



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**DESARROLLO DE UN ALGORITMO PARA LA OPTIMIZACIÓN
ENERGÉTICA Y EL EQUILIBRADO DE POTENCIA NETA EN UN
CICLO MONOETAPA DE REFRIGERANTE MULTICOMPONENTE
PARA LA LICUACIÓN DE GAS NATURAL**

Autor: García Ocampo, Ángel Eduardo

**Tutor: Mato Chaín, Fidel
Departamento de Ingeniería Química y Tecnología
del medio ambiente**

Valladolid, abril 2021

ÍNDICE

LISTA DE ILUSTRACIONES	3
LISTA DE TABLAS	3
OBJETIVOS.....	4
RESUMEN.....	5
Palabras clave.....	5
ABSTRACT.....	5
Keywords	5
INTRODUCCIÓN.....	6
1. Antecedentes de optimización	9
2. Pretratamiento general del Gas Natural	14
DESARROLLO	19
1. PFD del proceso.....	19
2. Bases de diseño y validación.....	20
3. Optimización	22
3.1. Descripción del proceso de cálculo.....	22
3.2. Tablas de corrientes y resultados	28
IMPACTO AMBIENTAL	30
CONCLUSIONES	31
BIBLIOGRAFÍA	32
ANEXO.....	33
Material complementario	33

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1 Predicción de los distintos crecimientos para fuentes de energía por British Petroleum. (He et al., 2018)	6
Ilustración 2 Número de estudios sobre optimización de LNG por año. (Qyyum et al., 2018).....	7
Ilustración 3 Desglose de optimizaciones de diseño respecto a procesos de GNL. (Qyyum et al., 2018).....	8
Ilustración 4 Numero de estudios según el método de optimización. (Qyyum et al., 2018).....	10
Ilustración 5 Diagrama de bloque de los posibles procesos presentes en una planta de gas natural. En gris los procesos menos comunes en EEUU. (Kidnay et al., 2011)	15
Ilustración 6 Alternativas para eliminación de gases ácidos. (Mokhatab et al., n.d.)	17
Ilustración 7 Diagrama de flujo del proceso (PFD).....	19
Ilustración 8 Curva Grand Compuesta del proceso	24
Ilustración 9 Curvas compuestas del proceso	24
Ilustración 10 Entalpías específicas del refrigerante y gas natural.....	25
Ilustración 11 Diagrama de flujo del algoritmo empleado en el proceso.	27

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Optimización de diseño de procesos de LNG (extracto). (Qyyum et al., 2018).....	9
Tabla 2 Valores típicos de los componentes del Gas Natural. (Korpyś et al., 2014).....	14
Tabla 3 Comparativa de especificaciones para el NG entre gaseoducto y LNG. (Kidnay et al., 2011).....	16
Tabla 4 Composiciones de partida en cálculos.....	20
Tabla 5 Bases de diseño.....	20
Tabla 6 Caracterización de las corrientes de refrigerante.	28
Tabla 7 Caracterización de las corrientes siguiendo al gas natural.	28
Tabla 8 Potencias de caso base y con potencias equilibradas.....	29

OBJETIVOS

El trabajo se centra en la simulación del proceso de refrigerante multicomponente con una única etapa del proceso de referencia, extendiendo el proceso para la corriente de vapor procedente del flash final de enfriamiento del GN (*End Flash Gas*, EFG), persiguiendo:

- El desarrollo de un modelo matemático que permita la simulación del proceso con vistas a optimización.
- La validación del modelo en la medida de lo posible.
- La minimización del flujo de refrigerante mediante el uso de la Curva Grand Compuesta.
- El equilibrado del consumo de energía en los compresores con la energía obtenida de la combustión del EFG en la turbina de gas.
- El establecimiento de los fundamentos y modo de empleo de una función objetivo que permita la implementación del algoritmo genético con vistas a minimizar el consumo de energía.

RESUMEN

Análisis termodinámico mediante la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (Soave, 2015) y condiciones ideales para entalpía y entropía según Aly-Lee (Aly & Lee, 1981) del proceso de licuado de gas natural (GNL) por refrigerante multicomponente en una única etapa descrito en la figura 6.3 del Venkatarathnam (Venkatarathnam, 2010, p. 154).

Se empleará en la minimización del flujo de refrigerante los conceptos de Curva Grand Compuesta (CGC) y Pinch, y posteriormente se iterará hasta igualar la energía consumida en los compresores con la producida en la turbina por la corriente residual de EFG.

El algoritmo y el conjunto de librerías fue desarrollado en el lenguaje de programación Matlab[®]/Octave.

Palabras clave

GNL, SMR, Simulación, Optimización, Pinch, CGC

ABSTRACT

Thermodynamic analysis through the state equation of Soave-Redlich-Kwong and ideal conditions for enthalpy and entropy following Aly-Lee of the process of liquefied natural gas (LNG) with a single-step mixed refrigerant (SMR) described in the figure 6.3 from Venkatarathnam.

For the minimization of the refrigerant flow the concepts of Grand Composite Curve and Pinch will be used, and subsequently it will be iterated until the energy consumption from the compressors matches the energy produced in the turbine by the residual EFG current.

The algorithm along with its libraries was developed in the Matlab[®]/Octave programming language.

Keywords

LNG, SMR, Simulation, Optimization, Pinch, GCC

INTRODUCCIÓN

El gas natural es una fuente de hidrocarburos de bajo peso molecular, de composición muy variada pero siempre mayoritaria en metano, cuyo uso principal es como combustible y, en menor medida, como materia prima para la industria petroquímica. (Kidnay et al., 2011)

Debido al crecimiento previsto de la población se pronostica una mayor demanda de energía, lo que afectará directamente al consumo de gas natural con un aumento del 1,6% anual, proveyendo un cuarto de la demanda de energía global en 2030. Para 2035 podría superar al carbón como segunda fuente primaria de energía. Esta evolución puede apreciarse en la Ilustración 1 donde aparecen las principales fuentes de energía con las renovables a la cabeza en crecimiento relativo, seguido del gas natural (He et al., 2018; Zhang et al., 2020).

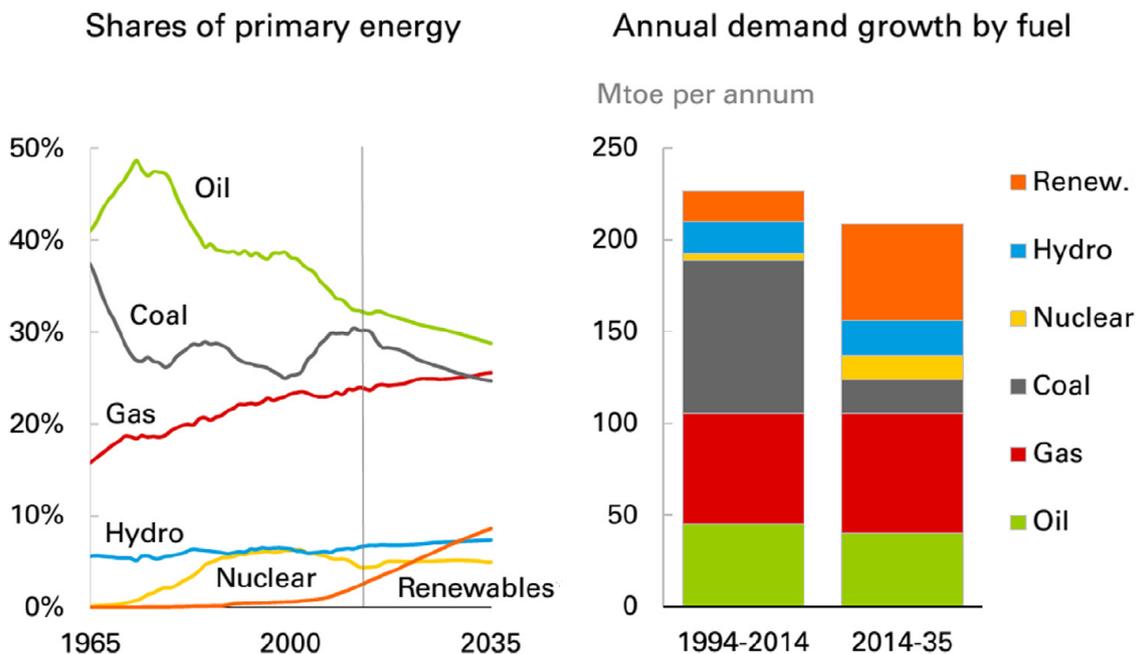


Ilustración 1 Predicción de los distintos crecimientos para fuentes de energía por British Petroleum. (He et al., 2018)

El transporte de este gas natural, muchos de cuyos yacimientos se encuentran en localizaciones remotas, alejadas de los principales núcleos de consumo, puede realizarse como gas natural licuado (GNL) o en forma gaseosa. El principal criterio de selección se basa en la distancia entre la zona de producción y consumo; las conducciones deben superar los 4800 km o 1600 km en tierra o mar respectivamente, el gas natural licuado se considera, por lo general, más económico. Otros motivos por los que considerarlo son que el sistema de transporte mediante gasoductos carece de flexibilidad en la ruta y en el flujo, provocando dependencia en contratos a largo plazo. Estos criterios, combinados con la abundancia de reservas que, o no se encuentran cerca de mercados, o no son lo suficientemente grandes

para justificar la construcción del sistema de tuberías, aumentan el atractivo del GNL como sistema de abastecimiento (Zhang et al., 2020). Este aumento de interés puede verse reflejado en el número de estudios publicados sobre procesos de producción de LNG de la Ilustración 2.

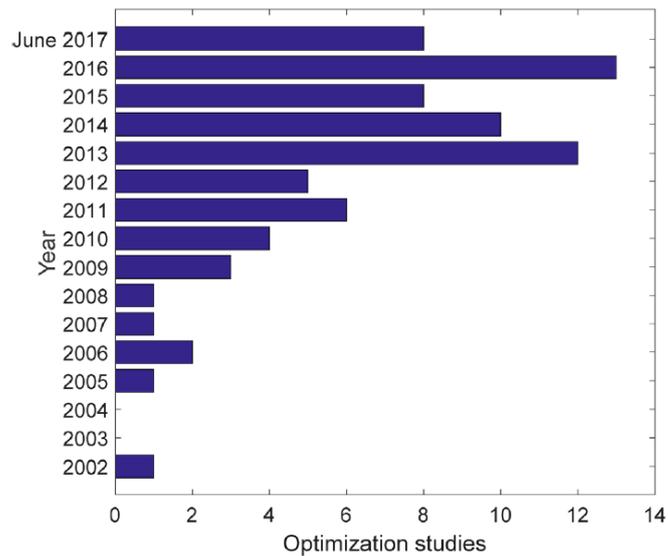


Ilustración 2 Número de estudios sobre optimización de LNG por año. (Qyyum et al., 2018)

Este trabajo se centra en el gas natural licuado porque es un campo con gran interés económico en el que se pueden aplicar diversos conocimientos adquiridos en la carrera, destacando por su prevalencia la termodinámica de procesos de flujo continuos. En concreto se ha elegido el proceso que se toma generalmente de referencia para este tipo de literatura con el objetivo de comparar algoritmos de optimización, ya que se encuentra optimizado en el texto original, de refrigerante multicomponente con una etapa descrito en la figura 6.3 del Venkatarathnam (Venkatarathnam, 2010, p. 154), con una ampliación para el EFG. Este es por tanto el caso base al que se hace referencia a lo largo del trabajo.

Los principales motivos para la elección de este proceso son su relativa sencillez, lo que hace que se emplee como tal en sistemas de flujo reducido en los que se persigue un ahorro en los costes de equipo y en la complejidad de operación, a costa de una menor eficacia. También porque forma parte esencial de sistemas más complejos y más eficaces (DMR, KSMR, C3MR, AP-X), que son los más utilizados en instalaciones recientes (Zhang et al., 2020) y los más frecuentemente abordados en estudios de optimización, como muestra la Ilustración 3.

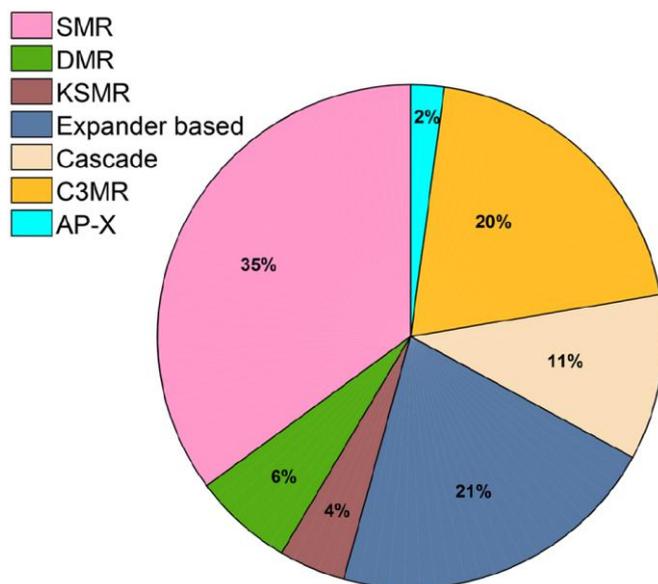


Ilustración 3 Desglose de optimizaciones de diseño respecto a procesos de GNL. (Qyyum et al., 2018)

El objetivo es obtener el flujo de refrigerante mínimo que permita cumplir la diferencia de temperatura mínima permitida en el intercambiador a la vez que igualar el consumo de los compresores con el obtenido con el EFG en una turbina de gas. Para ello se emplearán la ecuación de estado de SRK para el cálculo de las discrepancias de entalpía y entropía (contribución no-ideal), así como las fugacidades, para la determinación de los equilibrios líquido-vapor que son necesarios tanto para el cálculo de la operación de flash utilizada en la última etapa del enfriamiento final del gas natural (composiciones y flujos de las corrientes de líquido y vapor), como para la determinación de la fase en la que se encuentran las diferentes mezclas y corrientes en condiciones concretas de presión y temperatura y la ecuación de Aly-Lee (Aly & Lee, 1981) para el cálculo de la capacidad calorífica como gas ideal y con ella las variaciones de entropía y entalpía tomados de los procesos tomados como ideales se ha utilizado como la base para ser corregida después con las citadas discrepancias.

1. Antecedentes de optimización

Dado el gran interés comercial que presenta el gas natural licuado y que, de media según estadísticas, la licuación y refrigeración suponen un 42% del coste total de su producción (Song et al., 2019), existe un amplio número de estudios centrados en optimizar el consumo energético a través de diversos métodos. Uno de ellos es el realizado por Song Chang mencionado anteriormente, en el que se centran en la minimización de la exergía destruida, reduciendo en consecuencia el consumo energético, mediante *Sequential Quadratic Programming* (SQP), un método similar a Newton-Raphson que admite la imposición de condiciones de restricción a las variables.

A continuación se muestra un extracto de la tabla 3 presente en el compendio sobre estudios enfocados en la optimización de procesos de LNG realizado por Muhammad, ya que solo se pretende ilustrar la gran variedad e interés que despierta el problema (Qyyum et al., 2018).

LNG process	Feed NG Conditions [T, P, F] / composition (mol %)	Simulator/ EOS	LNG rate (%) / Temp (°C)	Isentropic Efficiency (%) Compressor/ expander	MITA (°C)	Optimization algorithm	Objective functions	Optimized value of objective function	Ref. / Year
SMR (PRICO)	[25°C, 55 bar, N.G] [C1,C2,C3,n-C4,i-C4,N2]=N.G	STAR, PR	N.G/-160	80.0/N.A	1.0-3.0	Pinch analysis and NLP	Unit power consumption	1168.6 kJ/kg LNG and 1126.7 kJ/kg LNG	Lee et al., ⁴⁵ 2002
Two stage SMR	[N.G °C, 48 bar, 1.0 kmol/s] [C1,C2,C3,n-C4,i-C4,N2]=[82.0,11.2,4.0,0.9,11.2,0.9]	Thermodynamic simulation/ Sequential modular	94.1/ N.G	N.G/N.A	2.0	Thermodynamic simulation optimizer	Unit power consumption	29642 J/mol	Shi et al., ⁴⁶ 2005
N ₂ -CH ₄ expansion	[N.G °C, 48 bar, 1.0 kmol/s] [C1,C2,C3,n-C4,i-C4,N2]=[82.0,11.2,4.0,0.9,11.2,0.9]	Thermodynamic simulation/ Sequential modular	92.3/ N.G	N.G/N.A	2.0	Thermodynamic simulation optimizer	Unit power consumption	39434.4 J/mol	Shi et al., ⁴⁶ 2005
C3MR	[N.G °C, 48 bar, 1.0 kmol/s] [C1,C2,C3,n-C4,i-C4,N2]=[82.0,11.2,4.0,0.9,11.2,0.9]	Thermodynamic simulation, Sequential modular	90.4/N.G	N.G/N.A	2.0	Thermodynamic simulation optimizer	Unit power consumption	20069.9 J/mol	Shi et al., ⁴⁶ 2005
SMR	[32 °C, 50 bar, 4.0 kmol/h] [C1,C2,C3,n-C4,i-C4,N2]=[82.0,11.2,4.0,0.9,1.2,0.7]	Hysys, PR and LKP	95.1/N.G	N.G/N.A	>0.0	Hysys optimizer in original mode	Unit power consumption	122.3 kW/mol/s	Cao et al., ¹² 2006

Tabla 1 Optimización de diseño de procesos de LNG (extracto). (Qyyum et al., 2018)

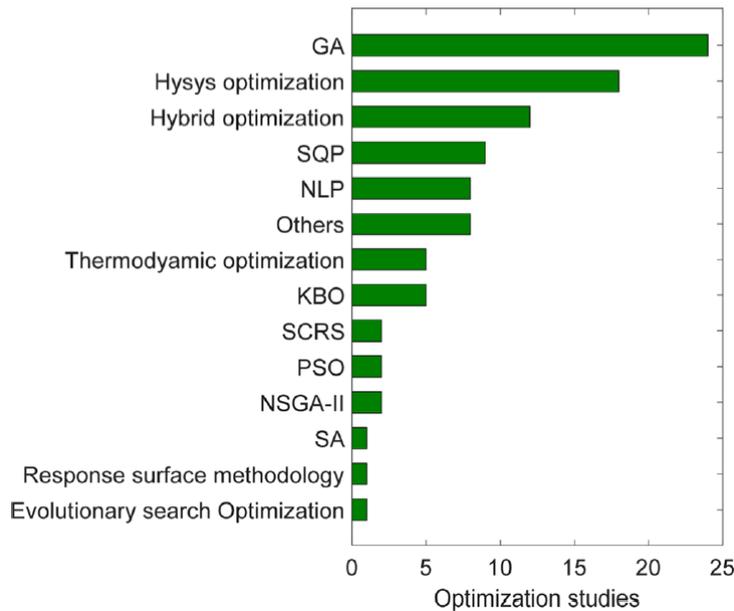


Ilustración 4 Numero de estudios según el método de optimización. (Qyyum et al., 2018)

En la Ilustración 2 pueden observarse las preferencias existentes a la hora de llevar a cabo la optimización. Es precisamente por este motivo que se escogió el algoritmo genético para llevarla a cabo, sirviendo este trabajo como base para la función objetivo del mismo.

Este tipo de algoritmos siguen una metaheurística inspirada por la selección natural que pertenecen al grupo de algoritmos evolutivos. Son un método estocástico de resolución de problemas, regulado por parámetros que se influyen entre sí, como son la población, el coeficiente de mutación y el de hibridación. Ahmad Hassanat presenta un análisis de los posibles criterios en la selección de parámetros y su eficacia (Hassanat et al., 2019).

La idea general para la implementación del algoritmo es utilizar la proporción, en flujo de masa, de la corriente de cabezas del flash con respecto a la alimentación al mismo; en otras palabras, la fracción de vapor (en flujo másico) en el equilibrio líquido-vapor que se establece en la unidad de flash, que se emplea para generar trabajo en una turbina, como función objetivo, tratando de minimizarlo y consiguiendo por tanto un óptimo global.

El concepto fundamental que justifica esta condición es que 1) la materia prima (costes) del proceso es el gas natural en estado gaseoso que se alimenta, 2) el producto, con valor añadido y destinado a la venta, es el gas natural licuado, y 3) los costes de operación (energéticos) del proceso consisten en la corriente residual de cabezas del flash. La calificación de residual debe entenderse como el hecho de que no merece la pena devolverla a proceso, para lo que habría que recomprimirla. En vista de que estará formada mayoritariamente por ligeros, conteniendo en particular una parte importante de nitrógeno, la dificultad para licuarla se verá incrementada con respecto a la alimentación, y por lo tanto su único destino, en muchas ocasiones, es la antorcha en la que se quemará por motivos de seguridad y de protección del medio ambiente. La sugerencia de este trabajo es utilizarla como combustible en una turbina de gas para recuperar de esta manera potencia que contribuya a

impulsar los compresores de mezcla refrigerante, como se hace a menudo en la práctica, en las instalaciones operativas.

Por lo tanto, cuanto menor sea la proporción de flujo de EFG (combustible, representando el consumo de operación del proceso) con respecto al flujo de GNL (producto valioso del proceso) o con respecto al flujo de gas natural alimentado originalmente al proceso, mayores serán los beneficios. O, equivalentemente, más cercanas al óptimo se encontrarán las condiciones (presiones alta y baja del ciclo de refrigeración, presión de alimentación del GN, temperatura de pre-enfriamiento del GN antes del flash, composición de la mezcla refrigerante, temperaturas y presiones intermedias y finales en la compresión multi-etapa de refrigerante...), lo que permite utilizar esta proporción como una función objetivo para cualquier procedimiento de optimización de las condiciones de operación del proceso.

El principal motivo para imponer la condición de equilibrado de energía es que ello fuerza al proceso a ser auto-suficiente en energía, aislándolo conceptualmente de transferencias de energía con los alrededores, lo que es una condición necesaria para la optimización de las condiciones de operación del proceso en si mismo, sin que la operación esté influida por interacciones energéticas arbitrarias con los alrededores. En concreto, establece una relación biunívoca entre el valor de la temperatura de pre-enfriamiento del GN (T_7 en la Ilustración 7) y la potencia global consumida por los compresores. Mientras la composición del GN de alimentación, su presión y temperatura de entrada y la presión final de expansión no cambien, el flujo y la composición del EFG vienen determinados por la temperatura de equilibrio en el flash, T_8 , que a su vez depende solamente de T_7 . Determinada la corriente EFG se puede calcular el flujo de entalpía de combustión y la potencia global generada por la TG, que es la disponible para compresiones de EFG y mezcla refrigerante. Si esta potencia coincide con la necesaria para proporcionar el flujo térmico de refrigeración necesario para llevar el GN a T_7 el proceso está equilibrado en energía; en caso contrario se deberá buscar otra T_7 para ello. En otras palabras, la condición impide fijar arbitrariamente T_7 , u ofrece una forma de calcularla en relación con la potencia. Este requerimiento añadido complica la optimización, pero permite la medida por un rasero común, autónomo de los consumos de energía, homogeneizándola.

Para procesos reales este requerimiento sería solo estrictamente necesario en el caso de instalaciones aisladas, probablemente asociadas a yacimientos remotos (*stranded fields*), alejadas de todo suministro de energía proveniente de límites de batería: sin líneas eléctricas ni suministro exterior de otros combustibles. Esta es una situación que no se da en un porcentaje elevado de las instalaciones. Sin embargo, no es tan raro el caso de auto-suministro, al menos parcial, por aprovechamiento de la corriente residual de EFG y es habitual encontrar disposiciones de cogeneración con turbinas de gas (TG) en plantas de licuefacción. No necesariamente ha de limitarse, en plantas reales, al aprovechamiento del EFG: si la situación lo requiere se podría alimentar la TG con una mezcla de EFG y GN de entrada, que ya ha sido

purificado hasta las especificaciones de acceso a licuefacción (véase la Tabla 3) y habitualmente se encuentra a presión superior a la requerida para entrar en la cámara de combustión de la TG, por lo que no sería necesario comprimirlo. Incluso podría utilizarse una parte procedente del GNL del producto, si bien requeriría recompresión y regasificación y representa una reducción de los beneficios, si se necesita para cumplir especificaciones de combustión en la TG. Como ejemplo de limitación que puede afectar, en particular, a la combustión del EFG, y aunque este valor depende del fabricante y evoluciona rápidamente, los quemadores no admiten una composición superior al 40 % (W/W) en nitrógeno, valor cercano al resultante en los cálculos de composición de salida del flash para el proceso de referencia que trata este trabajo. Esta composición enriquecida en nitrógeno se debe a la mayor tendencia de los compuestos más volátiles, como nitrógeno y metano, de separarse preferentemente en la corriente de cabezas, gaseosa, y tiene como consecuencia la eliminación de la mayor parte de este inerte ligero en la corriente de gas licuado, lo que es necesario para cumplir una restricción de seguridad que limita la posibilidad de *roll-over* durante el transporte marítimo en barcos metaneros.

El proceso de optimización para el que intenta sentar las bases este trabajo se podría describir según esta secuencia:

1. Se fijan los valores del conjunto de condiciones de operación que se desea optimizar
2. Se fija una temperatura de pre-enfriamiento del GN, T7
3. Se fija un flujo de mezcla refrigerante
4. Mediante simulación y balances de energía se calculan las temperaturas y perfiles de flujo de entalpía de las corrientes de Condensador, Evaporador y Enfriamiento de GN (corrientes de multi-cambiador)
5. Se construye la Curva Grand Compuesta y se determina si presenta un Pinch interno
6. Si no se presenta este Pinch se vuelve al punto 3 y se establece un nuevo flujo de refrigerante
7. Si se presenta el Pinch interior el flujo de refrigerante es mínimo absoluto para el conjunto de condiciones de operación y esta T7
8. Se calculan las potencias de compresores de refrigerante para este flujo mínimo.
9. Se calcula el flujo y la composición de las corrientes de salida del flash: EFG y GNL, y con ello la potencia necesaria para recompresión de EFG, el flujo de entalpía de combustión de este y la potencia total producida por la TG
10. Si esta potencia producida no coincide con la suma de la necesaria en los compresores de mezcla refrigerante y EFG, se vuelve al punto 2 y se establece una nueva T7
11. Si las potencias están equilibradas se toma la fracción de vapor de salida del flash ($EFG/(EFG+GNL)$) como función objetivo

12. Si la función objetivo no se encuentra en su mínimo absoluto se retorna al punto 1 para proponer un nuevo conjunto de condiciones de operación a optimizar
13. Si se ha alcanzado el mínimo absoluto para la función objetivo se termina la optimización: las condiciones de operación son las óptimas

Este trabajo abarca los puntos del 2 al 10 en la secuencia, mientras que el algoritmo genético se encargaría del 1, 11, 12 y 13 en caso de llegarse a implementar en un futuro.

Nótese que el procedimiento no tiene en cuenta los costes de inmovilizado, pero se podría añadir una optimización económica global que los tuviera en cuenta.

2. Pretratamiento general del Gas Natural

Existen reservas de gas natural con distintas concentraciones en sus componentes dependiendo de su zona de origen, por lo que se presentan unos intervalos para los valores típicos en la Tabla 2.

Typical natural gas composition

Compound	Molar fraction
Hydrocarbons	
Methane	0.75 – 0.99
Ethane	0.01 – 0.15
Propane	0.01 – 0.10
<i>n</i> -Butane	0.00 – 0.02
Isobutene	0.00 – 0.01
<i>n</i> -Pentane	0.00 – 0.01
Isopentane	0.00 – 0.01
Hexane	0.00 – 0.01
Heptane plus higher hydrocarbons	0.00 – 0.001
Nonhydrocarbons	
Nitrogen	0.00 – 0.15
Carbon dioxide	0.00 – 0.30
Hydrogen sulfide	0.00 – 0.30
Helium	0.00 – 0.05

Tabla 2 Valores típicos de los componentes del Gas Natural. (Korpyś et al., 2014)

Debido a la variabilidad en los componentes presentes, cada planta de gas natural necesitará de un conjunto y secuencia de unidades de tratamiento concreto para alcanzar las especificaciones establecidas en la Tabla 3. En ella se puede observar como las especificaciones en una planta de licuefacción son mucho más restrictivas, debido a la necesidad de evitar la congelación en los cambiadores criogénicos, que además pueden verse afectados por la corrosión en presencia de mercurio, por formar amalgama con el aluminio con el que frecuentemente se construyen, pudiendo darse el caso de tomar como materia prima gas en condiciones de venta y tener que someterlo a un pretratamiento.

Un estudio exhaustivo del tratamiento del NG queda fuera del alcance de este trabajo, por lo que se resumen en la Ilustración 5 los posibles pasos a seguir hasta alcanzar las condiciones usadas en los cálculos junto a una sucinta descripción de los mismos, obtenida en su mayoría de Kidnay (2011).

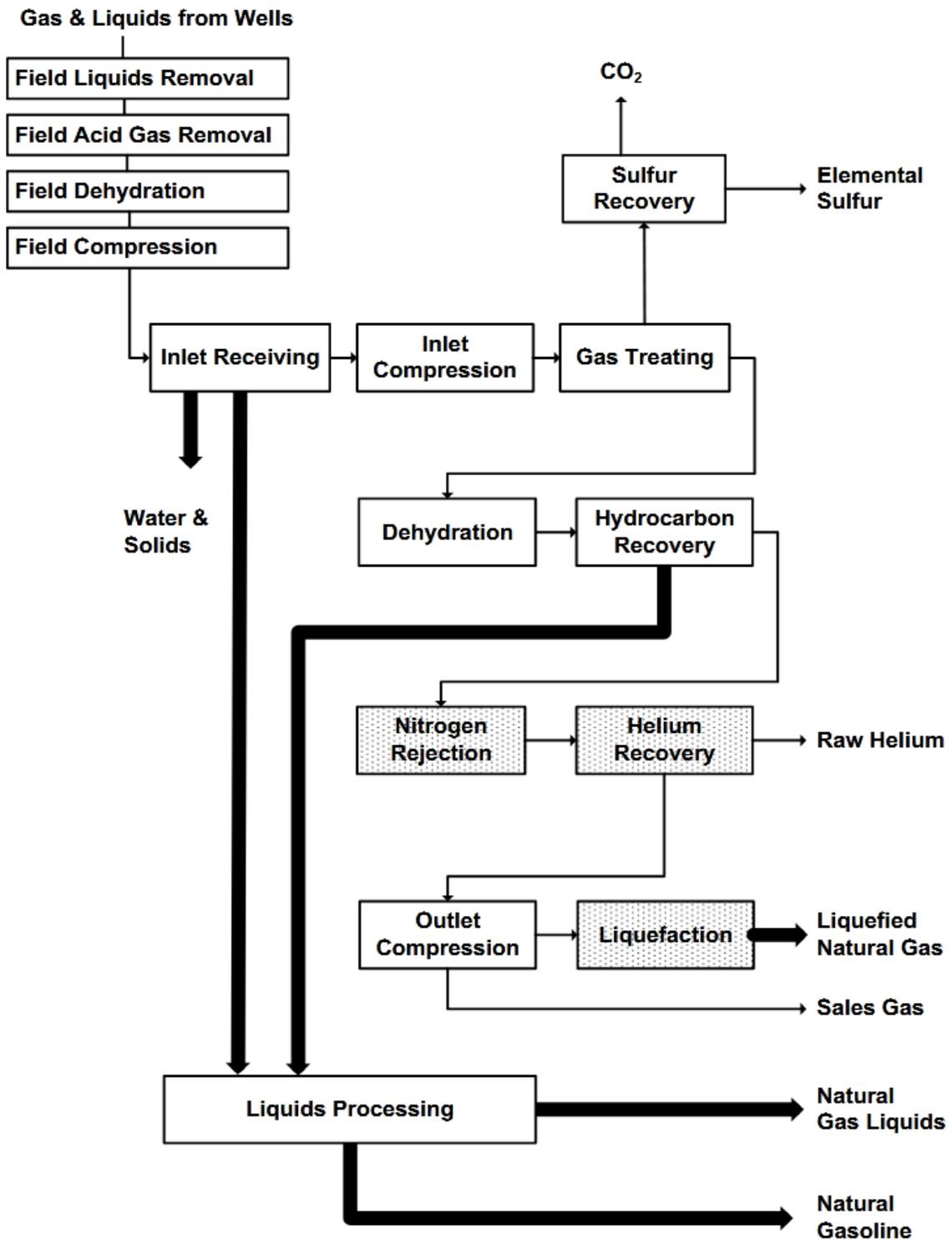


Ilustración 5 Diagrama de bloque de los posibles procesos presentes en una planta de gas natural. En gris los procesos menos comunes en EEUU. (Kidnay et al., 2011)

TABLE 13.4
Compositional Specifications on Feed to LNG Plant and on Pipeline Gas

Impurity	Feed to LNG Plant ^a	Pipeline Gas ^b
Water	< 0.1 ppmv ^c	150 ppmv, (7.0 lb/MMscf, 110 kg/Sm ³)
Hydrogen sulfide	< 4 ppmv	0.25 – 0.30 gr/100 scf (5.7 – 22.9 mg/Sm ³)
Carbon dioxide	< 50 ppmv	3 to 4 mole%
Total sulfur (H ₂ S, COS, organic sulfur)	< 20 ppmv	5 – 20 gr/100 scf (115 – 459 mg/Sm ³)
Nitrogen	<1 mol%	3 mol%
Mercury	< 0.01 μg/Nm ³	
Butanes	2 mol% max	
Pentanes+	0.1 mol% max	
Aromatics	< 2 ppmv ^c	

^a Foglietta (2002).

^b Engineering Data Book (2005a).

^c McCartney (2005).

Tabla 3 Comparativa de especificaciones para el NG entre gaseoducto y LNG. (Kidnay et al., 2011)

- Compresión inicial (*Inlet Compression*)

La mayor parte de las plantas presentan compresión a la entrada, especialmente relevante para el caso de estudio en este trabajo, aunque si el gas llega a presiones de 50 bar o superior no tiene por qué ser necesario.

Este proceso es el mayor consumo de energía en casi todas las plantas, empleándose para favorecer la recuperación de hidrocarburos pesados, en etapas de refrigeración y para recomprimir salidas de gas.

- Tratamiento de gases (*Gas Treating*)

Involucra la eliminación de los "gases ácidos" dióxido de carbono (CO₂) y sulfuro de hidrogeno (H₂S) junto con otras especies de azufre. El problema reside en que el H₂S es toxico en concentraciones superiores a 1000 ppmv, llegando a matar en cuestión de minutos, y ambos forman un ácido débil corrosivo en presencia de agua.

Los posibles procesos para eliminar estos gases se recogen en la Ilustración 6.

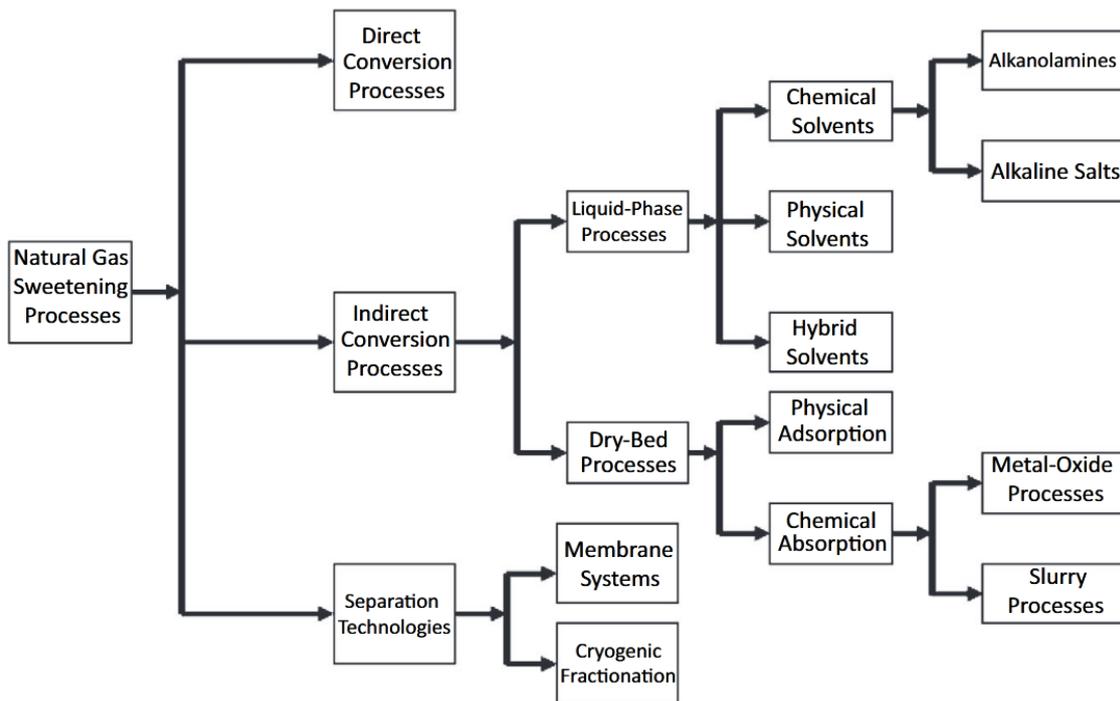


Ilustración 6 Alternativas para eliminación de gases ácidos. (Mokhatab et al., n.d.)

- Deshidratación (*Dehydration*)

La deshidratación es normalmente importante por tres motivos:

- En la recogida de gas, para reducir la corrosión de tuberías y los bloqueos causados por la formación de hidratos.
- Para alcanzar las especificaciones de producto que salen de la planta, tanto en las corrientes gaseosas como líquidas.
- Con la recuperación de hidrocarburos de C_2^+ en el gas de entrada, ya que si se han empleado aminas para eliminar los gases ácidos, estará saturado de agua.

Para llevarla a cabo se pueden emplear: absorción, adsorción, membranas, desecantes no regenerables, adición de metanol y tecnología Twister.

- Recuperación de hidrocarburos (*Hydrocarbon Recovery*)

El objetivo principal de este paso es hacer que el gas cumpla las especificaciones para la venta, reduciendo los componentes más pesados y su capacidad calorífica superior, y para revalorizarlo obteniendo líquidos de gas natural, que originalmente eran el producto principal de las plantas de gas hasta que se instalaron tuberías de abastecimiento (gasoductos).

- Eliminación de nitrógeno (*Nitrogen Rejection*)

Hay tres tipos de circunstancias que pueden requerir eliminación de nitrógeno:

- Para alcanzar las condiciones necesarias de venta en el gas natural

- Con el objetivo de usarlo para recuperación de crudo mejorada (Enhanced Oil Recovery)
- Para obtener una mezcla de helio-nitrogeno que sirva como materia prima en la producción de helio

Se puede abordar de cuatro formas:

1. Mezclar con otro gas para alcanzar las especificaciones de venta
2. Aceptar un precio menor por el gas
3. Eliminar suficiente nitrógeno para alcanzar especificaciones
4. Producir una corriente con alto contenido de nitrógeno usada como combustible

En el caso de que las opciones 1 y 2 no estén disponibles se deberá implementar una unidad de rechazo de nitrógeno, posiblemente con uno de los métodos más comunes: destilación criogénica, adsorción por cambio de presión (*Pressure Swing Adsorption*, PSA) o separación por membrana.

- Compuestos traza (*Trace components*)

Otros componentes presentan problemas de procesamiento, calidad de producto o medioambientales a nivel de trazas. Estos son:

- Hidrógeno
- Oxígeno
- Radón
- Arsénico
- Helio
- Mercurio
- Benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX)

De todos ellos el más relevante en este estudio es el helio ya que es el único que se trata como producto y las plantas de licuefacción de gas natural pueden producir una corriente de rechazo de helio-nitrógeno que sirve como materia prima para refinarlo. Las corrientes de gas con más de un 0.3% en volumen se consideran ricas en helio, y no suele encontrarse en más de un 5%.

- Licuefacción (*Liquefaction*)

Dado que la densidad del gas licuado es unas 600 veces mayor que en condiciones ambientales, esto permite su transporte y almacenamiento, y habilita la explotación de reservas de gas natural "remotas", lo que resulta muy beneficioso ya que se estima que el 60% de las reservas mundiales entran en esta categoría.

Los consumos de energía pueden variar entre 1% y 15% respecto al gas de entrada dependiendo del objetivo de la planta y su nivel de optimización, lo cual es parte principal de este estudio. Las plantas que se dedican a la gestión de picos de demanda (*peak shaving*) son de las que menos consumen, mientras que las que explotan reservas remotas requieren mayor consumo energético.

DESARROLLO

1. PFD del proceso

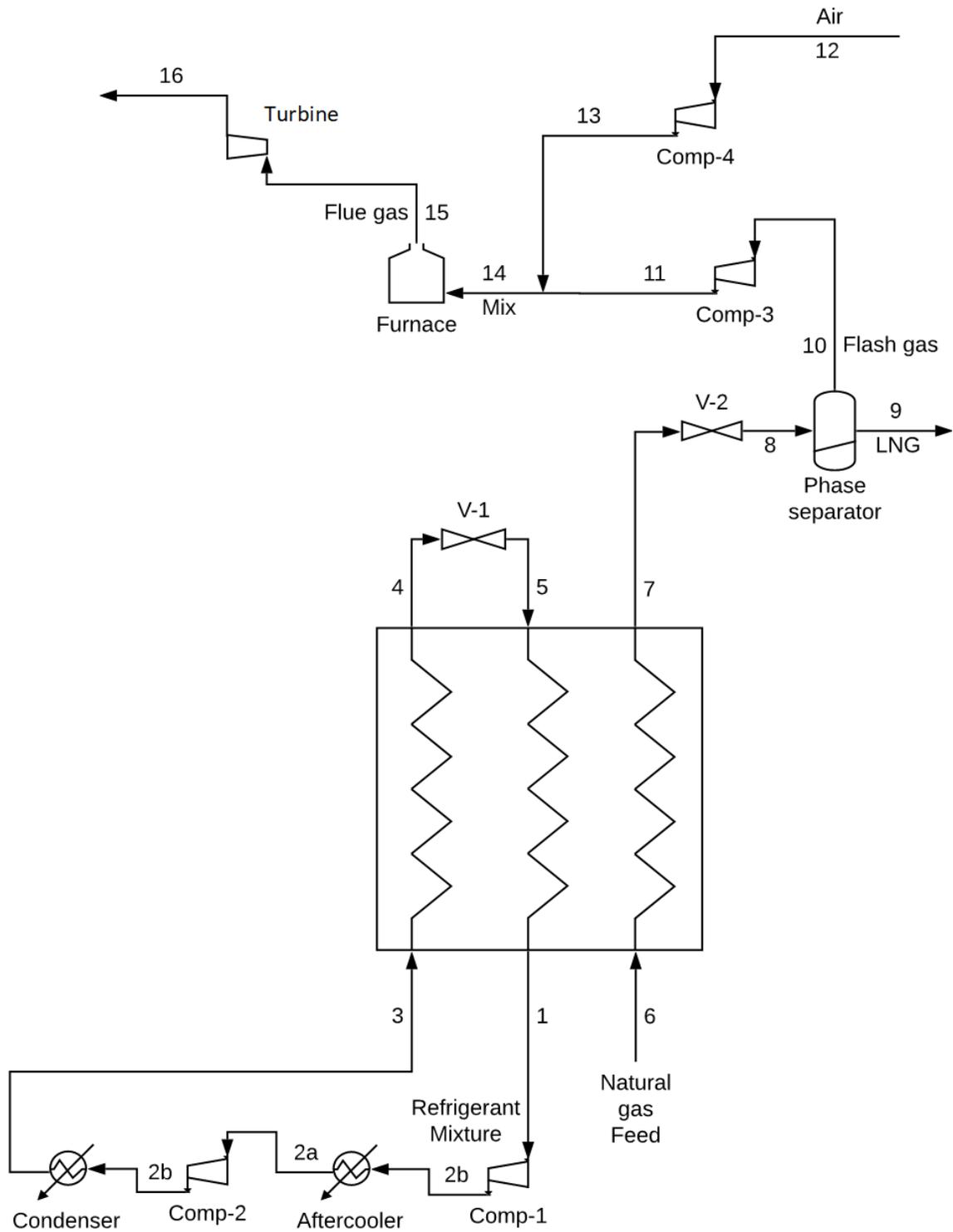


Ilustración 7 Diagrama de flujo del proceso (PFD).

De la corriente 1 a la 10 corresponde al proceso de referencia, y de la 11 a la 16 son las corrientes que aparecen para la equiparación de potencias.

2. Bases de diseño y validación

Se parte del proceso de referencia como base de partida, al igual que sus especificaciones de diseño para poder validar los cálculos realizados en el lenguaje Matlab®/Octave.

Se presentan a continuación los valores que permanecieron inmutables en la optimización y equilibrado de potencias.

Component	NG feed (mol%)	Refrigerant (mol%)
Nitrogen	4.0	11.6
Methane	87.5	28.4
Ethane	5.5	30.8 *
Propane	2.1	14.0
<i>n</i> Butane	0.5	5.7
<i>i</i> Butane	0.3	0.0
<i>i</i> Pentane	0.1	9.5

Tabla 4 Composiciones de partida en cálculos.

- * La suma de todas las fracciones del refrigerante en el caso base era de 0.999, por lo que se decidió añadir esa milésima al componente mayoritario para evitar errores de cálculo.

Compressor discharge pressure, p_2	24 bar
Feed (natural gas) operating pressure, p_6	40 bar
Feed flowrate	0.24 mol/s
Pressure before combustion chamber, p_{14}	20 bar
Minimum temperature approach in the cold box heat exchangers, ΔT_{min}	3 K
Minimum temperature approach in the condensers, aftercoolers, ΔT_{min}	5 K
Pressure drop in the heat exchanger, Δp	0 bar
Adiabatic efficiency of compressor, $\eta_{ad,c}$	80%
Adiabatic efficiency of turbine, $\eta_{ad,t}$	90%
Ambient temperature	300 K
Heat inleak from ambient	0 W

Tabla 5 Bases de diseño.

En el aire se tomó una concentración de 79% para el nitrógeno y 21% para el oxígeno, ignorando el resto de componentes.

Los valores de presión habituales para la cámara de combustión de la turbina están entre 10 bar y 27 bar (Darrow et al., 2017), por lo que se escogió un valor intermedio de 20 para los cálculos.

Los cálculos se validaron empleando estos valores junto con la temperatura de la corriente 7 a 113 K y una presión de entrada ligeramente menor a la establecida en la tabla de corrientes.

Esta modificación surge de la discrepancia en el caso base para este dato en la tabla de bases de diseño y la tabla de corrientes, ya que aparecen los valores 3 bar y 4 bar respectivamente, y mientras que para 3 bar el proceso sería realizable, con 4 bar no se respetaría la temperatura mínima de 3 K en el intercambiador. Es por este motivo que para corroborar los resultados se empleó la presión máxima que respetase esta diferencia, 3.88 bar, ya que al reducir la diferencia de presiones entre la entrada y salida se reduce el trabajo requerido en los compresores, y al ser lo más eficaz se asume que fue el valor usado en el proceso.

Hay que destacar que en todo el proceso no se realizó ningún tipo de comprobación frente a la posibilidad de condensación retrograda en los compresores, únicamente se comprobó que la fracción de vapor fuese 1 a la entrada de los mismos. También conviene recordar que un solo caso de condiciones de operación no es suficiente para validar los resultados del modelo, especialmente si se va a emplear en condiciones alejadas de las de referencia. Aparte de este cálculo puntual, se realizó la simulación del proceso en el simulador comercial Aspen, que condujo en múltiples otros cálculos de comparación a resultados similares en todos los sentidos.

3. Optimización

3.1. Descripción del proceso de cálculo

Todo el desarrollo que se presenta a continuación se puede seguir de forma gráfica en el diagrama de flujo del algoritmo de la Ilustración 11.

Para comenzar la iteración se requiere una estimación inicial de temperatura en la corriente 7, pudiendo caracterizar a partir de aquí la corriente de gas natural y de refrigerante. Se escogió el valor de 113 K que presenta el ejemplo aprovechando la necesidad de validar los cálculos y que presumiblemente sería un valor razonablemente cercano a la solución, lo cual se corroboró a posteriori en el resultado final de 120.1 K.

Una vez asignado el valor de temperatura en la corriente 7, se obtiene el valor de temperatura en la corriente 5 imponiendo que entre ambos exista la diferencia de temperatura mínima de 3 K. Este criterio se aplica porque cuanto menor sea la diferencia de temperaturas entre las corrientes fría y caliente en el intercambiador menor consumo de energía requerirán los compresores.

Para seleccionar la presión baja del refrigerante, correspondiente a las corrientes 1 y 5, se escoge la menor de entre las dos siguientes:

- Presión con la que la diferencia de temperaturas entre la corriente 4 y 5, antes y después de la válvula de expansión, es igual a la diferencia de temperatura mínima, 3 K. Recuérdese que la corriente 5 debe enfriar a la corriente 4 hasta la entrada en la válvula de expansión.
- Presión máxima que no provoque condensación en la corriente 2a, asumiendo que la relación entre presión de entrada y salida es la misma para las dos etapas de compresión del refrigerante. Su valor es de 3.91 bar.

El criterio para seleccionar la primera presión es el mismo que para la temperatura de la corriente 7, ya que al reducir la diferencia de temperatura entre el punto 4 y 5 también se reduce la diferencia entre las presiones alta y baja del refrigerante. Esto provocaría un menor consumo de energía en los compresores.

El criterio para la segunda presión es respetar la limitación técnica de los compresores frente a corrientes que presentan una fracción de líquido. Este será el caso cuando las potencias están equilibradas.

Después de establecer la presión baja del sistema se procede al cálculo del flujo mínimo de refrigerante mediante el uso de la curva gran compuesta: se va reduciendo el flujo hasta que aparece un pinch interior, es decir, no en el nivel más alto ni en el más bajo de temperatura desplazada, donde aparecen inherentemente

pinches (flujos térmicos nulos) debido a que el cambiador se ha calculado partiendo de la condición de balance energético. Para llevarla a cabo se emplea el método de bisección, tomando como puntos iniciales de la iteración:

- Temperatura máxima para la corriente 1, 302 K, obtenida de restarle a la corriente 3 la diferencia mínima de temperatura permisible en el intercambiador (aunque esto es una simplificación, probablemente las diferencias de T mínimas permitidas en el cambiador criogénico y en los enfriadores con agua son diferentes).
- Temperatura mínima para la corriente 1, elegida como la mayor entre su temperatura de rocío, para evitar condensación a la entrada del compresor, y la temperatura que haría que el punto 1 y 3 fuesen isoentálpicos. Se escoge el mayor de entre los por ser más restrictivo.

Esto se debe a que una vez establecida la temperatura para la corriente 1 se puede calcular el flujo de refrigerante mediante un balance de energía al intercambiador.

$$n_{ref} = \frac{n_{NG} \cdot (h_6 - h_7)}{(h_1 - h_5) - (h_3 - h_4)} = \frac{n_{NG} \cdot (h_6 - h_7)}{h_1 - h_3} \quad (1)$$

n_{ref} : flujo molar del refrigerante

n_{NG} : flujo molar del gas natural

h_i : entalpía específica de la corriente i

De esta ecuación se deduce que la temperatura máxima corresponde al flujo de refrigerante mínimo y la temperatura mínima al flujo máximo, llegando a ser infinito en el caso isoentálpico.

El criterio para la bisección será binario: cuando en la construcción de la GCC aparecen necesidades de refrigeración o calefacción significa que la temperatura escogida es demasiado alta y debe emplearse un mayor flujo de refrigerante; en caso contrario, es decir, sin necesidades de calefacción ni refrigeración, debe escogerse una temperatura mayor para emplear un menor flujo de refrigerante. Este proceso se repite hasta que la diferencia de temperaturas entre iteraciones sea menor a un valor establecido y no existan necesidades de refrigeración o calefacción.

A continuación, se muestran unas gráficas representando la gran curva compuesta, las curvas compuestas fría y caliente y las entalpías específicas del gas natural y el refrigerante para el caso de potencias equilibradas, permitiendo visualizar el resultado de la optimización con la bisección.

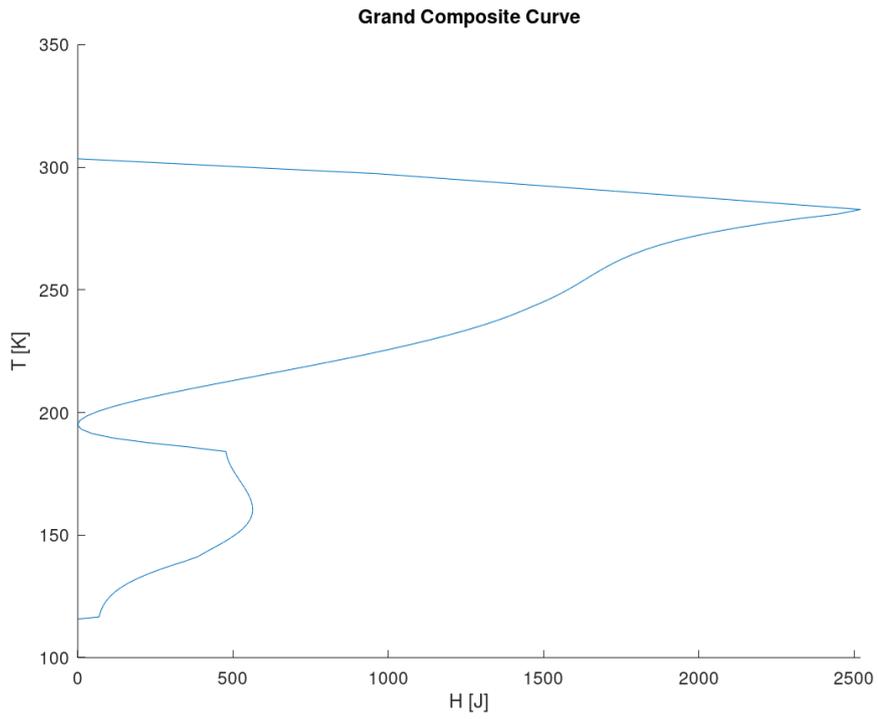


Ilustración 8 Curva Grand Compuesta del proceso

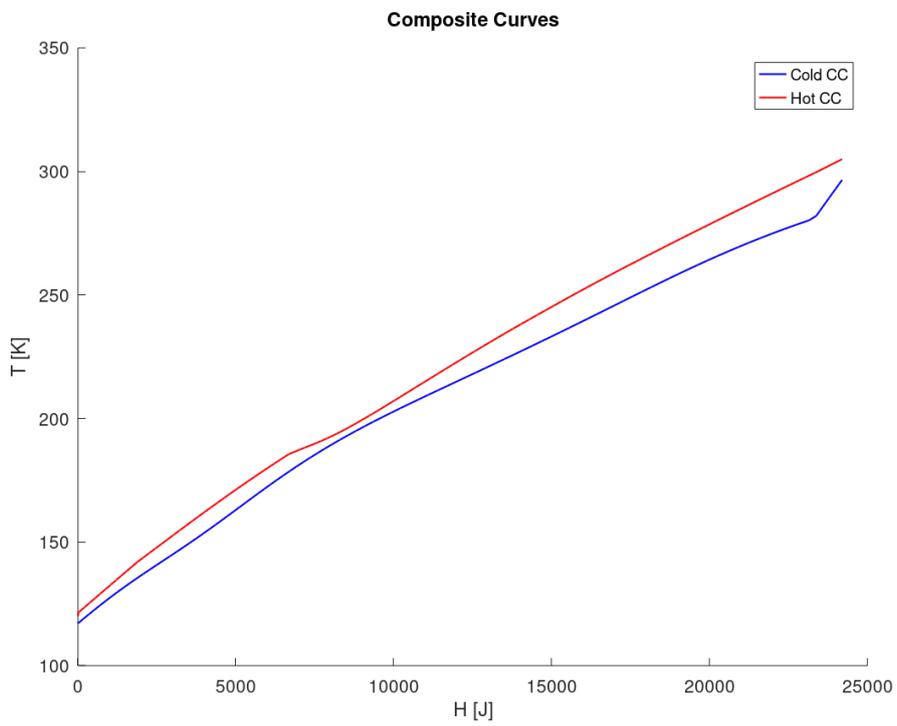


Ilustración 9 Curvas compuestas del proceso

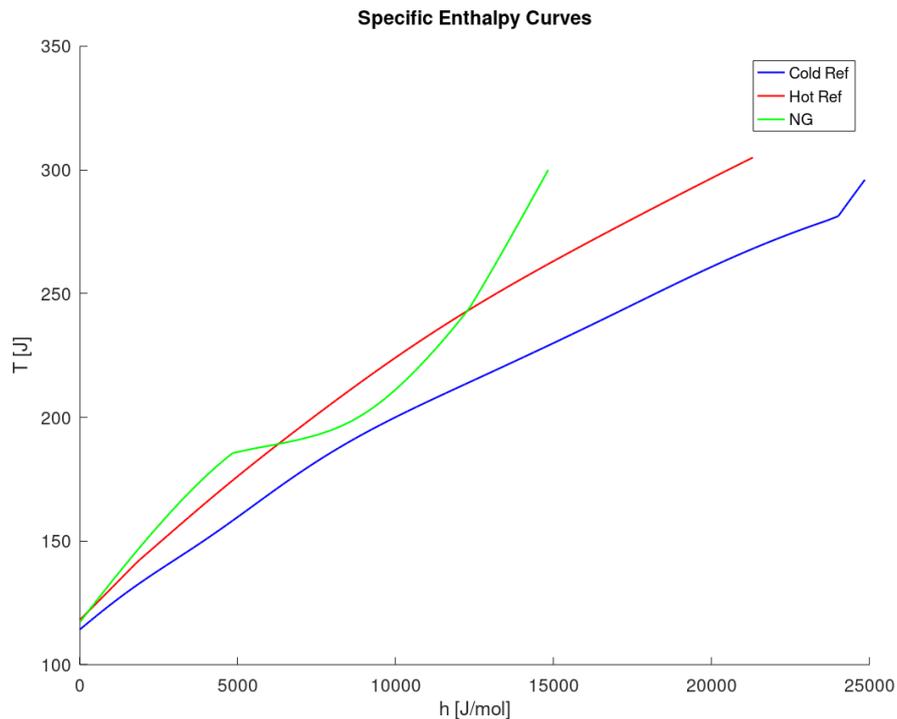


Ilustración 10 Entalpías específicas del refrigerante y gas natural.

Como se puede apreciar en todas ellas, alrededor de los 200 K, 194.9 K para ser exactos, se consigue por este sistema un pinch de proceso, indicando que no es posible reducir más el flujo de refrigerante para aproximar entre sí las curvas compuestas caliente y fría sin violar la diferencia de temperatura mínima en el intercambiador.

Es precisamente el objetivo del algoritmo genético, para el que este proceso sirve de base, el que se encargaría de modificar estocásticamente las condiciones del refrigerante, como las fracciones molares de sus componentes y las presiones inicial y final, con el objetivo de encontrar un mínimo absoluto en el consumo de energía para los compresores. Pero nótese que dentro de cada etapa de optimización marcada por el algoritmo genético se realiza el ajuste al mínimo absoluto del flujo de refrigerante para esas condiciones.

Cuando la temperatura 1 queda definida se puede calcular el consumo energético de los dos compresores que llevan la presión desde el punto 1 hasta el punto 2, y quedan por tanto completamente caracterizadas las corrientes del refrigerante.

De forma simultánea se puede calcular la sección del gas natural una vez se concretó la temperatura 7.

Se calcula una válvula, como isoentálpica, entre los puntos 7 y 8, obteniendo una fracción de vapor y de líquido. Ambas fases se escinden en el separador de fases, a

partir del cual se continuará trabajando con la fracción de vapor en una sección que no está presente en el proceso de referencia, ya que fue añadido a mayores para aplicar el equilibrado de potencias.

La corriente 10 queda definida por el flujo y la composición de vapor que sale del separador de fases, con lo que se puede calcular el flujo necesario de aire asumiendo que será 3.5 veces el estequiométrico para la combustión de los hidrocarburos presentes en la corriente 10.

Después de las compresiones, que se calculan como isoentrópicas y se corrigen mediante una eficacia específica para cada compresor, se obtienen los valores de temperatura en 11 para el EFG y en 13 para el aire, tras lo que se realiza una mezcla isoentálpica de las dos corrientes, que permite calcular la temperatura del punto 14, mientras que su composición se deriva del balance de materia, y se utiliza posteriormente para determinar la energía térmica liberada por la combustión mediante el poder calorífico inferior de cada componente presente en la mezcla.

La temperatura y composición de la corriente 15 se obtiene asumiendo una combustión completa de los hidrocarburos junto con el balance de energía a una combustión empleando el poder calorífico de la mezcla.

$$h_{15}(T_{15}) = \frac{n_{Mix} \cdot (h_{14}(T_{14}) - h_{14}(T_o)) + LHV_T}{n_{FG}} + h_{15}(T_o) \quad (2)$$

La temperatura 16 se obtiene tras calcular la expansión en la turbina, igualmente isotrópica y corregida mediante la eficacia correspondiente, con lo que quedan especificadas todas las corrientes del proceso.

El último paso es comparar la potencia producida en la turbina de expansión con la consumida en los cuatro compresores. Sí la diferencia no es menor a una tolerancia se repite el proceso descrito con un nuevo valor para la temperatura 7, y en caso de serlo se considera terminado el algoritmo y resuelto el problema.

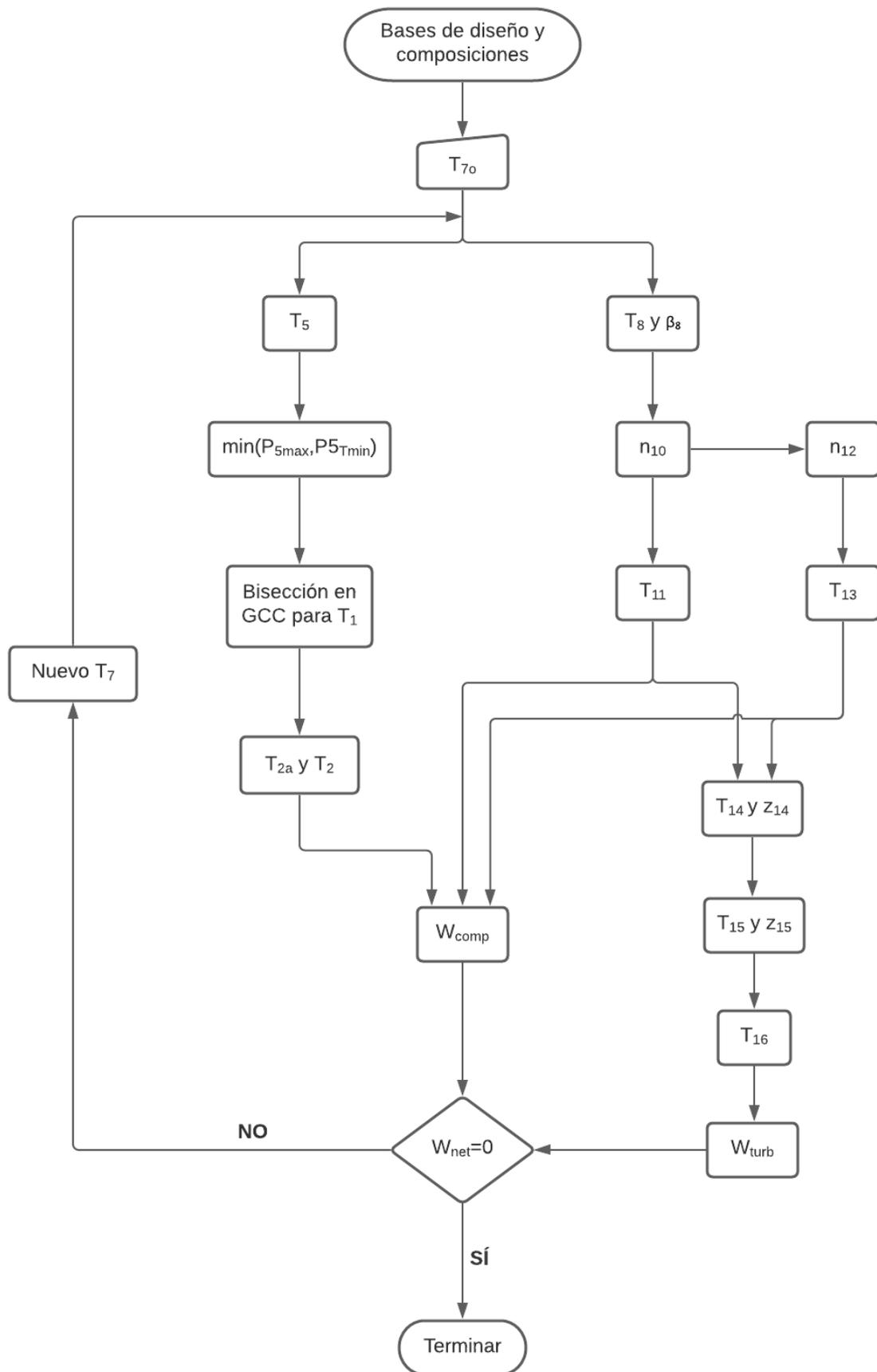


Ilustración 11 Diagrama de flujo del algoritmo empleado en el proceso.

3.2. Tablas de corrientes y resultados

En la Tabla 6 y la Tabla 7 se muestran las corrientes caracterizadas del proceso descrito en la Ilustración 7 para el caso de las potencias equilibradas.

Refrigerant							
	1	2a	2b	2	3	4	5
Temperature, K	296.6	348.2	305.0	359.5	305.0	121.6	117.1
Pressure, bar	3.9	9.7	9.7	24.0	24.0	24.0	3.9
Vapor fraction	1.000	1.000	1.000	1.000	0.814	0.000	0.097
Flow rate, mol/s	0.982	0.982	0.982	0.982	0.982	0.982	0.982

Tabla 6 Caracterización de las corrientes de refrigerante.

Las concentraciones de los componentes de las corrientes en la Tabla 6 son los del refrigerante indicados en la Tabla 4, por lo que no se repiten.

	Natural Gas			LNG	Flash gas		Air		Mix	Flue gas	
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Temperature, K	300.0	120.1	109.2	109.2	109.2	270.0	300.0	784.7	724.1	1382.7	752.0
Pressure, bar	40.0	1.0	1.0	1.0	1.0	20.0	1.0	20.0	20.0	20.0	1.0
Vapor fraction	1.000	0.000	0.104	0.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Flow rate, mol/s	0.240	0.240	0.240	0.215	0.025	0.025	0.466	0.466	0.491	0.563	0.563
Nitrogen	0.0400	0.0400	0.0400	0.0112	0.2891	0.2891	0.7900	0.7900	0.7646	0.6541	0.6541
Oxygen	-	-	-	-	-	-	0.2100	0.2100	0.1994	0.1572	0.1572
Carbon dioxide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0314	0.0314
Water	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1572	0.1572
Methane	0.8750	0.8750	0.8750	0.8940	0.7108	0.7108	-	-	0.0360	-	-
Ethane	0.0550	0.0550	0.0550	0.0614	0	0	-	-	0	-	-
Propane	0.0210	0.0210	0.0210	0.0234	0	0	-	-	0	-	-
n Butane	0.0050	0.0050	0.0050	0.0056	0	0	-	-	0	-	-
i Butane	0.0030	0.0030	0.0030	0.0033	0	0	-	-	0	-	-
i Pentane	0.0010	0.0010	0.0010	0.0011	0	0	-	-	0	-	-

Tabla 7 Caracterización de las corrientes siguiendo al gas natural.

Los guiones indican que el componente nunca está presente en esa corriente mientras que cuando solo hay un 0 significa que el componente está en una fracción molar extremadamente baja para ser representada en las tablas, aunque en los cálculos se tengan en cuenta.

Una vez definidas la presión, temperatura, composición y flujo de todas las corrientes se pueden obtener las potencias de los compresores y turbina.

	T 7 [K]	Comp-1	Comp-2	Comp-3	Comp-4	Turbine	Net
		[W]					
Inicio	113.0	2966.8	2916.6	74.1	3544.7	6491.1	3011.1
Final	120.1	2833.1	2773.6	123.6	6856.7	12587.0	0

Tabla 8 Potencias de caso base y con potencias equilibradas.

Como se puede observar en la tabla anterior, hay una ligera disminución en la potencia de los compresores de refrigerante debido a que en el primer caso base el flujo es de 1.03 mol/s mientras que cuando las potencias están equilibradas es de 0.98 mol/s.

Este cambio es debido al aumento de temperatura a la salida del intercambiador, punto 7, para que el flujo de vapor sea mayor en 10 ya que para el caso base con T7 a 113K la potencia neta acaba en negativo.

El tiempo que requiere el algoritmo para encontrar la solución ronda los 4 minutos, valor dependiente del hardware, por lo que se procede a realizar una estimación del tiempo que podría llevarle al algoritmo genético converger.

Generalmente las poblaciones en los algoritmos genéticos no suelen ser muy bajas, porque esto da lugar a soluciones poco óptimas. Los valores rondan los 100 individuos para problemas del vendedor ambulante y para estos valores sigue habiendo mejora en la búsqueda de la solución hasta con 1600 iteraciones (Hassanat et al., 2019) por lo que se tomaran esos dos datos para la estimación.

$$\begin{aligned}
 t_{total} &= t_{ind} \cdot Población \cdot Iteraciones = 4 \cdot 100 \cdot 1600 \\
 &= 640000 \text{ min} = 444.4 \text{ días}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Este es un valor de tiempo poco asequible por lo que se concluye que no se puede implementar el algoritmo desarrollado como función objetivo en un algoritmo genético.

IMPACTO AMBIENTAL

El trabajo está enfocado a la industria de licuación de gas natural, donde existen refrigerantes tóxicos y altos consumos de energía. Al tratar de reducir el refrigerante presente en el sistema, se consigue reducir el riesgo que presenta el mismo en caso de fuga y, al mismo tiempo, se minimiza la huella de carbono del proceso ya que disminuye el consumo de energía en la licuación.

CONCLUSIONES

- El modelo desarrollado permite simular correctamente el proceso en la medida en la que ha sido posible su validación frente a un único caso de referencia
- Se ha propuesto y argumentado el empleo de una función objetivo a minimizar, la fracción de vapor tras el flash final de gas natural, que tiene en cuenta aspectos más generales que el simple consumo específico de compresión. Se considera que, sumándolo a los costes de inmovilizado, constituiría un mejor criterio para cuantificar la eficacia global del proceso
- Se ha propuesto también el equilibrado de las potencias producida y consumida, lo que permite cuantificar con mayor certeza la viabilidad del proceso en términos de consumo de energía
- El algoritmo propuesto consigue minimizar el flujo de mezcla refrigerante, incluida la satisfacción de la condición de equilibrado de potencias suplementario, para las condiciones originales del problema

La duda que surge es si el algoritmo es lo suficientemente robusto frente a la miríada de concentraciones y presiones bajo las que tendría que trabajar al utilizarse como función objetivo en el algoritmo genético y si sería realizable en un tiempo razonable.

Para el primer caso no existe certeza absoluta hasta su implementación, pero para el segundo, una estimación basada en el tiempo de resolución del proceso y el número de iteraciones requeridas según bibliografía, permite concluir como irrealizable su implementación, aunque es posible que haya sido un análisis excesivamente pesimista dada la falta de experiencia con el algoritmo genético.

BIBLIOGRAFÍA

- Aly, F. A., & Lee, L. L. (1981). Self-consistent equations for calculating the ideal gas heat capacity, enthalpy, and entropy. *Fluid Phase Equilibria*, 6(3-4), 169-179. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(81\)85002-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(81)85002-9)
- Darrow, K., Tidball, R., & Wang, J. (2017). Darrow K, Tidball R, Wang J, Hampson A. Catalog of CHP technology, US Environmental Protection Agency 2017. *Environmental Protection*, September, 73.
- Hassanat, A., Almohammadi, K., Alkafaween, E., Abunawas, E., Hammouri, A., & Prasath, V. B. S. (2019). Choosing mutation and crossover ratios for genetic algorithms-a review with a new dynamic approach. *Information (Switzerland)*, 10(12). <https://doi.org/10.3390/info10120390>
- He, T., Karimi, I. A., & Ju, Y. (2018). Review on the design and optimization of natural gas liquefaction processes for onshore and offshore applications. *Chemical Engineering Research and Design*, 132, 89-114. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.01.002>
- Kidnay, A. J., Kidnay, A. J., Parrish, W. R., & McCartney, D. G. (2011). Fundamentals of Natural Gas Processing. In *Fundamentals of Natural Gas Processing*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b14397>
- Korpyś, M., Wójcik, J., & Synowiec, P. M. (2014). Methods for sweetening natural and shale gas. *Chemik*, 68(3), 213-215.
- Mokhatab, S., Poe, W. A., & Mak, J. (n.d.). *Mokhatab, S., Poe, W. A., & Mak, J. (2019). Handbook of natural gas transmission and processing: Principles and practices.*
- Qyyum, M. A., Qadeer, K., & Lee, M. (2018). Comprehensive Review of the Design Optimization of Natural Gas Liquefaction Processes: Current Status and Perspectives. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(17), 5819-5844. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03630>
- Soave, G. (2015). New Srk Parameter Mixing Rules. *Unpublished*, September. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3941.6806>
- Song, C., Tan, S., Qu, F., Liu, W., & Wu, Y. (2019). Optimization of mixed refrigerant system for LNG processes through graphically reducing exergy destruction of cryogenic heat exchangers. *Energy*, 168, 200-206. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.11.105>
- Venkatarathnam, G. (2010). Cryogenic Mixed Refrigerant Processes. In *International Journal of Refrigeration* (Vol. 33, Issue 3). <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2009.11.013>
- Zhang, J., Meerman, H., Benders, R., & Faaij, A. (2020). Comprehensive review of current natural gas liquefaction processes on technical and economic performance. *Applied Thermal Engineering*, 166(August 2019), 114736. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114736>

ANEXO

Material complementario

Adjunto a este archivo se encontrarán los scripts desarrollados para la simulación del modelo y el algoritmo.