

## SINTESIS EVOLUTIVA DE PROCESO PARA LA LICUEFACCION DE METANO

# **EVOLUTIONARY PROCESS SYNTHESIS FOR METHANE LIQUEFACTION**

E. Aguilar-Rodríguez\* y A. Álvarez - Majmutov

Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, México D.F. 07730, México

Recibido 9 de Enero 2006; Aceptado 12 de Febrero 2007

#### Resumen

El presente trabajo se enfoca a la generación y desarrollo de diversas alternativas de proceso para la licuefacción del gas natural (esencialmente metano) empleando la metodología de Diseño Evolutivo, tomando como esquema de arranque el ciclo de Linde simple. Se plantean cuatro alternativas de proceso, generadas en base a principios termodinámicos de uso eficiente de energía; los balances de materia y energía se llevan a cabo utilizando un simulador comercial de procesos; finalmente se hace una evaluación y comparación energética de los casos y su relación con el trabajo mínimo del proceso. Se ha logrado definir un esquema de proceso que puede reducir el consumo de energía a un valor muy bajo, que en este caso es de apenas 4 veces el trabajo mínimo, aunque requiere incrementar la complejidad del proceso así como el número de equipos requeridos. La selección final del esquema óptimo requiere hacer un análisis económico, que incluya los costos de inversión y de operación involucrados en cada caso, y que asegure la máxima rentabilidad.

Palabras clave: Metano, gas natural, licuefacción, diseño evolutivo.

#### **Abstract**

This paper focuses on the development of several process alternatives for the liquefaction of natural gas through an evolutionary design approach, taking as a starting point scheme the Linde cycle. Based on thermodynamic considerations for an efficient use and application of the energy involved in the process, four cases of process alternatives are proposed for which the mass and energy balances are estimated through the use of a commercial simulator; the process schemes are evaluated and energetically compared against the minimum thermodynamic work required for the process. An optimal scheme which may reduce the energy consumption to very low levels (equivalent to only about 4 times the minimum work) has been obtained but demanding a more complex structure and more pieces of process equipment. The final selection of the process scheme must be selected among the different processes herein stated after a further economical analysis that includes both the investment and operating costs involved and that allows getting the best cost-effective option.

Keywords: Methane, natural gas, liquefaction, evolutionary design.

### 1. Introducción

Existen diversas rutas de proceso para la licuefacción del gas natural, de las cuales debe de seleccionarse aquella que presente menor costo total (inversión y operación) donde el último rubro está fuertemente ligado con el consumo de energía del proceso. Para encontrar un esquema óptimo de proceso se puede emplear una herramienta conceptual conocida como Diseño Evolutivo, en donde a partir de un esquema de proceso base se lleva a cabo un análisis de consumo de energía primordialmente, operabilidad y requerimiento de equipo. Mediante este procedimiento se detectan las ventajas y desventajas del esquema base lo cual lleva a proponer ciertas modificaciones para obtener un

nuevo esquema de proceso que conserve los aspectos positivos y reduzca los aspectos negativos (Aguilar, 2007; Biegler *y col.*, 1997).

Para seguir un Diseño Evolutivo del proceso es necesario establecer una referencia en cuanto a consumo de energía, por lo que se requiere conocer la energía mínima requerida la cual es independiente del proceso "real" en el que se efectúa, es una propiedad de punto del sistema y se obtiene considerando un proceso que se efectúa en forma reversible de acuerdo a la Ec. (1)

$$-W_{\min} = \Delta H - T_O \Delta S \tag{1}$$

Donde  $W_{min}$ ,  $\Delta H$ ,  $T_O$ ,  $\Delta S$ , son el trabajo mínimo reversible, la diferencia de entalpía de productos y materias primas, temperatura ambiente, y diferencia

<sup>\*</sup> Autor para la correspondencia: E-mail: eaguilar@imp.mx Tel. (01-55) 9175 8428

de entropía de productos y materias primas, respectivamente.

Se asume que el gas natural es esencialmente metano a las condiciones de salida del yacimiento (15.6 °C y 5516 kPa) y se desea convertirlo a líquido saturado a presión atmosférica (-161.6 °C y 101 kPa) como se muestra en la Fig. 1. A partir de estas condiciones es posible determinar el consumo de energía mínimo mediante la Ec. (1), el cual es equivalente a 428 kJ/kg<sub>GL</sub> (Smith *y col.*, 2001).

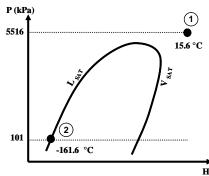


Fig. 1. Condiciones iniciales y finales del metano en un diagrama de Mollier.

Dado que el metano tiene una temperatura crítica de -82.5°C, éste no puede ser licuado bajo ninguna circunstancia a temperaturas mayores. Para lograr un enfriamiento del gas a partir de las condiciones del yacimiento se tienen 3 procesos posibles: intercambio de calor con una corriente fría, expansión isoentrópica con producción de trabajo y expansión adiabática en una válvula (proceso Joule – Thompson) (Aguilar y col., 2005).

Para este estudio se considera como esquema base el proceso Joule – Thompson junto con un preenfriamiento de la carga mediante intercambio de calor. La razón de enfriar la carga se debe a que si efectúa una expansión desde 5516 kPa y 15.6 °C hasta la presión atmosférica, la temperatura descenderá sólo hasta -12.2 °C, por lo que no habrá licuefacción.

La combinación de estos conceptos da origen al ciclo de Linde simple (Fig. 2), el cual se representa en un diagrama de Mollier de acuerdo a la Fig. 3. Dicho proceso consiste en un enfriamiento de la carga mediante intercambio de calor con la corriente de gas frío obtenida de la expansión, seguida por una expansión adiabática del gas. El compresor del gas de recirculación producido por la expansión representa el punto de inyección de energía del proceso y el principal equipo a analizar en este estudio.

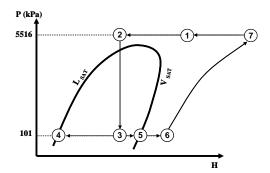


Fig. 3. Representación del ciclo de Linde simple en un diagrama de Mollier.

Tomando como esquema de arranque el ciclo de Linde simple, se puede seguir un diseño evolutivo del proceso haciendo modificaciones con el fin de reducir el trabajo de compresión. Las modificaciones posibles se basan en dos conceptos:

# a. Expansión en multietapas

Un corolario de la segunda ley de la termodinámica es que entre más etapas se realicen en un proceso, se tiene menor disipación energética y por lo tanto se mejora la eficiencia energética total, es decir requiere menos energía para realizarse. Sin embargo, entre mayor sea el número de etapas se requiere mayor número de equipos. En consecuencia, los costos de inversión compiten con el ahorro de costos de energía logrado. Esta idea se esquematiza en la Fig. 4.

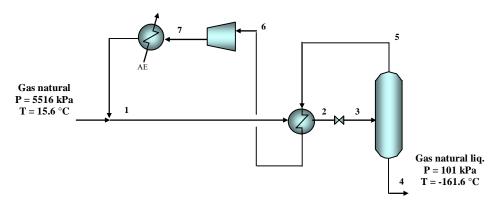


Fig. 2. Ciclo de Linde simple.

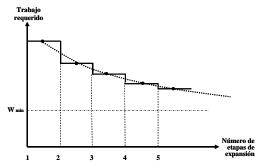


Fig. 4. Número de etapas y consumo de energía del proceso.

 b. Pre-enfriamiento de la carga antes de la expansión.

Una característica de los fluidos en la región supercrítica es que el descenso de la temperatura provocado por una expansión en válvula es más severo si la temperatura inicial es menor. En términos termodinámicos, el coeficiente de Joule—Thompson es mayor a bajas temperaturas de inicio de la expansión (Fig. 5).

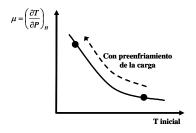


Fig. 5. Efecto de la temperatura inicial en el coeficiente Joule-Thompson.

Finalmente, ambas modificaciones pueden integrarse en un esquema de proceso más complejo pero con mucho menor consumo de energía. Con base en lo anterior, el objetivo de este estudio es desarrollar diversas alternativas de proceso para la licuefacción del gas natural siguiendo la metodología de Diseño Evolutivo, tomando como esquema de arranque el ciclo de Linde simple. Asimismo, se hace necesario hacer una comparación desde un punto de vista energético de las alternativas propuestas.

## 2. Metodología

La generación de las alternativas de proceso para la licuefacción del metano se fundamenta en la siguiente metodología:

- Planteamiento de diversos casos de alternativas de proceso para la licuefacción del gas natural basadas en el ciclo de Linde. Los casos planteados fueron:
  - Caso 1: Ciclo de Linde simple.
  - Caso 2: Ciclo de Linde con doble expansión.
  - Caso 3: Ciclo de Linde simple con preenfriamiento de la carga con distintos refrigerantes y niveles de refrigeración (amoniaco, Freón 12, propileno, etileno, metano).
  - Caso 4: Ciclo de Linde con doble expansión y con pre-enfriamiento de la carga utilizando etileno como refrigerante.
- Balances de materia y energía de los casos mediante el uso de un simulador de procesos (Hysys v. 3.1), empleando la ecuación de estado de Peng–Robinson para el cálculo de las propiedades termodinámicas.
- Análisis y comparación de los casos desde del punto de vista energético.

## 3. Resultados y discusión

## 3.1 Caso 1: Ciclo de Linde Simple

En este caso se analizó el ciclo de Linde simple, donde se logra una fracción licuada del 5.9 % y el trabajo de compresión requerido es de 14,575 kJ/kg<sub>GL</sub> el cual es 34 veces mayor al trabajo mínimo. Ambos datos se presentan en la última fila de la Tabla 1.

# 3.2 Caso 2: Ciclo de Linde con doble expansión.

En este esquema de proceso se introduce el uso de dos etapas de expansión (Fig. 6). La representación del proceso en un diagrama de Mollier se muestra en la Fig. 7.

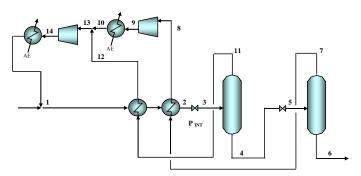


Fig. 6. Ciclo de Linde con doble expansión.

Debido a que en este esquema se define una presión intermedia que introduce un grado de libertad al sistema, el proceso es susceptible a una optimización en el consumo de energía en función de esta variable, ya que se postula que:  $W_T = f\left(P_{INT}\right)$ .

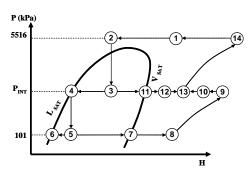
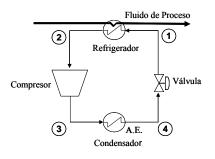


Fig. 7. Representación del Caso 2 en un diagrama de Mollier.

En la Tabla 1 se presenta el análisis del Caso 2 para un intervalo de presiones intermedias de 689 a 5516 kPa, siendo esta última la correspondiente al Caso 1. En la misma tabla se observa que el menor requerimiento de energía (5,383 kJ/kg<sub>GL</sub>) corresponde a una presión intermedia de 2068 kPa el cual es 2.7 veces menor al trabajo requerido en el Caso 1

Tabla 1. Análisis de ciclo con doble expansión

|  |                        |                    | · · · <b>I</b> · · · · · |  |
|--|------------------------|--------------------|--------------------------|--|
|  | P <sub>INT</sub> (kPa) | Fracción licuada % | W (kJ/kg <sub>GL</sub> ) |  |
|  | 689                    | 4.95               | 7,420                    |  |
|  | 1379                   | 3.92               | 5,876                    |  |
|  | 1724                   | 3.42               | 5,587                    |  |
|  | 2068                   | 2.97               | 5,383                    |  |
|  | 2413                   | 2.44               | 5,501                    |  |
|  | 2758                   | 1.98               | 5,683                    |  |
|  | 3447                   | 1.06               | 7,114                    |  |
|  | 5516                   | 5.96               | 14,575                   |  |



3.3 Caso 3: Ciclo de Linde simple con preenfriamiento de la carga con refrigerante.

En este esquema de proceso se integra un ciclo de refrigeración (Fig. 8), probando diversos refrigerantes, para preenfriar la carga y así incrementar la fracción licuada del gas, de manera que se recircula una menor cantidad de gas y en consecuencia disminuye el trabajo de compresión. En la Tabla 2 se enlistan los refrigerantes estudiados con las condiciones de proceso a la salida de la válvula de expansión de la Fig. 8.

Tabla 2. Condiciones de los refrigerantes a la salida de la válvula

| Refrigerante | T             | P     | Fracción líquida |
|--------------|---------------|-------|------------------|
|              | (°C)          | (kPa) | L/F %            |
| Amoniaco     | -45.6         | 101   | 61               |
| Propileno    | <b>-4</b> 7.8 | 101   | 50               |
| Freón 12     | -30           | 101   | 58               |
| Etileno      | -101          | 101   | 66               |
| Metano       | -134.4        | 605   | 58               |

En la Fig. 9 se presenta el ciclo de Linde simple con la integración de un ciclo de refrigeración de la carga que emplea como refrigerantes posibles, amoniaco, propileno y Freón 12, los cuales pueden ser condensados con agua de enfriamiento y por lo tanto resultan más económicos en cuanto a requerimiento de servicios auxiliares. La representación del proceso en un diagrama de Mollier se presenta en la Fig. 10.

Cuando se emplean refrigerantes más severos, como lo son el etileno y el metano, no se puede llevar a cabo su condensación mediante agua de enfriamiento ya que 43°C es una temperatura supercrítica para ambos fluidos, por lo que se requiere una cascada de refrigerantes de tal manera que el etileno y el metano se condensan por medio de otro refrigerante a mayor temperatura y éste con agua de enfriamiento. Mediante la refrigeración en cascada se pueden lograr altos niveles de refrigeración a cambio de mayores costos de inversión.

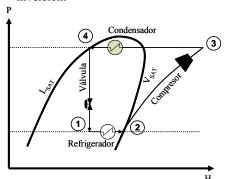


Fig. 8. Esquema básico del proceso de refrigeración para pre-enfriamiento de la carga.

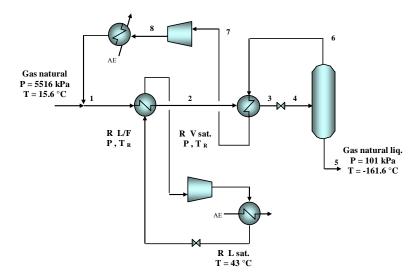


Fig. 9. Ciclo de Linde simple con pre-enfriamiento de la carga con amoniaco – propileno – Freón 12.

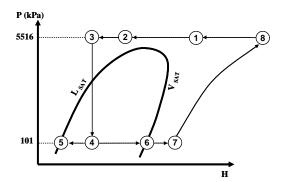


Fig. 10. Representación del Caso 3 en un diagrama de Mollier.

En las figs. 11 y 12 se muestran el ciclo de Linde Simple con refrigeración empleando cascadas de etileno-amoniaco y metano-etileno-amoniaco, respectivamente.

En la Tabla 3 se presenta el análisis del Caso 3 para cada refrigerante. Las columnas W,  $W_{R1}$ ,  $W_{R2}$ ,  $W_{R3}$  y  $W_T$  muestran los trabajos requeridos en el proceso, los ciclos de refrigeración y el trabajo total.

Se puede observar en dicha tabla que el esquema que emplea refrigeración en cascada con metano es el que presenta menor consumo de energía total (1,553 kJ/kg<sub>GL</sub>) mientras que el Freón 12 es el refrigerante menos eficaz (6,296 kJ/kg<sub>GL</sub>). Esto se debe a que con el metano se logra un preenfriamiento mucho mayor de la carga (-129 °C) por lo que en la expansión se logra una fracción licuada del 78% de manera que sólo el 22% se recircula para ser comprimido, mientras que con Freón 12 se logra un una fracción licuada de apenas 9.6% de manera que más del 90% se tiene que recircular y comprimir.

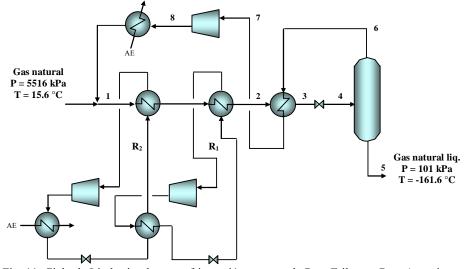


Fig. 11. Ciclo de Linde simple con refrigeración en cascada  $R_1$  = Etileno y  $R_2$  = Amoniaco.

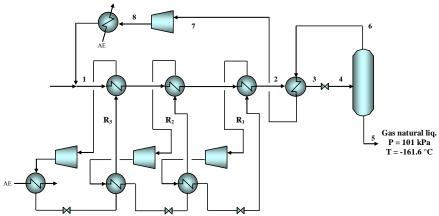


Fig. 12. Ciclo de Linde simple con refrigeración en cascada  $R_1$  = Metano,  $R_2$  = Etileno y  $R_3$  = Amoniaco.

Tabla 3. Análisis de ciclo de Linde con pre-enfriamiento de la carga con refrigerante

|                 | W                  | $W_{R1}$       | $W_{R2}$       | W <sub>R3</sub> | Fracción  | $\mathbf{W_{T}}$       |
|-----------------|--------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------|------------------------|
| Refrigerante    | $(kJ/kg_{\rm GL})$ | $(kJ/kg_{GL})$ | $(kJ/kg_{GL})$ | $(kJ/kg_{GL})$  | licuada % | (kJ/kg <sub>GL</sub> ) |
| Amoniaco        | 5,524              | 772            | -              | -               | 12.11     | 6,296                  |
| Propileno       | 5,306              | 887            | -              | -               | 12.50     | 6,193                  |
| Freón 12        | 7,556              | 502            | -              | -               | 9.60      | 8,058                  |
| Cascada Etileno | 431                | 349            | 838            | -               | 57.86     | 1,618                  |
| Cascada Metano  | 132                | 88             | 414            | 919             | 78.37     | 1,553                  |

Llama mucho la atención en la misma tabla que empleando refrigeración con etileno se requiere sólo 4.2% más de trabajo (1,618 kJ/kg<sub>GL</sub>) que empleando metano, con la gran ventaja de emplear un ciclo de refrigeración menos (cascada de 2 vs. 3 refrigerantes) resultando un proceso con menor requerimiento de equipo e inversión.

3.4 Caso 4: Ciclo de Linde con doble expansión y preenfriamiento de la carga empleando etileno como refrigerante.

En este caso se combina el pre-enfriamiento de la carga con etileno y una doble expansión como se muestra en las figs. 13 y 14. La razón de emplear refrigeración en cascada con etileno y no con

metano, es debido a que a la temperatura que alcanza la carga después de ser enfriada con metano ya no se puede expandir a presiones mayores a la atmosférica. Al igual que en el Caso 2, en el proceso es necesario definir una presión intermedia por lo que el proceso es susceptible a optimizarse en esta variable.

En la Tabla 4 se presenta el análisis del Caso 4 para presiones intermedias de 1379, 689 y 345 kPa. No son posibles presiones intermedias mayores a 1379 kPa ya que no existe vaporización de la carga debido al enfriamiento con etileno. Se puede observar en la misma tabla que el trabajo mínimo (1,491 kJ/kg<sub>GL</sub>) corresponde a una presión intermedia de 689 kPa, el cual es 4.2% menor al trabajo requerido empleando refrigeración con metano.

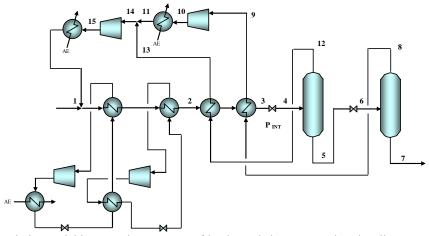


Fig. 13. Ciclo de Linde con doble expansión con pre-enfriamiento de la carga empleando etileno como refrigerante.

Tabla 4. Análisis de ciclo de Linde con doble expansión y pre-enfriamiento de la carga con etileno

|   | $\mathbf{P_{INT}}$ | $\mathbf{W}$   | $\mathbf{W_{R1}}$ | $\mathbf{W}_{\mathbf{R2}}$ | Fracción  | $\mathbf{W}_{\mathbf{T}}$ |
|---|--------------------|----------------|-------------------|----------------------------|-----------|---------------------------|
| _ | (kPa)              | $(kJ/kg_{GL})$ | $(kJ/kg_{GL})$    | $(kJ/kg_{GL})$             | licuada % | $(kJ/kg_{GL})$            |
|   | 1379               | 329            | 355               | 850                        | 56.94     | 1,535                     |
|   | 689                | 286            | 355               | 850                        | 56.97     | 1,491                     |
|   | 345                | 311            | 353               | 844                        | 57.34     | 1,508                     |

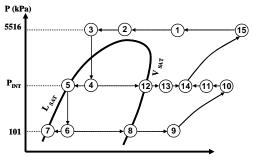


Fig. 14. Representación del Caso 4 en un diagrama de Mollier.

## 3.5 Comparación de los casos

En la Fig. 15 se presentan los requerimientos de trabajo totales para todos los casos desarrollados. Se puede observar que siguiendo un diseño evolutivo del proceso, el trabajo requerido del ciclo de Linde simple se puede reducir hasta cerca de 10 veces agregando características como pre-enfriamiento de la carga con refrigerante y doble expansión.

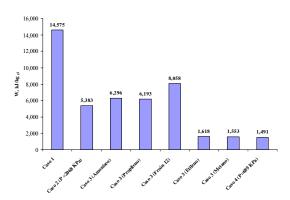


Fig. 15. Comparación energética de los casos.

En la Fig. 16, se presenta una comparación de los requerimientos de trabajo de los casos con respecto al trabajo mínimo del proceso (428 kJ/kg<sub>GL</sub>). Los valores se presentan en términos relativos al trabajo mínimo del proceso. Se puede concluir que con el ciclo de Linde Simple se consume 34 veces la energía mínima del proceso, lo cual siguiendo un diseño evolutivo se reduce hasta consumir 3.6 y 3.5 veces la energía mínima, como en los Casos 3 (refrigeración con metano) y 4.

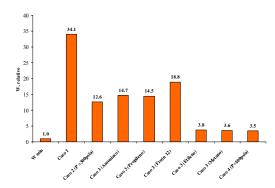


Fig. 16. Comparación de los casos con el trabajo mínimo.

#### **Conclusiones**

El ciclo de Linde simple es el esquema base para llevar a cabo la licuefacción del gas natural, sin embargo consume 34 veces más energía que el trabajo mínimo del proceso. Siguiendo una estrategia de diseño evolutivo del proceso, dicho ciclo se puede mejorar drásticamente en cuanto a requerimientos de trabajo hasta emplear menos de 4 veces el trabajo mínimo como en los casos 3 (refrigeración con metano) y 4. Dicha mejora tan notable en cuanto a requerimientos de trabajo tiene la desventaja de incrementar la complejidad del proceso así como el número de equipos requeridos. Los Casos 3 (refrigeración con metano) y 4 son las mejores alternativas desde el punto de vista energético.

Como en todo proceso hay un compromiso entre costos de inversión y de operación. La selección del esquema final dependerá de cuál de ellos estable el menor costo total; para la elección final se debe hacer un análisis de rentabilidad que involucre ambos costos.

La validez de este análisis radica en que se muestra una metodología para sintetizar diferentes alternativas de procesamiento, en base a principios termodinámicos, que una vez establecidas, definen un universo limitado de opciones, entre las cuales se encontrará el óptimo económico.

### Nomenclatura

AE agua de enfriamiento

f función

lb<sub>GL</sub> libra de gas licuado

L<sub>SAT</sub> líquido saturado

L/F fracción líquida

P<sub>INT</sub> presión intermedia

 $\begin{array}{ll} R & refrigerante \\ V_{SAT} & vapor \ saturado \end{array}$ 

W trabajo

W<sub>min</sub> trabajo mínimo reversible

W<sub>Ri</sub> trabajo del refrigerante en el ciclo i

W<sub>T</sub> trabajo total

T<sub>O</sub> temperatura ambiente (15.6 °C)

ΔH diferencia de entalpía de productos y materias primas

ΔS diferencia de entropía de productos y materias primas

μ coeficiente de Joule-Thompson

## Referencias

- Aguilar, E. (2007). *Diseño de Procesos en Ingeniería Química*. Ed. IPN/IMP (en prensa).
- Biegler, L., Grossmann, I., Westerberg, A. (1997). Systematic Methods of Chemical Process Design. Prentice Hall.
- Smith J.M., Van Ness H.C., Abott M.M. (2001)

  Introduction to Chemical Engineering
  Thermodynamics. 6a. Ed., Mc Graw Hill-
- Aguilar, E., Murrieta F., Martínez M.P., Villalobos A., Klip A. (2005). Diseño Optimo Evolutivo del Proceso de Refrigeración de Etileno. *Memorias de la XLV Convención Nacional del Inst. Mex. de Ingenieros Químicos, Mérida, México, 2005*.