

## 2. COMPONENTES DEL AIRE Y TECNOLOGÍAS PARA SU SEPARACIÓN

### 1. COMPONENTES DEL AIRE Y SU APROVECHAMIENTO INDUSTRIAL

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 la Tabla 2.1.

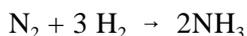
**TABLA 2.1**

COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES DEL AIRE  
Y DE SUS COMPONENTES MAYORITARIOS

Gas	%v	%p	Punto triple [°K]	BP [°K]	Punto crítico [°K]	[ata]	Coefficiente adiabático <i>k</i>	Calor esp. @ 20°C <i>c<sub>p</sub></i> [kcal/kg°C]	Peso molecular <i>M<sub>w</sub></i> [kg/kmol]
Aire					132	37,2	1,40	0,24	29
N <sub>2</sub>	78,080	75,465	63	77	126	33,5	1,40	0,25	28
O <sub>2</sub>	20,945	23,195	54	90	155	50,1	1,40	0,22	32
Ar	0,935	1,245	84	87	151	48,3	1,66	0,12	40

Los componentes minoritarios son el neón (18,2 ppmv), helio (5 ppmv), criptón (1,1 ppmv), hidrógeno (0,5 ppmv) y xenón (86 ppbv). Además contiene cantidades variables de anhídrido carbónico (entre 2.000 y 4.000 ppmv) dependiendo de las condiciones medioambientales de la toma de la muestra.

El **nitrógeno** es, junto con el potasio y el fósforo, uno de los tres nutrientes mayoritarios de los vegetales. Estos lo toman del suelo agrícola, donde determinado tipo de bacterias lo fijan del aire, pasándolo a nitrógeno combinado en moléculas más o menos complejas pero solubles y asimilables por las plantas. La fertilización artificial del suelo agrícola requiere el aporte de nitrógeno en forma amoniacal, de nitratos o de urea, entre otras. La primera materia para la producción de fertilizantes nitrogenados es el amoníaco que se produce industrialmente a partir del nitrógeno del aire, por reacción química con el hidrógeno:



Del amoníaco se obtienen los demás productos químicos sintéticos que contienen nitrógeno en sus moléculas.

En la industria química y en las afines (alimentación, farmacia, etc.) el nitrógeno gas se utiliza para inertizar atmósferas, evitando la presencia del aire que podría dar lugar a mezclas explosivas ("**blanketing**" o **barrido con nitrógeno** de depósitos, reactores, equipos varios y tuberías en la industria del refino de petróleo, petroquímica y de la polimerización) o a degradaciones de tipo oxidativo (envasado en atmósferas inertes). También se usa en estado puro o acompañando al oxígeno como **diluyente** en las reacciones químicas. En estado líquido encuentra aplicaciones minoritarias como refrigerante en la congelación de alimentos, en **criobiología y criocirugía**.

El **oxígeno** del aire, como tal y en concentraciones superiores a las que tiene en éste (aire enriquecido), se utiliza masivamente como comburente en la producción de energía por combustión. Como oxidante encuentra aplicación en las industrias siderúrgica (proceso LD) y metalúrgica (sopletes de oxicorte y soldadura autógena), además de su importante papel en la industria química y en la aeroespacial. También es conocido su uso en los hospitales, aviación, etc. A diferencia del nitrógeno, que se produce sin especiales dificultades en estado de alta pureza (contenido de oxígeno inferior a 10 ppm), el oxígeno resulta tanto más costoso producirlo cuanto mayor pureza se requiera. Oxígeno del 85% se considera como aire enriquecido; de baja pureza es la del 95% y de alta pureza estándar a partir del 98,5% e, incluso, por encima del 99% hasta el 99,9%, en cuyo caso debe haberse separado el argón que le puede acompañar en una proporción superior al 1%.

El **argón** se utiliza en la soldadura "bajo argón" de aceros inoxidable y otros metales como el aluminio, donde la presencia de oxígeno produciría óxidos y la de nitrógeno nitruros, ambos indeseables. También se utiliza para llenar lámparas especiales. Mezclas de argón-oxígeno se utilizan para descarbonar aceros inoxidable ("extra low carbon", "ELC").

El **neón** se utiliza mezclado con el helio en atmósferas artificiales para la presurización y despresurización de buceadores y submarinistas y en el llenado de lámparas y tubos de iluminación para anuncios, como también el **criptón** y el **xenón**, con otras aplicaciones en la construcción de equipos diversos (sistemas de rayos X, etc.)

El **helio**, aunque también se obtiene del aire, se separa más fácilmente del gas natural en el que, en algunos yacimientos, aparece como componente minoritario; se usa en laboratorios de investigación (superconductividad, equipos de resonancia magnética nuclear (RMN), etc.

El **hidrógeno**, aunque se produce mayoritariamente a partir del vapor de agua, por reducción con hidrocarburos y antiguamente con carbón (gasificación), para su comercialización como gas embotellado se prefiere el de origen electrolítico por su mayor pureza.

El **anhídrido carbónico** puro se separa preferentemente de los gases de combustión del gas natural, pues este combustible es el que contiene y origina menos impurezas. También se obtiene en grandes cantidades por descomposición de los carbonatos de las rocas calizas (hornos de cal) y dolomíticas (fabricación de magnesia calcinada para ladrillos refractarios).

## 2. LICUACIÓN DEL AIRE

La ausencia de azeótropos en las mezclas de los componentes del aire posibilita la separación de sus tres componentes más abundantes por destilación fraccionada, técnica que se aplica en la industria desde hace doscientos años. Para ello es necesario llegar a la licuación del aire, al menos parcial, mediante una combinación de compresiones, enfriamientos y expansiones (efecto Joule-Thomson) con la máxima recuperación posible del frío generado, como etapa previa a su fraccionamiento que se estudiará más adelante. Evidentemente el aire debe estar seco y exento de  $\text{CO}_2$  para evitar su solidificación en el interior de los equipos.

Los distintos procesos continuos de licuación del aire se estudian cómodamente en el diagrama  $TS$  (figura 2.1), en el que se puede representar la evolución del aire como si fuera de una sustancia pura (un único componente). En el caso más general, se parte de aire a la presión atmosférica y a la temperatura ambiente (unos  $300^\circ\text{K}$ ), y se debe llegar a un punto representativo del sistema situado en el interior de la parábola de condensación, sobre la isóbara correspondiente a la presión a la que se quiera obtener el aire líquido.

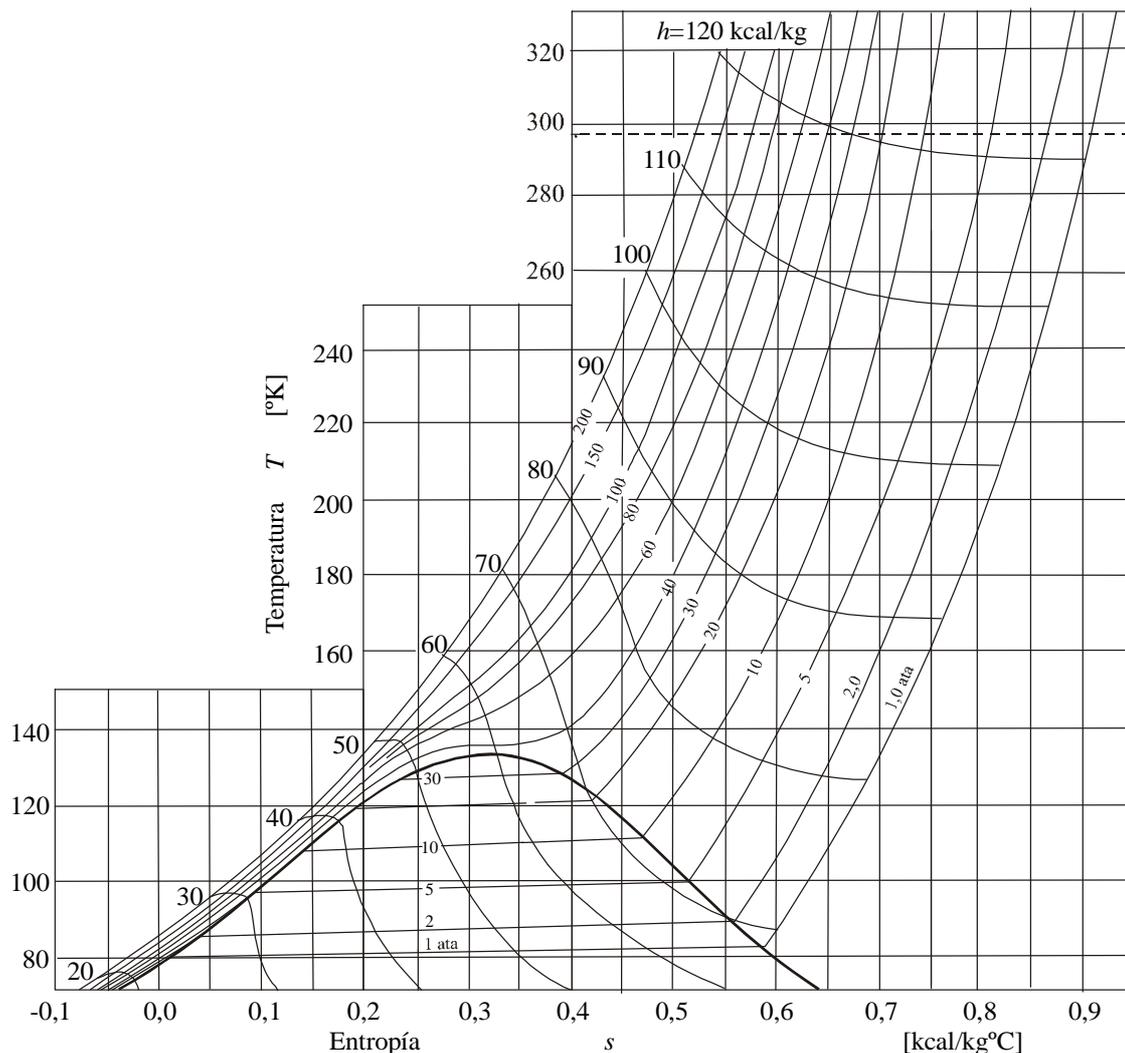


Fig 2.1. Diagrama  $TS$  del aire.

La alternativa más simple consiste en un ciclo en cuatro etapas, que se esquematiza en el diagrama de la figura 2.2: Primeramente una compresión isoterma desde la presión inicial  $p_A$  a la  $p_B$ , seguida de un enfriamiento isobárico de  $T_B$  a  $T_C$  y de una laminación isoentálpica (CD) a través de una válvula hasta la presión  $p_D$ , obteniéndose una fracción líquida (L) y otra vapor (V). La primera se separa del sistema, mientras que la segunda sirve para enfriar el aire comprimido en un intercambiador de calor, antes de devolverlo a la atmósfera (E).

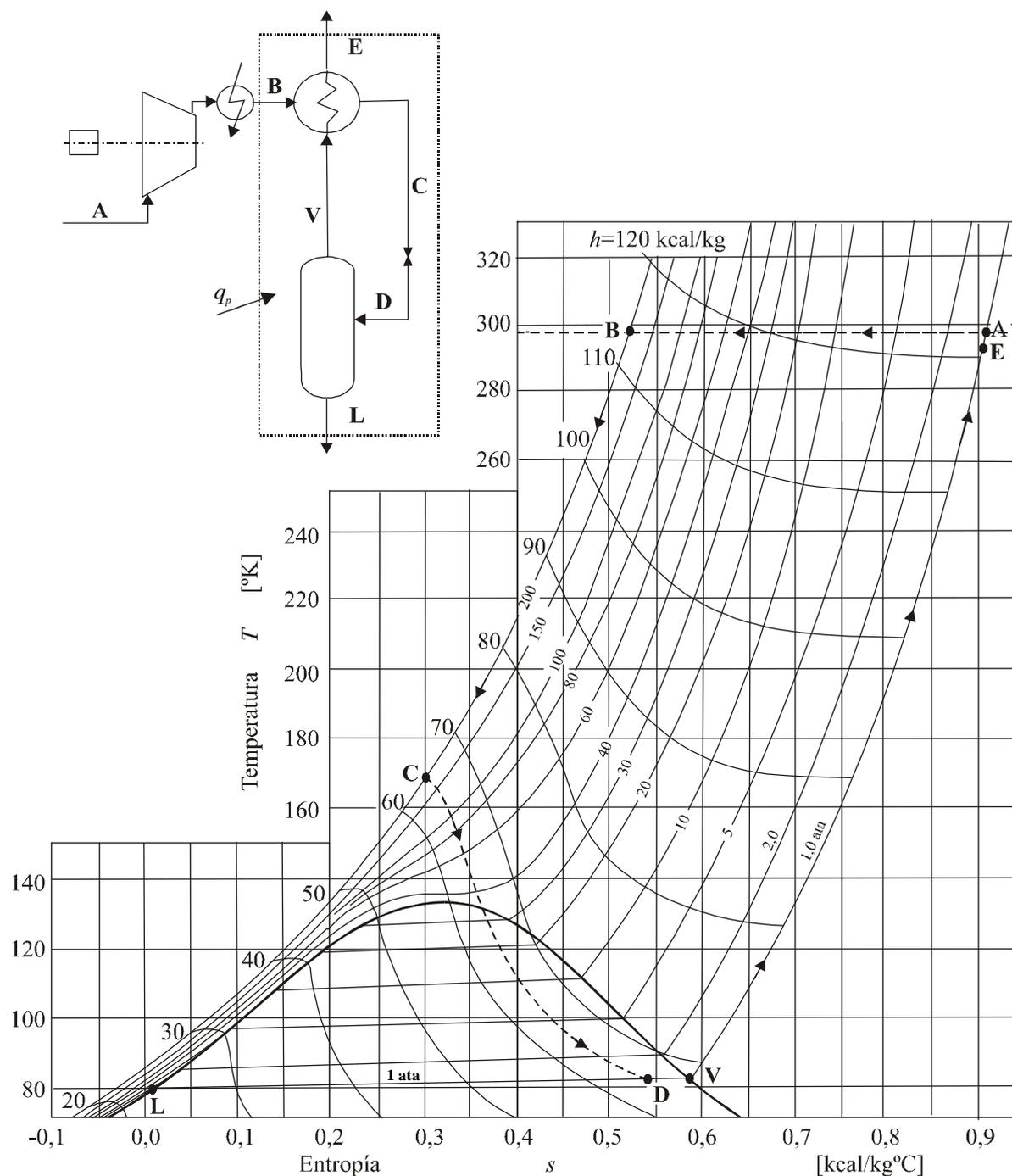


Fig. 2.2. Licuación del aire mediante laminación isoentálpica (Proceso Linde).

Este es el fundamento del proceso puesto en práctica por el profesor Karl von Linden en la E.T.S. de Munich en 1895, que se conoce con el nombre de “*proceso regenerativo simple*”. Como se puede comprobar, su eficacia es muy pequeña y exige fuertes inversiones para operar a altas presiones.

### Ejercicio 2.1.

Calcular la producción horaria de aire líquido saturado a la presión atmosférica y el consumo específico de energía de una planta de licuación de alta presión que funciona según un ciclo regenerativo simple de Linde, en la que se comprimen  $\dot{m} = 2.000 \text{ Kg/h}$  de aire descarbonatado y seco a  $25^\circ\text{C}$  y presión atmosférica normal a 200 ata en un compresor de tres etapas de igual relación de compresión con refrigeración intermedia, enfriándose seguidamente hasta esa misma temperatura. El aire comprimido intercambia calor con el aire exhausto y es laminado seguidamente en una válvula hasta una presión ligeramente mayor que 1 ata. Determinéense también las condiciones de entrada y salida en el intercambiador de frío.

Puede suponerse que las pérdidas por falta de aislamiento son  $q_p = 1 \text{ kcal/Nm}^3$  de aire de alimentación, que la aproximación en el extremo caliente del intercambiador de calor es  $(T_A - T_E)$  es de  $5^\circ\text{C}$ , que el rendimiento politrópico es  $\eta_p = 0,77$  y el mecánico del compresor  $\eta_m = 0,98\%$ . (Propiedades del aire en tabla 2.1.)

### Solución:

Sea  $x$  el rendimiento másico de la licuación: fracción licuada del aire que se procesa.

Balance entálpico en el sistema recuadrado:

$$h_B + q_p - xh_L - (1-x)h_E = 0$$

Del diagrama  $TS$  se obtiene:

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

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

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

y, como  $\Delta T = T_A - T_E$  se calcula  $h_E = h_A - c_p \Delta T = 122 - 0,24 \times 5 = 120,8 \text{ [kcal/kg]}$

Calor aportado por falta de aislamiento:  $q_p = 1 \text{ [kcal/Nm}^3] \Rightarrow \times 22,4/29 = 0,78 \text{ [kcal/kg]}$

En consecuencia:  $x = \frac{h_E - h_B - q_p}{h_E - h_L} = 0,071 \text{ [kg de aire líquido/kg de aire comprimido]}$

La producción será:  $\dot{m}x = 2.000 \times 0,071 = 142 \text{ kg/h}$  de aire líquido.

La potencia consumida por el compresor:

$$W_c = \dot{m} \frac{NZ_m RT_A}{M_w \frac{n-1}{n}} \left[ \left( \frac{p_B}{p_A} \right)^{\frac{n-1}{nN}} - 1 \right] \frac{1}{\eta_m} \quad \text{siendo:} \quad N = 3 \text{ etapas iguales}$$

$$\frac{n-1}{n} = \frac{1}{\eta_p} \frac{k-1}{k} = \frac{1}{0,77} \frac{1,4-1}{1,4} = 0,37 \quad R = 8,31 \text{ [kJ/kmol K]} \quad Z_m = 1$$

$$W_c = \frac{2.000}{3.600} \times \frac{3 \times 8,31 \times 298}{29 \times 0,37} \left( 200^{0,37/3} - 1 \right) \frac{1}{0,98} = 363,2 \text{ [kW]}$$

y el consumo específico:  $\xi_w = \frac{363,2}{142} = 2,56$  [kWh/kg de aire líquido]

Las temperaturas y entalpías específica de las corrientes entrantes y salientes del intercambiador de frío son:

$$T_B = 298 \text{ [K]} \quad T_E = 298 - 5 = 293 \text{ [K]} \quad \text{y del diagrama (punto V)} \quad T_V = 82 \text{ [K]}$$

$$h_B = 113 \text{ [kcal/kg]} \quad h_E = 120,8 \text{ [kcal/kg]} \quad h_V = 68 \text{ [kcal/kg]}$$

Por balance de entalpía en el intercambiador y despreciando las pérdidas se obtiene:

$$(h_E - h_V)(1-x) = h_B - h_C \Rightarrow h_C = h_B - (h_E - h_V)(1-x) = 64 \text{ [kcal/kg]} \Rightarrow T_C \approx 169 \text{ [K]}$$

### Comentarios:

- No se ha tenido en cuenta las pérdidas de presión ni en las tuberías ni en los cambiadores de calor.
- El diagrama muestra que  $T_L$  y  $T_V$  son distintas, lo que no es posible. La explicación es que lo que son diferentes son las composiciones de las dos fracciones. La fase líquida se enriquece en los componentes menos volátiles y la fase vapor en los más volátiles, pero están siempre a la misma temperatura.
- Puede comprobarse en el diagrama  $TS$  que la tasa de condensación (en este caso igual al rendimiento de la licuación  $x$ ) puede obtenerse mediante la regla de la palanca aplicable a las mezclas, pues es igual a la relación entre el segmento  $DV$  y el segmento  $LV$ .
- La evolución del aire en el compresor sería, realmente, tres picos de sierra entre las presiones de 1 ata,  $(200)^{1/3} = 5,85$  ata y  $(200)^{2/3} = 34,2$  ata. La temperatura 573 [K] (300 °C) resulta excesivamente alta, por lo que el compresor debería tener 4 etapas para que quedara por debajo de 250 °C que es el límite recomendable.
- El aporte energético se hace exclusivamente en el compresor, aumentando la presión del aire desde la atmósfera hasta 200 ata. Para luego conseguir el frío por el efecto Joule-Thomson al expandirlo en la válvula, en la que se degrada mucha energía. ¿Qué pasaría si no se alcanzara la presión de 200 ata? Las entalpías de los puntos B y C aumentarían y en la laminación no se obtendría ningún líquido.
- Parece conveniente calcular el aporte mínimo de energía que habría que realizar en un caso ideal (proceso reversible compresión isoterma y con rendimiento mecánico del 100%) para comprobar cuán lejos está este proceso de la idealidad.

*La evolución histórica de los procesos de licuación del aire ha estado impulsada por la necesidad de mejorar la eficacia energética y reducir la inversión de capital para su instalación, lo que se concreta en la reducción de la presión de compresión. En definitiva, en conseguir una reducción de costes variables (consumo energético y gastos de mantenimiento) y de la amortización del capital.*

Como alternativa a la laminación isoentálpica (CD), el profesor George Claude de la Universidad de París consideró la conveniencia de expandir el aire frío en una máquina térmica en la que se recupera trabajo y se consigue mayor generación de frío. Efectivamente la evolución del aire en el expansor, representada en el diagrama  $TS$ , es mucho más vertical que en la laminación en una válvula y se consigue mayor proporción de aire líquido en igualdad de otras circunstancias. En el caso ideal de un sistema reversible sería una evolución isoentrópica (CD'), como se muestra en la figura II.3. En 1902 se puso en práctica su idea, que tuvo una rápida implantación industrial.

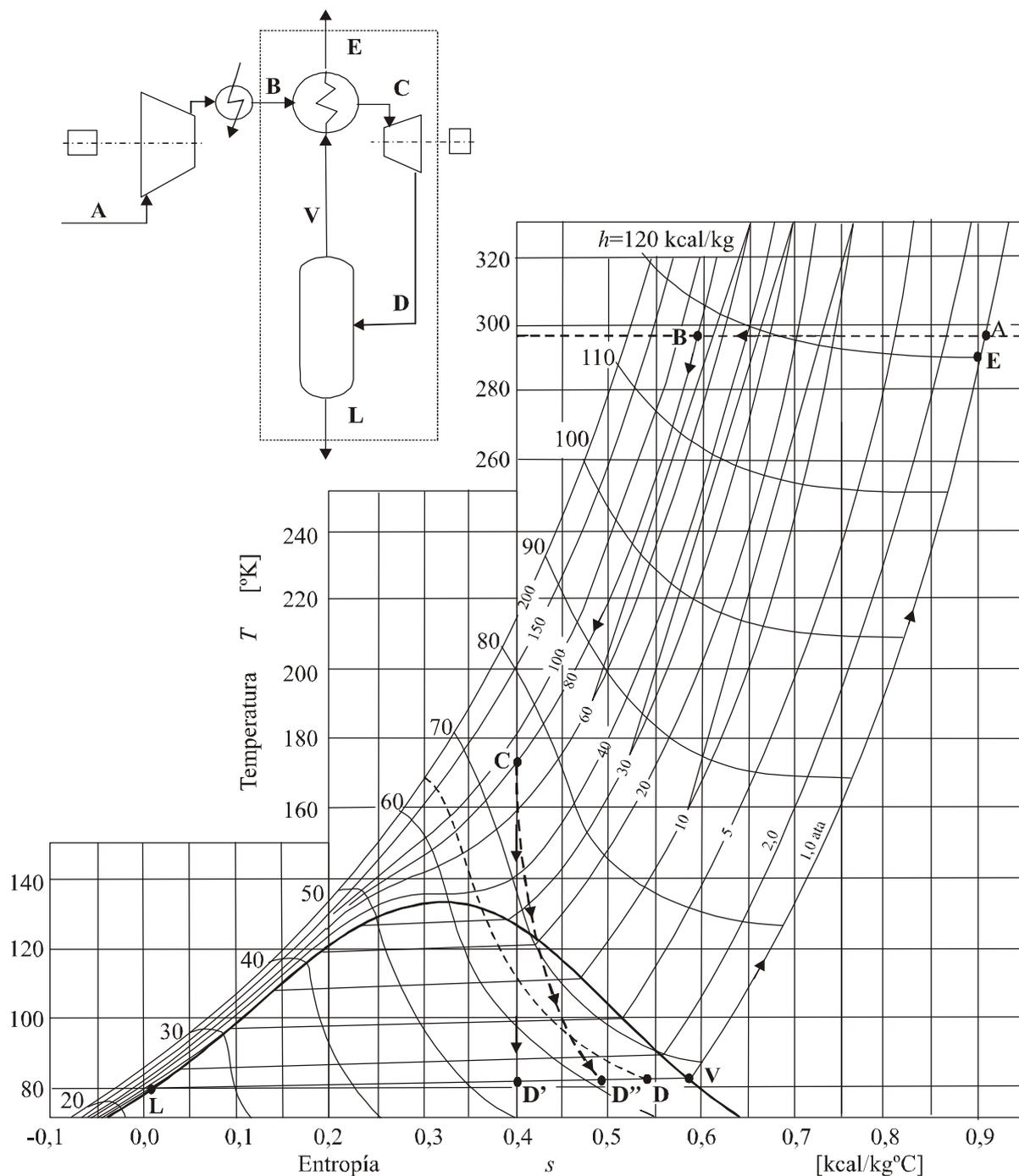


Fig. 2.3. Licuación del aire mediante expansión isoentrópica (Proceso Claude).

Esta innovación permitió trabajar a presiones bastante más bajas que con el proceso Linde, reduciendo la inversión de capital necesaria y aumentando la eficacia energética, tanto más cuanto mayor fuera el rendimiento isoentrópico de la máquina expansora. Dicho rendimiento se define como la relación entre el salto entálpico real (CD'') con respecto a la diferencia de entalpías que se produciría en una evolución isoentrópica (expansión ideal CD')

$$\eta_t = \frac{h_C - h_{D''}}{h_C - h_{D'}}$$

que puede aumentar con máquinas mejor diseñadas hidrodinámicamente y de mejor calidad de fabricación, del mismo modo que también puede aumentar el rendimiento mecánico  $\eta_m$ , con mejores cojinetes, transmisión, etc. El rendimiento global del expansor es el producto de ambos rendimientos:  $\eta_e = \eta_t \eta_m$ .

La mejora de la eficacia energética de las plantas industriales fue paulatina, a medida que se construían plantas más modernas, pero pronto surgieron problemas inesperados por excesiva erosión en las máquinas expansoras, ocasionada por las gotas de aire líquido condensado en su interior. Para solventarlos se recurrió a combinar las ventajas de ambos procesos apareciendo el proceso mixto Linde-Claude que aprovecha las ventajas de ambos equipos fundamentales: la válvula de laminación y la máquina expansora. La fase líquida se separa exclusivamente por laminación, como en el proceso Linde, pero el expansor característico del proceso Claude genera frío.

Ambos equipos se acoplan dividiendo el caudal de aire en dos fracciones; una que se enfría todo lo posible con el aire exhausto y se somete a una laminación isoentálpica, llegando a condensar parcialmente, y otra fracción que solo se enfría lo necesario para que, al expansionarse en la máquina con realización de trabajo, llegue a las proximidades de la curva de saturación de la fase vapor, según se indica en la figura 2.4. En definitiva, la laminación produce la licuación, mientras que la expansión, además de producir frío, recupera energía.

En la actualidad se fabrican expansores rotativos que admiten fuertes tasas de condensación sin graves problemas de erosión. En cualquier caso, la problemática de la optimización de estos sistemas se centra, siempre, en disponer el más conveniente reparto de caudales y elegir las condiciones de operación que minimicen los costes totales de producción.

Un balance de entalpía aplicado a un sistema de licuación del aire como el esquematizado en la figura 2.4, para una fracción  $r$  del caudal comprimido pasando por el expansor, proporciona el valor de la fracción gravimétrica de aire licuado (o rendimiento de licuación)  $x$  con respecto al aire alimentado:

$$h_B + q_p - x h_L - (1-x) h_E - r w_e = 0 \quad \Rightarrow \quad x = \frac{h_E - h_B - q_p + r w_e}{h_E - h_L} \quad (2.1)$$

El rendimiento de la licuación puede maximizarse aumentando  $r$ ; es decir, haciendo circular por el expansor un caudal mayor de aire y menor por la laminación lo que supone una mayor producción de energía. Pero, al ser mayor la producción de aire líquido, habrá que aportar más energía al sistema, aumentando la presión del compresor principal.

En definitiva debe alcanzarse un compromiso entre una presión de trabajo no demasiado alta (inferior a 40 ata, en la práctica) y una tasa de licuación media, que proporcione unos costes de explotación mínimos (con amortización incluida). Este equilibrio se alcanza con una circulación por el expensor del 50-60 % del caudal de aire entrante al sistema.

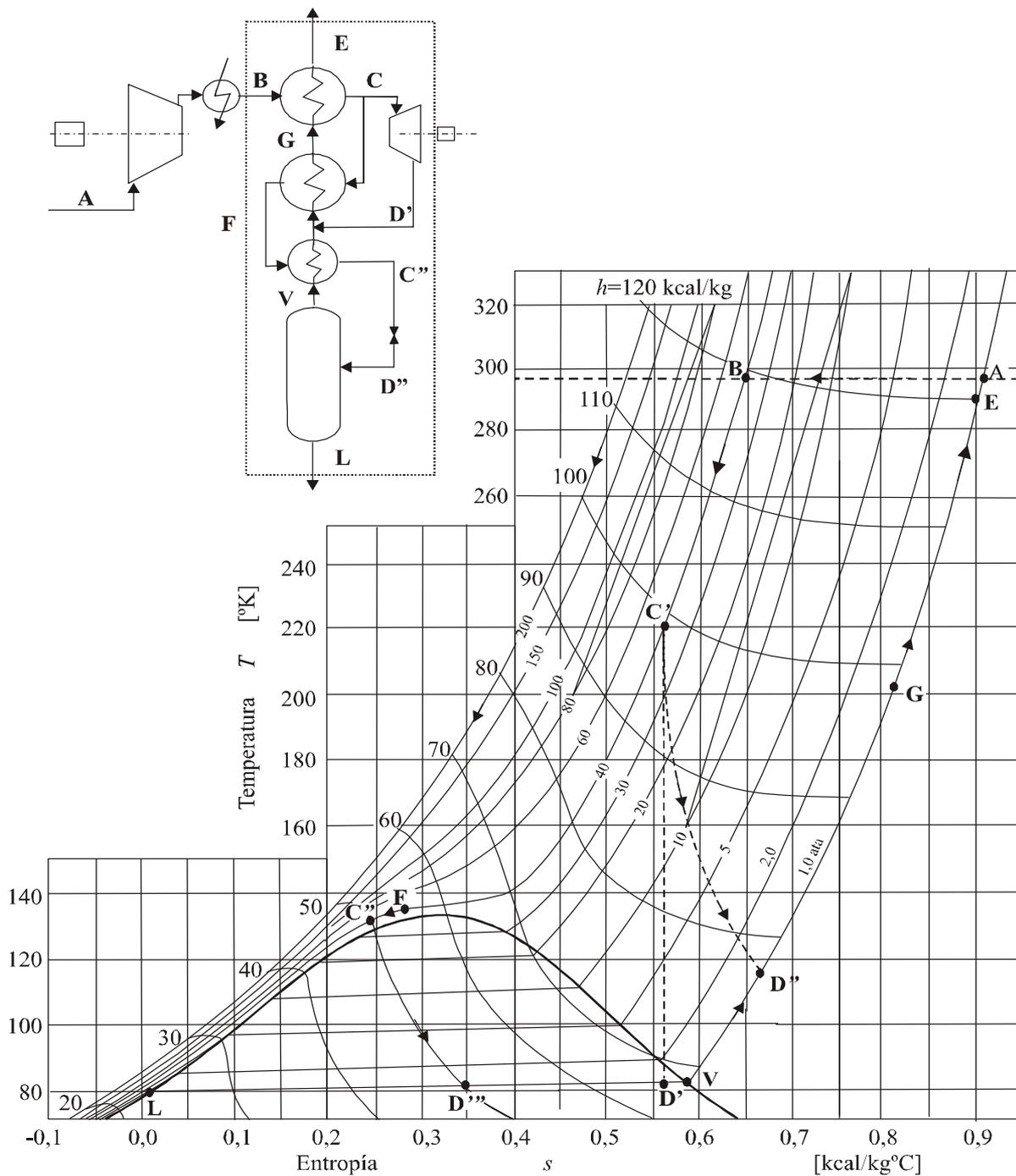


Fig. 2.4. Licuación del aire conforme al proceso mixto Linde-Claude.

**Ejercicio 2.2.**

Una planta de licuación del aire funciona según el proceso mixto Linde-Claude representado esquemáticamente en la figura 2.4 con un caudal de aire descarbonatado y seco de 19.310 Nm<sup>3</sup>/h a 40 ata de presión. El 60% de ese caudal entra a -53 °C en el expansor, que tiene un rendimiento isoentrópico del 65% y mecánico del 95%; el resto se enfría y lamina.

Calcular la producción horaria de aire líquido y el consumo específico de esa planta, utilizando el diagrama *TS*. Representar sobre dicho diagrama el ciclo completo, estimando la temperatura del aire antes de la válvula de laminación mediante balance de entalpía en el intercambiador más frío y las temperaturas a las entradas y salidas de los intercambiadores de calor.

Considérese (como en el ejercicio 2.1) que el compresor es de tres etapas de igual relación de compresión con refrigeraciones intermedias y postenfriamiento hasta 25 °C, con un rendimiento politrópico del 77 % y mecánico del 98%. Supóngase también que las pérdidas de frío a través del aislamiento al medio ambiente son de 1Kcal/Nm<sup>3</sup> de aire entrante al sistema y que la aproximación en el extremo caliente del primer intercambiador de calor es de 5 °C.

**Solución:**

Caudal másico de aire entrante al compresor:  $\dot{m} = 19.310 \frac{29}{22,4} = 25.000 \text{ [kg/h]}$

Balance entálpico en el sistema recuadrado:  $h_B + q_p - xh_L - (1-x)h_E - rw_e = 0$

Del diagrama *TS* se obtiene:  $h_A (1 \text{ ata}, 25 \text{ °C}) = 122 \text{ [kcal/kg]}$

$h_B (40 \text{ ata}, 25 \text{ °C}) = [117,5 \text{ kcal/kg}]$   $h_L (1 \text{ ata}, \text{liq. sat.}) = 22 \text{ [kcal/kg]}$

y, como  $\Delta T = T_A - T_E$  se calcula  $h_E = h_A - c_p \Delta T = 122 - 0,24 \times 5 = 120,8 \text{ [kcal/kg]}$

Trabajo bruto realizado por el expansor:  $h_{C'} = 99 \text{ [kcal/kg]}$   $h_{D'} = 66 \text{ [kcal/kg]}$

$w_e = h_{C'} - h_{D'} = \eta_i (h_{C'} - h_{D'}) = 0,65(99-66) = 21,5 \text{ [kcal/kg]}$   $h_{D''} = 77,5 \text{ [kcal/kg]}$

Calor aportado por falta de aislamiento:  $q_p = 1 \text{ [kcal/Nm}^3] \Rightarrow \times 22,4/29 = 0,78 \text{ [kcal/kg]}$

En consecuencia, por (2.1):

$$x = \frac{120,8 - 117,5 - 0,78 + 0,6 \times 21,5}{120,8 - 22} = 0,156 \Rightarrow 15,6\%$$

La producción será:  $x\dot{m} = 0,156 \times 25.000 = 3.900 \text{ [Kg de aire líquido]}$

En la laminación, de  $0,40 \times 25.000 = 10.000 \text{ kg/k}$  entrantes, condensa el  $\frac{3.900}{10.000} \times 100 = 39,0\%$

que, por la regla de la palanca permite situar el punto D'' sobre la isoentálpica  $h_{D''} = 50 \text{ kcal/kg}$ .

y se puede posicionar el punto C'' con una temperatura aproximada de 132 [K]

Potencia requerida del compresor:  $W_c = \frac{25.000}{3.600 M_w} \frac{NRT_A}{n} \left[ \left( \frac{p_B}{p_A} \right)^{\frac{n-1}{nN}} - 1 \right] \frac{1}{\eta_m} = 2.836,3 \text{ [kW]}$

Potencia útil del expansor:  $W_e = \frac{25.000}{3.600} 4,186r (h_{C'} - h_{D'}) \eta_m = 356,2 \text{ [kW]}$

Consumo de potencia:  $W_c - W_e = 2.480,1$  [kW]

Consumo específico:  $\xi_w = \frac{2.480,1}{3.900} = 0,64$  [kWh/kg de aire líquido]

Las temperaturas en las entradas salidas de los intercambiadores se determina por balance entálpico en los mismos.

Balance de entalpía en el cambiador caliente:  $h_B - h_{C'} = (1-x)(h_E - h_G)$

$$h_G = h_E - \frac{h_B - h_{C'}}{(1-x)} = 98,9 \text{ [Kcal/kg]} \Rightarrow T_G \approx 203 \text{ [K]}$$

Balance de entalpía en el cambiador intermedio:  $0,40(h_{C'} - h_F) = (1-x)(h_G - h_{D''})$

$$h_F = h_{C'} - \frac{(1-x)(h_G - h_{D''})}{0,4} = 53,8 \text{ [Kcal/kg]} \Rightarrow T_F \approx 135 \text{ [K]}$$

Se comprueba una fuerte disminución de la energía consumida en la producción de aire líquido del proceso mixto Linde-Claude, con respecto al proceso Linde. Para determinar la eficacia energética debe conocerse el consumo mínimo teórico que podría conseguirse mediante un proceso ideal y reversible. La termodinámica teórica puede responder esta cuestión.

### Consumo energético teórico para obtener 1 kg de aire líquido a partir de aire a 25 °C y 1 ata.

Según los datos del diagrama *TS* de la figura 2.1 la cantidad que hay que eliminar del sistema es:

$$q = h_A - h_L = 122 - 22 = 100 \text{ [kcal/kg]}$$

y la variación de entropía:  $\Delta s = s_A - s_L = 0,9 - 0,0 = 0,9$  [kcal/kg]

Por el segundo principio de la termodinámica, en un proceso reversible en un medio exterior a

temperatura  $T_A$ :  $\Delta s = \frac{w + q}{T_A} \Rightarrow w = T_A \Delta s - q = 298 \times 0,9 - 100 = 168$  [Kcal/kg]

$$w = 703 \text{ kJ/kg} \Rightarrow 0,1953 \text{ [kWh/kg]}$$

Definida la eficacia energética como la relación porcentual entre los consumos específicos teórico y real se pone de manifiesto el aumento de la misma que supone el proceso mixto con respecto al de Linde:

Proceso	Eficacia energética [%]
Linde	$0,2/2,56 = 0,08 \Rightarrow 7,7$
Mixto Linde-Claude	$0,2/0,64 = 0,31 \Rightarrow 31,2$

### 3. DESTILACIÓN FRACCIONADA CRIOGÉNICA

El aire líquido es un producto químico de mercado minoritario que ha sido sustituido en sus principales aplicaciones industriales por sus distintos componentes, pues su fraccionamiento es relativamente barato. Efectivamente, la diferencia de composición entre las fases vapor y líquida en equilibrio del aire licuado a presiones por encima de la atmosférica permite la fácil separación de sus componentes mayoritarios en columnas convencionales de destilación a bajas temperaturas (criogénicas).

En la figura 2.5. se representan las curvas de presión de vapor de los tres componentes mayoritarios del aire, junto con las curvas los puntos de burbuja y de rocío del aire (sus puntos críticos están definidos en la tabla 2.1). También se incluyen las curvas de equilibrio entre fases de mezclas binarias de oxígeno y nitrógeno a presiones de 1,5 y 6,5 ata, que permiten conocer la composición de cada fase a una determinada temperatura y a esas presiones.

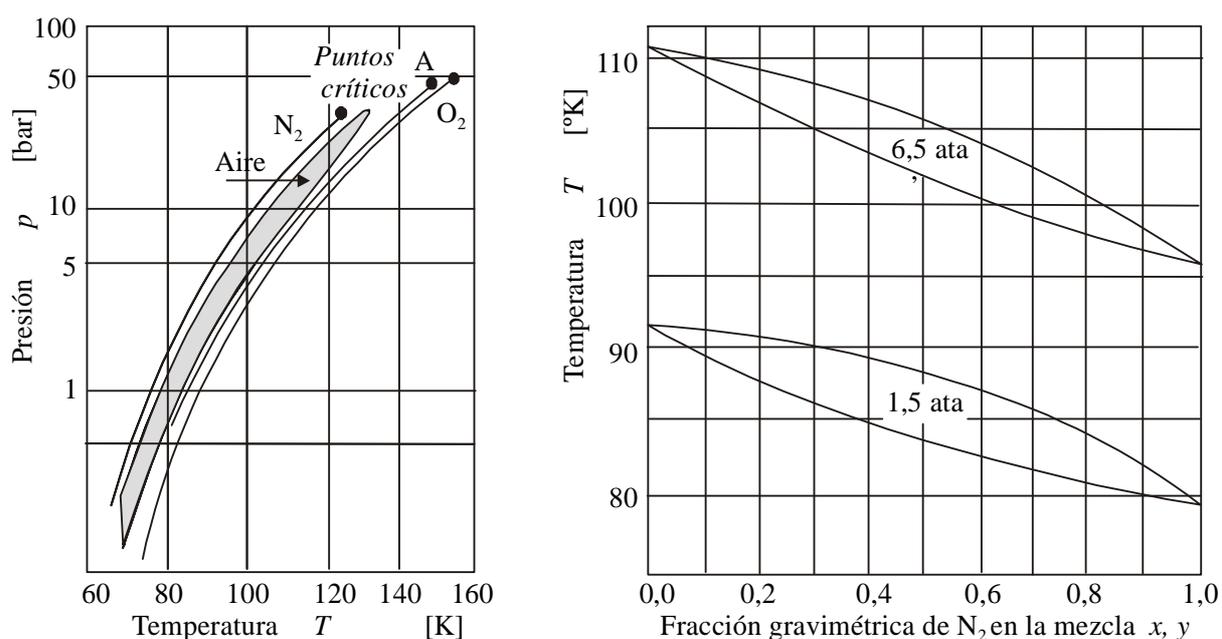


Fig. 2.5. Curvas de presión de vapor del aire y sus componentes mayoritarios y diagramas isóbaros de equilibrio del sistema binario  $N_2/O_2$ .

En las unidades más sencillas se separan tres fracciones: oxígeno, nitrógeno de alta pureza y un nitrógeno impuro residual que se devuelve a la atmósfera, cuando no todo el nitrógeno encuentra salida comercial. Las dos primeras pueden obtenerse en fase vapor a temperaturas próximas a la ambiente, o en fase líquida a bajas temperaturas; la tercera siempre se separa en fase gas. Además, se puede separar con relativa facilidad una fracción de argón bruto con oxígeno, que posteriormente se purifica en una instalación anexa.

### Separación criogénica de componentes mayoritarios en fase gas mediante sistemas regenerativos simples de Linde.

La alternativa más simple de fraccionamiento, que se implantó industrialmente a comienzos del siglo XX, consiste en el empleo de una única columna que trabaja a una presión ligeramente por encima de la atmosférica, en la que se introduce el aire frío después de someterlo a una laminación, de resultas de la cual quedará parcialmente licuado. En realidad esta columna fue el resultado de una evolución del separador de fases de los procesos de licuación del aire, al que se aportaba calor por el fondo al enfriar aún más la alimentación antes de la válvula de laminación ( $V_1$ ). A la vez que se conseguía un agotamiento del nitrógeno en el oxígeno de la corriente de fondo, y se producía un *aire enriquecido en oxígeno* u oxígeno de baja pureza.

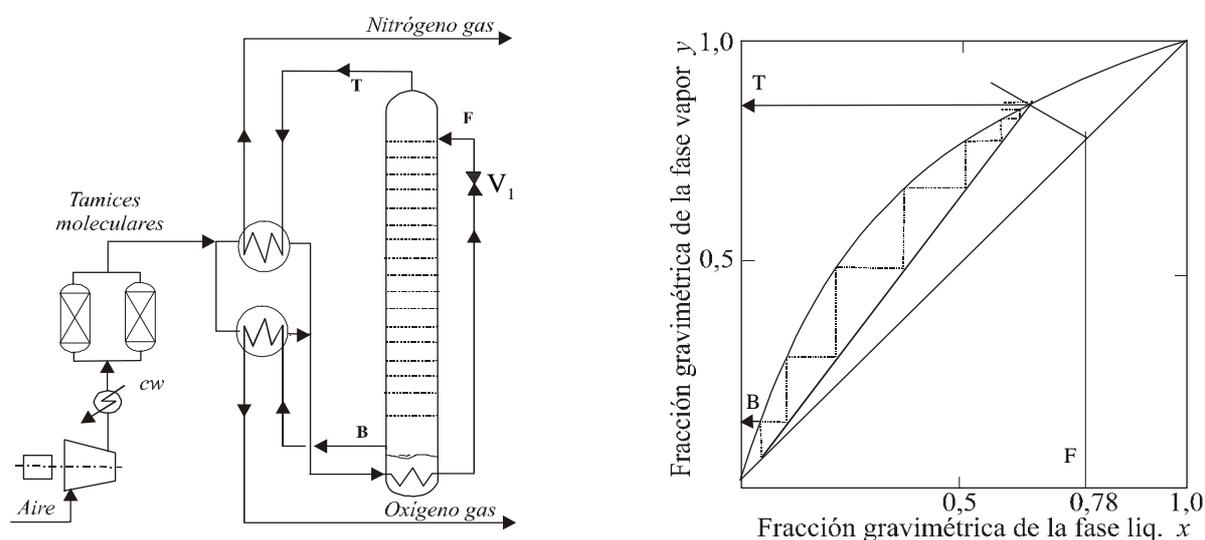


Fig. 2.6. Instalación de fraccionamiento con columna única de agotamiento y diagrama de McCabe-Thiele correspondiente a una mezcla binaria de  $N_2/O_2$ . (Proceso Linde).

La fracción líquida, empobrecida en nitrógeno, puede ser agotada disponiendo de suficiente número de platos y vaporizando el fondo de la columna con la corriente de la alimentación, previamente a su laminación. El oxígeno se extrae como vapor por encima de la superficie del líquido del hervidor (B) y su concentración sólo puede llegar al 95 %, pues lleva consigo casi todo el argón. Por otra parte, dado que no se dispone de un reflujo líquido frío que introducir por encima de la alimentación, no resulta posible rectificar la fracción vapor, que sale por cabeza (T) con una concentración de nitrógeno próxima al 90%v. Ambas fracciones intercambian el frío con el aire comprimido de alimentación. En el diagrama de la derecha de la figura 2.6 se representan las composiciones de las corrientes en el interior de la columna en una serie de etapas de equilibrio en contracorriente (McCabe Thiele) de conformidad al proceso cuyo esquema se incluye en la misma figura a la izquierda.

Los inconvenientes de este procedimiento son la baja pureza del nitrógeno que se puede obtener y su elevado consumo de energía.

El desarrollo tecnológico más importante que se logró al cabo de algunos años consistió en realizar la destilación en dos columnas dispuestas en serie, en vez de en una sola. La primera se mantenía a la presión de 6,5 ata, y de ella se obtenían dos fracciones, una de oxígeno enriquecido, por el fondo y otra de nitrógeno por cabeza. Ambas fracciones se laminaban por separado (válvulas  $V_2$  y  $V_3$ ) y se introducían en la columna de baja presión (dispuesta encima de la atmosférica) para llevar a cabo una segunda destilación. La gran ventaja de esta disposición de doble columna reside en que, manteniendo esa diferencia de presión, puede transmitirse calor desde la cabeza de la columna de alta presión al fondo de la de baja presión mediante un equipo condensador-evaporador, que se denominó calandria y que se representa en el esquema de la figura 2.7. Efectivamente, en los diagramas de equilibrio de la figura 2.5 se comprueba que hay una diferencia de más de  $5^\circ$  entre la temperatura de condensación del nitrógeno y la de ebullición del oxígeno.

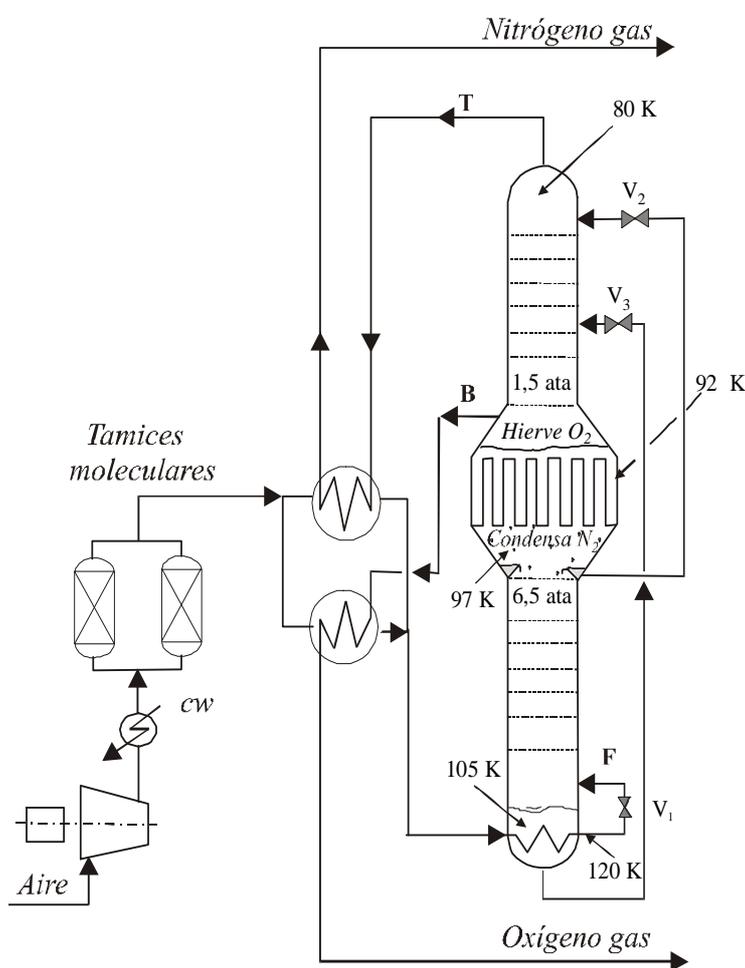


Fig. 2.7. Proceso con doble columna de fraccionamiento y laminación (Proceso Linde)

Ahora los vapores ascendentes por la columna inferior pueden rectificarse con parte del condensado conseguido en la calandria como reflujo y se obtiene un nitrógeno mucho más puro, que se extrae en fase líquida y se lamina en  $V_2$ , para acabar de rectificarlo en la columna superior a baja presión, saliendo por cabeza ( $T$ ). Se ha conseguido así el objetivo propuesto.

El líquido de fondo de la columna inferior se lamina en  $V_3$  y también se introduce en la columna superior, generando frío. La fase líquida, rica en oxígeno se agota en la sección inferior de la columna superior de baja presión, pero la concentración del oxígeno vapor que se separa por encima del nivel de líquido (B) no puede ser mayor de 95% debido a la presencia de casi todo el argón del aire de alimentación.

Puesto que el oxígeno puede agotarse muy bien en la columna superior a baja presión, no tiene interés agotarlo en el fondo de la columna inferior y pueden suprimirse los platos de agotamiento de esta columna, que solo recoge la fracción líquida generada en el “flash” de la válvula  $V_1$ . Generalmente la concentración del fondo de la columna inferior es del orden del 40 % de oxígeno.

La presión a la que hay que comprimir el aire es del orden de 65 ata para compensar las pérdidas de energía en las tres laminaciones, cuando teóricamente debería ser suficiente comprimir el aire a unas 7 ata para compensar las pérdidas a través del aislamiento térmico y las de recuperación del frío en los intercambiadores. Evidentemente, esta mejora energética debe conseguirse sustituyendo las laminaciones por expansiones en máquinas térmicas que realicen trabajo.

### **Separación criogénica de componentes mayoritarios en fase gas mediante procesos mixtos Linde-Claude.**

El acoplamiento de una máquina expansora ha sido probado a escala industrial en distintas posiciones. La más sencilla es la que figura en el proceso cuyo esquema se incluye en la figura 2.8, expandiendo parte del aire comprimido y frío con su escape conectado a la columna de baja presión. Dicho proceso, que todavía se aplicaba a mediados del siglo pasado, permitía la producción de cierta cantidad de nitrógeno gas de alta pureza (1 ppm de  $O_2$ ) y oxígeno gas del 99,5%, comprimiendo el aire a 6,8 ata y con descarga a la atmósfera de un nitrógeno residual (algo más de la mitad del contenido en el aire comprimido) con 2,4 % de  $O_2$  y la mayor parte del argón.

Dada la baja presión a que se comprime el aire (85 lb/sq in gauge = 5,8 ate = 6,8 ata) en este proceso, no merece la pena laminarlo a la entrada de la columna de alta presión (80 lb/sq in gauge), por lo que se suprime la válvula de expansión  $V_1$ . El frío correspondiente a esta evolución isoentálpica se obtiene expansionando el 15-20% de la alimentación directamente a la columna de baja presión (10 lb/sq in g.) a través del expansor que recupera energía. Ese frío se transmite a la columna inferior a través de la calandria, produciendo una buena cantidad de reflujo de nitrógeno que se emplea en las dos columnas.

Puede observarse que en este proceso el secado y descarbonatación del aire se hace por solidificación en dos intercambiadores de calor reversibles en vez de hacerlo mediante tamices moleculares, que es una tecnología relativamente moderna. Al enfriarse el aire húmedo y cargado de  $CO_2$  que pasa a través de uno de ellos se forma hielo en sus paredes, de modo que a la salida está casi completamente seco. Antes de que se atasque, se cambia el flujo de aire al segundo

intercambiador y ahora se hace pasar el nitrógeno residual por el primero de ellos para que el hielo se sublime y quede dispuesto para un nuevo ciclo de secado. El cambio periódico de flujo se hace mediante un juego de válvulas reversibles y la descompresión que se produce en uno de ellos genera un ruido característico.

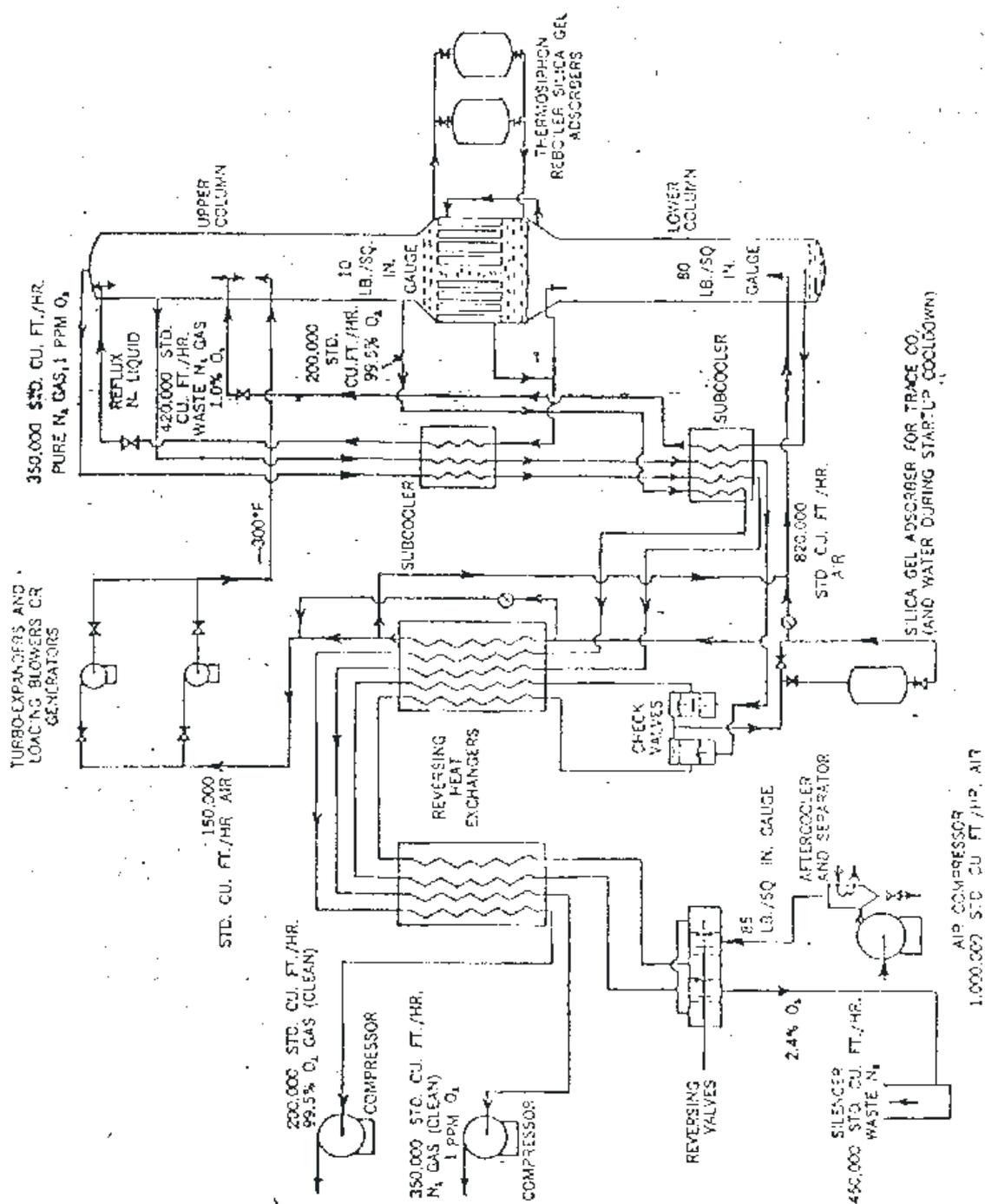


Fig. 2.8. Esquema de proceso de una planta de producción de nitrógeno gas de alta pureza y oxígeno gas del 99,5% de riqueza.

**Comentarios:**

- La presentación del esquema no está conforme con las reglas actuales de la delineación de estos documentos, que establecen como norma que las corrientes entrantes (materias primas) lo hagan por el borde izquierdo (nunca por en medio) y las salientes por el borde derecho.
- En el esquema queda patente que el caudal de nitrógeno residual aumenta desde la salida de la columna de destilación a baja presión hasta el escape al aire, debido a las fugas en las válvulas reversibles. Ello supone una pérdida energética importante.
- Se incluye un secadero de gel de sílice (“silicagel”) para eliminar por adsorción la humedad durante la puesta en marcha, pues los intercambiadores reversibles no separan ni el agua ni el CO<sub>2</sub> cuando están calientes.
- Se ha eliminado la válvula V<sub>1</sub>. El aire entra en la columna como vapor recalentado, de modo que el líquido que hay en el fondo de la columna de alta presión se forma en el contacto de los vapores con el reflujo frío que cae de la calandria.
- El escape del expansor (uno en servicio, otro en “stand-by”) está a 89°K (-300°F). En el diagrama *TS* de la figura 2.1 se puede comprobar que está muy próximo, pero por encima de la condensación; es decir, en condiciones seguras de funcionamiento sin erosión.
- Las corrientes saturadas salientes de la columna inferior se subenfían en dos intercambiadores de calor adicionales con las corrientes salientes de la columna de baja presión para reducir la evaporación “flash” en las válvulas V<sub>2</sub> y V<sub>3</sub>.
- Se han incluido dos adsorbedores de gel de sílice que funcionan como termosifón para eliminar los hidrocarburos presentes en el oxígeno de la calandria. Estos hidrocarburos acompañan al aire comprimido entrante, procedentes de la atmósfera industrial o de la lubricación de los compresores y expansores, y no salen jamás, por lo que su concentración aumenta hasta alcanzar el umbral de explosividad. Varias explosiones se han producido en distintos países, durante la primera mitad del siglo pasado, por este motivo.

**Separación criogénica de componentes mayoritarios en fase líquida mediante procesos mixtos Linde-Claude.**

Las plantas que producen oxígeno y/o nitrógeno líquido requieren un aporte adicional de energía para compensar la diferencia de entalpía que tienen los gases calientes a los líquidos fríos; es decir la presión que debe dar el compresor es muy superior, del orden de 170-200 ata, a pesar del mejor aprovechamiento que supone la instalación de una máquina expansora.

En el diagrama del proceso de la figura 2.9 se puede comprobar que el expansor se dispone en paralelo con la válvula de laminación V<sub>1</sub>. A diferencia del proceso anteriormente descrito, la descarga del expansor se mezcla con el aire laminado y se introduce en la columna de alta presión. El nitrógeno puro (solo 1 ppm de oxígeno) sale de la parte alta de la columna de alta presión, mientras que el oxígeno, con una pureza del 99,5 al 99,95 sale del hervidor de la columna de baja presión. El argón escapa con el nitrógeno residual que se devuelve a la atmósfera.

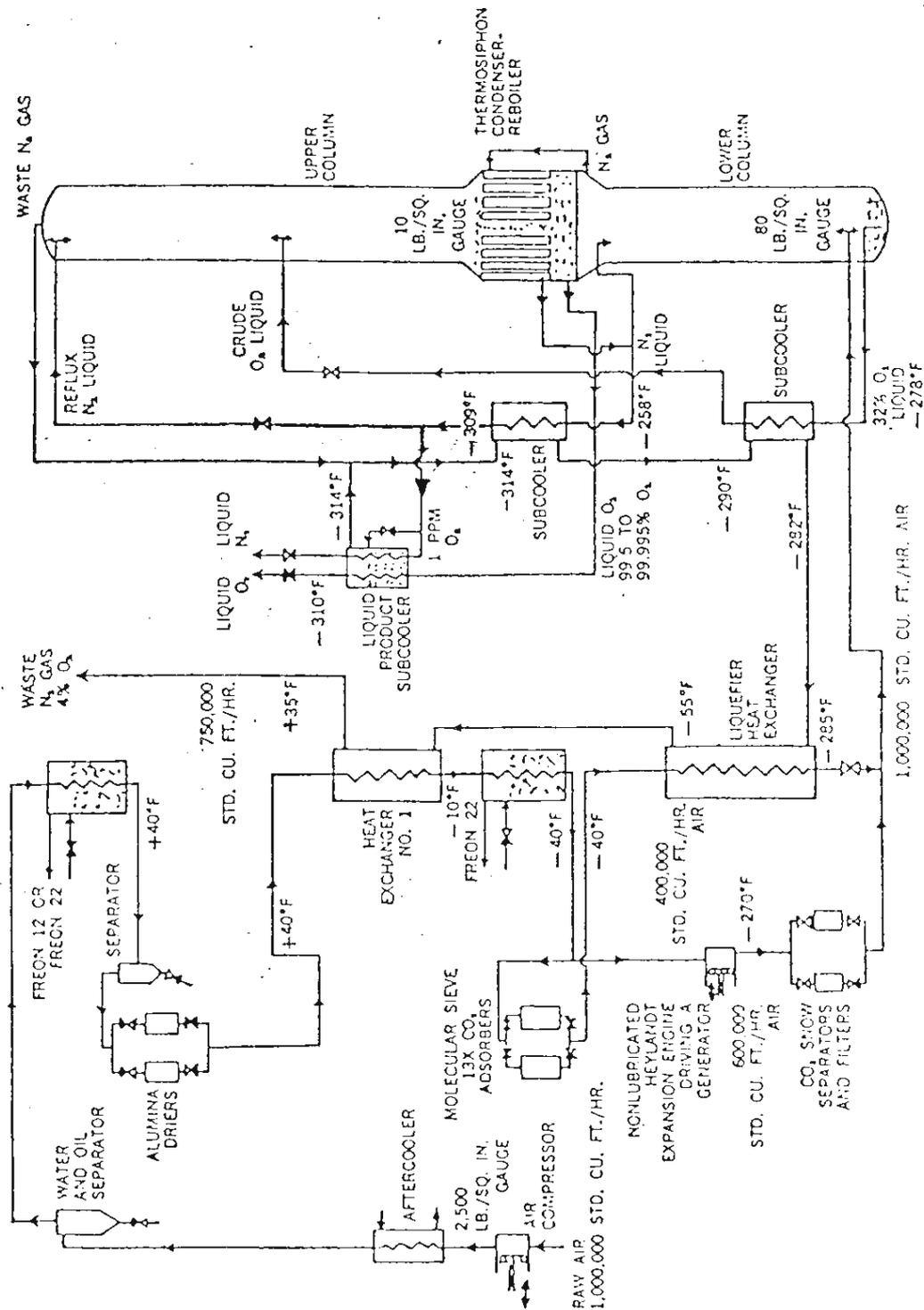


Fig. 2.9. Esquema de un proceso de alta presión para la obtención de oxígeno y nitrógeno criogénicos.

### Comentarios:

- Se dispone de un grupo frigorífico auxiliar con freón pues el aporte de energía en el compresor a 170 ata es insuficiente para cubrir las necesidades de la producción criogénica.

- Se eliminan los intercambiadores reversibles y se instalan secaderos de alúmina para el agua y tamices moleculares para el CO<sub>2</sub>.
- Si no hubiera salidas de alguno de los líquidos, pero sí para los gases, habría que gasificar los primeros sin posibilidades de recuperar la energía gastada en producirlos licuados.
- El funcionamiento continuo de la planta no se adapta a un régimen de tarifas de la energía eléctrica variable (horas punta, llanas y valle) que permita producir los líquidos en horas valle y solo los gases en horas punta.

*La evolución reciente de los procesos de fraccionamiento del aire ha estado impulsada por la necesidad de disponer de una mayor flexibilidad de producción de oxígeno y nitrógeno en fase gas o líquida para atender la demanda del mercado sin necesidad de gasificar los líquidos, y de reducir los costes energéticos aprovechando las tarifas variables de la energía eléctrica.*

La solución tecnológica a estos requisitos consistió en acoplar a las plantas de fraccionamiento con producción de gases unas unidades de licuación de oxígeno y de nitrógeno. Sin embargo pronto se reconoció que solo era necesaria la planta de licuación de nitrógeno, pues disponiendo de un fuerte reflujo de nitrógeno en la columna superior se podía extraer, si fuera necesario, la totalidad del oxígeno en fase líquida.

En definitiva, el proceso integrado con la unidad de licuación de nitrógeno (denominada también *unidad de reciclado*) es el de la figura 2.10. El compresor principal es el estrictamente necesario para sacar toda la producción en estado gaseoso. Pero poniendo en marcha la unidad de licuación de nitrógeno y ajustando los valores de los reflujos se puede sacar una gran parte de la producción en fase líquida. Adicionalmente puede almacenarse nitrógeno líquido en tanques criogénicos durante las horas valle y reintroducirlo en la columna de baja presión en las horas punta. De esta manera se puede programar el funcionamiento de la unidad de reciclado para minimizar el costo energético para un programa de producción semanal o mensual prefijado.

El paso siguiente ha consistido en integrar el circuito de nitrógeno del sistema de licuación, que era un circuito cerrado de difícil regulación, con la corriente de nitrógeno a licuar, tal y como se indica en el diagrama de la figura 2.11. Ambas corrientes se mezclan en el punto A a muy baja temperatura (93 °K). La mezcla se calienta, intercambiando frío con el nitrógeno líquido producido (B) y con el nitrógeno gas comprimido para entrar el compresor (C) a la temperatura de 25 °C, en el que se comprime a una presión de 40 bares y se refrigera a 25 °C (D). Después de enfriarse (E) se divide en una fracción (corriente de reciclado) que se expande y mezcla con la alimentación de nitrógeno gas (A), mientras que la otra fracción se enfría aún más con la mezcla de reciclado y alimentación para salir como líquido por G.

El proceso se puede representar mediante un ciclo muy sencillo en el diagrama *Ph* del nitrógeno que se incluye en la figura 2.12.

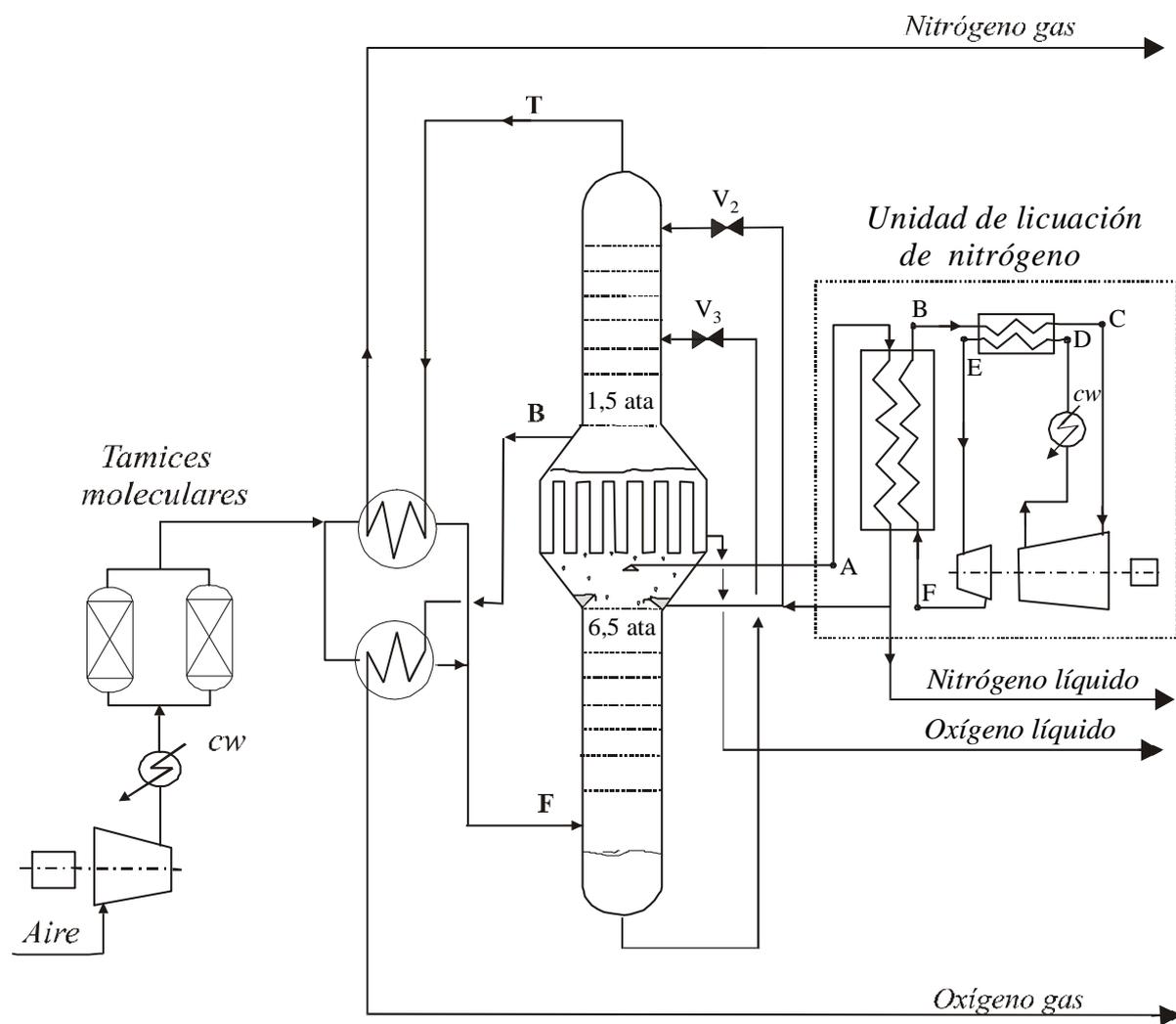


Fig. 2.10. Acoplamiento de unidad de licuación de nitrógeno a una planta de doble columna.

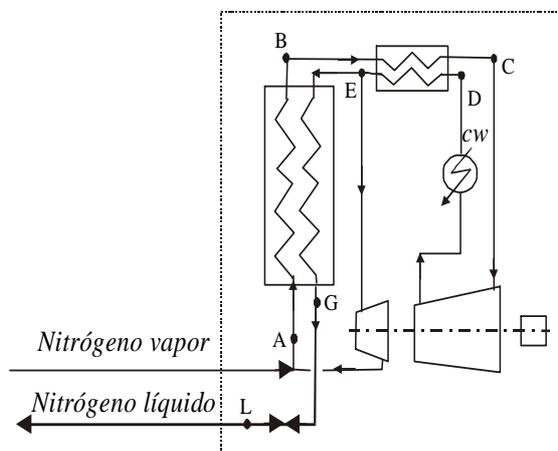
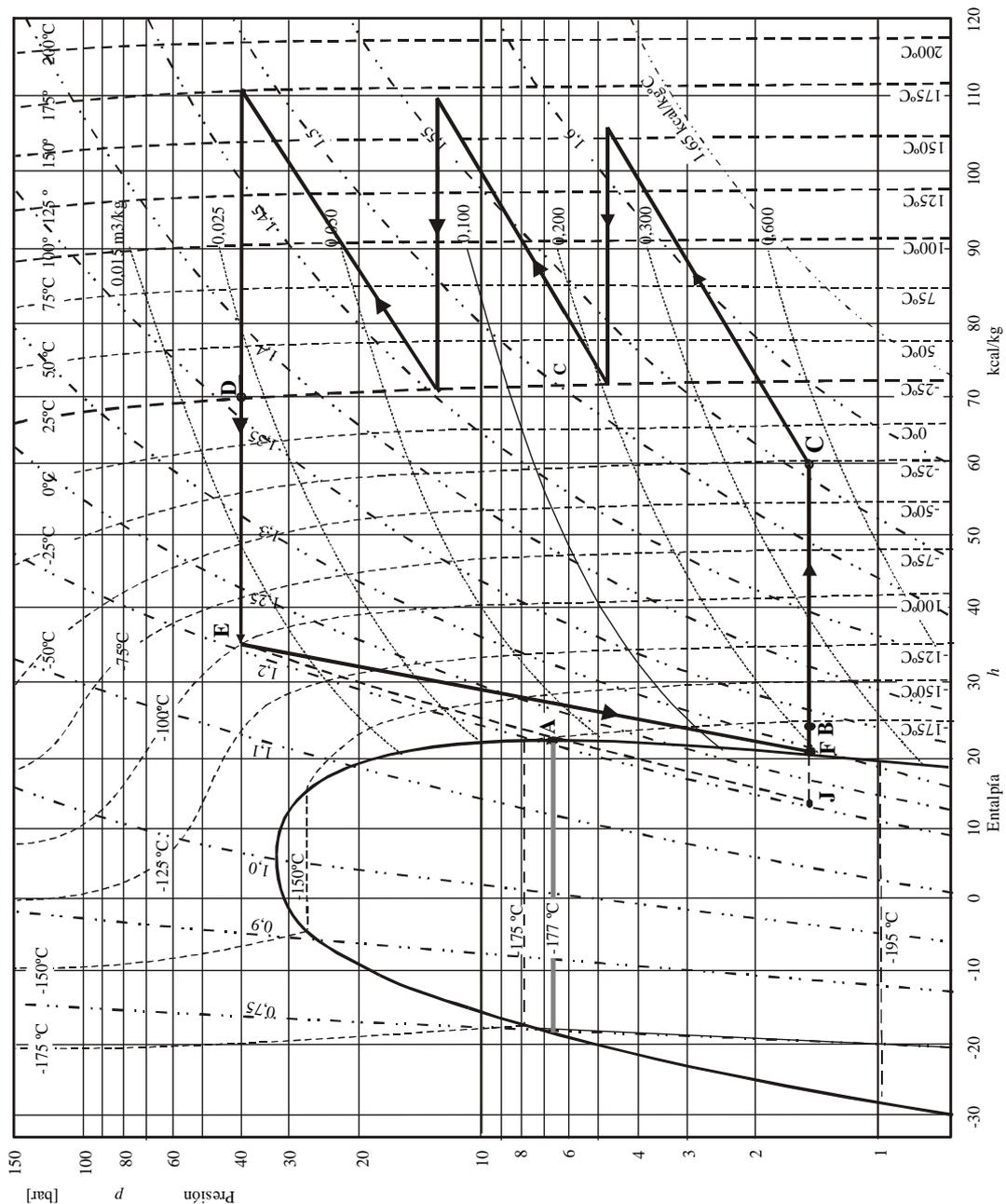


Fig. 2.11. Esquema de la unidad integrada de reciclo y licuación de nitrógeno.

**Ejercicio 2.3.**

Representar en el diagrama *PH* la evolución del nitrógeno en la unidad de licuación según la figura 2.10 y estimar aproximadamente el caudal másico de nitrógeno en el circuito cerrado por unidad de caudal másico de nitrógeno a licuar.

Supóngase que el compresor es de tres etapas de igual relación de compresión, que la presión de aspiración se mantiene en 1,5 ata, la de descarga es 40 bares y que los refrigerantes a la salida de cada etapa enfrían el nitrógeno a 25 °C . La temperatura de entrada del nitrógeno en la turbina de expansión es -100 °C y su rendimiento termodinámico 0,68. En aras de la sencillez considere que las aproximaciones en los intercambiadores de calor son de 0 °C.



El punto C queda definido por el balance entálpico en el intercambiador de calor próximo al compresor:  $h_C - h_B = h_D - h_E \Rightarrow h_C = (70 - 35) + 24 = 59$  [kcal/kg]

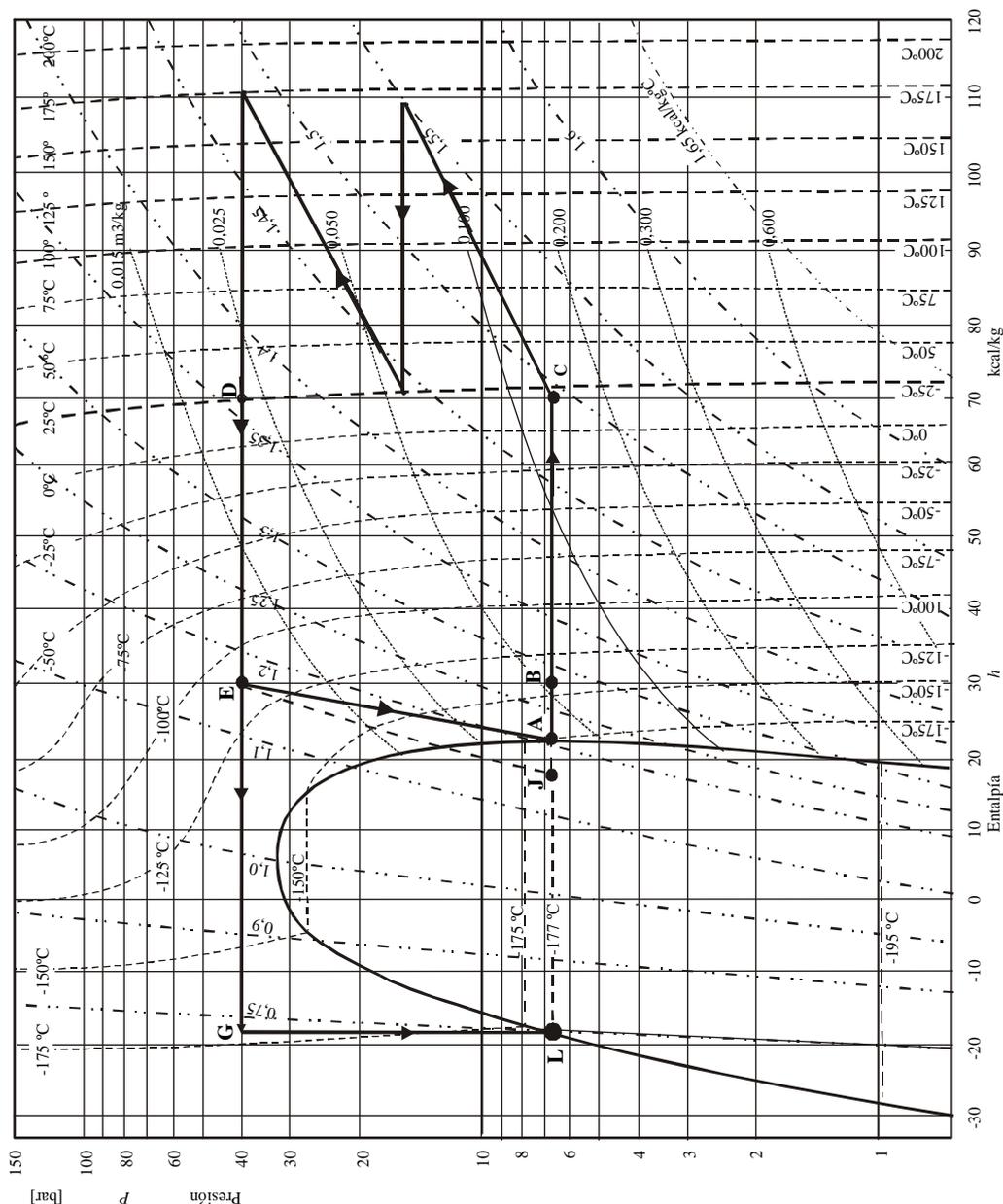
El punto F se obtiene a partir del rendimiento entálpico de la turbina:

$$\eta_t = \frac{h_E - h_F}{h_E - h_J} = \frac{35 - h_F}{35 - 13} = 0,68 \Rightarrow h_F = 20 \text{ [kcal/kg]}$$

El caudal másico del compresor se halla por balance en el otro intercambiador de calor:

$$h_A - h_L = \dot{m}_c (h_B - h_F) \Rightarrow \dot{m}_c = \frac{22 - (-18)}{24 - 20} = 10 \text{ [kg/kg de N}_2 \text{ licuado]}$$

**Ejercicio 2.4.** Representar en el diagrama  $Ph$  la evolución del nitrógeno en la unidad de reciclo (fig. 2.11) con la aspiración de los vapores de la columna de alta presión y dos etapas de compresión. Supóngase la descarga del expansor en las mismas condiciones que los vapores de nitrógeno.



La representación del ciclo debe comenzar por el punto D, que es conocida (40 bares y 25 °C). El punto C debe estar a menor temperatura que D, para que funcione el cambiador (6,3 bares y 20 °C) El punto E estará a algo menos de 40 bares y con una entalpía tal que el escape de la turbina llegue al punto de vapor saturado A, coincidente con la alimentación a la unidad. Mediante tanteo y aplicando el coeficiente termodinámico  $\eta_r$ , se puede fijar sobre la isoentálpica de 30 kcal/kg a una temperatura de -112°C, aproximadamente.

El punto B se fija por balance en el intercambiador próximo al compresor:  $h_C - h_B = h_D - h_E$

$$h_B = 70 - (70 - 30) = 30 \text{ [kcal/kg]} \Rightarrow T_B \approx -140 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

Se comprueba que el intercambiador tiene unos valores de  $\Delta T$  adecuados

$$\text{Lado caliente: } T_D = 25 \text{ [}^\circ\text{C]} \Rightarrow T_E = -112 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

$$\text{Lado frío: } T_C = 20 \text{ [}^\circ\text{C]} \leftarrow T_B = -140 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

El otro cambiador tendrá las siguientes temperaturas extremas:

$$\text{Lado caliente: } T_E = -112 \text{ [}^\circ\text{C]} \Rightarrow T_G = -172 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

$$\text{Lado frío: } T_B = -140 \text{ [}^\circ\text{C]} \leftarrow T_A = -177 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

El balance de entalpía en este cambiador proporciona el caudal de reciclo:  $\dot{m}_r$

$$(\dot{m}_r + 1)(h_B - h_A) = (h_E - h_G) \Rightarrow \dot{m}_r = \frac{30 - (-18)}{30 - 22} - 1 = 5 \text{ [kg/kg nitrógeno liq.]}$$

La laminación GL en la válvula desde 40 bares a 6,3 bares se lleva a cabo según la isoentálpica  $h_G = -18$  [kcal/kg] desde  $T_G = -172$  [°C] hasta  $T_L = -177$  [°C].

### Comentarios:

La integración de la unidad de licuación con la corriente a licuar (paso del proceso de la figura 2.10 al de la 2.11) se manifiesta claramente ventajosa, por lo siguiente:

- La relación de compresión es mucho menor y, por tanto, menor será la energía consumida.
- El caudal de nitrógeno en recirculación es aproximadamente la mitad, lo que se traduce en un menor consumo energético.
- La licuación del nitrógeno se lleva a cabo por vía supercrítica, produciendo frío a muy baja temperatura (de -170 a -177 °C) en la laminación GL, sin necesidad de transmitir el generado en el expansor a través de un intercambiador, con pérdida de un cierto  $\Delta T$ .

En cuanto al conjunto de instalación de doble columna representado en la figura 2.10, debe tenerse en cuenta que se trata de un esquema simplificado:

- Siempre debe producirse cierto caudal mínimo de nitrógeno gas, que sale por la cabeza de la columna de baja. Esta corriente sólo puede ser de nitrógeno puro si el oxígeno extraído es del 95% debido a la presencia del argón.
- Para producir oxígeno de alta pureza (99,5%) es preciso devolver a la atmósfera un nitrógeno residual con oxígeno y/o separar el argón purgando un plato de la columna de baja donde su concentración es máxima.

### Separación y purificación del argón

Cuando se quiere obtener argón como subproducto, la columna superior se sangra a la altura del plato donde es máxima su concentración (un 12%) y hay poco nitrógeno presente. Este vapor se rectifica separadamente en una columna auxiliar, denominada de argón bruto, cuyas colas vuelven a la columna principal. En la cabeza se dispone un condensador parcial, utilizando como fluido refrigerante parte del aire enriquecido del fondo de la columna a presión, que se expande en una válvula en paralelo con  $V_2$ . El líquido producido en esta evaporación "flash" se evapora por el calor que toma del argón bruto saliente por cabeza de la columna, que condensa en parte para constituir el reflujo de la columna.

El argón no condensado es el producto de cabeza con una concentración del orden del 98%. El oxígeno que lo acompaña se puede separar por medios químicos (formación de óxidos metálicos, reactor DESOXO mediante combinación con  $H_2$  para formar agua, o cualquier otro método).

El neón (BP 27 °K) es más volátil que el nitrógeno, por eso se puede separar por rectificación independiente del producto líquido recogido en la parte superior de la columna inferior de alta presión. Esta rectificación proporciona neón con mucho nitrógeno y algo de helio; se purifica también por métodos químicos.

Para el estudio riguroso de la separación de estos componentes del aire hay que recurrir a las modernas técnicas de simulación, usando bancos de datos y propiedades termodinámicas de los sistemas ternarios, especialmente los relativos al equilibrio entre fases y a las entalpías.

### Costes, precios y estructura del mercado

A título orientativo, puede darse la siguiente estructura del coste del oxígeno gas del 95% en una planta de baja presión de 500 Tm/día de capacidad:

	%	%
	----	----
Materias primas	-	-
Servicios		
Energía eléctrica	44	80
Agua de refrigeración	3	6
Mano de obra directa	3	5
Personal indirecto	1	2
Mantenimiento y varios	4	7
	-----	
Costes de producción .....	55	100
Amortización.....	12	
Gastos comerciales, financieros y beneficios	33	
	-----	
	100	

Se pone de manifiesto la importancia relativa del coste de la energía.

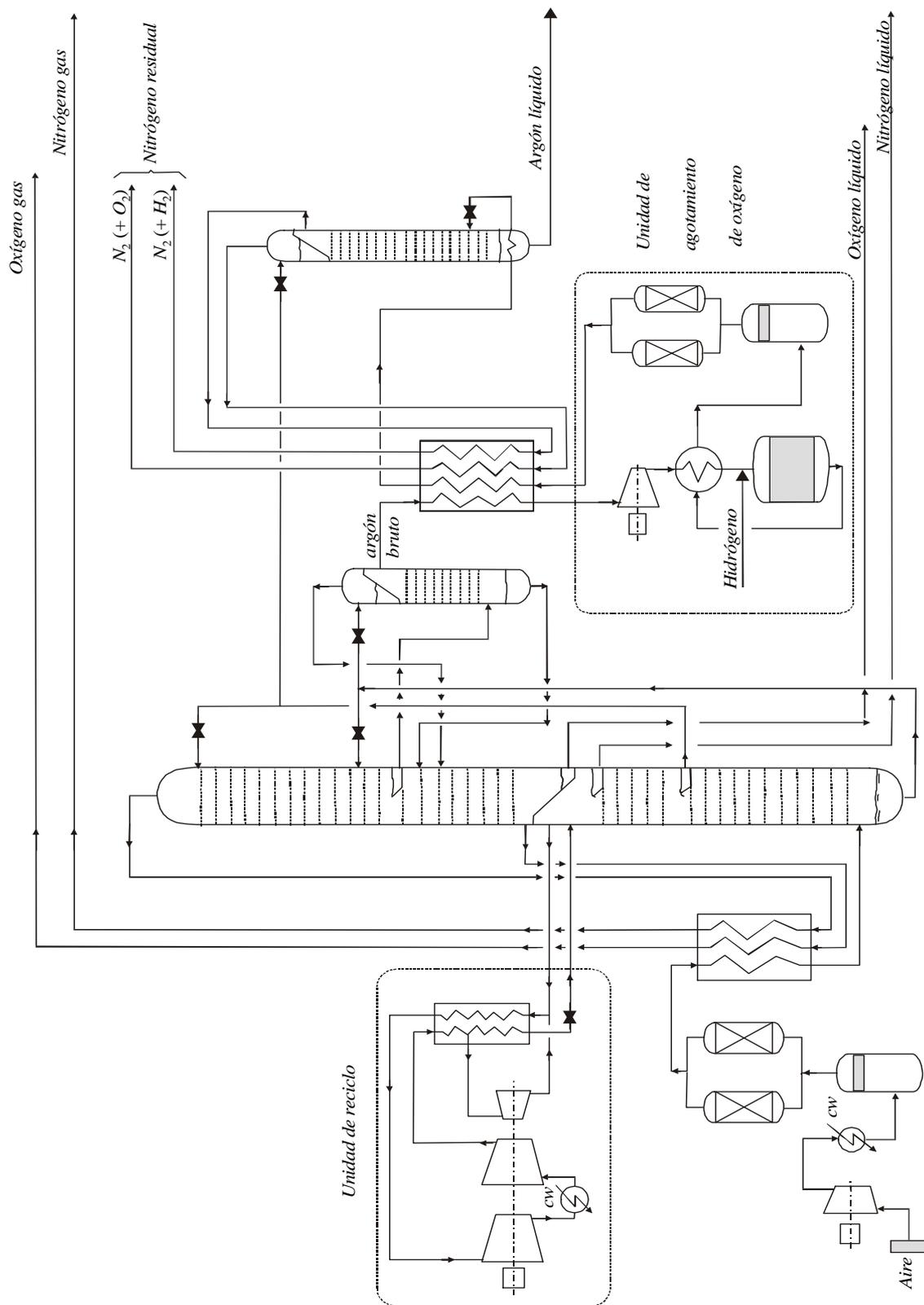


Fig. 2. 14. Esquema de planta de fraccionamiento de aire con separación de los componentes mayoritarios en fase gas y líquida y argón líquido.

El suministro de los gases de aire debe hacerse en botellas a presión o por tubería, no siendo posible su almacenamiento como gases, pues los gasómetros que antiguamente se utilizaban para este fin son peligrosos, en el caso del oxígeno, e ineficaces en todo caso. Cuando no es posible el suministro por tubería es preciso recurrir al almacenamiento y transporte criogénico, que es mucho más caro.

Hay una diferencia importante en el precio de estos gases según sea la forma de su suministro: por tubería, en fase gas, o por camión criogénico, en fase líquida. En el primer caso pueden conseguirse contratos a largo plazo a 0,05 y 0,1 €/kg de nitrógeno y oxígeno, y en el segundo a unas 0,5 y 1 €/kg, respectivamente. En países con precios bajos de la energía, el oxígeno y el nitrógeno líquidos, transportados en camiones criogénicos, se venden a 0,15-0,30 €/kg, para grandes volúmenes de suministro, incluyendo en ese precio el alquiler del depósito de almacenamiento y los gastos de carga y descarga. Cuando el transporte debe hacerse en bombonas, los precios se triplican o cuadruplican con respecto a los mismos productos en camiones criogénicos.

El argón (5 €/kg) y el neón habitualmente se suministran como gases a presión y el helio (100 €/kg) en fase líquida. Muy recientemente se ha iniciado la producción industrial de hidrógeno líquido en bombonas para la industria electrónica.

**TABLA 2.2**

PUNTOS CRÍTICOS DEL HIDRÓGENO Y GASES NOBLES

		Hidrógeno	Helio	Neón	Criptón	Xenón
Presión	[ata]	12,8	2,3	25,9	54,3	58,2
Temperatura	[°C]	-240	-268	-229	-64	16,6

Cuando la capacidad de las unidades criogénicas de fraccionamiento de aire se reduce por debajo de un cierto límite (del orden de 3.000 Nm<sup>3</sup>/h, tanto de oxígeno, como de nitrógeno), los consumos energéticos y, en general, los costes unitarios, además de la amortización, aumentan de tal forma que hacen antieconómica su explotación. Resulta preferible cubrir las necesidades de estos gases adquiriéndolos en el mercado mediante contratos a largo plazo. Es normal que los suministradores proporcionen a sus clientes en régimen de alquiler los tanques criogénicos de almacenamiento, responsabilizándose del transporte en camiones cisterna y de las operaciones de descarga. Para cantidades muy pequeñas se emplean botellas a presión (balas).

El mercado de los gases del aire (que se agrupan con otros gases, tales como el acetileno, hidrógeno, fosgeno, etc., constituyendo el sector de gases industriales) está muy fragmentado en cuanto al consumo, habiendo sido dominado por grandes compañías multinacionales. Deben citarse, como más importantes, tanto en USA como en Europa y Japón las siguientes:

Compañía	Origen	Subsidiarias españolas
L'AIR LIQUIDE (Messer)	Francia (Alemania)	Sociedad Española del Oxígeno, S.A. (SEO)
AIR PRODUCTS and Chemicals	USA	Carbueros Metálicos S.A.
PRAXAIR (Liquid Carbonic)	USA USA	Argon, S.A. Liquid Carbonic España, S.A.
BOC-Group	U.K.	Andaluza de Gases, S.A.
AGA, A. B. (Linde Division - Union Carbide)	Suecia Alemania USA	Ibérica AGA, S.A.
NIPPON SANSO	Japón	

La fuerza de estas empresas radica en su red comercial y en su tecnología, suministrando, además de gases, equipos y servicios de ingeniería y asistencia técnica para sus aplicaciones.

El volumen del mercado mundial es del orden de 25.000 M€ (con un reparto aproximado de: 35 % USA y Canada, Europa 33 %, Japón 14 %, Pacífico asiático 7 %, Sudamérica 6% y resto 5%). La demanda de oxígeno (unas 180.000 Tm/día) va por delante de la de nitrógeno, con una tasa de crecimiento anual próxima al 8%, frente al 6%, para este último. Les sigue en importancia la venta de CO<sub>2</sub>, de hidrógeno y argón. La industria electrónica ha generado un segmento de mercado de gases ultrapuros (99,9999% mín.), que puede calificarse de "nueva tecnología" en este tradicional sector de la industria química.

#### 4. SEPARACIÓN DE OXÍGENO Y NITRÓGENO DEL AIRE POR MÉTODOS NO CRIOGÉNICOS

Alternativamente a la compra de gases licuados, que además de su coste de adquisición ocasiona costes de operación (regasificación, entre otros), puede ser ventajosa la aplicación de otras tecnologías de separación de gases, que recientemente han tenido un rápido e importante desarrollo: la adsorción con ciclos de presión ("Pressure Swing Adsorption", PSA) y la permeación a través de membranas poliméricas.

Estas tecnologías están siendo objeto en la actualidad de un acelerado desarrollo por las empresas multinacionales del sector de los gases industriales que dedican gran parte de sus recursos de I+D a tal fin, en la esperanza de reducir las limitaciones todavía existentes a su aplicación. Seguidamente se consideran las peculiaridades y limitaciones de estas técnicas no criogénicas que ya se aplican extensamente en el ámbito industrial principalmente para producir nitrógeno, pero también oxígeno, aunque con mayores dificultades.

### Adsorción con ciclos de presión "PSA".

La obtención de nitrógeno u oxígeno por adsorción/desorción del otro componente del aire (considerado como impureza) mediante ciclos de presión en un medio selectivamente adsorbente es una variante sencilla de esta técnica de amplio uso en la industria química. Dado el escaso valor del componente adsorbido y del gas perdido en su purga, no es necesaria su recuperación.

En un proceso típico de separación de uno de los componentes del aire mediante la técnica PSA (según el esquema de la figura 2.15), cada adsorbedor gemelo, dispuesto en paralelo, tiene un ciclo de cuatro tiempos consecutivos.

El primer tiempo de adsorción se realiza pasando aire a presión por el adsorbente, que progresivamente se satura del componente indeseado con un frente plano de "contaminación" que va descendiendo desde la entrada (tubuladura superior, en la figura) hasta la salida (extremo inferior). Antes de que dicho frente alcance esta última tubuladura, el flujo de gas debe interrumpirse para mantener la pureza deseada en el efluente, debiéndose proceder a su regeneración.

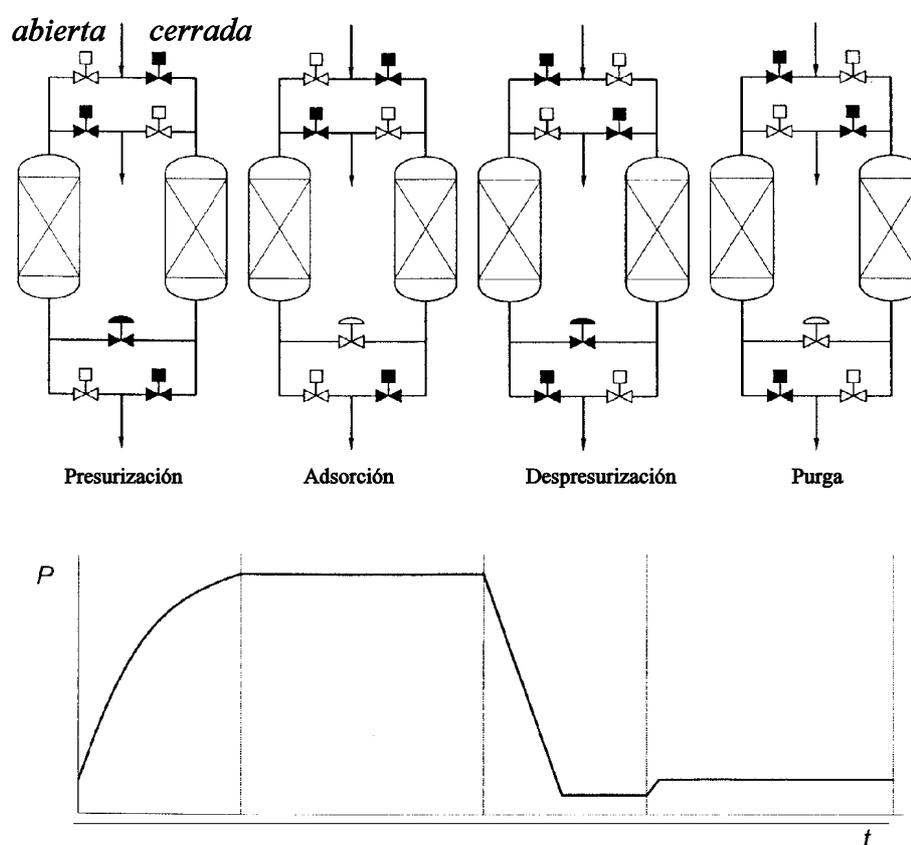


Fig. 2.15. Esquema de una unidad de PSA para la obtención de nitrógeno u oxígeno y diagrama de evolución de la presión con el tiempo a lo largo de un ciclo.

La regeneración se lleva a cabo primeramente despresurizando el aparato (segundo tiempo) y después mediante la purga del componente adsorbido (tercer tiempo) que se hace, generalmente, con una fracción del fluido purificado (procedente del otro adsorbedor en servicio) en sentido contrario al de adsorción, con objeto de desplazar el frente de contaminación hasta la misma tubuladura de entrada y de enfriar la masa del adsorbente, eliminando el calor de adsorción acumulado. Completada la regeneración se procede a la presurización del adsorbedor (cuarto tiempo) también con gas purificado, quedando en espera de su entrada en servicio.

Un exceso de purga contribuye a una mayor pureza del efluente pero no reduce el volumen del adsorbente necesario para una capacidad predeterminada. Un defecto de purga trae como consecuencia que el frente de contaminación alcance la tubuladura de salida en los ciclos siguientes, lo que supone el fallo del proceso.

A diferencia de la adsorción con regeneración térmica ("Temperature Swing Adsorption - TSA"), las unidades PSA no ocasionan degradación del medio adsorbente, pudiendo llegar a operar más de 10 años sin necesidad de renovación. Sin embargo, debe evitarse el arrastre de gotas y aerosoles ( $> 10 \mu\text{m}$  de agua y/o aceite) que puedan escapar de los separadores centrífugos de los compresores, pues acortan sensiblemente la vida útil de los adsorbentes. Para ello deben instalarse dobles filtros coalescentes de alta eficacia.

Los adsorbentes adecuados para retener el oxígeno (**producción de nitrógeno purificado** con menos del 0,5% de oxígeno) son determinados tipos de tamices moleculares (zeolitas 4A y carbón activo del tipo Bergbau-Forschung). El oxígeno se concentra en la corriente de purga que, como máximo, puede alcanzar un 35-50% v. Estas unidades de adsorción deben competir con las unidades criogénicas de fraccionamiento especialmente diseñadas para la producción de nitrógeno de alta pureza, sin separación de oxígeno (que sale como aire enriquecido junto con el nitrógeno residual), con un consumo energético inferior a 0,1 Kwh/Nm<sup>3</sup> de N<sub>2</sub>, y con una inversión mucho menor que las unidades criogénicas convencionales.

Para la **producción de oxígeno** se emplean habitualmente tamices moleculares (tipos 13X y 5A) cuya capacidad de carga de nitrógeno es mucho menor que la correspondiente a los que adsorben el oxígeno. Por ello la adsorción sólo resulta competitiva cuando se necesitan caudales de oxígeno reducidos (de menos de 1.000-1.500 Nm<sup>3</sup>/h) y de riqueza inferior al 90% de O<sub>2</sub>.

Las mayores unidades de PSA, que llegan hasta 400 Tm/día de N<sub>2</sub> (965-98% de riqueza), operan a altas presiones (hasta 150 ata) disponiendo de turbinas en las que se expande el nitrógeno, para recuperar la mayor parte de la energía utilizada en la compresión y aplican vacío en la regeneración (**unidades VPSA**). Las mayores unidades VPSA de oxígeno son de unas 50 Tm/día de oxígeno del 90 %v de pureza.

### Membranas permeables

La diferente velocidad de paso de los gases a través de membranas poliméricas no porosas, según un proceso de disolución-difusión-desgasado de cada gas en el polímero, regido por las leyes

de Henry y de Fick, permite obtener dos corrientes de distinta composición a partir de una mezcla, como es el caso del aire. La corriente que atraviesa la membrana queda enriquecida en los gases "mas rápidos" y se denominan *permeado*, mientras la que no lo atraviesa queda enriquecida en los gases "más lentos" y constituye la *purga*.

Para cuantificar la "rapidez o lentitud" relativas de paso a través de una membrana permeable de un componente "i" de una mezcla gaseosa, debe tenerse en cuenta la difusión de gases a través de membranas poliméricas mediante la ley de Fick, que puede expresarse mediante la ecuación diferencial:

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = D_i \frac{\delta^2 c_i}{\delta z^2}$$

siendo:  $D_i$  la *difusividad* [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] del componente gaseoso  $i$  en el polímero (que en lo que sigue se supone independiente de la concentración)  
 $c$  la concentración del componente en el interior de polímero  
 $z$  la distancia a la superficie de entrada del punto al que se refiere la concentración anterior

que, en el caso de régimen permanente de una mezcla de gases a través de una membrana plana de espesor  $s$ , proporciona la ecuación del flujo de cada componente  $i$  a través de la unidad de superficie de membrana:

$$\Phi_i = D_i (c_{i,1} - c_{i,2}) / s$$

Considérese en primer lugar la permeación de una mezcla de dos gases (subíndices  $i$  y  $j$ , respectivamente) en régimen permanente a través de una membrana plana de espesor  $s$ , a cuyos lados la presión total es  $P_1 > P_2$  (presiones parciales  $p_{i,1}$  y  $p_{j,1}$  a un lado, y  $p_{i,2}$  y  $p_{j,2}$ , al otro), como se indica en la figura 2. 16.

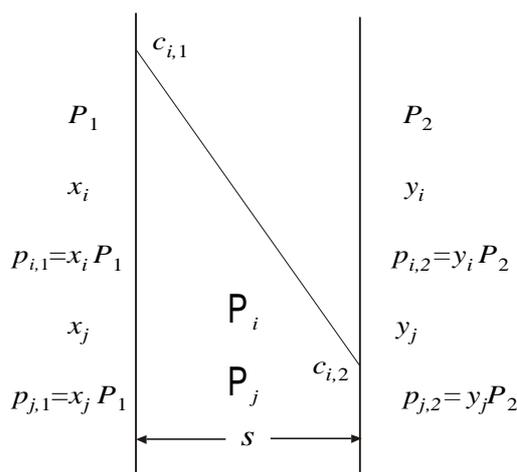


Fig. 2.16. Permeación de gases a través de membranas planas poliméricas simples.

La solubilidad de gases en los polímeros sigue la ley de Henry, que señala una proporcionalidad entre las concentraciones del gas en el polímero y la presión parcial en la atmósfera para cada

componente:

$$c_i = S_i p_i$$

$$\Phi_i = D_i \frac{(c_{i,1} - c_{i,2})}{s} = S_i D_i \frac{(p_{i,1} - p_{i,2})}{s} = P_i \frac{(p_{i,1} - p_{i,2})}{s}$$

El producto de la solubilidad por la difusividad se denomina *permeancia*  $P_i$  y la permeancia por unidad de espesor  $P_i/s$  se conoce como *permeabilidad*.

La permeabilidad relativa de un determinado polímero por un gas con respecto a otros gases es independiente de la naturaleza y morfología del polímero.

*Experimentalmente se ha establecido la escala relativa siguiente:*

**Más rápido**

**Más lento**



El nitrógeno y el oxígeno permean difícilmente a través de todos los polímeros en general, mientras que el  $CO_2$  permea entre dos y cinco veces más que el oxígeno. El vapor de agua permea muy fácilmente en los polímeros de naturaleza polar y peor en los apolares.

La diferente velocidad de permeación de los gases a través de membranas poliméricas es la base de la moderna técnica de separación de componentes de mezclas gaseosas. Seguidamente se considera el caso más sencillo de una mezcla de dos componentes a presión.

La relación entre los flujos de dos componentes determina la relación molar en la atmósfera permeada a través de una membrana simple:

$$y_i = \frac{\Phi_i}{\Phi_i + \Phi_j} \qquad y_j = \frac{\Phi_j}{\Phi_i + \Phi_j}$$

definiéndose como *factor de separación*  $S_{i,j}$  de la membrana la relación:

$$S_{i,j} = \frac{y_i}{x_i} \frac{x_j}{y_j} = \frac{\Phi_i}{\Phi_j} = \frac{P_i}{P_j} \frac{1 - \frac{y_i P_2}{x_i P_1}}{1 - \frac{y_j P_2}{x_j P_1}} = \alpha_{i,j} \frac{1 - \frac{y_i P_2}{x_i P_1}}{1 - \frac{y_j P_2}{x_j P_1}}$$

siendo:  $\alpha_{i,j} = P_i/P_j$  su *selectividad* para ese par de gases, que es el valor límite al que tiende el factor de separación cuando la relación de presiones  $P_1/P_2$  se hace muy grande.

**Ejercicio 2.5.**

En una unidad de separación de nitrógeno mediante membranas permeables se obtiene una concentración de nitrógeno del 90,0 % ven la purga a una presión de 9 bares, con un permeado que tiene el 74,3 % v de nitrógeno (resto oxígeno) a una presión de 1,2 bares. Determinar el rendimiento de la separación, el factor de separación y la selectividad de las membranas.

**Solución:**

Sean  $q_1$  y  $q_2$  los caudales de purga y permeado, respectivamente que proporciona cada  $\text{Nm}^3$  de alimentación. Un balance global de masa y de nitrógeno (expresados como caudal en c.n.) Proporciona el sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} 1 &= q_1 + q_2 & q_1 &= 0,2994 \\ 0,79 &= 0,90 q_1 + 0,743 q_2 & q_2 &= 0,7006 \end{aligned}$$

El rendimiento para la separación del nitrógeno es:

$$\eta_N = \frac{0,90 \times 0,2994}{0,79} = 0,3411 \quad \Rightarrow \quad 34,11 \text{ [%]}$$

El factor de separación:

$$S_{O/N} = \frac{y_O/y_N}{x_O/x_N} = \frac{0,257/0,743}{0,1/0,9} = 3,11 \quad \Rightarrow \quad S_{N/O} = 0,32$$

La selectividad de la membrana empleada:

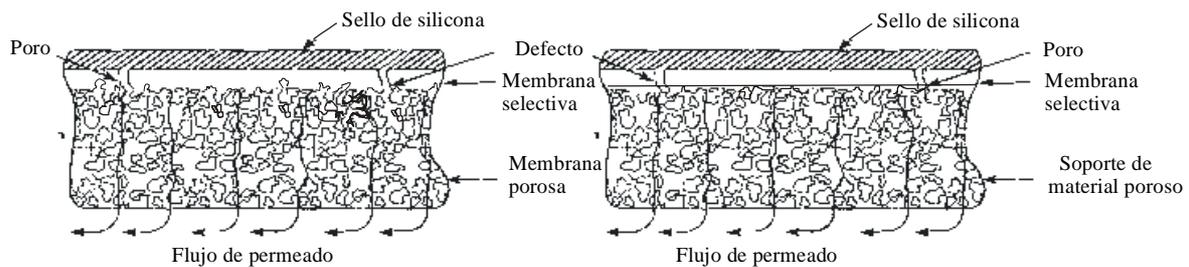
$$\alpha_{O/N} = S_{O/N} \frac{1 - \frac{0,743 \times 1,2}{0,9 \times 9}}{1 - \frac{0,257 \times 1,2}{0,1 \times 9}} = 3,11 \frac{0,89}{0,66} = 4,2$$

Las membranas no son adecuadas para la separación de oxígeno de riqueza superior al 26 - 30 % a partir del aire.

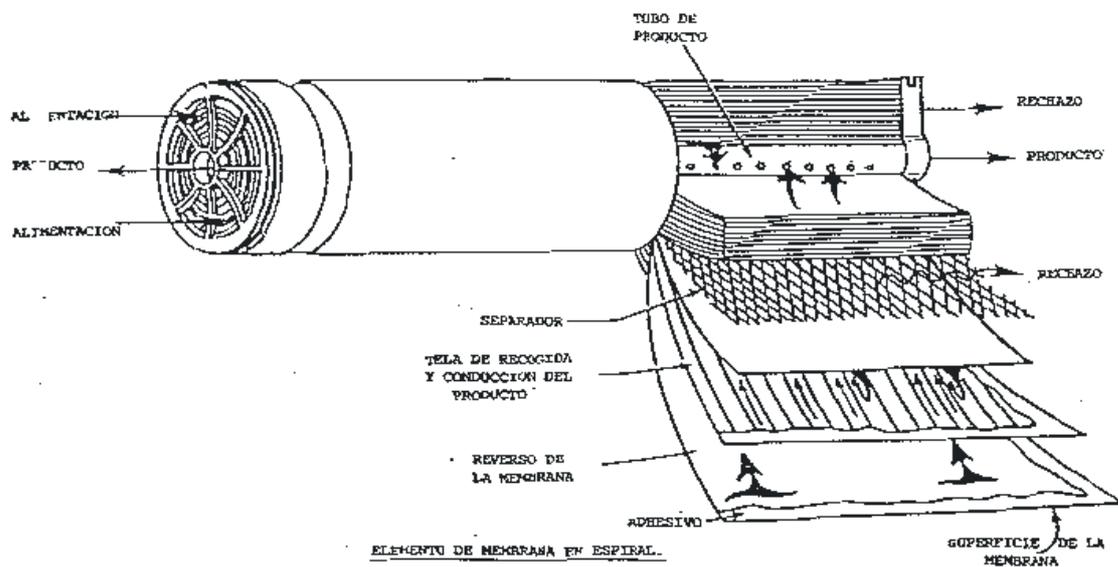
**Tecnologías de fabricación de membranas permeables**

Las membranas poliméricas planas se fabrican por coagulación del polímero a partir de disoluciones saturadas mediante la adición de agua que desplaza al solvente (*inversión de fase*). Las membranas así producidas son asimétricas, con una porosidad que varía gradualmente desde una cara a la otra. Debe conseguirse que en su cara más densa la membrana esté totalmente exenta de porosidad en un espesor de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$ , que constituye, realmente, la membrana permeable. Espesores mayores no interesan, pues el flujo del permeado se reduce proporcionalmente a su espesor. La parte porosa de la membrana sólo aporta resistencia mecánica para soportar la diferencia de presión, pues a través de los poros tiene lugar la mayor parte del flujo de la mezcla de gases sin ninguna selectividad. En la práctica es imposible conseguir una ausencia total de poros en la cara más densa de la membrana, por lo que se produce una fuga que reduce la selectividad real con respecto a la teórica.

Monsanto resolvió esta dificultad mediante el recubrimiento de la membrana con una fina capa de silicona, (más permeable que el material de la membrana, pero mucho menos selectiva) con lo que logró la aplicación industrial de esta tecnología, pues la silicona impedía el flujo directo del gas desde el lado de alta presión al de baja. También se fabrican membranas compuestas con un soporte de material poroso más resistente que el de la propia membrana, que también queda sellada con una fina capa de silicona.



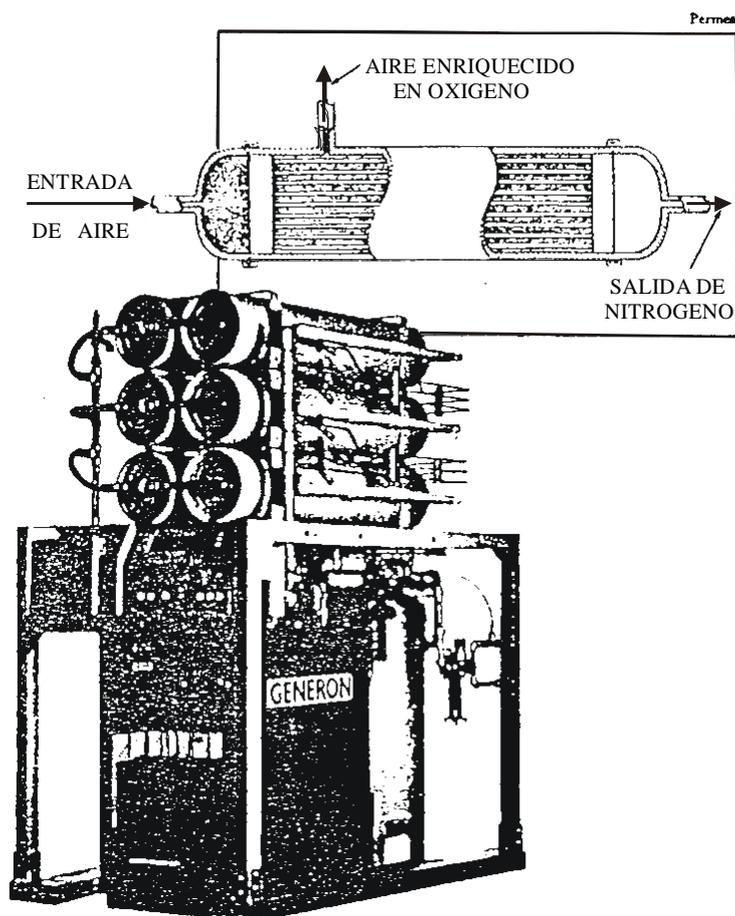
Las membranas planas suelen empaquetarse en espiral de dos en dos, pegadas o soldadas en sus bordes, con un separador flexible y poroso entre ambas, para dar salida al permeado hasta el tubo perforado sobre el que se enrollan varios conjuntos iguales, tal y como se representa en la figura adjunta, constituyendo lo que se denomina un *permo* o cartucho.



Sin embargo esta disposición es más adecuada para otras aplicaciones, como la ósmosis inversa, que para la separación de gases.

La tecnología alternativa, que ha desplazado a la de las membranas planas es la de fibras huecas, fabricadas por extrusión del polímero fundido ("melt spinning"), con un torpedo en cada hilera, como en la extrusión de tubos, pero con diámetros medios de 100-500  $\mu\text{m}$  y espesores de pared en el intervalo de 5 a 100  $\mu\text{m}$ . El conjunto de fibras que sale del cabezal de la extrusora, provisto

de cientos de hileras, se enfría en un baño, y se enrolla en una bobina. Los haces de fibras se sellan en sus dos extremos con sendas placas tubulares como las de los cambiadores de calor, para separar el permeado de la alimentación y del producto en cada cartucho o permo. El sello se consigue generalmente con poliuretano colable que proporciona una buena adherencia alrededor de cada una de las fibras y a la pared de la carcasa.



Los permos o cartuchos de fibras huecas no requieren separadores entre las membranas. Se agrupan conectados en paralelo sobre "skids" en unidades que a su vez se pueden conectar entre sí a conveniencia (en serie y en paralelo) para conseguir la cantidad y calidad requerida de producto.

La tecnología de membranas permeables (fibras huecas) resulta ventajosa sobre la adsorción con ciclos de presión PSA para la separación de nitrógeno de pureza próxima al 99 % por las siguientes razones:

- a) inexistencia de partes móviles, excepto en el compresor (necesario en ambos casos);
- b) pretratamiento mínimo del aire, sin necesidad de filtros coalescentes de aerosoles, imprescindibles para asegurar la duración del adsorbente, y
- c) Puesta en marcha instantánea.

Sin embargo, como ya se ha indicado, las membranas no son aplicables para obtener oxígeno de riqueza superior al 30%.

Ambas tecnologías tienen el inconveniente de que no disfrutan de las ventajas económicas que proporciona el factor de escala, pues el tamaño máximo de los equipos es muy limitado y obliga a la instalación de varias unidades en paralelo para conseguir la capacidad de producción deseada, cuando ésta es grande. Por otra parte, cualquier daño irreversible que puedan sufrir los adsorbentes o las membranas y que obligue a su sustitución prematura, afecta extraordinariamente a la rentabilidad de la planta.

En los diagramas de la figura 2.17 se representan, a título orientativo, las áreas de aplicación de las distintas tecnologías y alternativas de transporte de ambos gases, según la capacidad de consumo y la pureza o concentración mínima necesaria. Estos diagramas deben adecuarse a las condiciones particulares de cada emplazamiento y a los avances en las tecnologías no criogénicas, que todavía se encuentran en proceso de desarrollo.

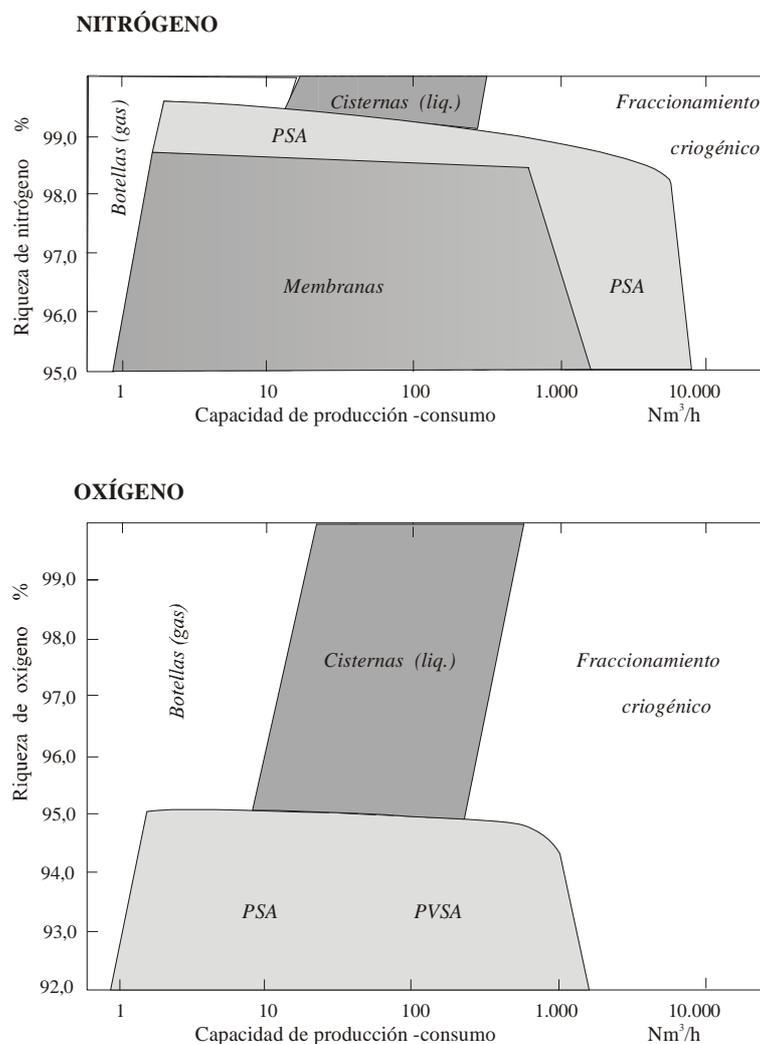


Fig. 2. 27. Mapas de máxima adecuación de las tecnologías de separación como alternativas al transporte del nitrógeno y del oxígeno según la concentración y el caudal deseado.

### **Generadores de gases inertes.**

Para determinadas aplicaciones se comercializan distintos tipos de unidades paquete destinadas a la producción de gases exentos de oxígeno (menos del 0,5% v), cuyo funcionamiento se basa en la eliminación de este componente del aire mediante la combustión controlada de algún combustible (casi siempre gas natural, pero también gasóleo e, incluso, petróleo crudo).

Después de eliminar los posibles residuos carbonosos y el agua resultante de la combustión, se obtiene una mezcla constituida principalmente por nitrógeno y anhídrido carbónico (alrededor del 87% y 13%, respectivamente, cuando se emplea metano como combustible) que, o bien se usa tal cual, si este segundo componente no resulta perjudicial, o bien se purifica (por ejemplo mediante tamices moleculares) para eliminarlo. El CO presente es muy escaso, si se controla la combustión convenientemente.

Los consumos energéticos de estas unidades son del orden de 0,12 Kwh/Nm<sup>3</sup> de gas inerte (N<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) y de 0,20 Kwh/Nm<sup>3</sup> de N<sub>2</sub>.

Uno de los campos específicos de estos generadores son los buquetanques destinados al transporte de hidrocarburos (metaneros, petroleros, etc.) y de productos químicos peligrosos (amoníaco, alcoholes, etc.), cuyos tanques deben ser inertizados para evitar la formación de atmósferas explosivas.

### **BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA.**

- "Membranes. Shoot for the big time." Chemical Engineering/April 1990.
- "Pressure Swing Adsorption Picks Up Steam". Chemical Engineering/September 26, 1988.
- Latimer, R. E. "Distillation of air". Chem Eng. Prog. - February 1967.
- Lefebvre, J.; Le Diouon, R. "L'azote liquide au service de la chimie". Information Chimie n299-Nov 1988.
- Seemann, A.; Richter, E.; Jnögen, H. "Modelling of a Pressure Swing Adsorption Process for Oxygen Enrichment with Carbon Molecular Sieve". Chem. Eng. Technol. 11 (1988) 341-351.
- Soesman, H. "Le point sur les gèrateurs de gaz inerte et d'azote". Information Chimie n 286-Aout/Septembre 1987.
- Springmann, H. "Plan large O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> plants". Hydrocarbon Processing/February 1977.
- Wilson, K. B. "Nitrogen use in EOR requires attention to potential hazards". Oil and Gas Journal-Oct 18, 1982.

## PROBLEMAS PROPUESTOS

**2.1.** El proceso Linde-Claude a baja presión consiste en comprimir el aire descarbonatado y seco a 5 atm efectivas, que se enfría a 25 °C un refrigerante antes de entrar en el primer cambiador de frío (I) del que sale a 120 °K. Una fracción de este aire pasa a una máquina expansora (con un rendimiento isoentrópico de 0,80 y mecánico del 85%), de la que sale a una presión próxima a la atmosférica, se une a la fracción vaporizada en el separador final y el conjunto escapa a la atmósfera a través de dos intercambiadores en serie (II y I). La otra fracción de la alimentación a 120 °K se enfría en el segundo cambiador II con la mezcla del aire exhausto y el expandido y, seguidamente en el cambiador III, en contracorriente con los vapores exhaustos del separador final, hasta condensación total a una presión próxima a 6 ata, antes de ser laminado en una válvula a la entrada de dicho separador. El líquido separado está en relación de 4 a 1 con la masa de los vapores exhaustos, que escapan a través de los intercambiadores II, II y I, en contracorriente con la alimentación, para salir a la atmósfera a 20 °C.

Se pide: *a)* Dibujar un esquema del proceso y representar el ciclo en el diagrama  $Ts$ ; *b)* determinar la fracción de la alimentación que debe pasar por la máquina expansora, y *c)* el rendimiento de la licuación y el consumo específico de energía.

Considérese que el compresor es de dos etapas con refrigeración intermedia hasta 25 °C, con un rendimiento politrópico del 77 % y mecánico del 98 %. Las pérdidas por el aislamiento se estiman en 2,3 kcal/Nm<sup>3</sup> de aire comprimido.

**2.2.** Determinar mediante los diagramas  $Ts$  del oxígeno y del nitrógeno la presión a la que se debe comprimir el aire que, después de enfriado a 25 °C, se alimenta a una planta criogénica de fraccionamiento que trabaja según un proceso regenerativo simple (figura 2.7) produciendo oxígeno y nitrógeno gas. La desviación con respecto a la recuperación completa de frío en los cambiadores de frío es de 5 °C y las pérdidas a través del aislamiento de 2,3 kcal/kg de aire procesado. Considérese una mezcla del 21 % de oxígeno, resto nitrógeno.

**2.3.** Determinar la presión a la que sería necesario comprimir el aire, en los mismos supuestos del problema anterior pero extrayendo el 10 % del nitrógeno como líquido saturado y el resto y todo el oxígeno como gas.

**2.4.** Determinar las cantidades de nitrógeno del 98 % v y de aire líquido enriquecido (40 % v de O<sub>2</sub>) que se obtienen cada kmol/h de aire de alimentación por cabeza y cola de la columna inferior a 6,5 ata en una planta como la de la figura 2.7, sabiendo que el aire comprimido antes de la válvula de expansión está a 60 ata y 120 °K.

Calcular la relación de reflujo de la columna superior, que trabaja a presión de 1,5 ata, y las cantidades de oxígeno y nitrógeno que salen de ella con una riqueza del 98%v de O<sub>2</sub> y 99%v de N<sub>2</sub>, respectivamente.

A partir de los datos de equilibrio de la figura 2.5, dibujar los diagramas  $y-x$  a 1,5 y 6,5 ata y representar sobre ellos las dos rectas de operación y determinar, aplicando el método de McCabe-Thiele, el número de etapas teóricas de las dos columnas de fraccionamiento.

Calcular la temperatura que debe tener el aire de alimentación a la columna de alta presión, antes de pasar por el hervidor de fondo, si los calores de vaporización de oxígeno y nitrógeno puros son 43,5 y 40,7 kcal/kg, respectivamente.

Estimar aproximadamente la carga térmica del condensador-hervidor de la doble columna, referida a 1 kmol/h de alimentación.