



Universidad Politécnica de Madrid

# Tecnología Química Industrial

## Tema 1. Componentes del aire y tecnologías para su separación



*Escuela Técnica Superior de  
Ingenieros Industriales de Madrid*

*Prof. José Ignacio Zubizarreta Enríquez*

Email: [jizubi@etsii.upm.es](mailto:jizubi@etsii.upm.es).

### Composición del aire

- La composición del aire en las capas inferiores de la atmósfera y algunas propiedades termodinámicas de sus componentes mayoritarios fijos (nitrógeno, oxígeno y argón) son las que figuran en el cuadro:

|                                |                   | Aire | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | Ar    |
|--------------------------------|-------------------|------|----------------|----------------|-------|
| % v                            |                   |      | 78,080         | 20,945         | 0,935 |
| % p                            |                   |      | 75,465         | 23,195         | 1,245 |
| <b>Punto triple</b>            | [K]               |      | 63             | 54             | 84    |
| <b>Punto de ebullición</b>     | [K]               |      | 77             | 90             | 87    |
| <b>Punto crítico</b>           | [K]               |      | 126            | 155            | 151   |
|                                | [ata]             |      | 33,5           | 50,1           | 48,3  |
| <b>Coefficiente adiabático</b> | $\gamma$          | 1,40 | 1,40           | 1,40           | 1,66  |
| <b>Calor esp. 20°C</b>         | $c_p$ [kcal/kg°C] | 0,24 | 0,25           | 0,22           | 0,12  |
| <b>Peso molecular</b>          | [kg/kmol]         | 29   | 28             | 32             | 40    |

- Además, contiene cantidades variables de agua (hasta el 1%), anhídrido carbónico (entre 385 y 400 ppmv), metano (1,5 ppm), neón (18,2 ppmv), helio (5 ppmv), criptón (1,1 ppmv), hidrógeno (0,5 ppmv) y xenón (0,086 ppmv)



### Aplicaciones

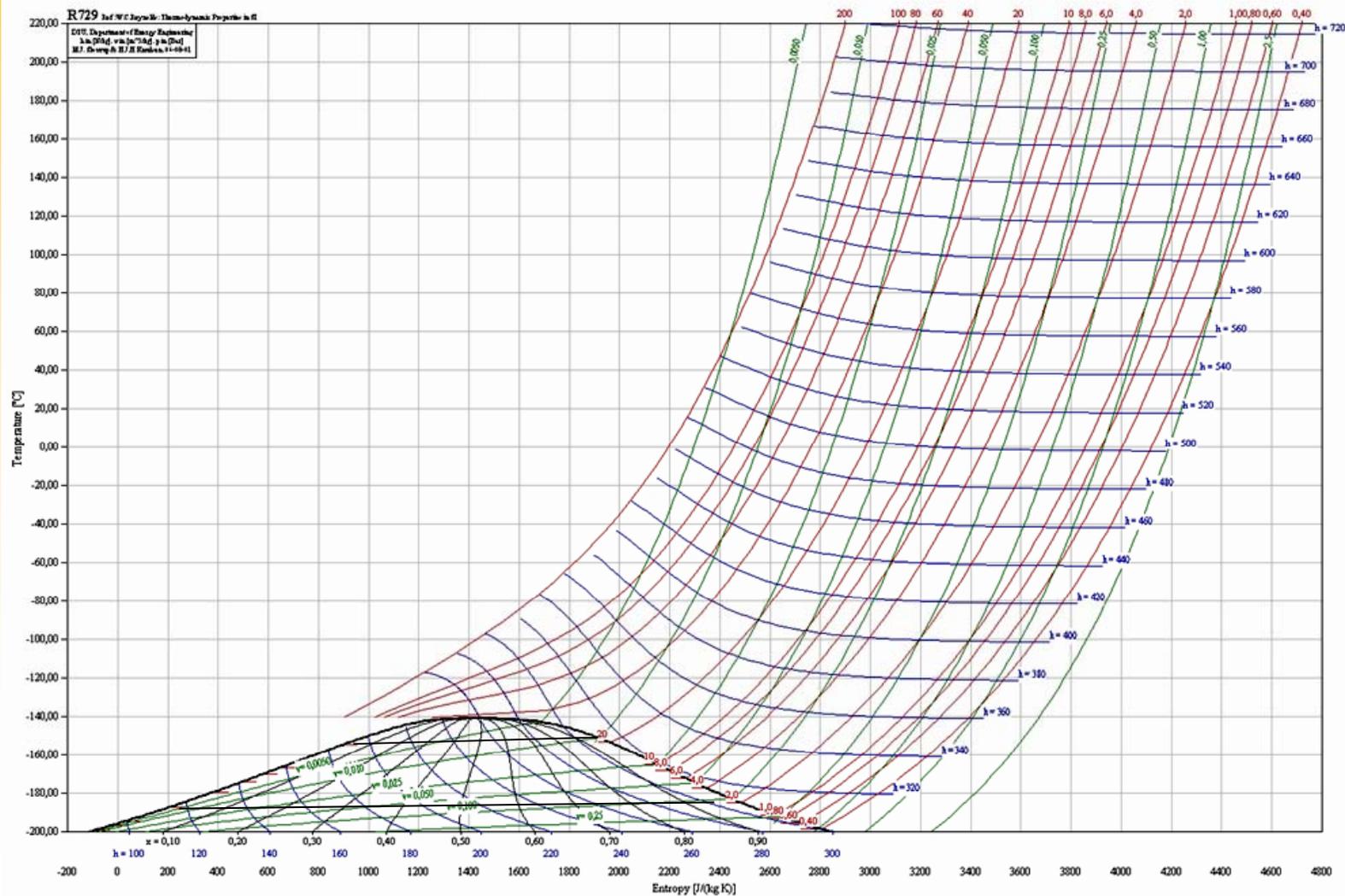
- Nitrógeno
  - Inertizado o blanketing (barrido de tanques y reactores para evitar mezclas explosivas)
  - Refrigerante en congelación de muestras biológicas
- Oxígeno
  - Industria química y siderúrgica
  - Soplete oxiacetilénico
  - Depuración de aguas
  - Hospitales
- Argón
  - Soldadura de aceros inoxidable ( $O_2$  produce óxidos y descarbura a  $CO_2$  el carbono y el nitrógeno produce nitruros).
  - Lámparas y láseres
- Neón, criptón y xenón
  - Llenado de lámparas especiales y láseres
- Helio e hidrógeno
  - No se separan del aire



# Tecnología Química Industrial

## Tema 1. Componentes del aire y tecnologías para su separación

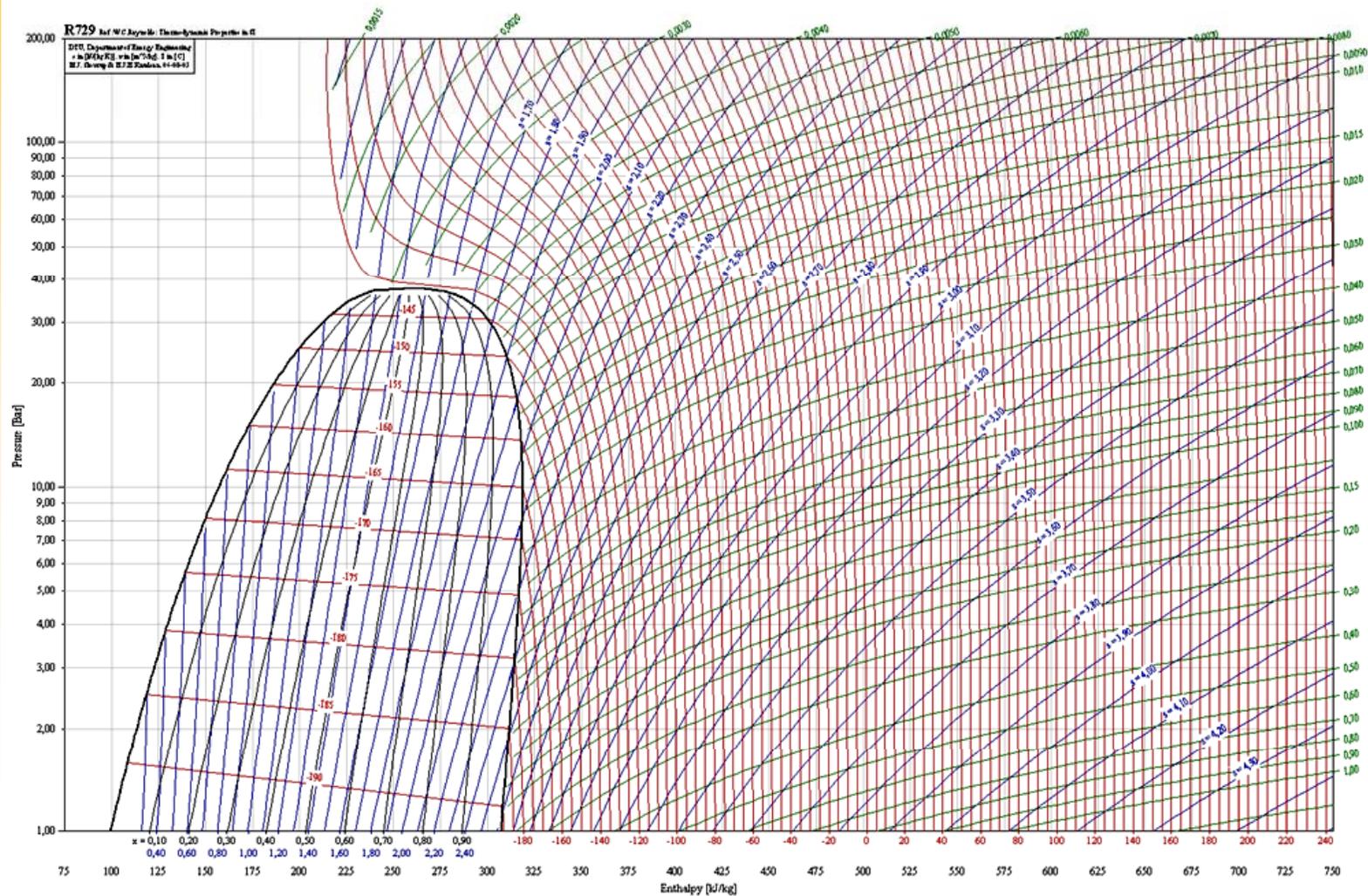
### Diagrama T-s del aire



# Tecnología Química Industrial

Tema 1. Componentes del aire y tecnologías para su separación

## Diagrama P-h del aire

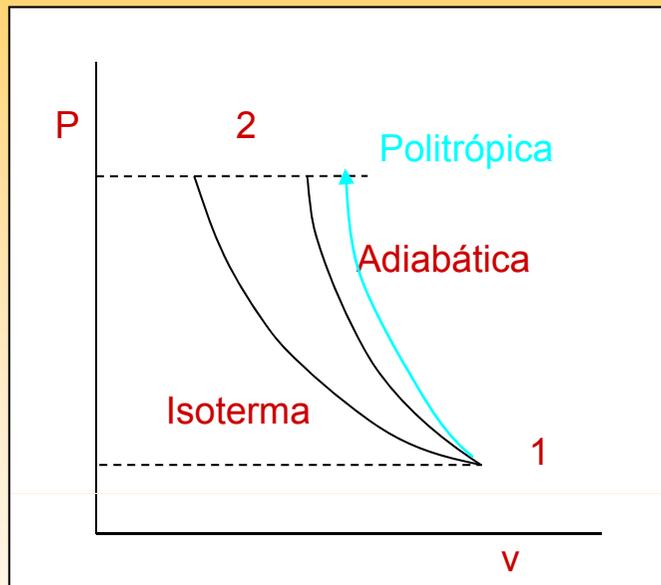


### Licuación del aire

- Para fraccionar el aire hay que licuarlo.
- Es necesario llegar a la zona de existencia de dos fases a baja presión y baja temperatura.
- Lo más a la izquierda posible para maximizar así la relación líquido/vapor por la regla de la palanca.
- La composición del aire líquido en equilibrio con su vapor no corresponde al considerado en el diagrama ya que el vapor será más rico en el componente más volátil :  $N_2$  y tendrá una composición distinta
- Por ello se comete un error, aunque pequeño al utilizar así el diagrama.
- Las líneas de puntos de burbuja y de puntos de rocío tienen distinta temperatura a la misma presión.



### Compresión de gases



- La compresión de un gas puede considerarse isoterma o adiabática.
- La isoterma demanda el mínimo trabajo

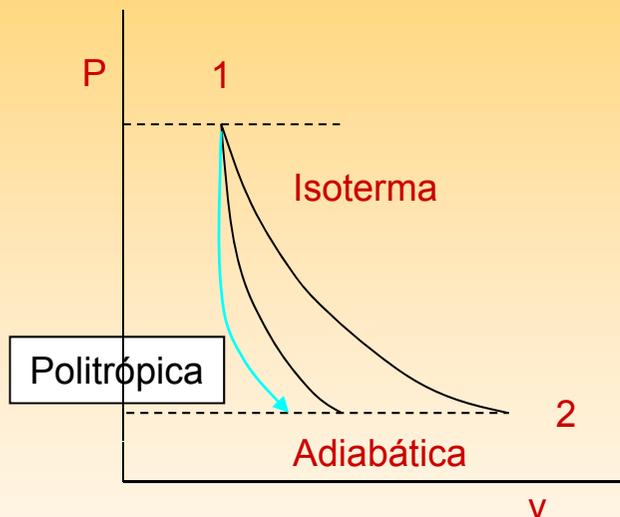
$$-w = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

- El proceso real está más cerca de la compresión adiabática

$$-w = \frac{\gamma RT}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$



### Expansión de gases



- La expansión de un gas puede considerarse isoterma o adiabática.
- La isoterma produce el máximo trabajo

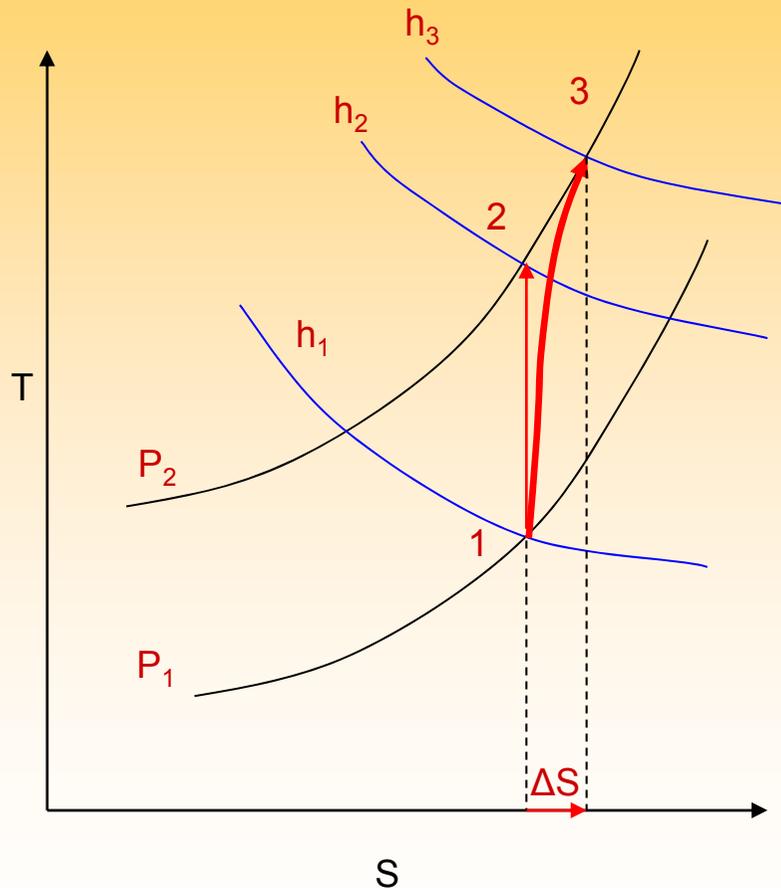
$$w = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

- El proceso real está más cerca de la expansión adiabática

$$w = \frac{\gamma RT}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$



### Compresión adiabática reversible (isoentrópica)



- La compresión real en la práctica se aproxima a una compresión adiabática reversible (isentrópica).

$$w = h_3 - h_1 = \frac{h_2 - h_1}{\eta} = \frac{\gamma R T_1}{\eta(\gamma - 1)} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$

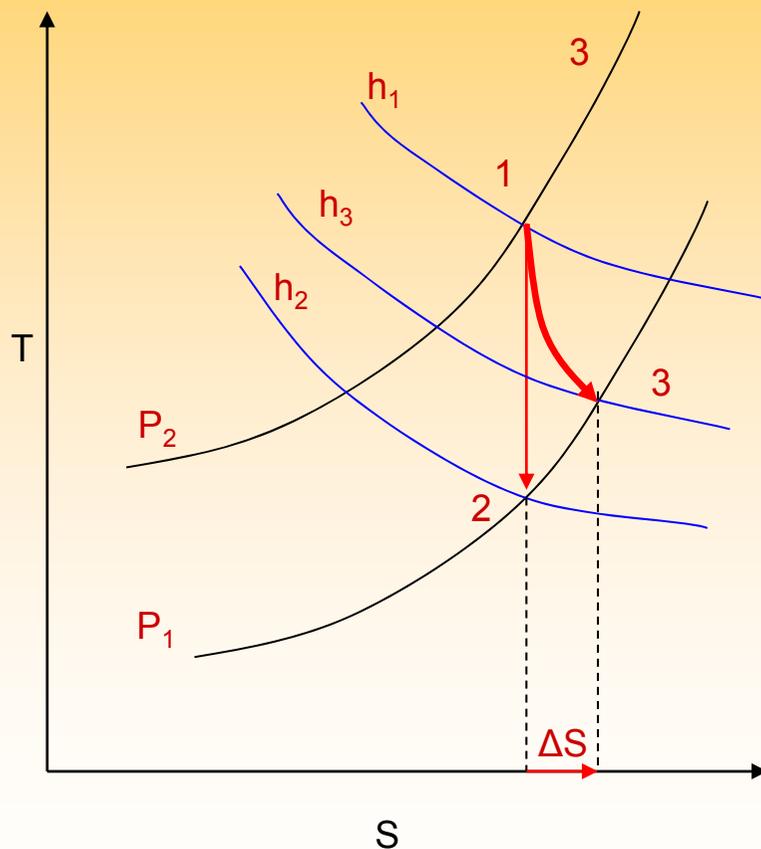
- donde  $\eta$  es el rendimiento isentrópico;  $100\eta$  suele estar comprendido entre 70 -90 %

$$\eta = \frac{h_2 - h_1}{h_3 - h_1}$$

- El estado final real es el 3



### Expansión adiabática reversible (isoentrópica)



- La expansión real en la práctica se aproxima a una expansión adiabática reversible.

$$w = h_1 - h_3 = \eta(h_1 - h_2) = \frac{\eta\gamma RT_1}{(\gamma - 1)} \left[ \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$

- Donde  $\eta$  es el rendimiento isentrópico;  $100\eta$  suele estar comprendido entre 50 -80 %

$$\eta = \frac{h_1 - h_3}{h_1 - h_2}$$

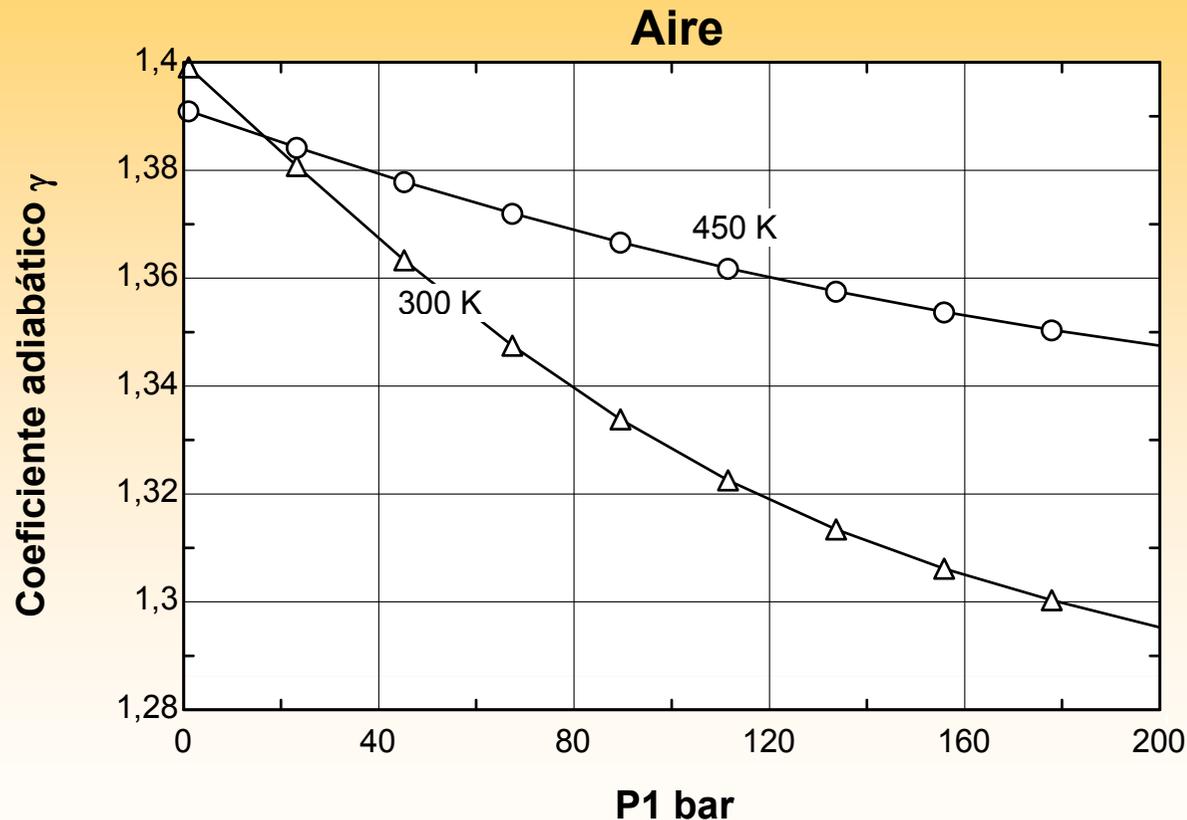
- El trabajo realmente obtenido es  $w = h_1 - h_3$
- Y el estado final real es el 3.



# Tecnología Química Industrial

## Tema 1. Componentes del aire y tecnologías para su separación

¿Por qué es preferible usar el diagrama T-S para la compresión y expansión adiabáticas reversibles?



- $\gamma = C_p/C_v = C_p/(C_p-R)$
- El calor específico en general no es constante y al variar la presión y la temperatura, cambia.
- Si queremos usar la expresión equivalente

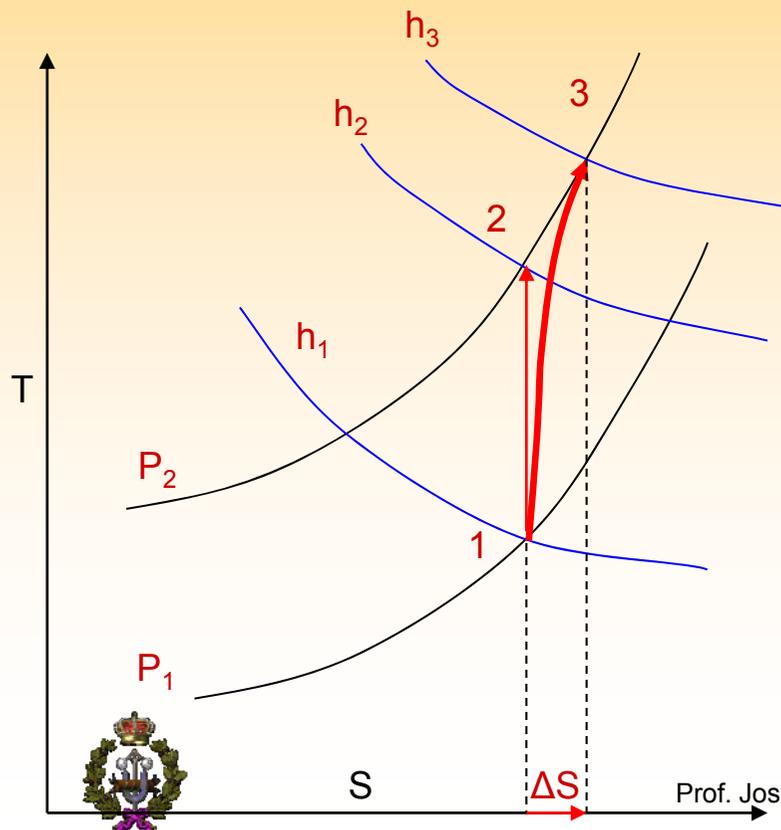
$$-w = \frac{\gamma RT_1}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$

tendremos que usar un  $C_p$  medio con un rendimiento (politrópico) o integrar con  $C_p$  variable.



### Ejemplo de compresión de aire

- Determinar el trabajo del motor necesario para comprimir aire seco a 30 °C desde una presión  $P=1$  bar hasta 4 bar y la temperatura que se alcanzará si la eficiencia isentrópica del compresor es del 70%



Mediante el diagrama leemos la entalpía de los puntos 1 y 2

$$h_1 = 303,5 \text{ kJ/kg}$$

$$h_2 = 451,5 \text{ kJ/kg}$$

El trabajo de compresión vale:

$$-w = (451,5 - 303,5) / 0,7 = 211,4 \text{ kJ/kg} = 0,0587 \text{ kWh/kg}$$

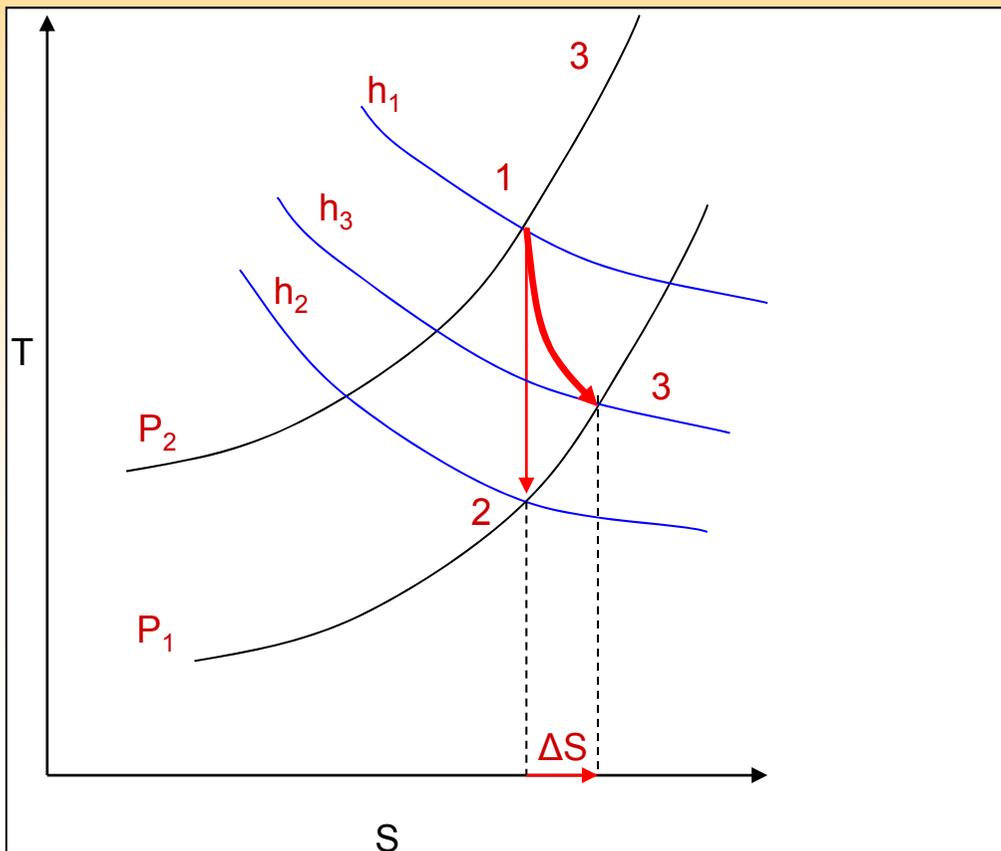
El punto 3 será el que se obtiene en la intersección de la entalpía  $h_3 = h_1 + (-w)$  con  $P_2 = 4$  bar

$$h_3 = 303,5 + 211,4 = 514,9 \text{ kJ/kg}$$

$$T_3 = 238,2 \text{ °C}$$

### Ejemplo de expansión de aire

- Determinar el trabajo producido al expandir aire seco a 100 °C desde una presión  $P=60$  bar hasta 4 bar y la temperatura que se alcanzará si la eficiencia isoentrópica de la máquina es del 80%



Mediante el diagrama leemos la entalpía de los puntos 1 y 2

$$h_1 = 366,7 \text{ kJ/kg}$$

$$h_2 = 167,5 \text{ kJ/kg}$$

El trabajo de expansión generado vale:

$$w = (366,7 - 167,5) \cdot 0,8 = 159,4 \text{ kJ/kg} = 0,044 \text{ kWh/kg}$$

El punto 3 será el que se obtiene en la intersección de la entalpía  $h_3 = h_1 - w$  con  $P = 4$  bar

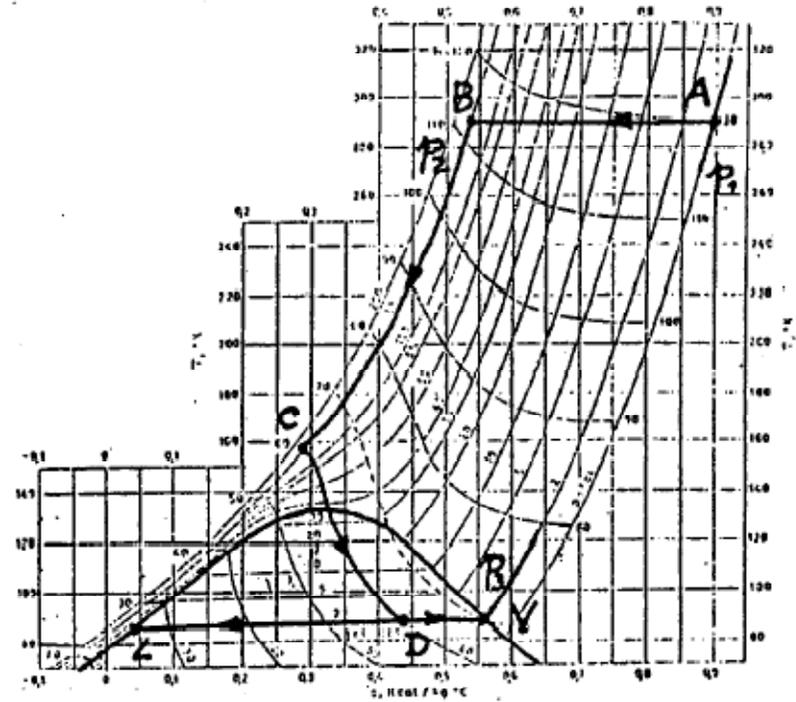
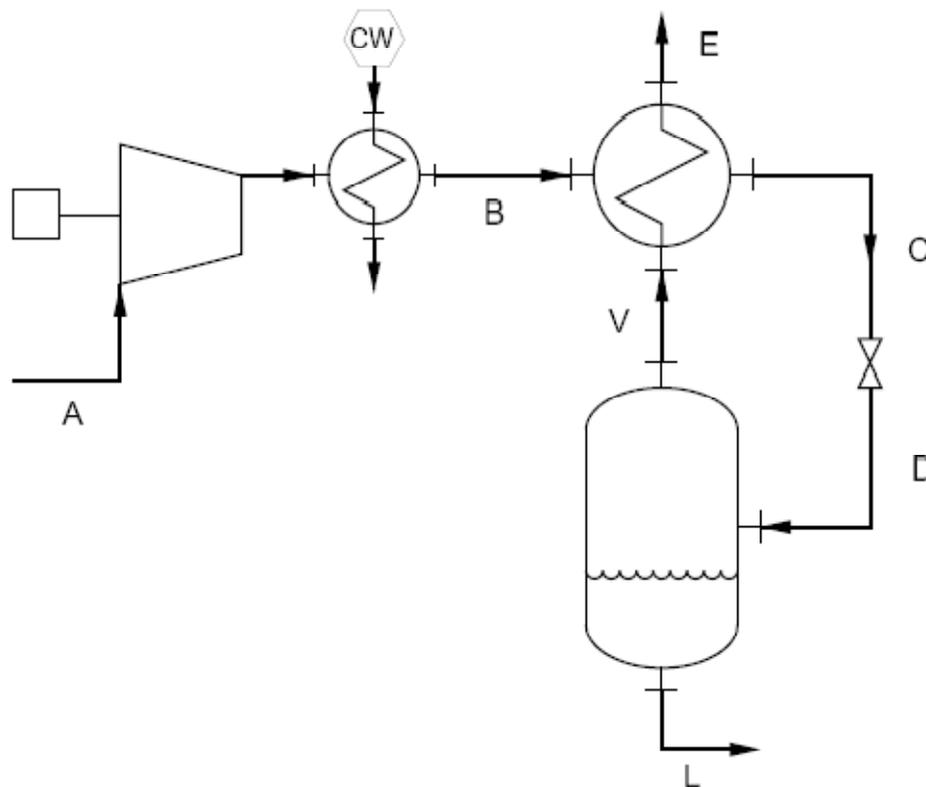
$$h_3 = 366,7 - 159,4 = 207,3 \text{ kJ/kg}$$

$$T_3 = -64 \text{ °C}$$

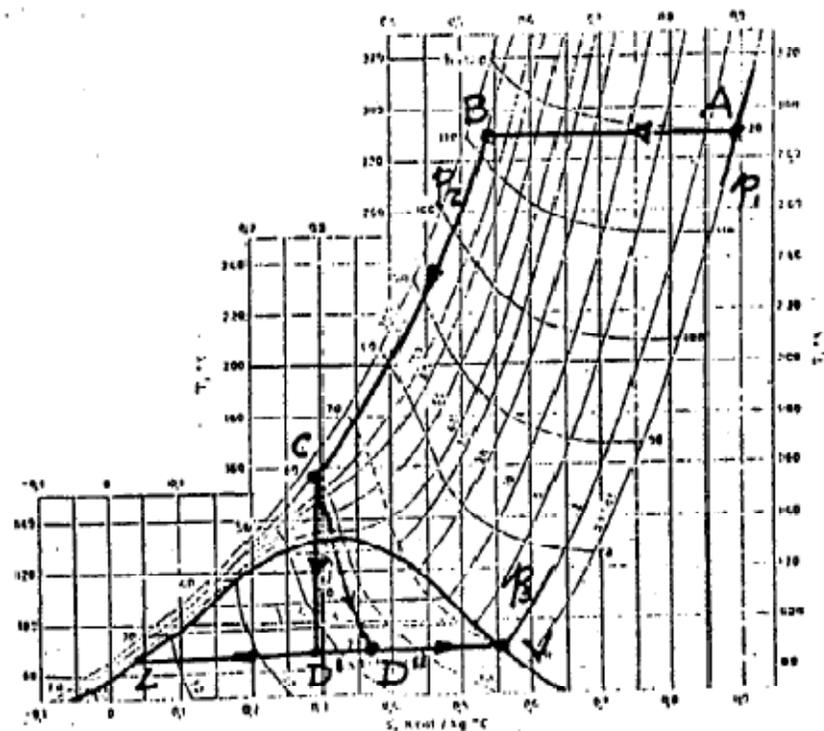
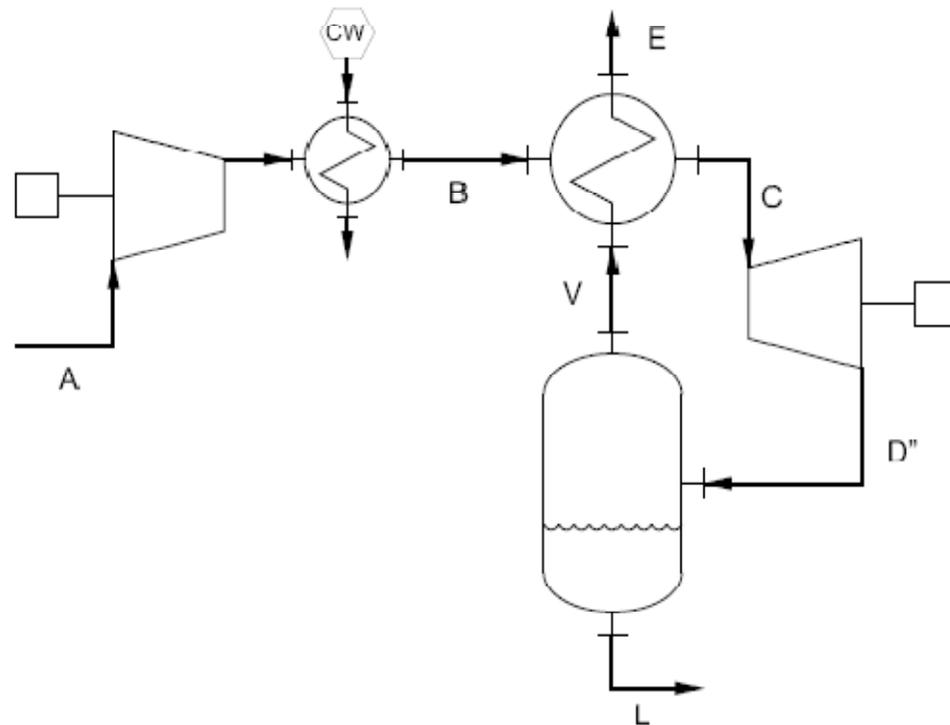
# Tecnología Química Industrial

Tema 1. Componentes del aire y tecnologías para su separación

## Proceso de licuación de Linde



### Proceso de licuación de Claude



Se observa que es más productivo el proceso de licuación de Claude



### Ejercicio 1.1

*Calcular la producción horaria de aire líquido saturado a 1 ata y el consumo de potencia de una planta de licuación de alta presión que funciona según un ciclo regenerativo simple de Linde, en la que se comprimen 2.000 kg/h de aire descarbonatado y seco a 25 °C y presión 1 ata hasta 200 ata, en un compresor de tres etapas de igual relación de compresión, enfriándose seguidamente hasta esa misma temperatura.*

*El aire comprimido intercambia calor con el aire exhausto, laminándose seguidamente en una válvula hasta la presión de 1 ata. Determinense las condiciones de entrada y salida en el intercambiador de frío.*

*Puede suponerse que las pérdidas por falta de aislamiento son 1 kcal/Nm<sup>3</sup> de aire de alimentación, que la desviación con respecto a la recuperación completa (approach en el lado caliente del intercambiador) es de 5 °C y que el rendimiento de la compresión real respecto a la isentrópica es del 58 %.*

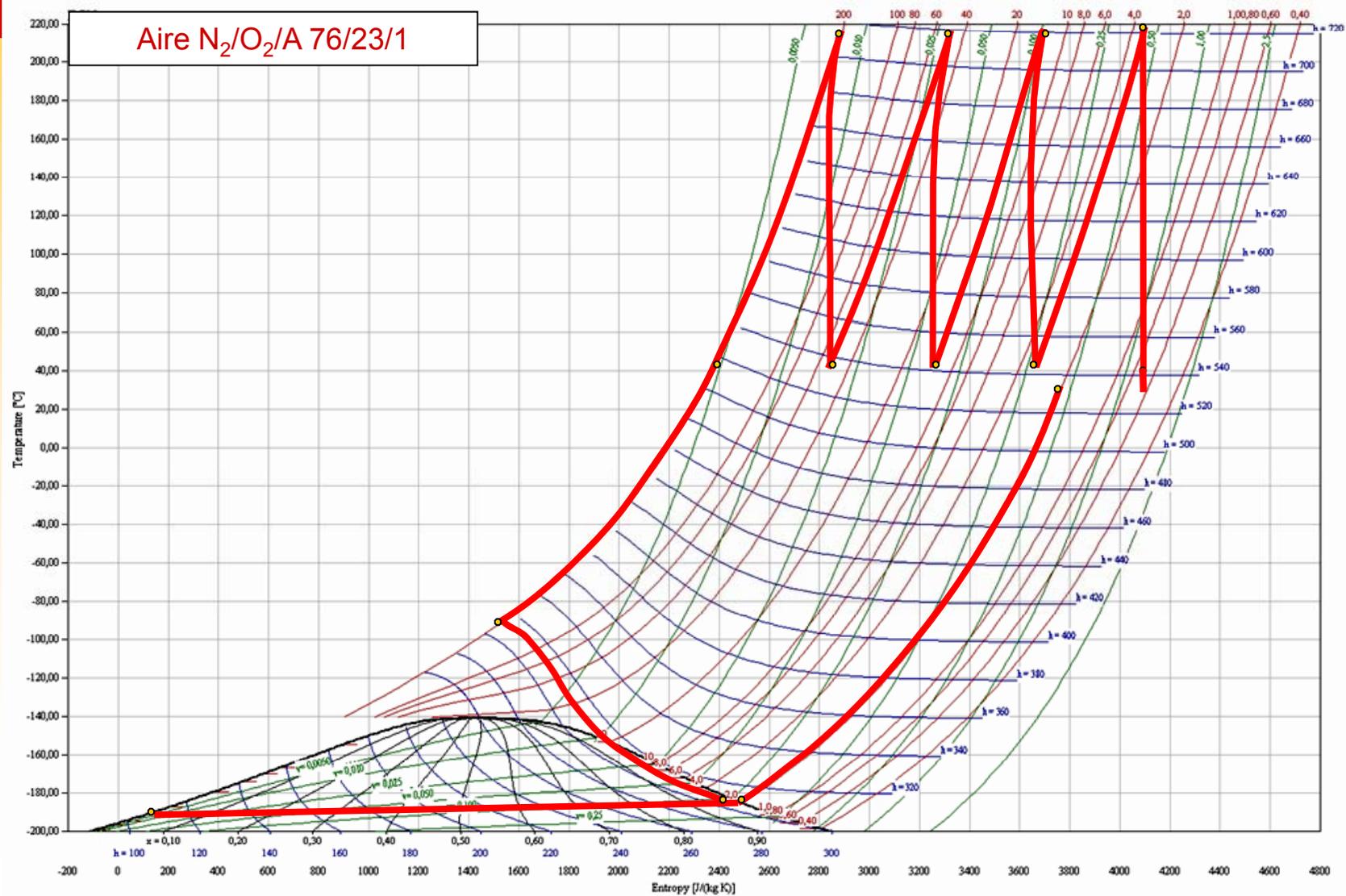
*Determinar finalmente el consumo específico de energía o relación energía real consumida/aire líquido producido.*

*Nota: Determinar las entalpías usando el diagrama T-s y estimar la potencia utilizando la fórmula de compresión adiabática con  $\gamma = 1,4$ .*

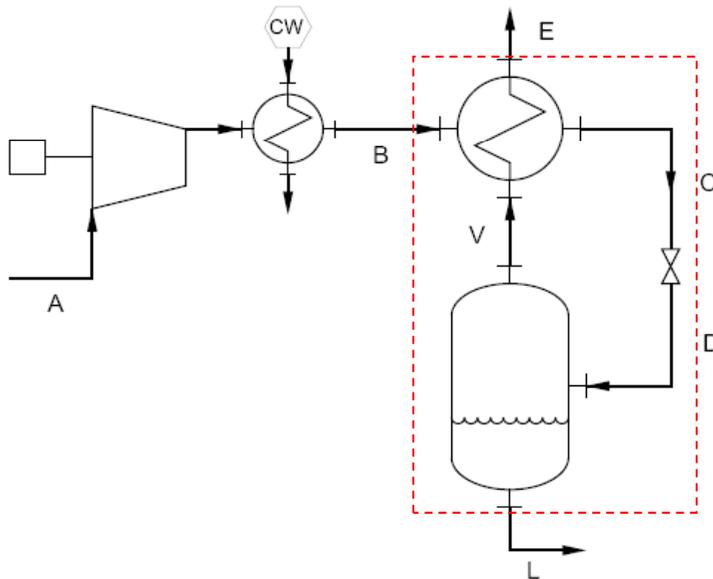


# Tecnología Química Industrial

## Tema 1. Componentes del aire y tecnologías para su separación



### Solución al Ejercicio 1



- Balance de materia y energía en el área punteada para entrada  $A=B$  1 kg y  $x$  kg de líquido L:

$$h_B + Q_p = xh_L + (1 - x)h_E$$

- Del diagrama T-s se lee

$$h_A(1 \text{ ata}, 25 \text{ }^\circ\text{C}) = 122 \text{ kcal/kg}$$

$$h_B(200 \text{ ata}, 25 \text{ }^\circ\text{C}) = 113 \text{ kcal/kg}$$

$$h_L(1 \text{ ata}, \text{ líq. sat.}) = 22 \text{ kcal/kg}$$

$$h_E = h_A - c_p \Delta T = 122 - 0,24 \times 5 = 120,8 \text{ kcal/kg}$$

- Convirtiendo las unidades de pérdidas:

$$Q_p = 1 \text{ kcal/Nm}^3 \times \frac{22,4 \text{ Nm}^3/\text{kmol}}{0,21 \times 32 \text{ kg/kmol} + 0,79 \times 28 \text{ kg/kmol}} = 0,78 \text{ kcal/kg}$$

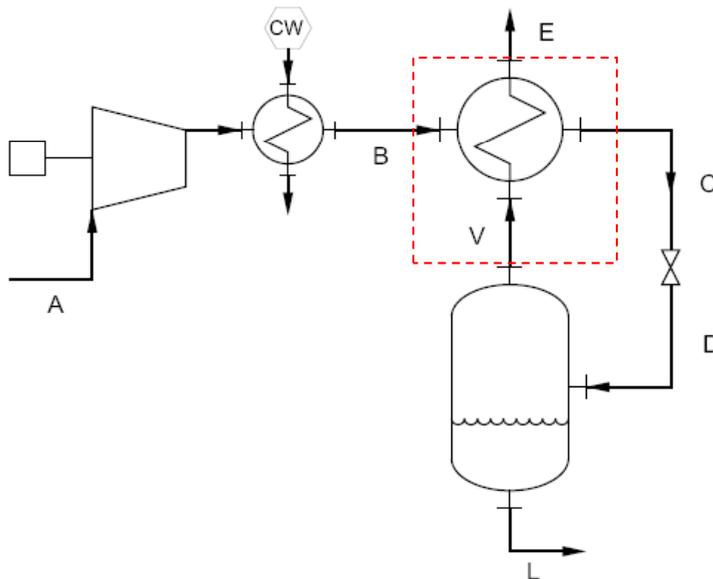
- Finalmente resulta despejando  $x$

$$x = \frac{h_B - h_E + Q_p}{h_L - h_E} = \frac{113 - 120,8 + 0,78}{22 - 120,8} = 0,071 \text{ kg L/kg A}$$

- La producción resulta  $L = 2000 \cdot 0,071 = 142 \text{ kg/h}$



### Solución al Ejercicio 1 Continuación



- La potencia consumida por el compresor  $n = 3$ :

$$\begin{aligned}
 -W_c &= \dot{m} \frac{n\gamma RT_A}{\eta_m(\gamma - 1)} \left[ \left( \frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{\gamma-1}{n\gamma}} - 1 \right] \\
 &= 2000 \frac{3 \cdot 1,4 \cdot 1,987 \cdot 298}{0,58 \cdot 0,4} \left[ \left( \frac{200}{1} \right)^{\frac{0,4}{1,4 \cdot 3}} - 1 \right] \cdot (1/29) \\
 &= 485,2 \times 10^3 \text{ kcal/h} = 564 \text{ kW}
 \end{aligned}$$

- El consumo específico resulta  
 $564/142 = 3,97 \text{ kWh/kg aire líquido}$
- Del cambiador nos queda conocer la temperatura de C mediante balance del cambiador (línea punteada):

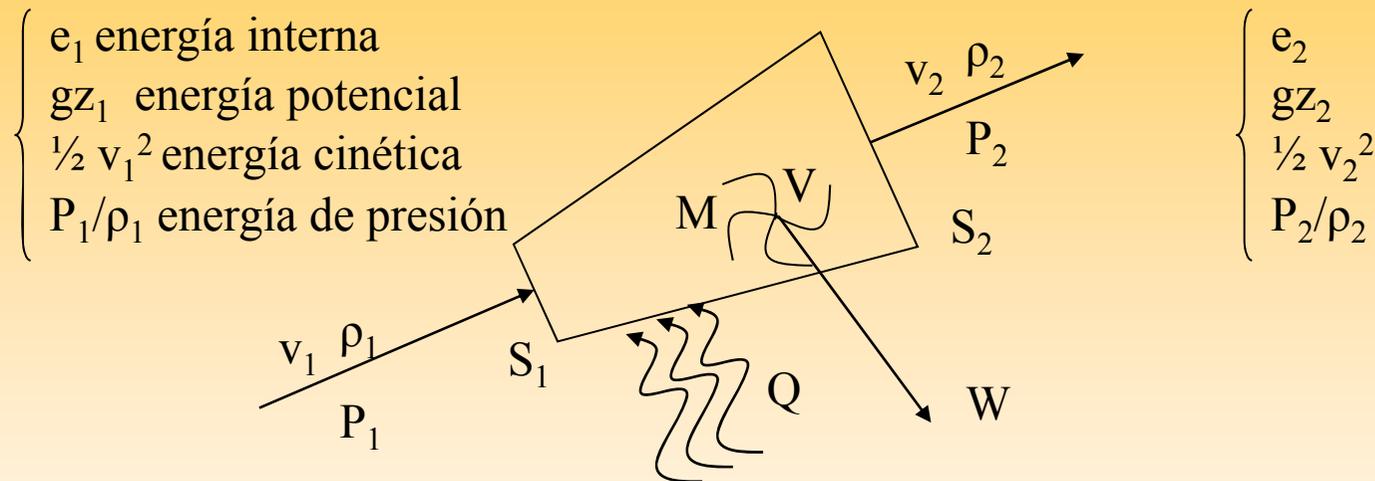
$$1 \cdot h_B + (1 - x)h_v = 1 \cdot h_C + (1 - x)h_E \Rightarrow h_C = 63,9$$

- Leyendo en el diagrama

$$T_C = 169 \text{ K}$$



### Balance de energía macroscópico. 1ª Ley



Cantidad de energía acumulada = Cantidad de energía que entra - Cantidad de energía que sale + Calor incorporado - Trabajo producido

$$\frac{dE}{dt} = \rho_1 S_1 v_1 \left( e_1 + gz_1 + \frac{1}{2} v_1^2 + \frac{P_1}{\rho_1} \right) - \rho_2 S_2 v_2 \left( e_2 + gz_2 + \frac{1}{2} v_2^2 + \frac{P_2}{\rho_2} \right) + Q - W$$

$$\frac{dE}{dt} = \rho_1 S_1 v_1 \left( \overset{\text{entalpía}}{h_1 + gz_1 + \frac{1}{2} v_1^2} \right) - \rho_2 S_2 v_2 \left( h_2 + gz_2 + \frac{1}{2} v_2^2 \right) + Q - W$$

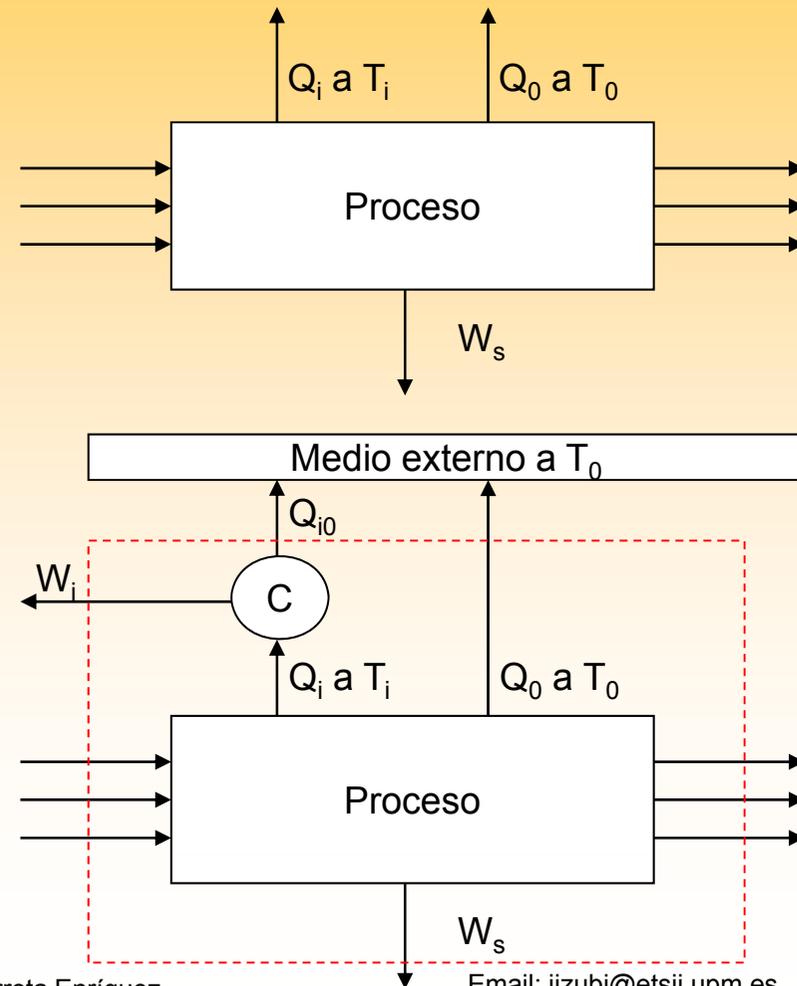
### Energía libre de Gibbs

- En los procesos que se consideran nos interesa conocer cuál es su eficacia energética. Qué lejos estamos de conseguir la máxima eficiencia.
- Sabemos que para procesos estacionarios de flujo, la primera ley de la termodinámica establece entre la entrada y la salida que
$$\Delta H = Q - W_s$$
- Si el sistema intercambia calor con el exterior a T, la segunda ley establece que  $\Delta S \geq Q/T$  y al combinarla con la anterior resulta,
$$\Delta H - T \Delta S \leq - W_s$$
- Si el proceso es reversible (isotermo a T):  $\Delta G_T = \Delta H - T \Delta S = - W_s$
- Así la entalpía libre de Gibbs a T constante representa el máximo trabajo obtenido, o el mínimo trabajo requerido, por el proceso.
- Sin embargo la restricción de que el proceso sea isotermo no nos da el procedimiento de medir situaciones en las que se produzcan productos a distinta temperatura o haya intercambios de calor a otras temperaturas, por lo que una función termodinámica sin esta restricción sería muy útil.
- La exergía o disponibilidad (availability) es esa función que vamos a ver ahora.

### Exergía o disponibilidad energética

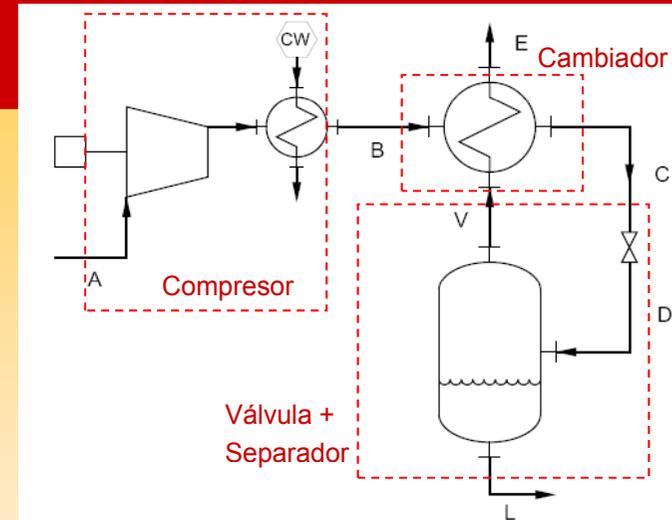
- Consideramos un proceso cualquiera como se muestra en la figura superior, con calor intercambiado a varias temperaturas  $T_i$  incluyendo el intercambiado con el medio a  $T_0$ , resultando un trabajo neto realizado  $W_s$ .
- Nos interesa conocer el máximo trabajo que puede obtenerse de este proceso o el mínimo aporte de trabajo que requiere, cuando el calor se intercambia sólo con el medio a  $T_0$  ya que consideramos el medio externo como un depósito de calor infinito y sabemos que a  $T_0$  el valor termodinámico útil del calor es cero.
- Un sistema equivalente que sólo intercambia calor con el medio a  $T_0$  está representado debajo, en el que ciclos de Carnot se utilizan para entregar o recoger el calor a  $T_0$  reversiblemente y eficientemente respetando las necesidades del proceso  $W_i = Q_i(T_i - T_0)/T_i$ .
- Agregando estos trabajos al inicial resulta considerando el proceso comprendido en el interior de la línea punteada:
 
$$\Delta H - T_0 \Delta S = -(\Sigma W)_{rev}$$
- Por lo que obtenemos la condición de máxima eficiencia con la función
 
$$\Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S = -W_{ideal}$$
- El trabajo perdido se define como la diferencia entre el trabajo real y el ideal
 
$$-W = -Q + \Delta H \quad (1^a \text{ ley})$$

$$W_l = (-W) - (-W_{ideal}) = -W - \Delta H + T_0 \Delta S = -Q + T_0 \Delta S$$

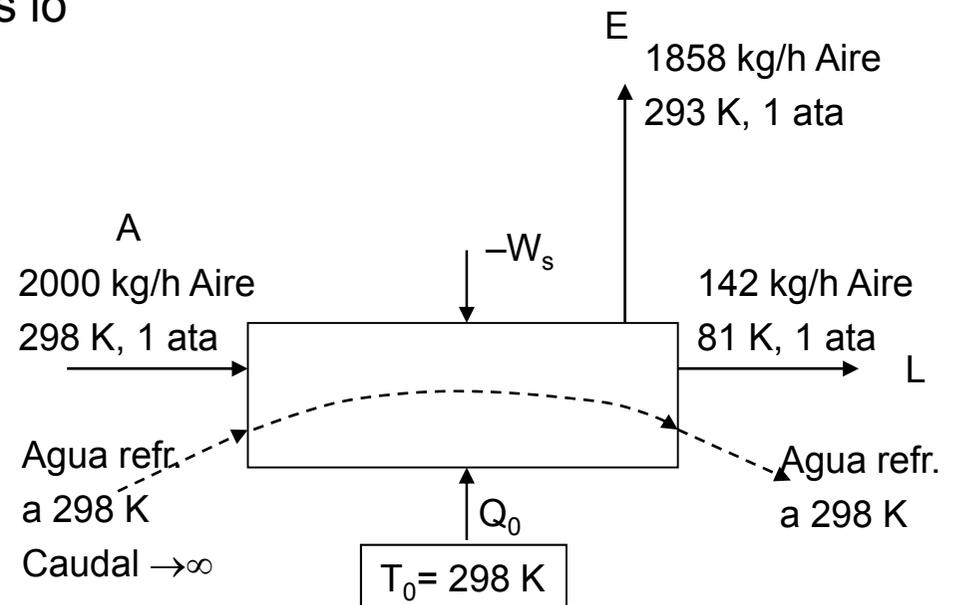


### Ej.1.2 Análisis exergético del ej. 1

- El proceso global se representa en la figura inferior.
- Se supone que el flujo de agua de refrigeración es muy grande, para no tenerlo en cuenta.
- El aire líquido deja el proceso a baja temperatura por lo que podría recuperarse trabajo con una máquina térmica en un ciclo de Carnot entre 298 y 81 K. Esto es lo que vamos a evaluar con la exergía.



- La eficiencia es:  $\eta = \Delta B / (-W_s)$
- $\Delta B = (h_L - h_A - 298 \cdot (s_L - s_A)) \cdot 142 + (h_E - h_A - 298 \cdot (s_E - s_A)) \cdot 1858 - Q =$   
 $= (22 - 122 - 298(0 - 0,9)) \cdot 142 + (112,2 - 122 - 298(0,83 - 0,9)) \cdot 1858 - 2000 \cdot 0,78 =$   
 $= 42874 \text{ kcal/h}$   
 $\eta = \Delta B / (-W_s) = 42874 / 485,2 \cdot 10^3 = 0,088$   
 ¡Sólo un 8,8% de eficiencia!



### Ej.1.2 Análisis exergético del ej. 1. Continuación

- Podemos determinar el trabajo perdido y hacer un análisis para cada equipo del proceso.
- $W_l = (-W_s) - \Delta B = 485,2 \cdot 10^3 - 42874 = 442,3 \cdot 10^3 \text{ kcal/h}$ . Éste es el trabajo perdido total
- Compresor:
- $W_l = -Q + T_0 \Delta S = -(W_s + \Delta H) + T_0 \Delta S = -(-485,2 \cdot 10^3 + (h_B - h_A) \cdot 2000) + 298 \cdot (s_B - s_A) \cdot 2000 = -(-485,2 \cdot 10^3 + (113 - 122) \cdot 2000) + 298(0,52 - 0,9) \cdot 2000 = 276720 \text{ kcal/h}$
- Cambiador de calor (la variación de entalpía es cero y el trabajo  $W_s = 0$ , luego  $Q=0$ ):
- $W_l = -Q + T_0 \Delta S = +298 \cdot (s_C - s_B) \cdot 2000 + 298 \cdot (s_E - s_V) \cdot 1858 = 298 \cdot (0,3 - 0,52) \cdot 2000 + 298 \cdot (0,89 - 0,59) \cdot 1858 = 34985,2 \text{ kcal/h}$
- Conjunto válvula de laminación + separador y pérdidas ( $Q = 0,78 \text{ kcal/h}$ ):
- $W_l = -Q + T_0 \Delta S = -(0,78 \cdot 2000 + (h_L - h_C) \cdot 142 + (h_V - h_C) \cdot 1858) + 298 \cdot (s_V - s_C) \cdot 1858 + 98 \cdot (s_L - s_C) \cdot 142 = -0,78 \cdot 2000 - (22 - 63,9) \cdot 142 - (63,2 - 63,9) \cdot 1858 + 298 \cdot (0,55 - 0,3) \cdot 1858 + 298 \cdot (0 - 0,3) \cdot 142 = 131415,8 \text{ kcal/h}$

|          |             |          |       |
|----------|-------------|----------|-------|
| Resumen: | Compresor   | 276720,0 | 62,4% |
|          | Cambiador   | 34985,2  | 7,9 % |
|          | Válv+Separ. | 131415,8 | 29,6% |
|          | Total       | 443121,0 |       |

La diferencia con  $442,3 \cdot 10^3$  son errores de lectura y redondeo



## Consumo energético ideal para obtener 1 kg aire líquido

- A partir de aire inicial a 25 °C y 1 atm obtener 1 kg de aire líquido a 81 K(saturado) y a 1 atm por un proceso ideal reversible:

$$W = -\Delta B = -(\Delta H - T_0 \Delta S) = T_0 \Delta S - \Delta H$$

$$\Delta H = h_{\text{inicial}} - h_L = 122 - 22 = 100 \text{ kcal/kg (diagrama)}$$

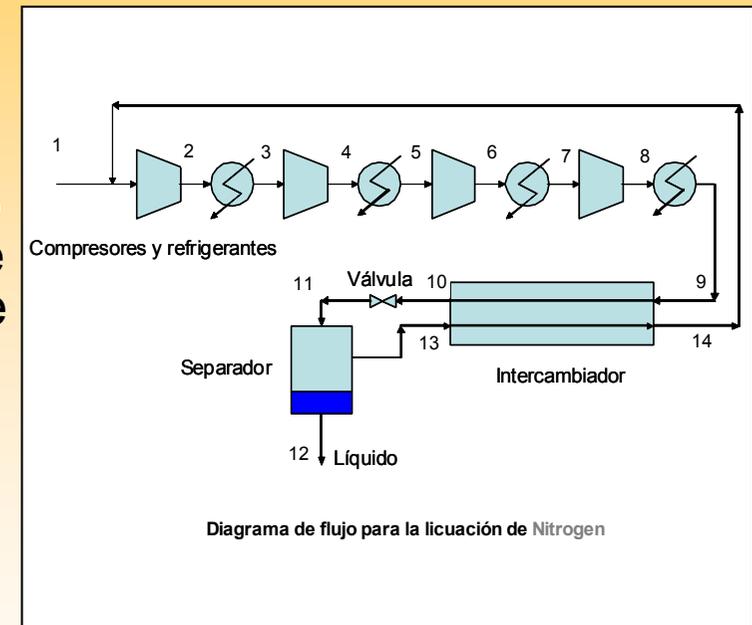
$$\Delta S = s_{\text{inicial}} - s_L = 0,9 - 0 = 0,9 \text{ kcal/kg K (diagrama)}$$

$$W = 298 \cdot 0,9 - 100 = 168 \text{ kcal/kg o } 703 \text{ kJ/kg o } \mathbf{0,1953 \text{ kWh/kg}}$$



### Ejemplo 1.2.2

- Se licúa nitrógeno usando un proceso regenerativo simple de Linde. El  $N_2$  se comprime a 200 bar en 4 etapas con una eficiencia del 80%, enfriándose a 310 K interetapa y en un enfriador final, entrando después en el intercambiador gas-gas que mantiene un “approach” en el lado caliente de 10 K. En el separador se separa el  $N_2$  líquido a 2 bar y esa presión se mantiene también en el intercambiador.
- Determinar el trabajo total en kWh por kg de líquido obtenido y el rendimiento exergético considerando que no se considera  $\Delta T$  en el agua de refrigeración y que no se consideran pérdidas por el aislamiento.

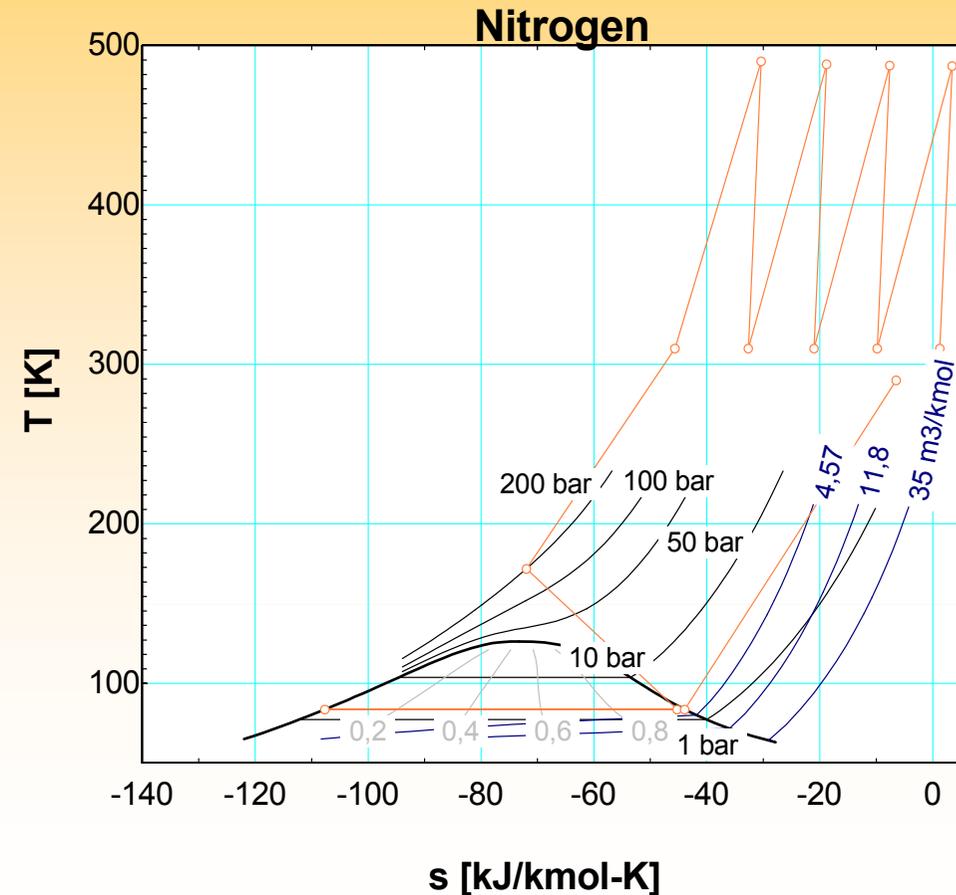
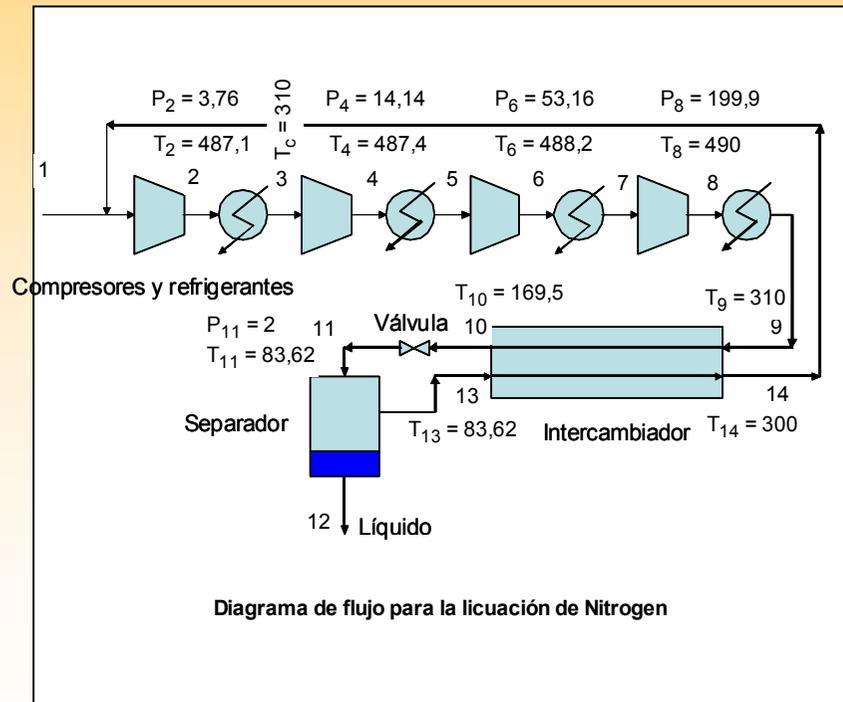


# Tecnología Química Industrial

Tema 1. Componentes del aire y tecnologías para su separación

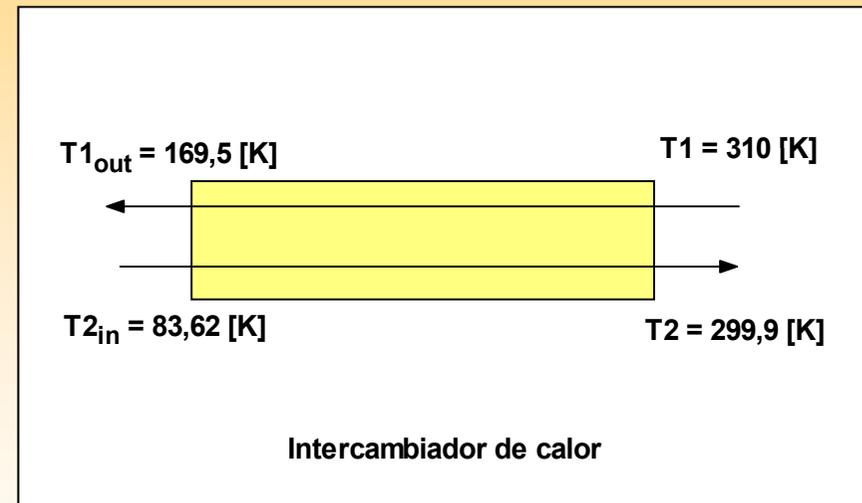
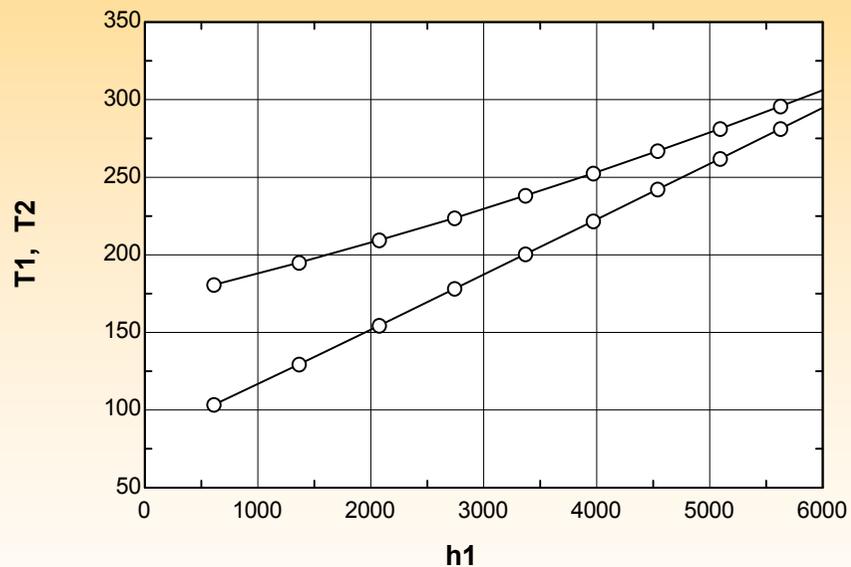
## Solución al Ejercicio 1.2.2

- El consumo de energía resulta 4,62 kWh/kg N<sub>2</sub> líquido y el rendimiento exergetico 12,12%



### Solución al Ejercicio 1.2.2 Continuación

- Evaluación del cambiador gas-gas del proceso Linde



$P1 = 200 \text{ [bar]}$   
 "Extremo frío"  
 $T2_{in} = 83,62 \text{ [K]}$   
 $T1_{out} = 169,5 \text{ [K]}$   
 $h1 = (\text{ENTHALPY}(\text{nitrogen}; T=T1; P=P1) - \text{ENTHALPY}(\text{nitrogen}; T=T1_{out}; P=P1))$   
 $h2 = (\text{ENTHALPY}(\text{nitrogen}; T=T2; P=2) - \text{ENTHALPY}(\text{nitrogen}; T=T2_{in}; P=2)) * (1 - 0,04521)$

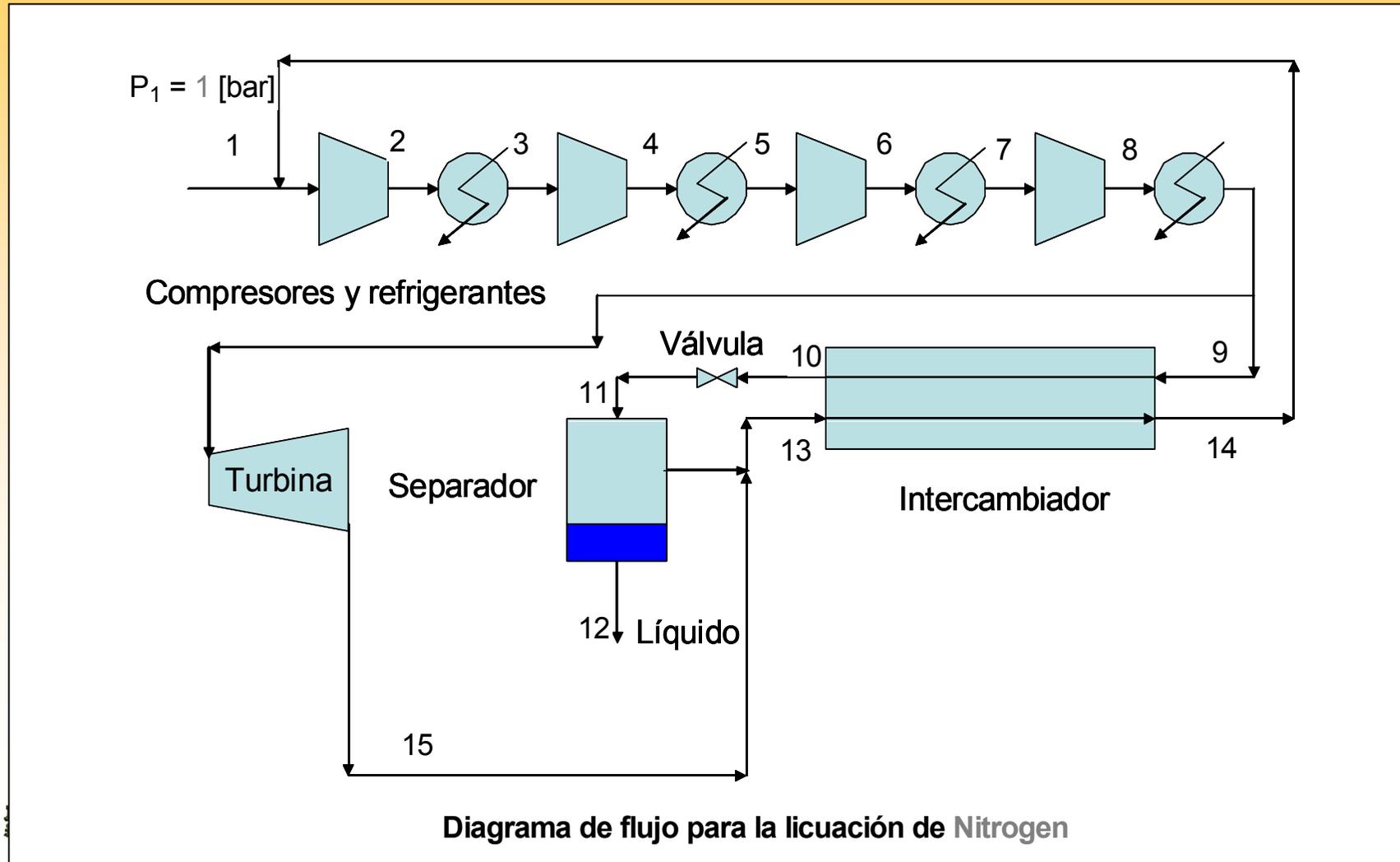
$h2 = h1$

Prof. José Ignacio Zubizarreta Enríquez

Email: [jizubi@etsii.upm.es](mailto:jizubi@etsii.upm.es)

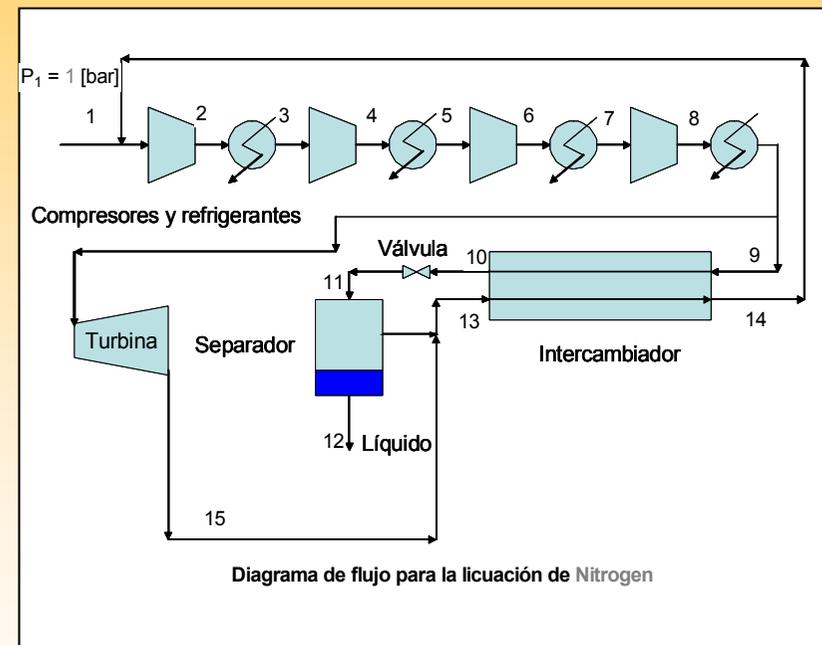


### Ciclo mixto regenerativo de Linde-Claude



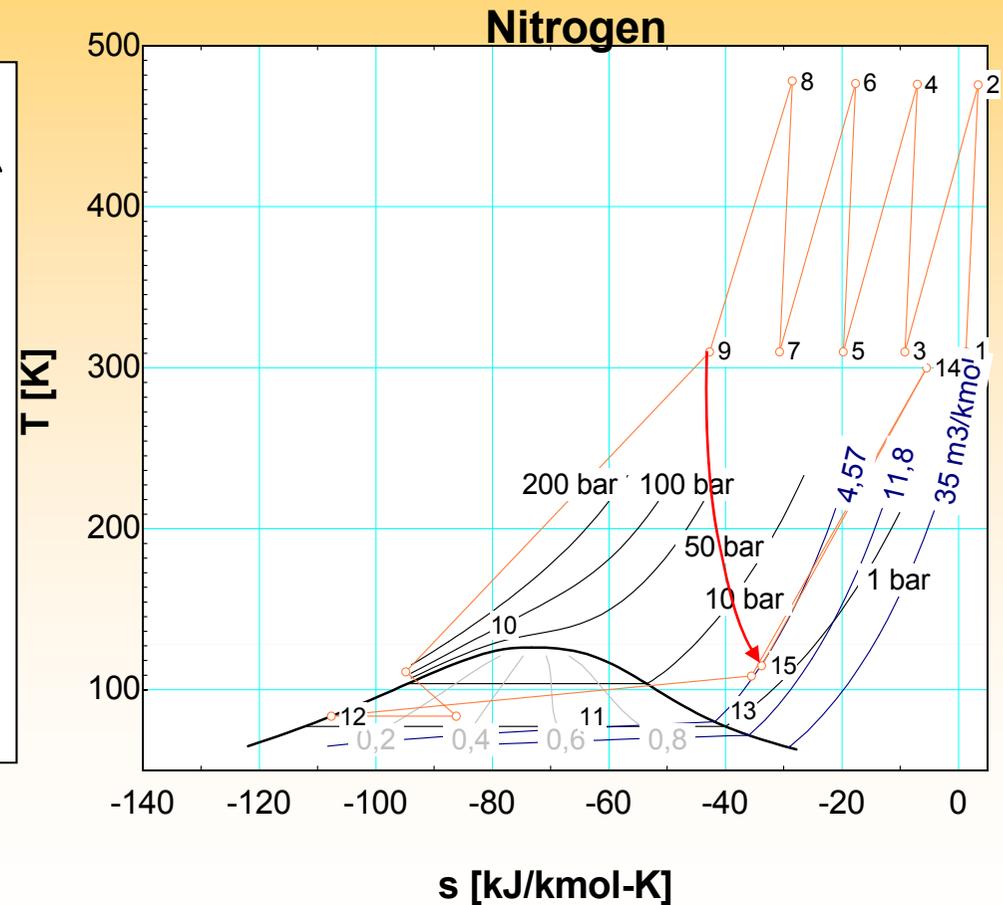
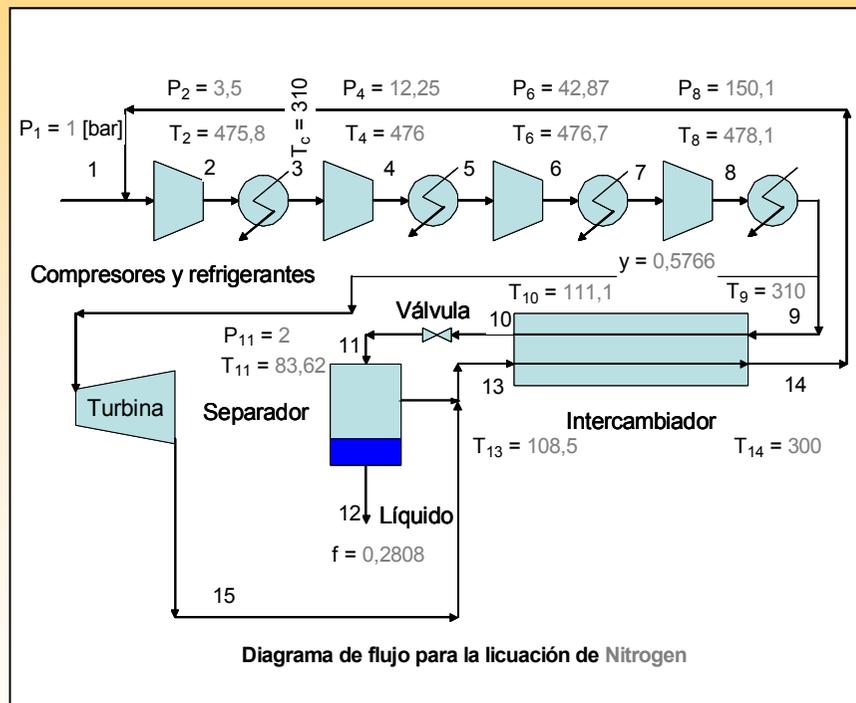
### Ejemplo 1.2.3 incorrecto

- Se licúa nitrógeno usando un proceso regenerativo mixto de Linde-Claude. El  $N_2$  se comprime a 150 bar en 4 etapas con una eficiencia del 80%, enfriándose a 310 K interetapa y en un enfriador final. Parte del gas se expande en una turbina con una eficiencia del 85%, entrando el resto en el intercambiador gas-gas que mantiene un "approach" en el lado caliente de 10 K. En el separador se separa el  $N_2$  líquido a 2 bar y esa presión se mantiene también en el intercambiador en donde se realiza la mezcla del gas expandido y el vapor separado.
- Determinar el trabajo total en kWh por kg de líquido obtenido y el rendimiento exergético considerando que no se considera  $\Delta T$  en el agua de refrigeración y que no se consideran pérdidas por el aislamiento.



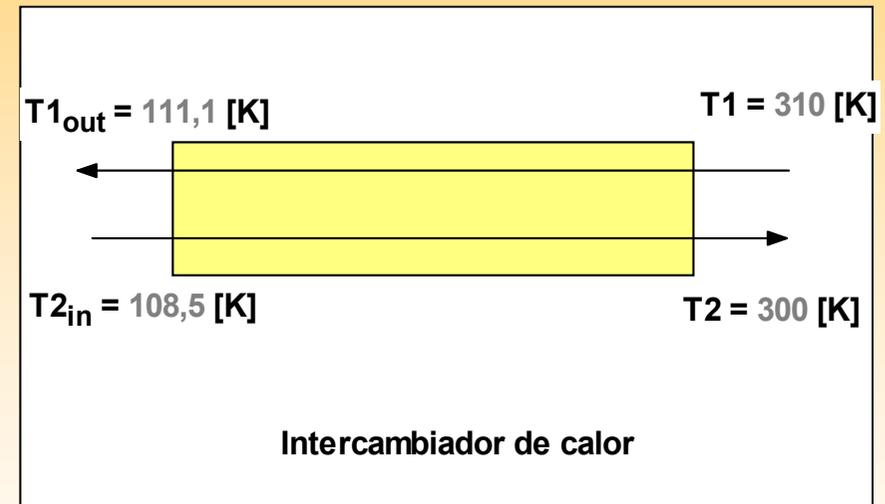
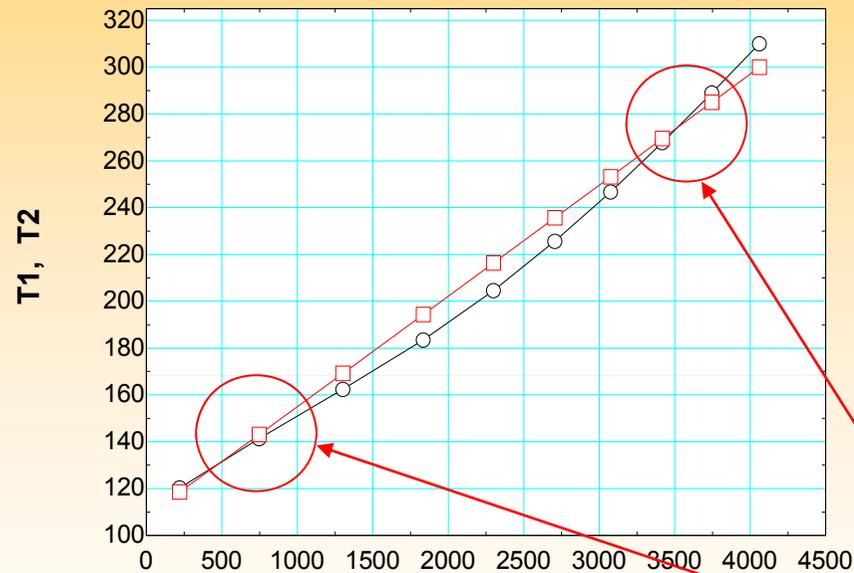
### Solución al Ejercicio 1.2.3 incorrecto

- El consumo de energía resulta 0,5505 kWh/kg N<sub>2</sub> líquido y el rendimiento exergético 43,98%



### Solución al Ejercicio 1.2.3 incorrecto

- Evaluación del cambiador gas-gas del proceso mixto



¡Imposible!

**h1**  
 P1 = 150 [bar]  
 "Extremo frío"  
 T2\_in = 108,5 [K]  
 T1\_out = 111,1 [K]

$$h1 = (\text{ENTHALPY}(\text{Nitrogen}; T=T1; P=P1) - \text{ENTHALPY}(\text{Nitrogen}; T=T1\_out; P=P1)) * (1 - 0,5766)$$

$$h2 = (\text{ENTHALPY}(\text{Nitrogen}; T=T2; P=2) - \text{ENTHALPY}(\text{Nitrogen}; T=T2\_in; P=2)) * (1 - 0,2808)$$

$$h2 = h1$$

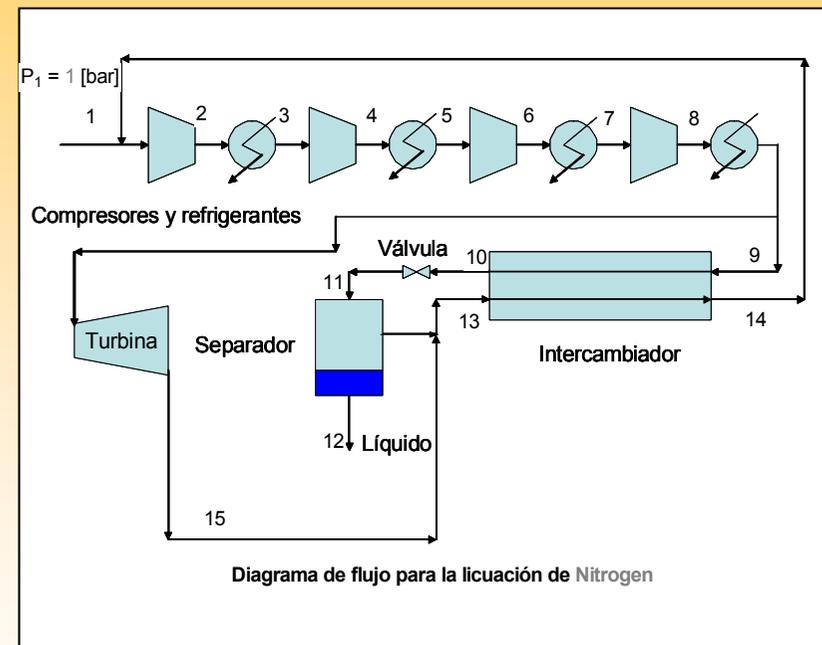
Prof. José Ignacio Zubizarreta Enríquez

Email: jizubi@etsii.upm.es



### Ejemplo 1.2.3 correcto

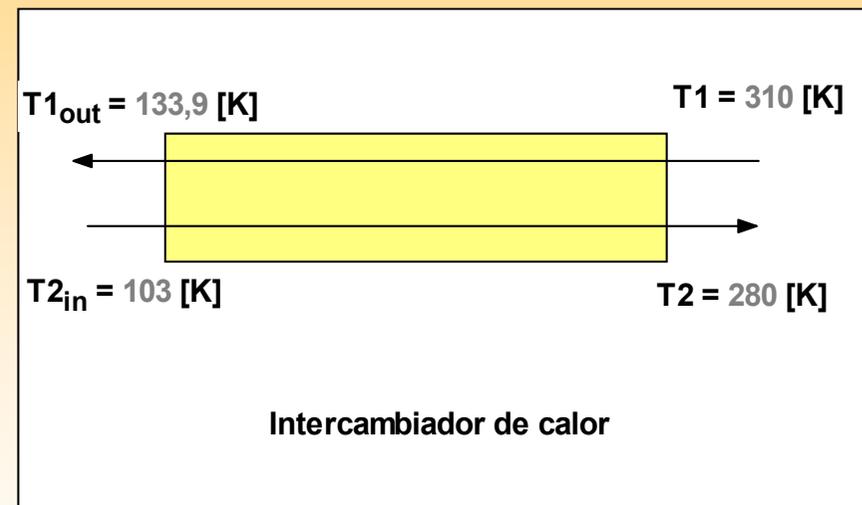
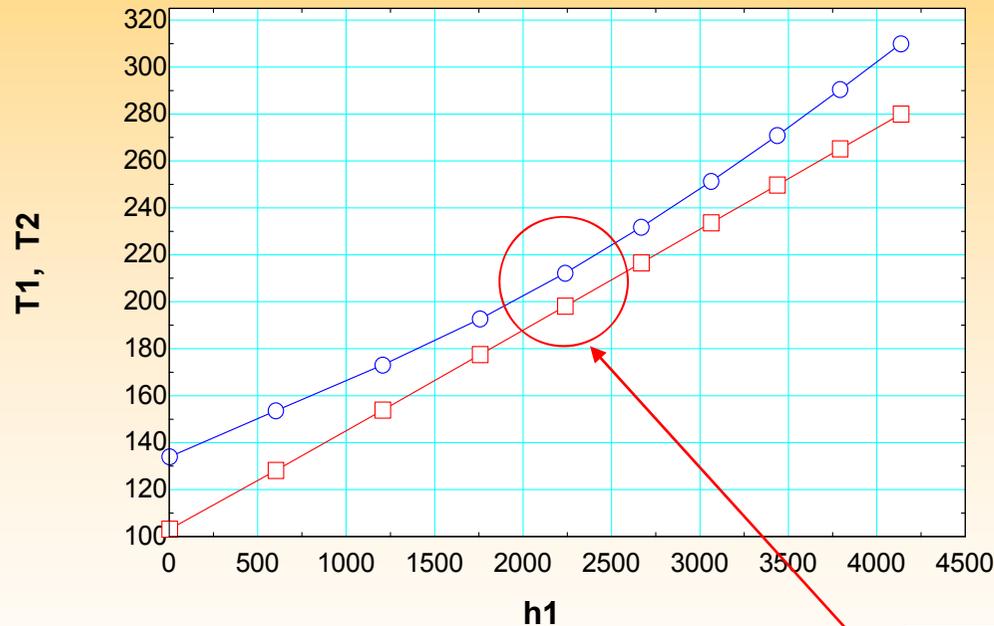
- Se licúa nitrógeno usando un proceso regenerativo mixto de Linde-Claude. El  $N_2$  se comprime a 150 bar en 4 etapas con una eficiencia del 80%, enfriándose a 310 K interetapa y en un enfriador final. Parte del gas se expande en una turbina con una eficiencia del 85%, entrando el resto en el intercambiador gas-gas que mantiene un “approach” en el lado caliente de 30 K. En el separador se separa el  $N_2$  líquido a 2 bar y esa presión se mantiene también en el intercambiador en donde se realiza la mezcla del gas expandido y el vapor separado.
- Determinar el trabajo total en kWh por kg de líquido obtenido y el rendimiento exergético considerando que no se considera  $\Delta T$  en el agua de refrigeración y que no se consideran pérdidas por el aislamiento.





### Solución al Ejercicio 1.2.3 correcto. Continuación

- Evaluación del cambiador gas-gas del proceso mixto



¡Ojo, el  $\Delta T = 10$  K mínimo se encuentra dentro del intercambiador!

$P1 = 150$  [bar]  
 "Extremo frío"  
 $T2_{in} = 103$  [K]  
 $T1_{out} = 133,9$  [K]

$$h1 = (\text{ENTHALPY}(\text{Nitrogen}; T=T1; P=P1) - \text{ENTHALPY}(\text{Nitrogen}; T=T1_{out}; P=P1)) * (1-0,5001)$$

$$h2 = (\text{ENTHALPY}(\text{Nitrogen}; T=T2; P=2) - \text{ENTHALPY}(\text{Nitrogen}; T=T2_{in}; P=2)) * (1-0,2086)$$

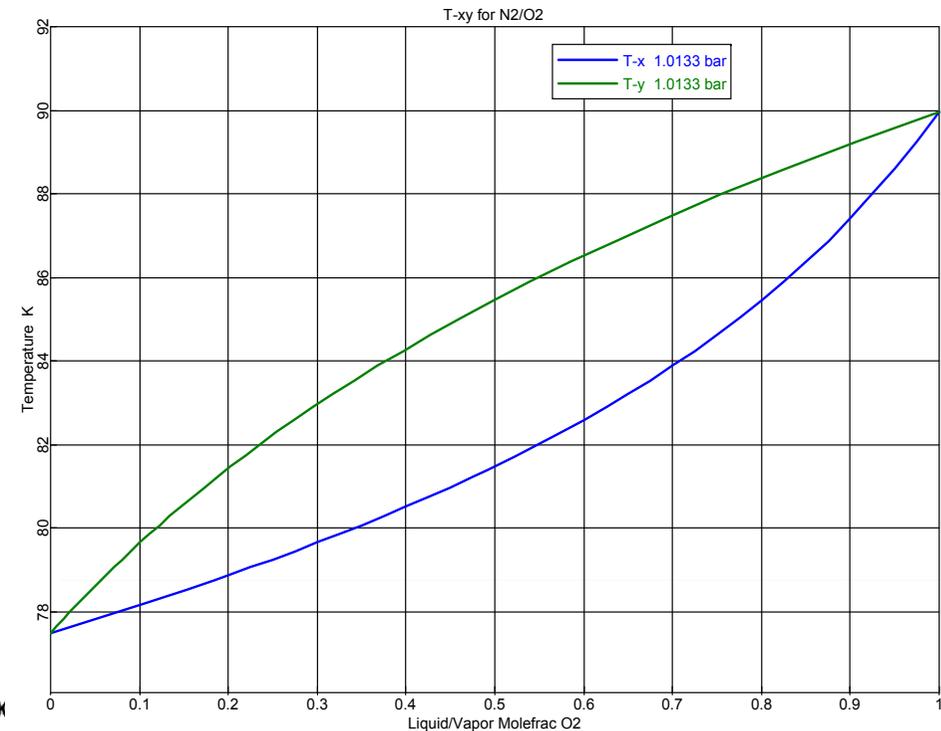
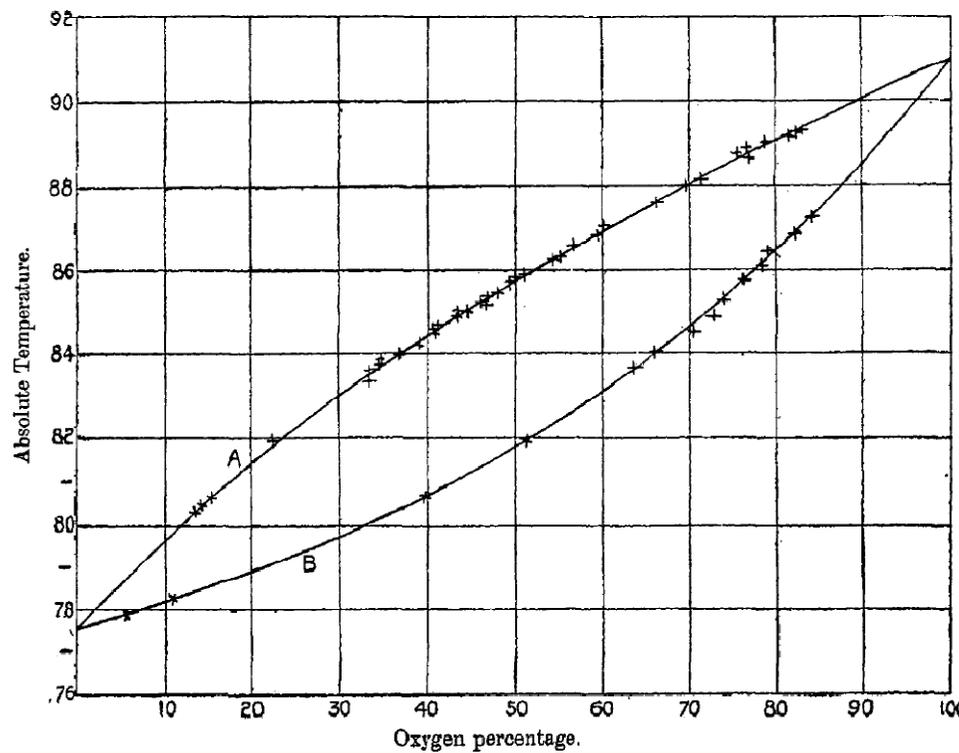
$$h2 = h1$$

Prof. José Ignacio Zubizarreta Enríquez

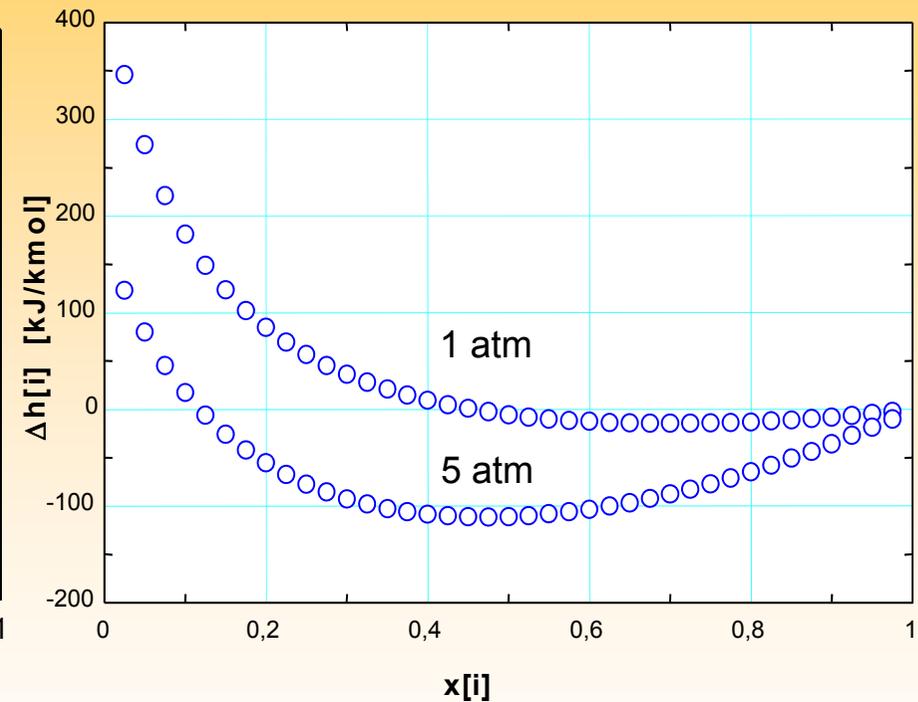
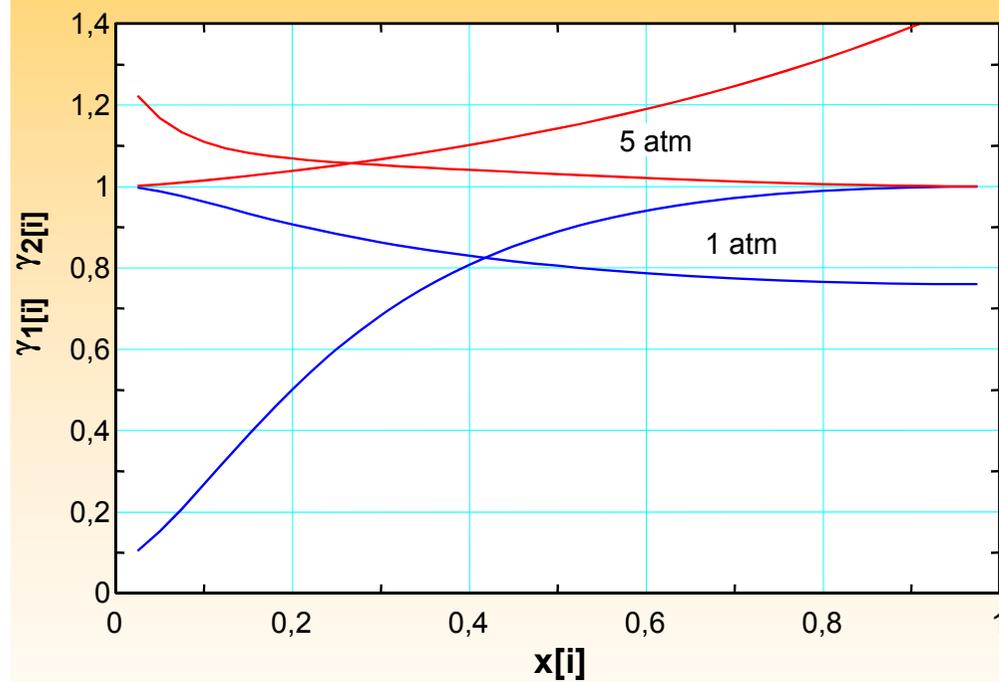
Email: jizubi@etsii.upm.es



### Destilación del aire líquido. Datos y Ecuación de estado



### ¿Cómo de ideal es la solución líquida $N_2-O_2$ ?



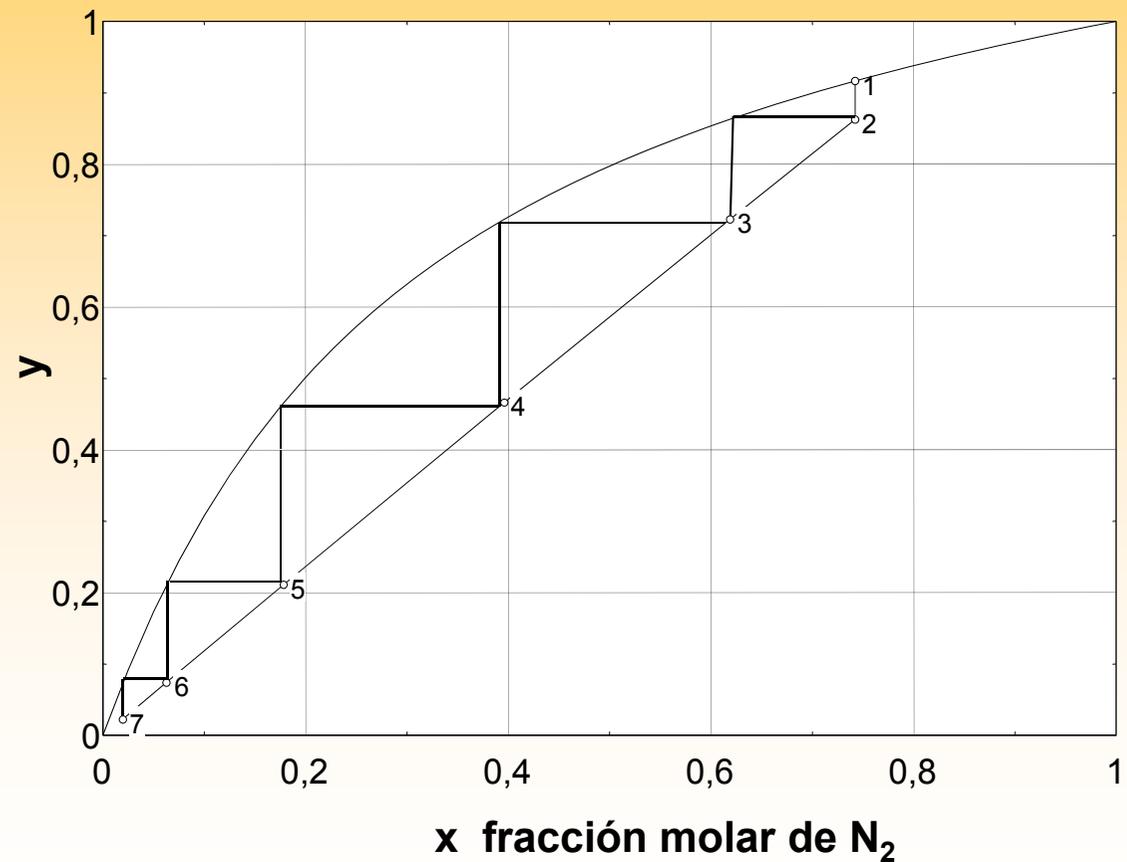
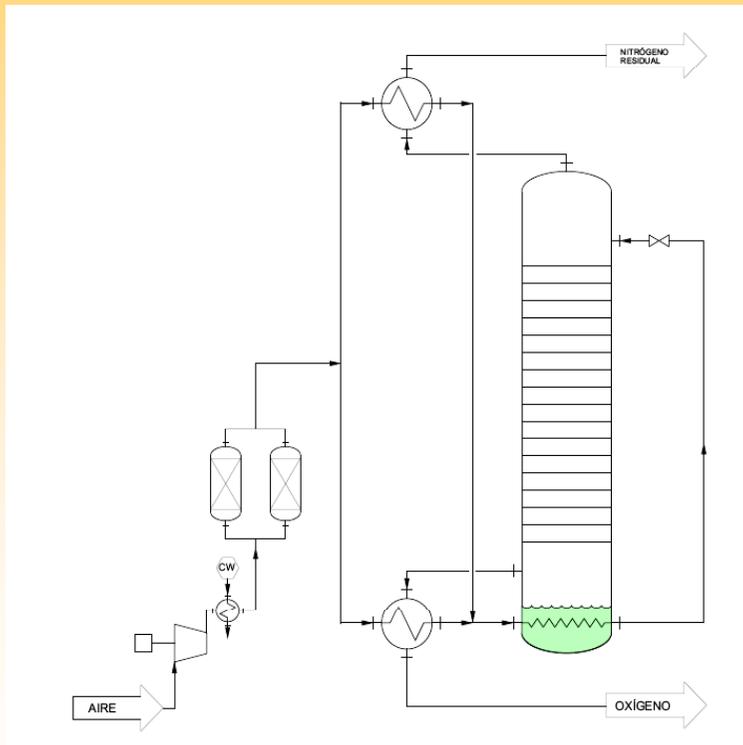
Calor de mezcla o entalpía de exceso



# Tecnología Química Industrial

Tema 1. Componentes del aire y tecnologías para su separación

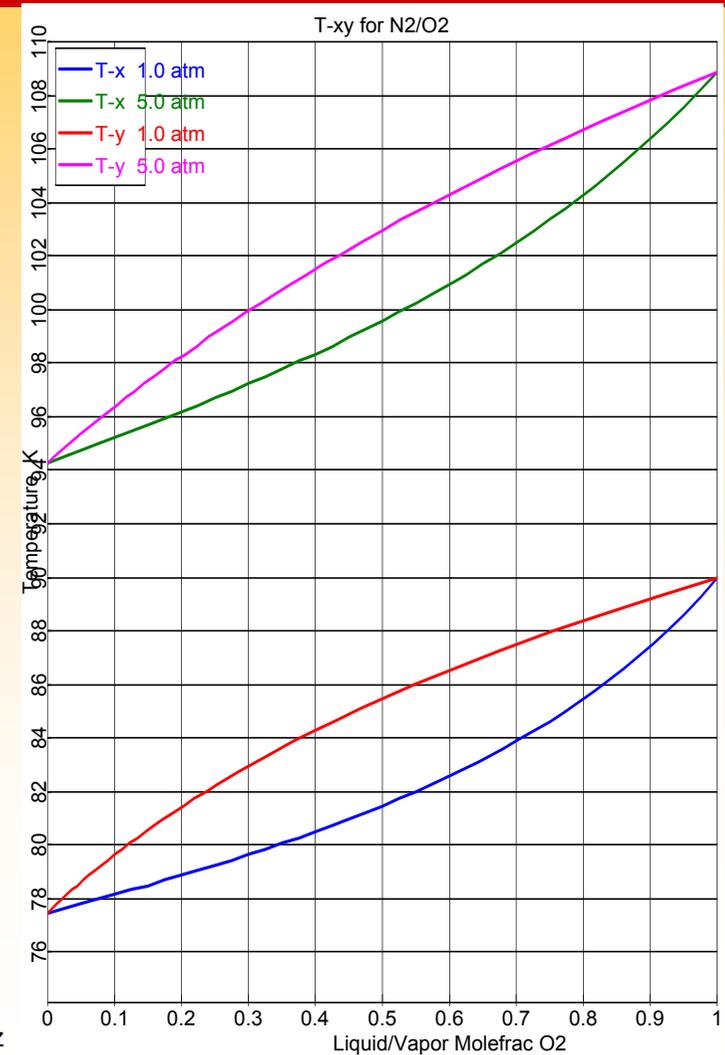
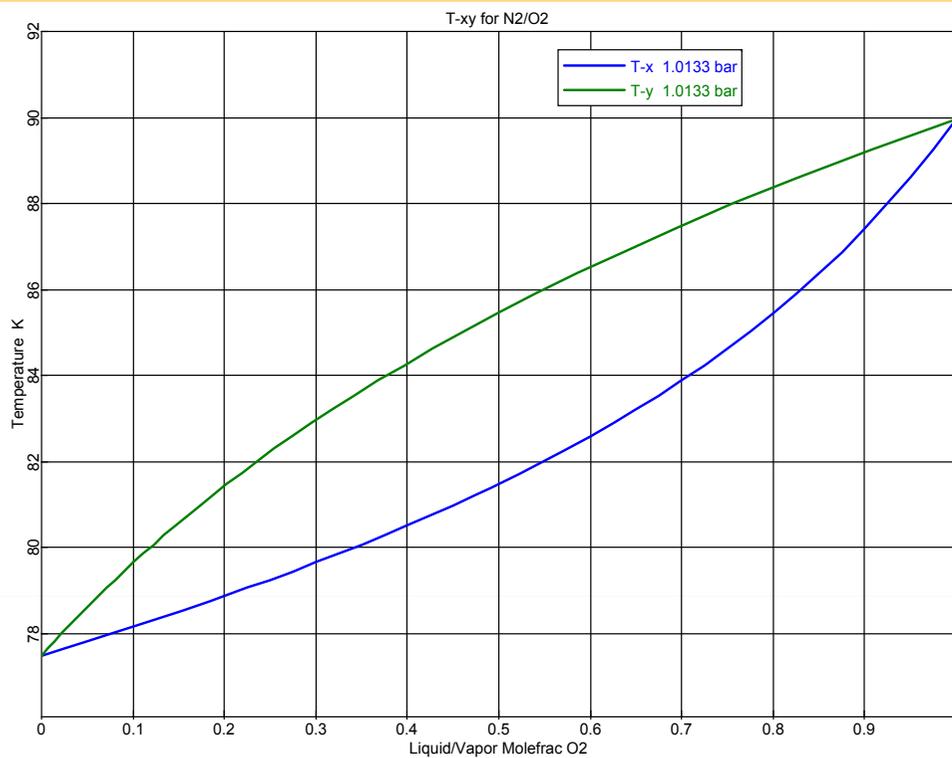
## Separación criogénica de $N_2$ y $O_2$ . Columna a P atmosférica



# Tecnología Química Industrial

Tema 1. Componentes del aire y tecnologías para su separación

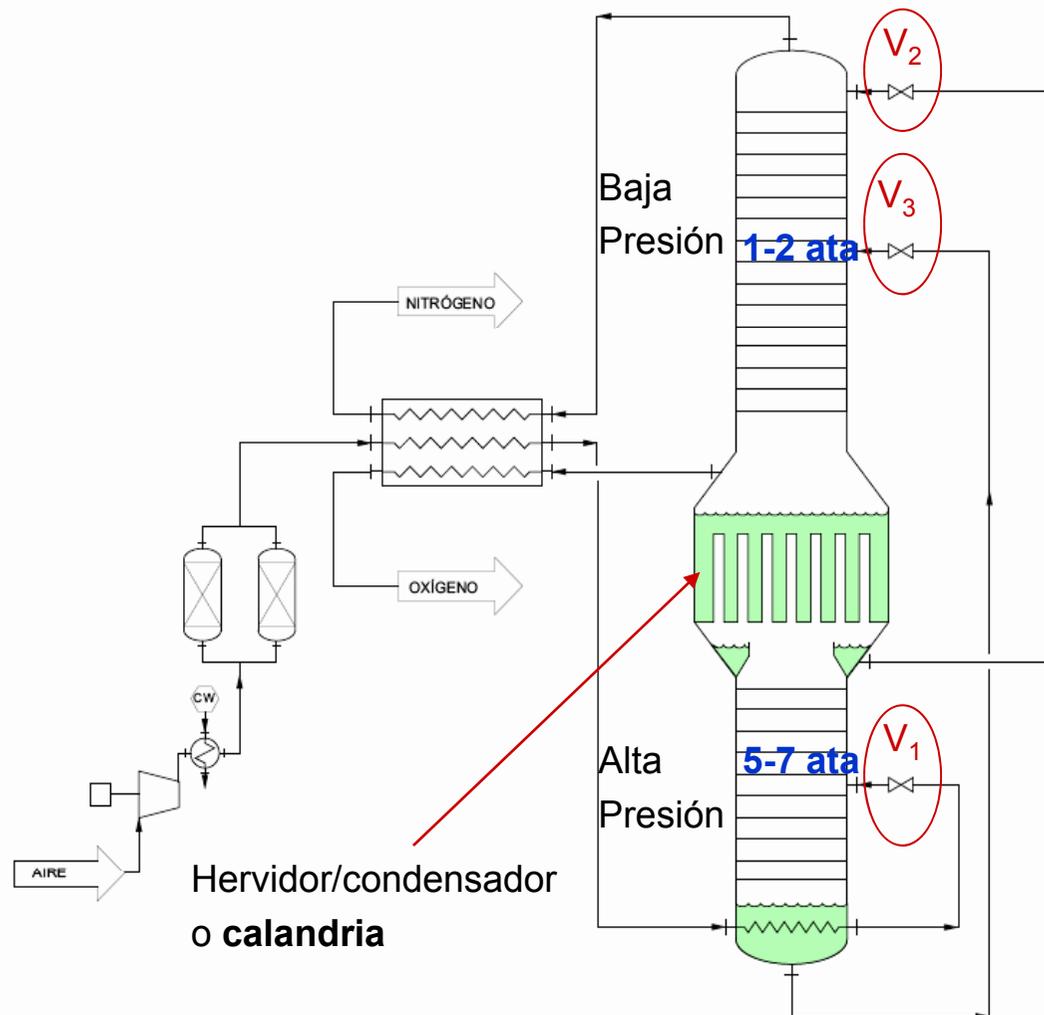
## Destilación del aire líquido a distintas presiones



# Tecnología Química Industrial

Tema 1. Componentes del aire y tecnologías para su separación

## Doble columna de Linde

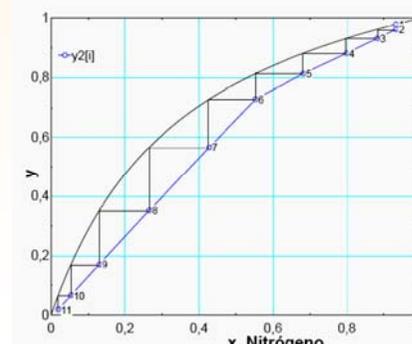
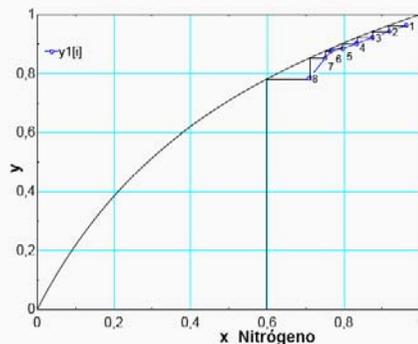
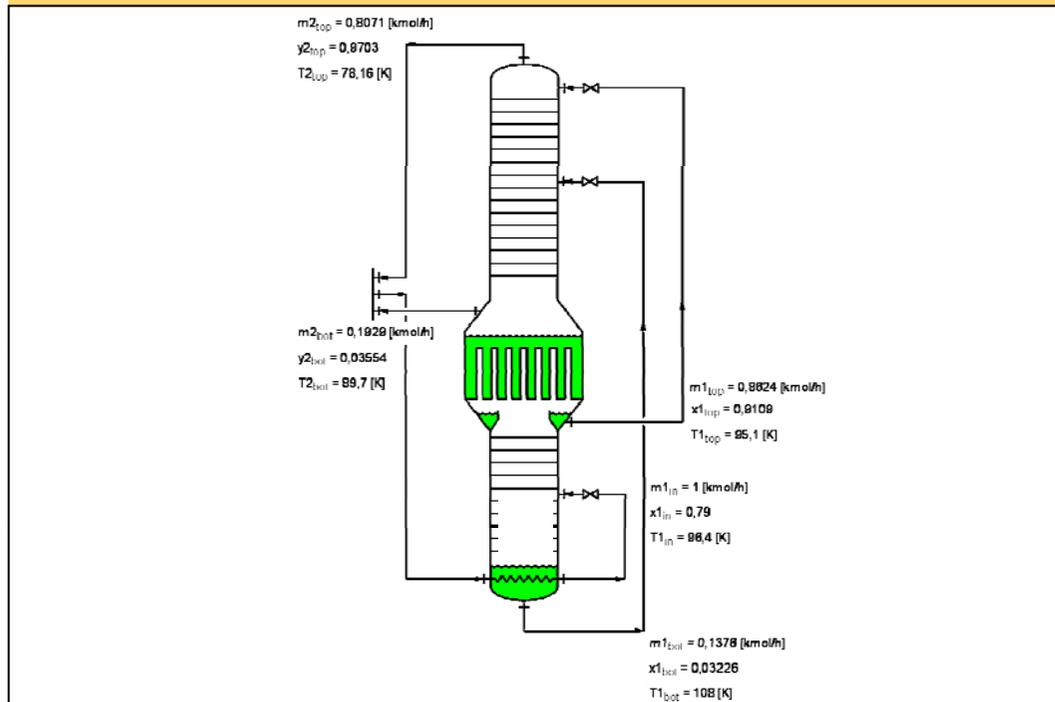


- La columna inferior trabaja a 5-7 ata y la superior a 1-2 ata.
- Hay una diferencia de  $T$  de 4-5 K aprox. entre el fondo de la superior y el destilado de la inferior. El  $N_2$  puro condensa a 94 K a 5 ata y el  $O_2$  puro hierve a 90 K a 1 ata.
- El hervidor/condensador está integrado en ambas columnas y se denomina calandria.
- El frío se obtiene en las tres expansiones isoentálpicas en las válvulas:  $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$

# Tecnología Química Industrial

Tema 1. Componentes del aire y tecnologías para su separación

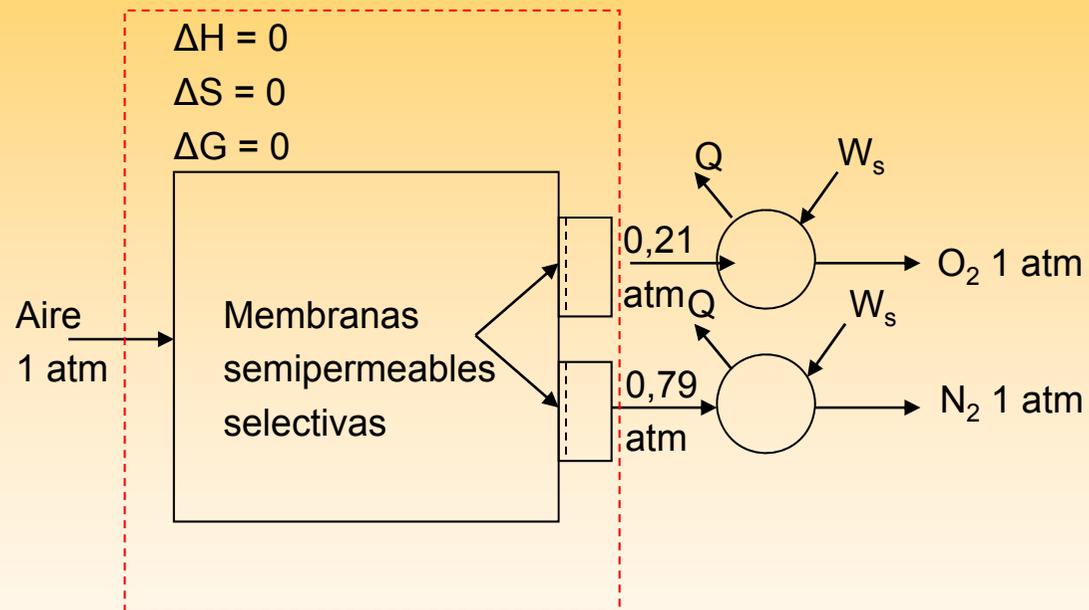
## Doble columna de Linde. Continuación



- Aquí se puede seguir la evolución de las dos columnas por McCabe-Thiele.
- El número de platos de la columna de alta presión (abajo, diagrama Txy izquierda) es pequeño, pero suficiente para purificar mucho el  $N_2$  obteniéndose  $O_2$  impurificado. No se suele agotar el oxígeno del fondo, por lo que no suele haber platos debajo del flash (obteniéndose a la salida un 40%  $O_2$  aproximadamente)
- Se obtiene así reflujo de  $N_2$  puro para la columna de baja presión (arriba y Txy derecha) y entrada lateral de una corriente de aire líquido enriquecido en  $O_2$  del 40% que se destila y rectifica hasta la pureza deseada.

Email: jizubi@etsii.upm.es

### Energía mínima requerida para separar N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> del aire



Sólo se necesita el mínimo trabajo de compresión isoterma y reversible:

$$dW = dG_T = v dP$$

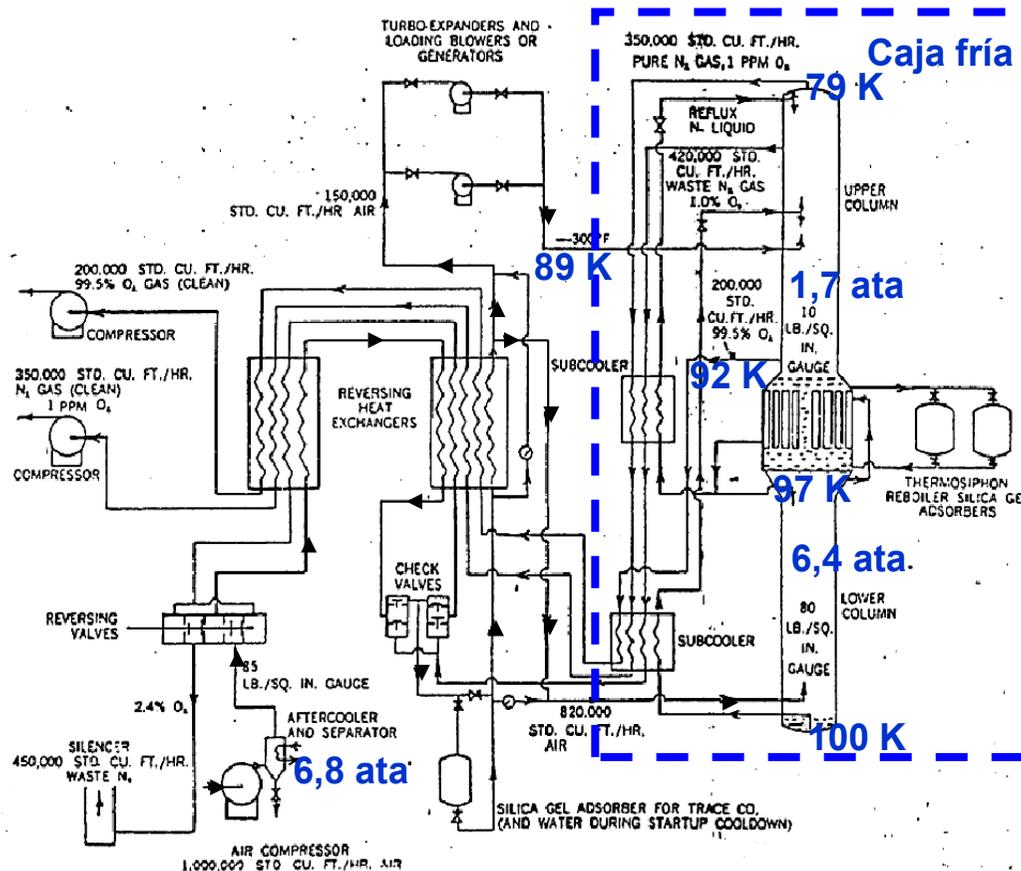
$$W = \int RT/P dP = RT \ln P_2/P_1 = RT \ln(P/P_y)$$

El trabajo total de separación resulta:

$$\begin{aligned}
 W_s &= n_1 \cdot RT \ln(1/y_1) + n_2 \cdot RT \ln(1/y_2) = \\
 &= -0,21 \cdot 8,314 \cdot 298,15 \cdot \ln(0,21) - \\
 &0,79 \cdot 8,314 \cdot 298,15 \cdot \ln(0,79) = \\
 &= 1274 \text{ kJ/kmol} = \mathbf{0,354 \text{ kWh/kmol}} \llbracket \gg \\
 &\mathbf{0,012 \text{ kWh/kg de aire}}
 \end{aligned}$$



### Instalaciones industriales. Sistema mixto Linde-Claude



“Deriming” en la puesta en marcha.

Eliminación de  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$

Cambiadores reversibles.

Evitar la contaminación del aire.

Aceites de lubricación especiales, no orgánicos (evitar explosiones).

Se puede producir a la carta,  $\text{O}_2$  de mucha pureza o  $\text{N}_2$  de mucha pureza o los dos. También si se desean los productos líquidos o gaseosos se necesitarán circuitos frigoríficos adicionales.

Se emplea a veces un circuito frigorífico auxiliar más ventajoso termodinámicamente que el propio aire o  $\text{N}_2/\text{O}_2$ .

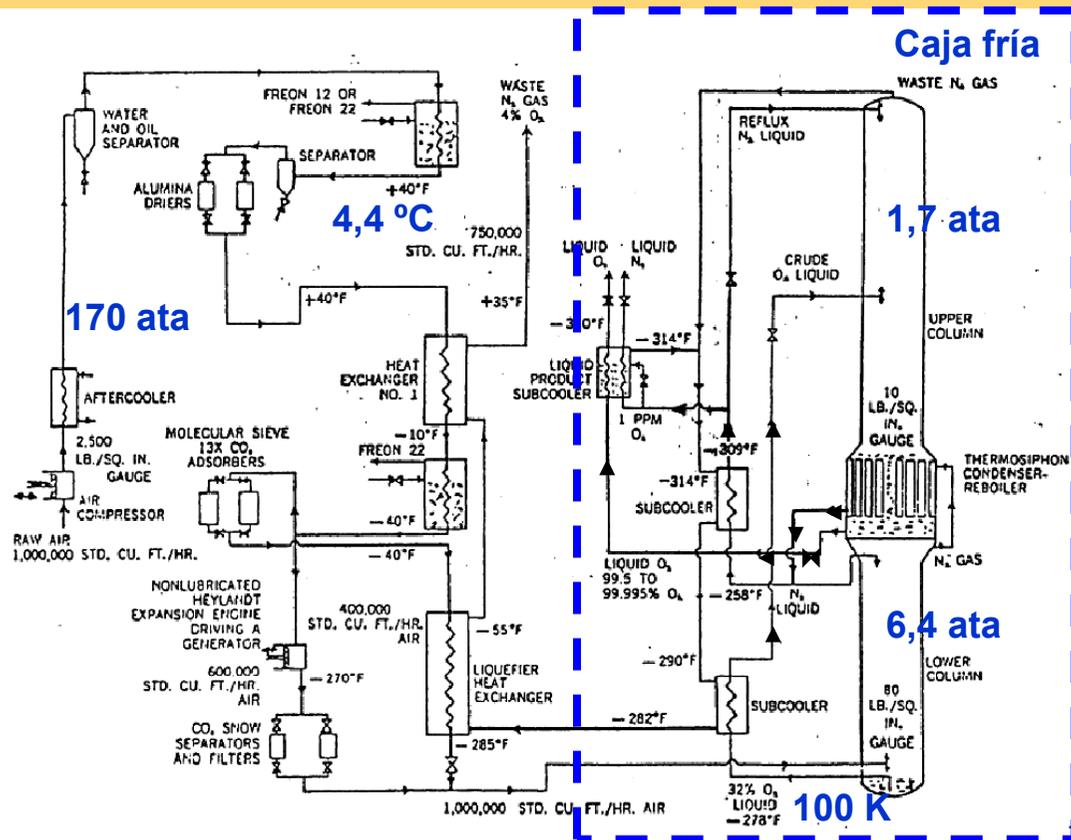
En la figura un proceso con producción  **$\text{N}_2$  (1 ppm  $\text{O}_2$ ) y  $\text{O}_2$  (99,5%) gaseos**. Compresión a 6,8 ata, doble columna a 6,5/1,7 ata y descarga  $\text{N}_2$  Resid. (2,4 %  $\text{O}_2$  + Ar)



# Tecnología Química Industrial

Tema 1. Componentes del aire y tecnologías para su separación

## Instalaciones industriales. N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> Líquidos



180,000 STD. CU. FT./HR. LIQUID O<sub>2</sub> PRODUCT (-310°F) (DEEPLY COOLED BELOW BOILING POINT)

70,000 STD. CU. FT./HR. LIQUID N<sub>2</sub> PRODUCT (AFTER 5% FLASH LOSS AFTER THROTTLING TO 0 LB./SQ. IN. GAUGE AND -320°F FROM -310°F)

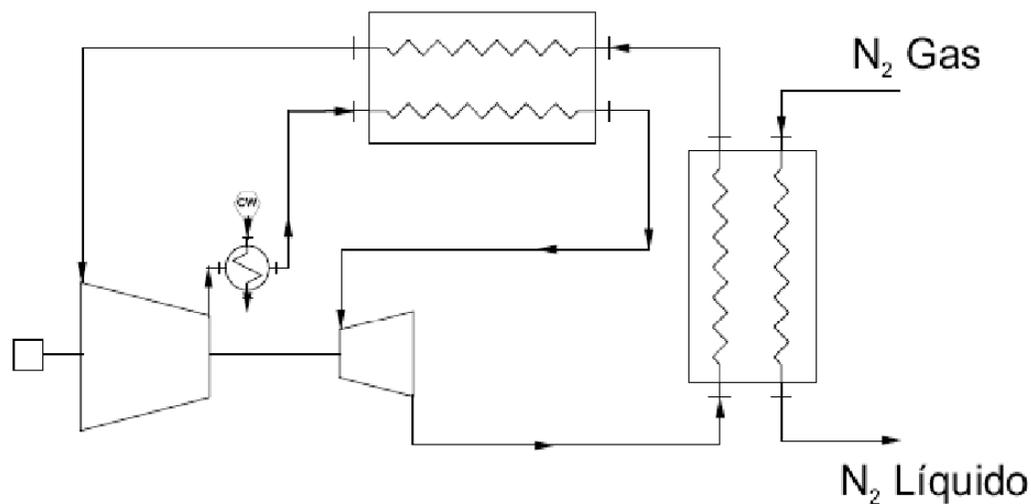
En este proceso se producen O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> líquidos subenfriados de alta pureza.

Se requiere alta presión (170 ata) y uno o dos circuitos auxiliares de Freón. El aire se expande y lamina en un proceso mixto Linde-Claude.

En este caso el N<sub>2</sub> de alta pureza se obtiene de la columna de alta presión. En cambio en la columna superior de baja se obtiene por cabeza un N<sub>2</sub> residual de baja riqueza con el que se recupera su baja temperatura a través de todo el tren de intercambiadores.



### Sistemas licuadores



- En las plantas de aire si se necesita elevar la producción, o producir  $N_2$  o  $O_2$  líquidos en horas valle, se recurre a sistemas licuadores independientes que se ponen o no en marcha: Circuitos frigoríficos auxiliares, generalmente con nitrógeno que suministran más frío al sistema si se precisa.

Así se puede expandir  $N_2$  después de comprimirlo a 40 bar y enfriarlo por la expansión isoentrópica a baja presión de forma que al salir más frío que el  $N_2$  a presión que se pretende licuar, se produzca entonces su licuación.





### Ejercicio 1.3

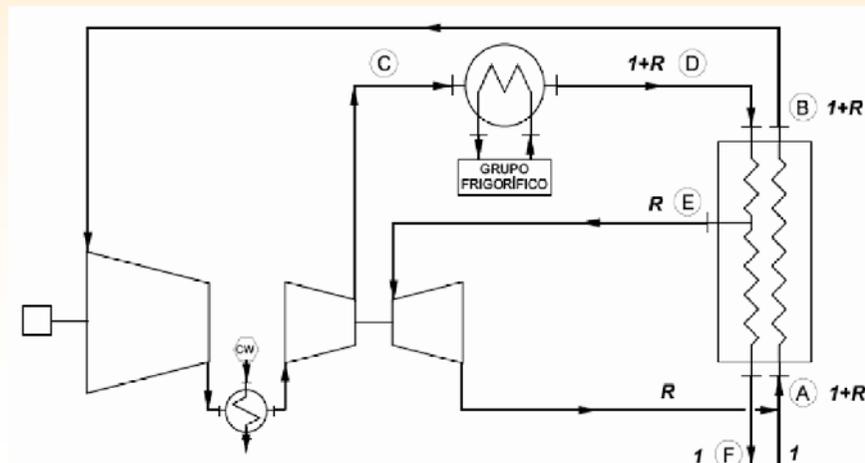
• En una planta de fraccionamiento de aire, adicionalmente al caudal que se dirige al hervidor–condensador, se extrae por cabeza de la columna del alta presión (5 ata) una corriente de nitrógeno gas que entra en el sistema de reciclo (ver figura), en el que:

1. se calienta hasta  $-68\text{ °C}$ ,
2. se comprime reversible y adiabáticamente desde 5 a 40 ata,
3. se enfría hasta  $-40\text{ °C}$ ,
4. pasa a un intercambiador de calor, del que:

a) en una etapa intermedia, se separa el 75% del flujo, y se expande reversible y adiabáticamente en una turbina hasta, aproximadamente, la temperatura de rocío (dewpoint), uniéndose seguidamente a la corriente que sale de la cabeza de la columna y entra al sistema de reciclo.

b) El 25% restante continúa su enfriamiento hasta completar su licuación, devolviéndose a la columna de alta presión como un reflujo complementario, después de expandirse en una válvula de laminación.

Determinar  $R$  y representar en el diagrama P-h del nitrógeno esta evolución.



### Ejercicio 1.3 Solución

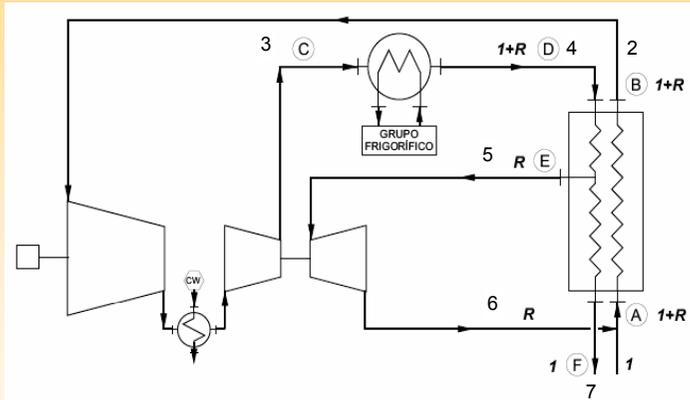
- Del balance de materia  $R/(1+R) = 0,75 \rightarrow R = 3$
- Haciendo un balance de energía en el cambiador:

$$\Sigma H_{in} = \Sigma H_{out}$$

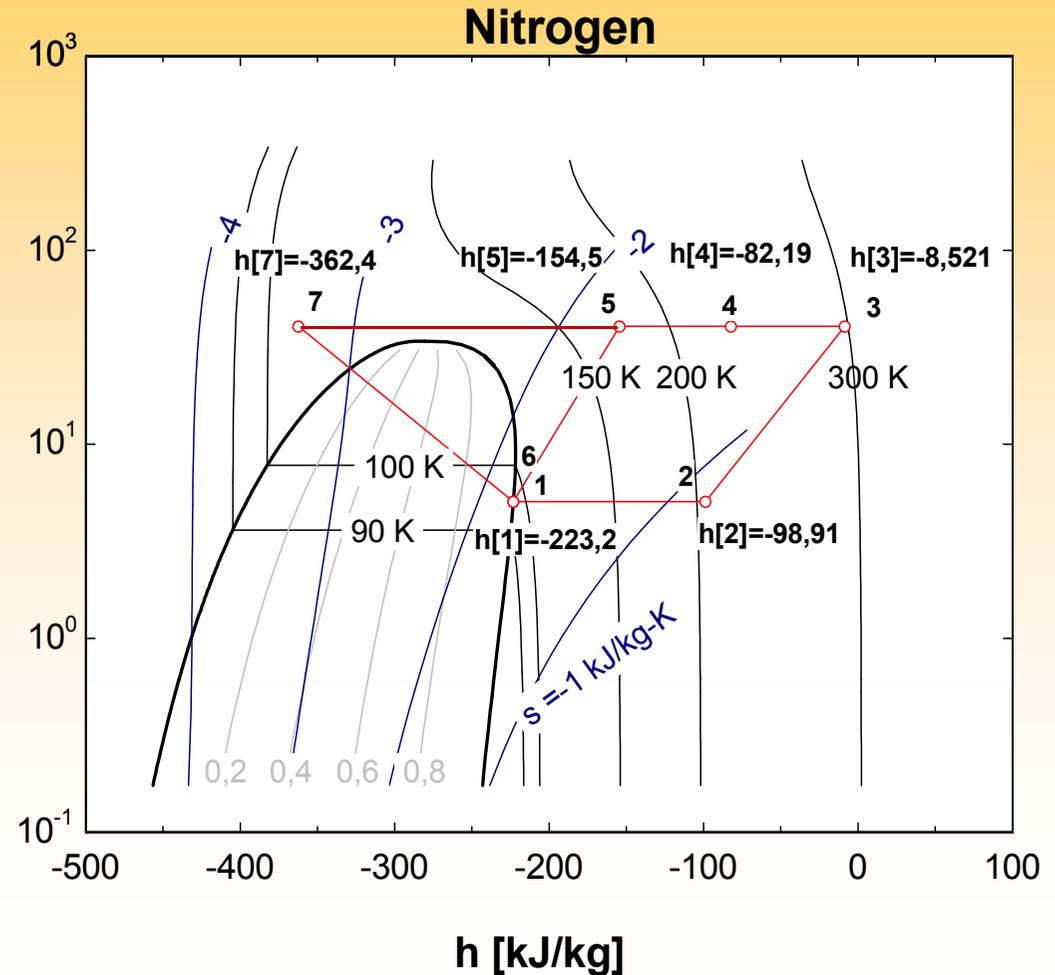
- Las entalpías de las corrientes de entrada y salida del cambiador son conocidas o se pueden calcular sabiendo que la salida de la turbina a 5 ata está en el dewpoint y que la entrada tendrá la misma entropía pero a una presión de 40 ata. Queda sólo por obtener a partir de dicho balance, la entalpía de salida de F.



Ejercicio 1.3 Solución Continuación



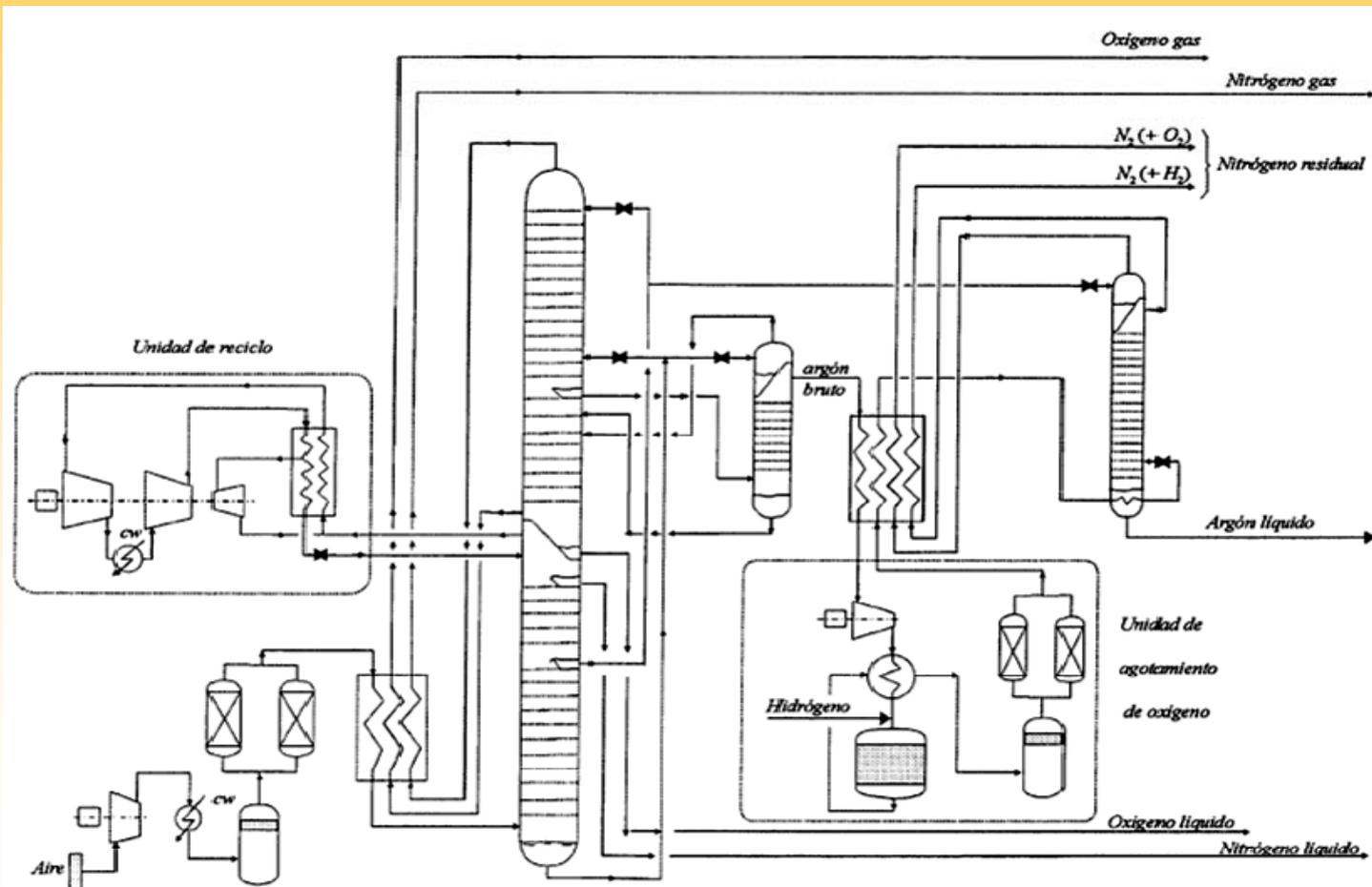
P [bar]



# Tecnología Química Industrial

Tema 1. Componentes del aire y tecnologías para su separación

## Esquema de planta con reciclo de N<sub>2</sub> y separación de Argón

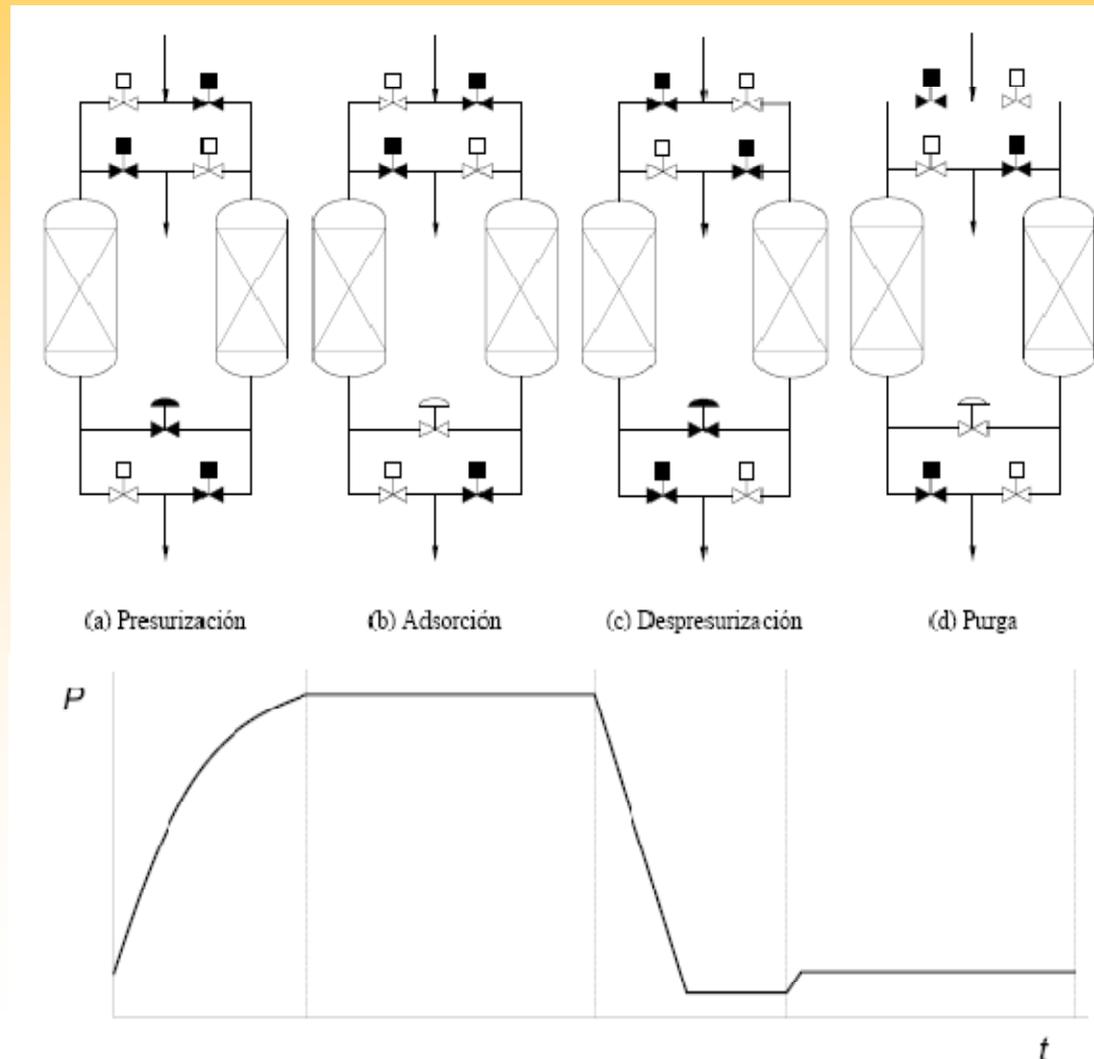


## Separación de $N_2$ y $O_2$ por métodos no criogénicos

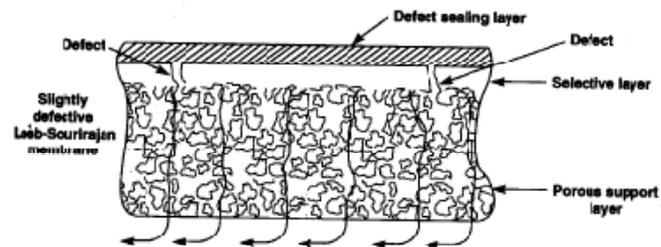
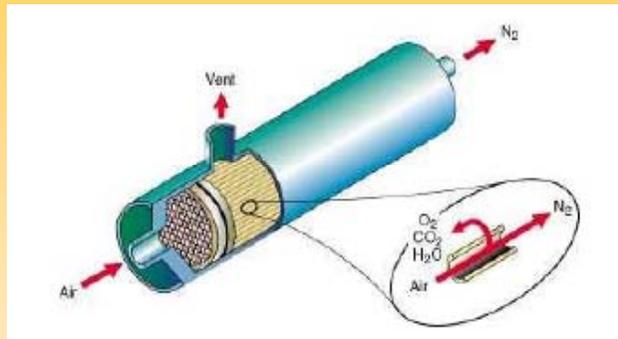
- Adsorción con ciclos de presión (PSA)
  - PSA
  - VSA o VPSA
- Permeación a través de membranas.



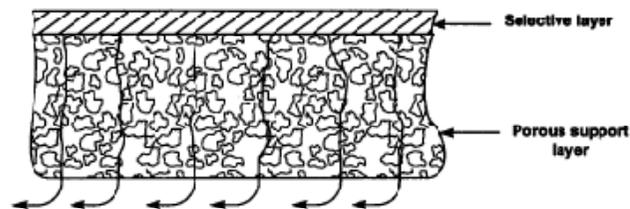
### Pressure Swing Adsorption (PSA)



### Membranas permeables



(a) Membrana asimétrica con capa de sellado

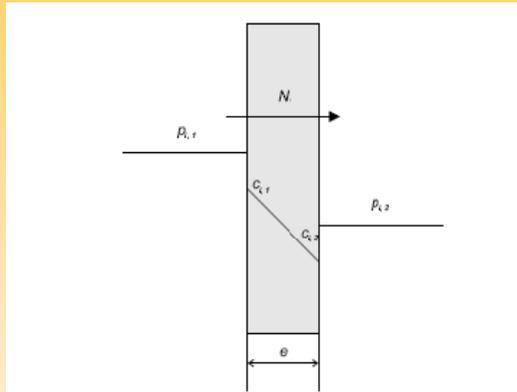


(b) Membrana compuesta

- Diferencia en velocidades de paso de gases a través de membranas poliméricas.
- El gas se disuelve en la membrana y por difusión alcanza la otra cara y allí se desorbe.
- La corriente que atraviesa se llama 'permeado' o 'permeato' y la que no lo hace 'purga' o 'rechazo'.
- Los espesores son de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$
- Para evitar defectos la membrana se sella con otra más permeable (asimétricas) o mediante otros materiales. (compuestas)



### Membranas. Desarrollo teórico



El modelo de disolución-difusión explica el paso a través de una membrana permeable de un componente  $i$  de una mezcla gaseosa, mediante las ecuaciones que representan ambos fenómenos:

$$\text{Ley de Henry: } c_i = H_i p_i \quad (1.13)$$

$$\text{Ley de Fick: } N_i = D_i \frac{c_{i,1} - c_{i,2}}{e} \quad (1.14)$$

siendo:

- $N_i$  el flujo molar, por unidad de superficie de la membrana, del componente  $i$
- $H_i$  el coeficiente de solubilidad del gas en el polímero a esa temperatura
- $D_i$  el coeficiente de difusividad del gas en el polímero a esa temperatura
- $e$  el espesor de la membrana
- $p_i$  la presión parcial del gas  $i$  en cada corriente
- $c_i$  la concentración del gas  $i$  en el polímero

Los subíndices 1 y 2 corresponden a cada lado de la membrana, el primero a la alimentación/purga y el segundo al permeado.

Componiendo ambas ecuaciones obtenemos:

$$N_i = \frac{H_i D_i (p_{i,1} - p_{i,2})}{e} = \frac{H_i D_i (x_{i,1} P_1 - x_{i,2} P_2)}{e} = \frac{P_i (x_i P_1 - y_i P_2)}{e} \quad (1.15)$$

siendo  $x_i$  y  $P_1$  la composición molar y la presión absoluta del gas a un lado de la membrana, e  $y_i$  y  $P_2$  las correspondientes al otro lado. El producto de los coeficientes de solubilidad y difusividad recibe el nombre de *permeabilidad*:

$$P_i = H_i D_i$$

y es una medida de la capacidad de la membrana para la permeación de gas. La permeabilidad se suele medir en *Barrer* unidad que equivale a  $10^{-10} \cdot (\text{Ncm}^3 \cdot \text{cm}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ .

La *permeancia* de una determinada membrana de espesor  $e$  para un gas  $i$  se define como el cociente:

$$\bar{P}_i = \frac{P_i}{e}$$

y para una pareja de gases  $i, j$ , la relación de permeabilidades recibe el nombre de *selectividad*:

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j}$$

En régimen estacionario la relación de moles permeados de los componentes  $i$  y  $j$  es:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{H_i D_i (p_{i,1} - p_{i,2})}{H_j D_j (p_{j,1} - p_{j,2})} = \frac{P_i (x_i P_1 - y_i P_2)}{P_j (x_j P_1 - y_j P_2)} \quad (1.16)$$

Para una determinada aplicación de separación de gases mediante membranas se define como *factor de separación* la relación entre los flujos permeados de cada componente y sus relaciones molares:

$$\begin{aligned} S_{i,j} &= \frac{N_i/N_j}{x_i/x_j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} = \frac{P_i (x_i P_1 - y_i P_2)}{P_j (x_j P_1 - y_j P_2)} \cdot \frac{1}{x_i/x_j} \\ &= \alpha_{i,j} \frac{\left(1 - \frac{y_i P_2}{x_i P_1}\right)}{\left(1 - \frac{y_j P_2}{x_j P_1}\right)} = \alpha_{i,j} \frac{\left(1 - \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}}\right)}{\left(1 - \frac{P_{j,2}}{P_{j,1}}\right)} \end{aligned} \quad (1.17)$$

cuyo valor depende de la relación de presiones  $P_1/P_2$ . Para valores muy grandes de esta relación la selectividad llega a coincidir con el valor del factor de separación.



### Ejercicio 1.4

*En una unidad de membranas se alimenta aire a  $9 \text{ kg/cm}^2$ , teniéndose en el lado del permeado una presión de  $1,2 \text{ kg/cm}^2$ . Las concentraciones en las corrientes son:*

|           | <i>Alimentación</i> | <i>Permeado</i> | <i>Purga</i> |
|-----------|---------------------|-----------------|--------------|
| $z_{O_2}$ | 0,21                | 0,257           | 0,1          |
| $z_{N_2}$ | 0,79                | 0,743           | 0,9          |

*Determinar el rendimiento de la separación para el  $N_2$ , la selectividad y el factor de separación*



# Tecnología Química Industrial

## Tema 1. Componentes del aire y tecnologías para su separación

### Ejercicio 1.4 Solución

Obtenemos los caudales de cada corriente mediante el balance de materia. Por cada 100 Nm<sup>3</sup>/h, denominando con 1 la purga y con 2 el permeado:

$$\begin{aligned} 1 &= N_1 + N_2 \\ 0,79 &= 0,9N_1 + 0,743N_2 \\ \text{de donde :} \\ N_1 &= 29,94 \text{ Nm}^3/\text{h} \quad N_2 = 70,06 \text{ Nm}^3/\text{h} \end{aligned}$$

El rendimiento para el N<sub>2</sub> es:

$$\frac{0,9 \times 29,94}{79} = 0,3411 = 34,11 \%$$

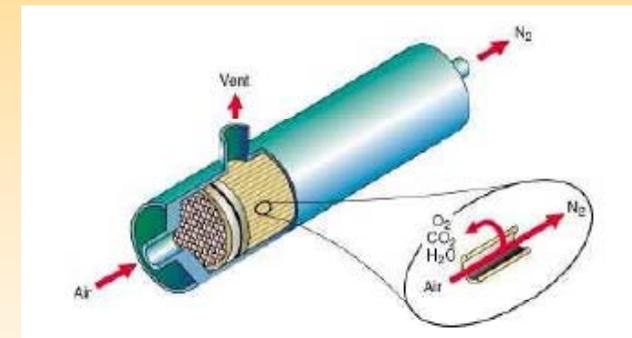
La factor de separación O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>:

$$S_{O_2/N_2} = \frac{y_{O_2}/y_{N_2}}{x_{O_2}/x_{N_2}} = 3,11 \text{ siendo } S_{N_2/O_2} = 0,32$$

midiendo como la volatilidad relativa, la mayor facilidad en la separación cuanto más se aleje de la unidad.

Por último la selectividad se puede calcular a partir del factor de separación:

$$\alpha_{O_2/N_2} = \frac{S_{O_2/N_2}}{\left( \frac{1 - \frac{y_{O_2} P_2}{x_{O_2} P_1}}{1 - \frac{y_{N_2} P_2}{x_{N_2} P_1}} \right)} = 4,21$$



# Tecnología Química Industrial

## Tema 1. Componentes del aire y tecnologías para su separación

### Tecnologías de producción

| Tecnología | Ventajas   | Inconvenientes   |
|------------|--|--|
| PSA        | <ul style="list-style-type: none"> <li>Coste bajo a altas purezas</li> <li>Economía de escala</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Gastos de mantenimiento</li> <li>Ruidoso</li> </ul>   |
| VPSA       | <ul style="list-style-type: none"> <li>Gran duración del lecho</li> <li>Fácil de instalar</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Ampliación difícil</li> <li>Ajuste de pureza difícil</li> </ul>   |
| Membranas  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Coste bajo a bajo caudal y baja pureza</li> <li>Flexible en capacidad y operación</li> <li>Sencillo</li> <li>Subproducto O<sub>2</sub></li> <li>Fácilmente transportable</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Sin economía de escala (lineal)</li> <li>Bajo rendimiento a altas purezas</li> <li>Las características pueden variar con el tiempo</li> </ul> |
| Criogénico | <ul style="list-style-type: none"> <li>Altísima pureza</li> <li>Bajo consumo específico</li> <li>Económico para capacidades altas</li> <li>Puede producir líquidos</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Inversión alta</li> <li>Baja flexibilidad</li> <li>Capacidad fija</li> <li>Se necesitan contratos de larga duración</li> </ul>                |

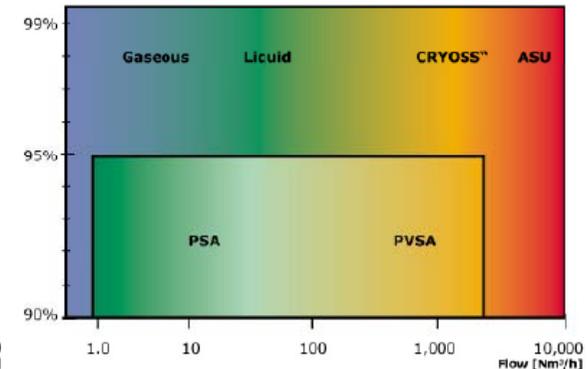
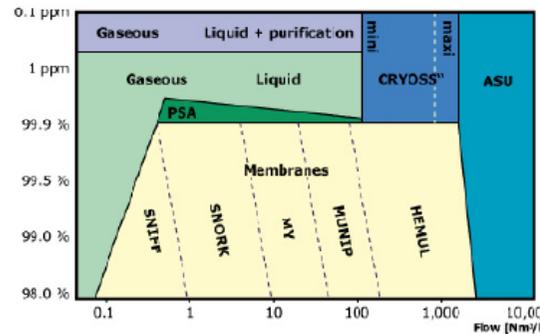
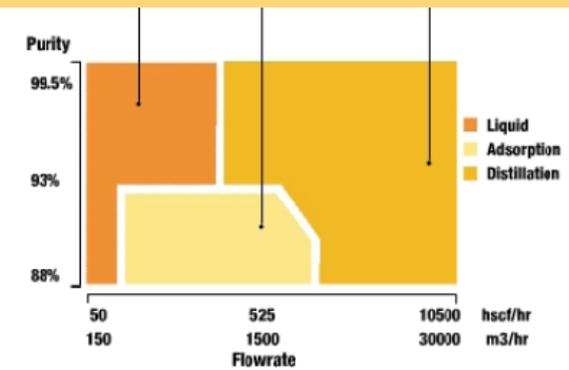
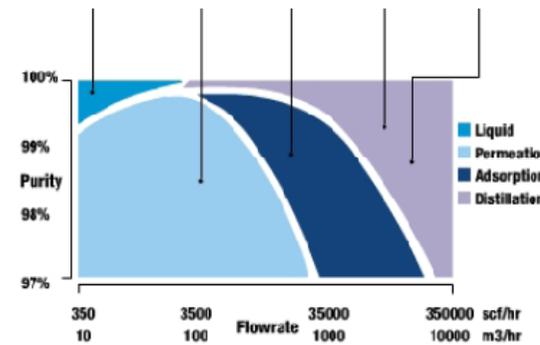


Figura 1.25: Métodos de obtención de N<sub>2</sub> según consumo y pureza

Figura 1.26: Métodos de obtención de O<sub>2</sub> según consumo y pureza

