercanos a cero para la condición de salida, representada por la línea azul que se encuentra sobre el eje X.

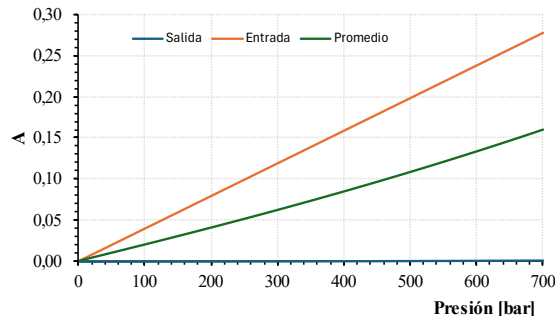


Figura 6. Valores del Coeficiente A del factor compresibilidad producto de la expansión del H₂ almacenado a 25°C y a un rango de presión entre 2 y 700 bar.

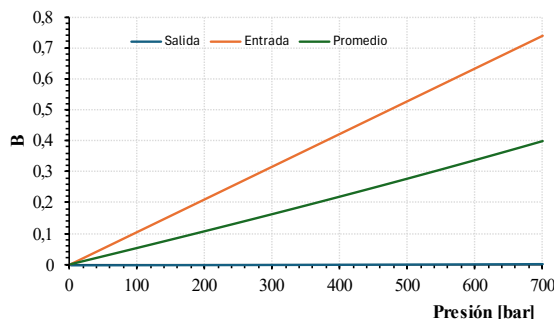


Figura 7. Valores del Coeficiente B del factor compresibilidad producto de la expansión del H₂ almacenado a 25°C y a un rango de presión entre 2 y 700 bar.

V. CONCLUSIONES

La liberación repentina del H₂ almacenado en estanques a alta presión y a temperatura ambiente, produciría una reducción de su temperatura. Para presiones de almacenamiento superiores a 484 bar, el H₂ alcanzaría Temperaturas por debajo de la temperatura de congelación del agua. Ello produciría la sublimación inversa de la humedad ambiental, formando hielo en superficies cercanas a la salida del estanque. Al comparar la presión (484 bar) obtenida del sistema de ecuaciones, planteado para que la expansión del H₂ logre alcanzar una temperatura de 0°C, y la presión a la cual se produjo el fenómeno en terreno (443 bar), se observó un error del 7%.

Por otra parte, para el rango de presión de almacenamiento analizado, se observaron temperaturas de salida del H₂ lejanas a la temperatura de licuefacción del H₂, pero suficientes para que la humedad genere el efecto de nevar.

El análisis del coeficiente de Joule-Thomson confirma que la expansión del H₂ bajo el rango de presiones estudiado conduce a una reducción de temperatura conforme a las expectativas indicadas en la literatura. Mas aún se observó que

para presiones menores a 20 bar, el coeficiente presenta una tendencia decreciente lineal. Ello debido a que el factor de compresión es muy cercano a 1, y con ello otras propiedades termodinámicas -tales como la densidad entre otras - asociados a los estados del H₂ podría ser representado como la ley de gases ideales.

El valor agregado del sistema de ecuaciones y el código Python generado en este artículo, puede ser extendido para simular el fenómeno de carga de estanques, como son los sistemas de recarga de hidrógeno en movilidad. Esto al modificar la presión y temperatura de almacenamiento y la presión del estanque de destino.

En conclusión, según la termodinámica de procesos químicos, el H₂ se enfriará ante una expansión, y dependiendo de la caída de presión y si el H₂ es liberado al ambiente podría generar hielo en las válvulas de alivio o en que equipos cercanos, como también producir un efecto de nieve.

SOBRE EL AUTOR:



Dr. Rubén Pérez. Ingeniero Civil Mecánico, Doctor en Ciencias de la Ingeniería. Gerente General de InnerGreen. Sub-Director del Programa Tecnológico de CORFO HydroHaul (Movilidad pesada y ligera en H₂). 18 años de experiencia en proyectos ERNC y desde el 2019 dedicado como consultor de H₂ a proyectos como HyEx, Hydra, Blending, entre otros. Desde el 2022, profesor del Magister de Energías Renovables de la Univ. Adolfo Ibañez. Socio Empresa de H2Chile y de la Cámara Chilena Alemana.

AGRADECIMIENTOS:

A Byron Hurtubia por la revisión de este documento, a Jaime Guerrero por compartir su contribución a este artículo, a Grace Keller por permitirme publicar este artículo en su revista H2News, a mi esposa Catalina por su eterna paciencia y cariño, y a mi hija Helena que desde el cielo es mi fuente de inspiración.

NOMEMCLATURA

- A, B: Factores de la ecuación para el cálculo del factor de compresibilidad.
- a, b: Factor de la ecuación de estado de Van der Waals
- Cp: Calor específico a presión constante [J/mol-K]
- H: Entalpía [J/mol]
- n: moles de H₂ [mol]
- PM_{H2}: Peso Molecular del H₂ [g/mol]
- p: Presión [Pa o bar]
- Pc: Presión Crítica [Pa o bar]
- Q: Calor intercambiado entre el sistema y el ambiente [J/mol]

- R: Constante de los gases [J/mol-K]
- S: entropía [J/mol-K]
- T: Temperatura [K]
- Tc: Temperatura Crítica [K]
- U: Energía interna [J/mol-K]
- V: Volumen molar [m³/mol]
- W: Trabajo realizado [J]
- Z: factor de compresibilidad
- μ_{JT} : Coeficiente de Joule-Thomson [K/bar o K/Pa]

ANEXO I. DEFINICIONES

- **Calor específico a presión constante (Cp – J/mol-K):** Corresponde a la cantidad de energía necesaria para elevar la temperatura de un mol de H₂ en 1°K, en condiciones de presión constante.
- **Ecuación de Estado:** Es una ecuación que relaciona, para un sistema en equilibrio, las variables de estado que lo describen, y que permiten predecir su comportamiento en el estado en que se encuentra dicha sustancia.
- **Energía Interna (U – J):** Corresponde a la energía almacenada en un sistema, la que incluye la energía cinética (movimiento) y potenciales (fuerzas por interacción entre partículas – ej, fuerzas intermoleculares) de todas las partículas que componen en el sistema.
- **Entalpía (H – J/mol):** Corresponde a la suma de todas formas microscópicas de energía en que un sistema intercambia con su entorno.
- **Entropía (S – J/mol-K):** corresponde a la fracción de la energía que no es utilizada para realizar trabajo, o también definida como la magnitud del desorden de un sistema.
- **Factor de Compresibilidad (Z- adimensional):** Este factor representa el grado de desviación de un gas - como el H₂ - respecto a un gas ideal, que utiliza una ecuación de estado como PV=nRT.
- **Temperatura y Presión Crítica (T_C & P_C – °K & Pa):** Corresponde a la presión y la temperatura bajo el que se encuentra el punto crítico de una sustancia. En este punto coexisten las fases gaseosa y líquida. Por ello, es utilizado como sistema de referencia para obtener condiciones de presión y temperatura para alguna condición de estado de la materia
- **Trabajo (W – J):** Corresponde a la fuerza que se ejerce sobre el sistema que contiene el H₂ a lo largo de una distancia, el cual se calcula como el cambio de volumen del H₂ por efecto de un cambio de presión ejercido por el exterior del sistema.
- **Volumen molar (V – m³/mol):** Corresponde al volumen que ocupa un mol de una sustancia como el H₂.

ANEXO II. CÓDIGO PYTHON

Para hacer correr este código se debe instalar las librerías de Python: numpy, scipy, tabulate, openpyxl y pandas. La forma de instalación de estas librerías se puede encontrar en internet.

```
import numpy as np      # Lib. con funciones numéricas
import math             # Lib. con funciones matemáticas
from scipy.optimize import fsolve # Lib. para resolver ecuaciones
from scipy import optimize # Lib. método de la secante
from tabulate import tabulate # Lib. para hacer tablas
```

```
import pandas as pd # Lib. para exportar a Excel

p2=101000          # Presión de salida atmosférica [Pa]
T0=273.15+25       # Temperatura de almacenamiento [K]
Tc=33.19           # Temperatura crítica del H2 [K]
Pc=1.315*1000000   # Presión crítica del H2 [Pa]
R=8.314            # Cte Universal de los Gases [Pa·m³/mol·K]

# Coeficientes de Van der Waals
a=3/Pc*(3/8*R*Tc)**2 # Coef. a [Pa·m⁶/mol²]
b=1/8*R*(Tc/Pc)      # Coef. b [m³/mol]

data=700 # Cantidad de datos en el rango de presiones
pn=np.linspace(2,700,data) # Vector de presiones a analizar

# Creación de vectores para almacenar información
T_solucion=np.zeros(data)
mu_solucion=np.zeros(data)
A_ent=np.zeros(data)
A_prom=np.zeros(data)
A_sal=np.zeros(data)
B_ent=np.zeros(data)
B_prom=np.zeros(data)
B_sal=np.zeros(data)
Z_ent=np.zeros(data)
Z_prom=np.zeros(data)
Z_sal=np.zeros(data)
Tabla_sol=np.zeros((data,15))

# Función para el Cálculo del Factor A de EOS Cubica para Z
def FuncionA(p,T):
    A=a*p/(R*T)**2 # [Adimensional]
    return A

# Función para el Cálculo del Factor B de Eos Cúbica para Z
def FuncionB(p,T):
    B=b*p/(R*T) # [Adimensional]
    return B

# Función para el Cálculo del Factor Z de compresibilidad
def CompressibilityFactor(p,T,A,B):
    Coef=[1,-(1+B),A,-A*B] # Coef. de la EOS cúbica
    Zroots=np.roots(Coef)
    Z = Zroots[np.isclose(Zroots.imag, 0)].real.max()
    return Z

# Calor Especifico a Presión Constante [J/mol-K]
def Cp(T):
    uk=[1.616,-0.4117,-0.792, 0.758, 1.217]
    vk=[531, 571, 1898, 2484, 6859]
    CP=2.5*R
    for i in range(0,4):
        CP=CP+R*(uk[i]*math.pow(vk[i]/T,2)*math.exp(vk[i]/T)/math.pow(math.exp(vk[i]/T)-1,2))
    return CP

# Función mu a integrar [J/mol]
def mu(p,T):
    A=FuncionA(p,T)
    B=FuncionB(p,T)
    Z=CompressibilityFactor(p,T,A,B)
    mu=Z*R*T/p*(1-math.pow(Z,2)*(Z-B)/(math.pow(Z,3)-2*A*math.pow(Z-B,2)))
    return mu

# Función error
def funcionG(T):
    fP1=mu(p,T0)
    fP2=mu(p2,T)
    pprom=0.5*(p+p2)
    Tprom=0.5*(T0+T)
    fpp=mu(pprom,Tprom)
    Psi=fP1+4*fpp+fP2 # Función Psi
    funcion=T-(T0-(p+p2)/(6*Cp(Tprom))*Psi) # función Error G
    return funcion

for i in range(0,data):
    p=(pn[i])*100000 # Presión de almacenamiento [Pa]

    # Método de la secante para obtener la temperatura de salida del H2 usando el método de la secante
    T_solucion[i]=optimize.newton(funcionG,300)

    # Cálculo del Coeficiente de Joule-Thomson [K/bar]
    deltaP=(p2/100000)-pn[i]
    deltaT=T_solucion[i]-T0
```

```
mu_JT=deltaT/deltaP

# Cálculo de variables para la creación de figuras del artículo
A_ent[i]=FuncionA(p,T0)
A_prom[i]=FuncionA(0.5*(p+p2),0.5*(T_solucion[i]+T0))
A_sal[i]=FuncionA(p2,T_solucion[i])
B_ent[i]=FuncionB(p,T0)
B_prom[i]=FuncionB(0.5*(p+p2),0.5*(T_solucion[i]+T0))
B_sal[i]=FuncionB(p2,T_solucion[i])
Z_ent[i]=CompressibilityFactor(p,T0,A_ent[i],B_ent[i])

Z_prom[i]=CompressibilityFactor(0.5*(p+p2),0.5*(T0+T_solucion[i]),A_prom[i],B_prom[i])

Z_sal[i]=CompressibilityFactor(p2,T_solucion[i],A_sal[i],B_sal[i])

# Almacenamiento en Matriz para posterior visualización en Python y creación de archivo excel
Tabla_sol[i,0]=pn[i] # Presión de Almacenamiento [bar]
Tabla_sol[i,1]=np.round(T_solucion[i],4) # Temperatura del H2 a la salida del Estanque [K]
Tabla_sol[i,2]=mu_JT # Coeficiente de Joule-Thomson [K/bar]
Tabla_sol[i,3]=mu(p2,T_solucion[i]) # Función mu a cond. de salida [J/mol]
Tabla_sol[i,4]=mu(p,T0) # Función mu a cond. de alm. [J/mol]
Tabla_sol[i,5]=mu(0.5*(p+p2),(T0+T_solucion[i])*0.5) #Función mu a cond. promedio [J/mol]
Tabla_sol[i,6]=np.round(A_ent[i],6) # Valor de A cond. de entrada
Tabla_sol[i,7]=np.round(A_prom[i],6) # Valor de A cond. promedio
Tabla_sol[i,8]=np.round(A_sal[i],6) # Valor de A cond. de Salida
Tabla_sol[i,9]=np.round(B_ent[i],6) # Valor de B cond. de Entrada
Tabla_sol[i,10]=np.round(B_prom[i],6) # Valor de B cond. promedio
Tabla_sol[i,11]=np.round(B_sal[i],6) # Valor de B cond. de Salida
Tabla_sol[i,12]=np.round(Z_ent[i],6) # Valor de Z cond. Entrada
Tabla_sol[i,13]=np.round(Z_prom[i],6) # Valor de Z cond. Promedio
Tabla_sol[i,14]=np.round(Z_sal[i],6) # Valor de Z cond. Salida

#Vector de las variables a reportar para encabezado de Tabla
Tabla_headers=["P Alm.[bar]","T Sal [K]","mu_JT [K/bar]","mu Sal","mu Ent","mu Prom","A Ent","A Prom","A Sal","B Ent","B Prom","B Sal","Z Ent","Z Prom","Z Sal"]

#Impresión de la Tabla resumen de valores
print(tabulate(Tabla_sol,headers=Tabla_headers,tablefmt="fancy_grid"))

#Almacenar resultados en archivos excel
df=pd.DataFrame(Tabla_sol, columns=Tabla_headers)
df.to_excel("F:/data.xlsx", index=False)
```

REFERENCIAS

Estimado lector, se han preferido referencia a videos y bibliografía didáctica a formar de facilitar el aprendizaje o el recordar el origen de las ecuaciones que se utilizan en este artículo.

1. Li, J. Q. *et al.* A study on the Joule-Thomson effect of during filling hydrogen in high pressure tank. *Case Stud. Therm. Eng.* **41**, 102678 (2023).
2. Connor, N. ¿Qué es la primera ley en términos de entalpía? *Thermal Engineering* ¿Qué es la primera ley en términos de entalpía? $DH = dQ + Vdp$ – Definición.
3. Ingeniería y Química Fácil. Video de deducción de las relaciones de Maxwell.

https://www.youtube.com/watch?v=49nDy2bLS_I (2024).

4. Leachman, J. W., Jacobsen, R. T., Penoncello, S. G. & Lemmon, E. W. Fundamental equations of state for parahydrogen, normal hydrogen, and orthohydrogen. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **38**, 721–748 (2009).
5. Segura, H. *Termodinámica de Procesos Químicos*. (Dpto. Ing. Civil Química - Universidad de Concepción).
6. Zheng, J. *et al.* Standardized equation for hydrogen gas compressibility factor for fuel consumption applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 6610–6617 (2016).
7. Chapra, S. & Canale, R. *Numerical Methods for Engineers*. (McGraw-Hill Education, 2015).
8. Guerrero, J. & Perez, R. Comunicación IEE & INNERGREEN. (2023).