

Universidad de Valladolid



## UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

## ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

## Grado en Ingeniería Química

# ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA PRESIÓN DE ALIMENTACIÓN EN PLANTAS DE LICUEFACCIÓN DE GAS NATURAL MEDIANTE REFRIGERANTE MEZCLADO

Autor: Martínez Medina, Raúl Tutor: Mato Chaín, Fidel Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente

Valladolid, Julio de 2021

### **RESUMEN**

Las publicaciones científicas que abordan la optimización del proceso de licuefacción de NG parten de alimentaciones de este a presiones muy diferentes, que dependerán de los tratamientos aplicados. Este trabajo parte del proceso de licuefacción de NG propuesto por Venkatarathman (2008) para estudiar el efecto de una variación de la presión de alimentación del NG respecto del valor aceptado por el autor (40 bar), sobre las principales variables del proceso.

Para ello, se simuló dicho proceso con el Software Aspen Plus, y una vez simulado el caso base, se introdujeron cambios en la presión de alimentación del NG y se estudiaron las respuestas de las variables de temperatura, fracción de vapor y potencia consumida por los compresores. También se estudió el efecto sobre la composición del refrigerante mezclado de proceso, y se propusieron nuevas mezclas de modo que el proceso pueda operar sin sufrir un aumento de demanda energética.

### PALABRAS CLAVE

LNG, Presión, Tratamiento de NG, SMR, Simulación.

### **ABSTRACT**

Studies on the liquefaction of NG optimization problem takes the NG feed at very different pressure conditions, which depends on the treatments applied to the NG. This work is based on the NG liquefaction process proposed by Venkatarathman (2008) to study the effect a change in the NG feed Pressure may have on the main process variables, when this pressure is different from that given by the author.

To achieve this, the process was simulated by means of the software Aspen Plus, and once the base case had been simulated changes were introduced in the NG feed pressure and the responses of the temperature, vapour fraction and power consumed by the compressors were studied. The effect on the composition of the mixed process refrigerant was also studied, and new mixtures were proposed so that the process can operate without suffering an increase in energy demand.

### **KEYWORDS**

LNG, Pressure, NG Treatment, SMR, Simulation.

## <u>ÍNDICE</u>

INTRODUCCIÓN	11
1. Aspectos Generales	11
2. Introducción a los Procesos de Licuefacción de Gas Natural	13
2.1. Uso de Refrigerantes Mezclados en Procesos de Licuefacción	13
2.2. Descripción de las Principales Tecnologías de Licuefacción de Gas	
	15
3. Tratamientos para mejora de la calidad del NG	20
CONTEXTUALIZACION DEL TEG	23
OBJETIVOS	25
DESARROLLO	27
1. Procesos de Tratamiento de Gas Natural	27
1.1. Field Operations & Inlet Receiving (Operaciones de Yacimiento & Recepción de la Entrada)	28
1.2. Inlet Compression (Compresión Inicial)	29
1.3. Gas Treating (Retirada de Gases Ácidos)	30
1.3.1. Procesos De Absorción Químicos	31
1.3.2. Procesos De Absorción Físicos	32
1.3.3. Procesos De Tratamiento Por Adsorción	33
1.3.4. Sistemas De Membranas	34
1.4. Dehydration (Deshidratación)	35
1.4.1. Procesos De Absorción	35
1.4.2. Procesos De Adsorción	36
1.4.3. Procesos Con Membrana	37
1.5. Hydrocarbon Recovery (Recuperación de Hidrocarburos)	37
1.6. Nitrogen Rejection (Retirada de Nitrógeno)	39
2. Descripción del Proceso	42
3. Simulación en Aspen Plus	48
<ol> <li>Estudios de Sensibilidad de la Potencia Consumida por los Compresores y Fracción de Vapor del NG</li> </ol>	<sup>,</sup> la 55
<ol> <li>Refrigerantes Mezclados Propuestos Para La Adaptación Del Proceso A Cambios En La Presión De Alimentación.</li> </ol>	58
<ol> <li>Efecto de la Presión de Alimentación sobre la Temperatura de las Corrient y 8 y sobre el Funcionamiento del HX</li> </ol>	es 7 77

6.1. Estudio de la Temperatura de la Corriente 7	77
6.2. Estudio de la Temperatura de la Corriente 8	78
6.3. Estudio del funcionamiento del HX	80
<ol> <li>Efecto de la Presión de Alimentación sobre las Composiciones de las Corrientes de EFG y LNG</li> </ol>	87
7.1. Composición de la Corriente de EFG	87
7.2. Composición de la Corriente de LNG	89
CONCLUSIONES	95
BIBLIOGRAFÍA	97

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Retrospectiva del consumo y demanda de las diferentes formas de	
energía y previsiones para el futuro (He et al., 2018)	.13
Figura 2 LNG Chain Value (Serrato et al., 2021)	.15
Figura 3 Diagrama T-h de Nitrógeno Puro y de una mezcla típica de Hidrocarburo	s y
Nitrogeno (Venkatarathnam, 2008)	.16
Figura 4 Curva de Enfriamiento del NG en un Proceso de Licuefacción por Casca	da 17
(ne et di., 2010)	. ⊥ /
2018)	, .18
Figura 6 Diagrama de Flujo de un Proceso de Licuefacción con Refrigerante	
Mezclado (He et al., 2018).	.19
Figura 7 APCI C3MR Process (He et al., 2018)	.20
Figura 8 Proceso de Licuefacción basado en Expansión (Zhang et al., 2020)	.20
Figura 9 Curvas de Emmamiento superpuestas de los 3 procesos principales de	01
licuetaccion de NG (Zhang et al., 2020).	.21
Figura 10 Aplicaciones de Procesos Onshore en Plantas de LNG (Zhang et al.,	~ ~
2020)	.22
Figura 11 Etapas desde la extracción del NG hasta su comercialización como LN	G .30
Figura 12 Esquema de los procesos más habituales de tratamiento de NG	
(nombres que se les dan en la literatura)	.30
Figura 13 Proceso típico de gases ácidos con aminas (Kidnav et al., 2011).	.34
Figura 14 Proceso de tratamiento por adsorción (Alcheikhhamdon & Hoorfar.	
2016)	35
Figura 15 Proceso en 2 etapas de tratamiento de NG por membranas	.00
(Alcheikhhamdon & Hoorfar, 2016)	36
Figura 16 Proceso de deshidratación por absorción con dicoles (Kidnay et al	.00
	28
Eigura 17 Sistema de refrigeración con prenanc/Kidnay et al. 2011)	40
Figura 19 Dragona de Hudragorhan Dagovou por refrigeración magónico y TE	.40
(Alebeithereden & Leaster 2016)	10
(Alcheikhnamdon & Hoonar, 2016)	.40
Figura 19 Proceso de destilación criogenica	.42
Figura 20 Proceso de Refrigeración SMR propuesto por (Venkatarathnam, 2008)	).
	.44
Figura 21 Diagrama T-h para el NG licuado con isóbaras a 65 y 40 bar, $T_c y T_b$	
corresponden a los puntos de rocio y de burbuja, respectivamente, y T <sub>c</sub> a la	_
temperatura crítica (Venkatarathnam, 2008)	.45
Figura 22 Tren de Compresión del Proceso SMR propuesto por (Venkatarathnam	۱,
2008)	.46
Figura 23 Perfil de Temperatura en el HX del proceso propuesto por	
(Venkatarathnam, 2008).	.48

Figura 24 Diferencia de Temperatura de las Corrientes del HX en el proceso por	
(Venkatarathnam, 2008)	49
Figura 25 Proceso de Licuefacción de NG simulado en Aspen Plus	51
Figura 26 Curva de Enfriamiento de la corriente de NG	52
Figura 27 Perfiles de Temperatura en el HX	55
Figura 28 Diferencia de Temperaturas entre las Corrientes en el HX	55
Figura 29 Curvas de Variación T-H para las tres corrientes del HX.	56
Figura 30 Dependencia de la potencia consumida por los compresores frente a la	а
presión de la corriente de entrada del NG	58
Figura 31 Variación de la fracción de vapor del LNG con la presión del NG	58
Figura 32 Comparación de la potencia consumida por los compresores con la	
mezcla original y la mezcla 1	61
Figura 33 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la	3
mezcla 1	62
Figura 34 Ahorro que proporciona usar la Mezcla 1 frente a la Presión de	
Alimentación	62
Figura 35 Comparación de la potencia consumida por los compresores con la	
mezcla original y la mezcla 2	63
Figura 36 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la	ł
mezcla 2	64
Figura 37 Ahorro que proporciona usar la Mezcla 2 frente a la Presión de	
Alimentación	64
Figura 38 Comparación de la potencia consumida por los compresores con la	
mezcla original y la mezcla 3	65
Figura 39 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la	ł
mezcla 3	66
Figura 40 Ahorro que proporciona usar la Mezcla 3 frente a la Presión de	
Alimentación	66
Figura 41 Comparación de la potencia consumida por los compresores con la	
mezcla original y la mezcla 4	67
Figura 42 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la	ł
mezcla 4	68
Figura 43 Ahorro que proporciona usar la Mezcla 4 frente a la Presión de	
Alimentación	68
Figura 44 Comparación de la potencia consumida por los compresores con la	
mezcla original y la mezcla 5	69
Figura 45 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la	ł
mezcla 5	70
Figura 46 Ahorro que proporciona usar la Mezcla 5 frente a la Presión de	
Alimentación	70
Figura 47 Comparación de la potencia consumida por los compresores con la	
mezcla original y la mezcla 6	71
Figura 48 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la	ł
mezcla 6	72

Figura 49 Ahorro que proporciona usar la Mezcla 6 frente a la Presión de
Alimentación72
Figura 50 Comparación de la potencia consumida por los compresores con la
mezcla original y la mezcla 773
Figura 51 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la
mezcla 774
Figura 52 Ahorro que proporciona usar la Mezcla 7 frente a la Presión de
Alimentación74
Figura 53 Comparación del Ahorro proporcionado por las Mezclas 3,5,6 y 775
Figura 54 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la
mezcla 8
Figura 55 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la
mezcla 9
Figura 56 Temperatura de la Corriente 7 en función de la Presión de Alimentación
80
Figura 57 Dependencia de la Temperatura la Corriente 8 con la Presión de
Alimentación con la Temperatura 7 constante
Figura 58 Variación de las Temperaturas de las corrientes 7 v 8 en función de la
Presión de Alimentación 81
Figura 59 Variación de la MITA y la CSTA con la Presión del NG 82
Figure 60 Perfil de Temperatura en el Intercambiador a $P = 25$ bar
Figura 61 Diferencia de Temperatura en el Intercambiador a $P = 25$ bar
Figure 62 Perfil de Temperature en el Intercambiador e $P = 35$ bar
Figura 63 Diferencia de Temperatura en el Intercambiador a $P = 35$ bar
Figure 64 Parfil do Tomporature on al Intercombiador o $P = 30$ bar
Figura 65 Diferencia de Temperatura en el Intercambiador a $P = 40$ bar
Figure 66 Derfil de Temperature en el Intercombieder e $P = 40$ bar
Figura 67 Diferencia de Temperatura en el Intercambiador e D = 50 bar
Figure 62 Derfil de Temperature en el Intercombieder e $D = 20$ ber
Figura 60 Permi de Temperatura en el Intercambiador a P = 80 bar
Figura 69 Diferencia de remperatura en el intercampiador a P = 80 bar
Aligned a composición de la comente de EFG en función de la Presión de
Alimentacion (17 cte)
Figura /1 Composicion de la Corriente de EFG en funcion de la Presion de
Alimentacion (17 no cte)
Figura 72 Fracción Molar de C1 en la Corriente de LNG en función de la Presión de
Alimentación (T7 cte)
Figura 73 Fracción Molar de N2 en la Corriente de LNG en función de la Presión de
Alimentación (T7 cte)92
Figura 74 Fracción Molar de C2 en la Corriente de LNG en función de la Presión de
Alimentación (T7 cte)93
Figura 75 Fracción Molar de N2 en la Corriente de LNG en función de la Presión de
Alimentación (T7 no cte)93
Figura 76 Fracción Molar de C1 en la Corriente de LNG en función de la Presión de
Alimentación (T7 no cte)94

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Niveles de Contaminantes permitidos en Pipeline Gas y en Gas de	
Licuefacción (Adaptado de Kidnay et al., (2011))	.23
Tabla 2 Composición Típica del LNG producto (Adaptado de Kidnay et al., (2011))	)23
Tabla 3 Composición del NG y del Refrigerante que participan en el proceso	
(Venkatarathnam, 2008).	.46
Tabla 4 Parámetros de Operación del Proceso Optimizado por Venkatarathnam,	
(2008)	.47
Tabla 5 Corrientes del proceso mostrado en la Figura 20 especificadas por	
Venkatarathman (2008).	.47
Tabla 6 Valores numéricos de las diferencias de Temperatura mínima, a ambos	
lados y media en el HX del proceso propuesto por (Venkatarathnam, 2008)	.49
Tabla 7 Tabla de Corrientes de Proceso obtenidas con Aspen Plus (no se	
especifican las composiciones de las corrientes LNG y EFG)	.52
Tabla 8 Duties de los Equipos del Proceso	.53
Tabla 9 Flujos molares individuales de las corrientes del entorno del Flash	.54
Tabla 10 Composición (Fracción Molar) de las corrientes del entorno del Flash	.54
Tabla 11 Composición de la Mezcla 1 y Presión a la que el Consumo de los	
Compresores es mínimo	.61
Tabla 12 Composición de la Mezcla 2 y Presión a la que el Consumo de los	
Compresores es mínimo	.63
Tabla 13 Composición de la Mezcla 3 y Presión a la que el Consumo de los	
Compresores es mínimo	.65
Tabla 14 Composición de la Mezcla 4 y Presión a la que el Consumo de los	
Compresores es mínimo	.67
Tabla 15 Composición de la Mezcla 5 y Presión a la que el Consumo de los	
Compresores es mínimo.	.69
Tabla 16 Composición de la Mezcla 6 y Presión a la que el Consumo de los	
Compresores es mínimo.	.71
Tabla 17 Composición de la Mezcla 7 y Presión a la que el Consumo de los	
Compresores es mínimo.	.73
Tabla 18 Composición de la Mezcla 8 y Presión a la que el Consumo de los	
Compresores es mínimo.	.76
Tabla 19 Composición de la Mezcla 9 y Presión a la que el Consumo de los	
Compresores es mínimo	.77

## **INTRODUCCIÓN**

#### 1. Aspectos Generales

El escenario energético actual muestra cómo el gas natural gana relevancia en su papel como fuente de energía primaria en detrimento del carbón y del petróleo. Esta situación es el resultado de una combinación de factores: el aumento de la población mundial, nuevas economías emergentes y la búsqueda constante de una mejora de la calidad de vida (Serrato et al., 2021). Así, nos encontramos con el problema de satisfacer la creciente demanda de energía, sumado a los problemas ambientales que son cada día de mayor relevancia.

El gas natural (NG) se ha erigido como el mejor aliado para cubrir el aumento de las necesidades energéticas, manteniendo el compromiso de reducir las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera, gracias a esto se le considera un combustible de transición hacia nuevos sistemas de energía limpia (Serrato et al., 2021).

Se espera que en 2030 una cuarta parte de la demandad energética global se cubra con NG (Zhang et al., 2020), como se ve en la Figura 1, y se prevé que su demanda y consumo crezcan continuamente. Esto se debe a que el gas natural es el combustible fósil que menos gases de efecto invernadero produce, sus emisiones de  $CO_2$  son un 40-50% menores que las del carbón y un 25-30% que las del fuel-oil (fracción del petróleo más utilizada para producir energía primaria) (*Ministerio Para La Transición Ecológica y El Reto Demográfico - Gas Natural y Medio Ambiente*, consultado el 6 de mayo de 2021); del mismo modo su uso genera cantidades mucho menores de  $NO_X$  (el NG recién extraído del pozo contiene Nitrógeno sin embargo, una vez ha pasado por el proceso de tratamiento entero se reducen en gran medida los niveles de dicho gas) y de  $SO_2$  (el NG se debe limpiar de compuestos de azufre antes de poder ser quemado) (Kidnay et al., 2011).



Figura 1 Retrospectiva del consumo y demanda de las diferentes formas de energía y previsiones para el futuro (He et al., 2018).

La atención atraída sobre el NG ha hecho que aumente notablemente el interés en tecnologías que permitan su transporte y almacenaje. Cuando se trata de transporte, existen dos maneras de llevarlo a cabo: por medio de gaseoductos (Pipelines) que atraviesan grandes extensiones de tierra desde el yacimiento hasta el punto de distribución y consumo final (Pipeline Gas); o bien en estado líquido en forma de gas natural licuado (LNG) a través de contenedores (barcos llamados metaneros, trenes etc.).

El LNG ofrece muchas ventajas en su transporte: la mayoría de los yacimientos de NG están en lugares geográficos remotos donde no resulta viable la construcción de gaseoductos, por lo que se recurre al transporte en barcos, camiones y trenes de NG en forma de LNG; el LNG tiene una densidad unas 600 veces mayor que el NG, lo cual significa que se puede transportar (y almacenar) mucho más combustible (así, considerando una densidad de 450 Kg/m<sup>3</sup> para el LNG y un poder calorífico de 49.4 MJ/Kg un transporte con capacidad para 50 m<sup>3</sup> de combustible podría transportar unos 1111,5 GJ a máxima capacidad) (Kidnay et al., 2011). Gracias a esto el LNG permite explotar e introducir NG de pozos muy remotos al mercado mundial. Adicionalmente, el LNG se considera un combustible verde ya que sus emisiones de gases contaminantes son mucho menores que otros combustibles fósiles (gracias a los estrictos requisitos que su composición debe cumplir en cuanto a compuesto de azufre,  $CO_2$  e hidrocarburos de cadena larga, para poder acceder al proceso de licuefacción). Se espera que para 2035 el LNG sea el medio de transporte más importante de NG a nivel mundial.

La alta densidad energética del LNG hace que sea idóneo para almacenarlo con vistas a cubrir los picos de demanda de energía (la demanda es estacional y variable a lo largo del día), las plantas que licuan NG para darle este uso se denominan Peakshaving Plants. Otra ventaja que presenta es su uso como combustible, ya que permite puestas en marcha rápidas de turbinas y motores de combustión.

Desde el punto de vista económico, el precio del NG suele estar estrechamente relacionado con el del petróleo. No obstante, el seguimiento del mercado energético muestra que el precio del NG tiende a ser estable, y se adivina una independencia cada vez mayor del petróleo, estos hechos dan una gran ventaja al NG y a sus derivados (incluido el LNG) sobre los demás combustibles fósiles (Alcheikhhamdon & Hoorfar, 2016).

Todo esto hace que el LNG sea un agente de gran importancia para la industria energética global.

El LNG tiene un ciclo de vida que se denomina *LNG Chain Value*, el cual se extiende desde su extracción hasta su uso por el consumidor final. Las etapas del LNG Chain Value son:

1. Extracción: El Gas es extraído de los pozos por excavación, bombeo y procesos de extracción usando métodos que incluyen agua, productos químicos e inyección de vapor (Serrato et al., 2021).

- Pretratamiento: Después de ser extraído el Gas se envía a una planta de tratamiento donde se le retiran condensados, sólidos (Mercurio), agua, y gases contaminantes (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S), que resultarían perjudiciales para los equipos de licuefacción. (Serrato et al., 2021).
- 3. Licuefacción: El Gas es convertido en LNG por medio de uno de los procesos de licuefacción existentes en la industria (Serrato et al., 2021).
- 4. Transporte: El LNG se transporta en contenedores llamados Metaneros hasta la planta de Regasificación.
- 5. Regasificación y Consumo: En esta etapa el NG vuelve a su estado gaseoso original y es distribuido a los consumidores finales, normalmente por gaseoductos a presiones de entre 30 y 80 bar (Serrato et al., 2021).

La Figura 2 muestra un esquema del LNG Chain Value.



Figura 2 LNG Chain Value (Serrato et al., 2021)

#### 2. Introducción a los Procesos de Licuefacción de Gas Natural

#### 2.1. Uso de Refrigerantes Mezclados en Procesos de Licuefacción

Cuando los procesos de Refrigeración se operan con mezclas Refrigerantes en lugar de con fluidos puros (Nitrógeno, Propano, Etileno, Metano...) se consiguen muchas ventajas como:

- La eficiencia exergética es mayor que si se operara con fluidos puros
- Las presiones de operación son mucho menores comparadas con las que se encuentran en sistemas con fluidos puros.
- Se mejora la transferencia de calor en los intercambiadores gracias a las propiedades ventajosas de las mezclas; mientras los fluidos puros suelen operar en la región de vapor sobrecalentado, las mezclas lo hacen en la región de L+V. Esto implica coeficientes de transmisión de calor por evaporación o condensación más elevados, lo cual desemboca en

intercambiadores mucho más pequeños y un ahorro económico importante.

Estas ventajas se pueden entender mejor si miramos los diagramas termodinámicos T-h de algunas mezclas y los comparamos con los de fluidos refrigerantes puros.



Figura 3 Diagrama T-h de Nitrógeno Puro y de una mezcla típica de Hidrocarburos y Nitrógeno (Venkatarathnam, 2008)

En la Figura 3 se aprecia que la mezcla puede operar a temperaturas mucho más altas que el fluido puro y a presiones considerablemente más bajas. Para condiciones de operación típicas de procesos de refrigeración, (temperaturas que pueden rondar los 150 K) el Nitrógeno está en estado de vapor sobrecalentado (a cualquier presión), mientras que la mezcla se encontraría como mezcla líquido-vapor o como líquido saturado o subenfriado.

#### 2.2. <u>Descripción de las Principales Tecnologías de Licuefacción de Gas</u> <u>Natural</u>

La licuefacción del NG sucede cuando el gas es enfriado en un intercambiador de calor a una temperatura de unos 110 a 130 K y a una presión de operación de 20-70 bar. Esto sucede en tres etapas:

- 1. Enfriamiento del NG sobrecalentado hasta el punto de rocío (típicamente 210-240 K).
- 2. Condensación del NG hasta el punto de burbuja (típicamente 190-220 K).
- 3. Subenfriamiento hasta una temperatura de 110-130 K.

Hoy en día existen 3 tipos de procesos de licuefacción dominantes en la industria del NG:

 Los procesos en Cascada: Usan Metano, Etileno y Propano puros como refrigerantes de manera que cada uno sirve para proporcionar refrigeración a distintos niveles de temperatura hasta llegar a la temperatura final del LNG como se muestra en la Figura 4. Cada refrigerante tiene su propio circuito de refrigeración independiente como se muestra en la Figura 5.



Figura 4 Curva de Enfriamiento del NG en un Proceso de Licuefacción por Cascada (He et al., 2018)



Figura 5 Diagrama de Flujo de un Proceso de Licuefacción en Cascada (He et al., 2018)

2. Los procesos basados en Refrigerantes Mezclados (MR Process): Estos procesos se caracterizan por el uso de uno o varios fluidos refrigerantes, los cuales no son puros, sino que se componen de diferentes hidrocarburos (Metano, Etano, Propano, Butano, i-Butano etc.) y Nitrógeno. La composición de la mezcla se optimiza para que su pauta de refrigeración se adapte a la curva de enfriamiento (Temperatura vs Flujo Térmico) del NG y el área entre las dos curvas sea mínima, de manera que la destrucción de exergía sea mínima durante del proceso, con el consiguiente ahorro económico.

Como se muestra en la Figura 6, el núcleo del proceso es un intercambiador de calor multicorriente en el cual se produce el enfriamiento del NG impulsado por el ciclo de refrigeración, por el cual circula la mezcla refrigerante (Mixed Refrigerant). El LNG a la salida del intercambiador se expande hasta la presión atmosférica en una válvula, lo que provoca que se evapore una pequeña parte del LNG (típicamente se da una fracción de vapor de 0.05-0.07), esta mezcla se separa en un Flash y se obtiene por cabeza una corriente de gas compuesta fundamentalmente por nitrógeno y del resto de componentes más volátiles, y la corriente de LNG producto listo para su comercialización.



Figura 6 Diagrama de Flujo de un Proceso de Licuefacción con Refrigerante Mezclado (He et al., 2018).

El proceso MR más utilizado es el proceso denominado como APCI C3MR. Este proceso incluye dos ciclos de refrigeración: un ciclo de preenfriamiento que utiliza Propano como fluido refrigerante y el ciclo de mezcla refrigerante (MR, Mixed Refrigerant).

El ciclo de preenfriamiento enfría el NG hasta una temperatura alrededor de 243 K (dependiendo del diseño del proceso), entonces se produce el enfriamiento del NG y del propio refrigerante hasta la temperatura de proceso en el Intercambiador Multicorriente (He et al., 2018).

Gracias al circuito de preenfriamiento este proceso tiene una gran eficacia energética y esto, añadido al hecho de que sea el proceso más establecido y extendido, hace que sea objeto de un gran número de artículos para lograr optimizarlo. En concreto se busca reducir la diferencia mínima de temperaturas en el intercambiador, lo cual finalmente implica una reducción de la potencia de compresión.

El diagrama básico de proceso se muestra en la Figura 7:



Figura 7 APCI C3MR Process (He et al., 2018)

#### 3. Los procesos de refrigeración basados en Expansión en Turbina.

Estos procesos consisten igualmente en un ciclo de refrigeración que enfría el NG en un intercambiador de calor. Utilizan como fluido refrigerante o bien, metano o bien nitrógeno.

En su circuito de refrigeración poseen una turbina en vez de una válvula, con la que aprovechan la expansión del refrigerante para generar potencia que alimenta al compresor.



Figura 8 Proceso de Licuefacción basado en Expansión (Zhang et al., 2020).

Este tipo de procesos solo se utilizan en la explotación de yacimientos mar adentro gracias a que son más simples que los procesos en cascada o los MR, lo cual mejora sus condiciones de seguridad.

Los procesos MR son los preferidos gracias a su mayor eficacia energética. En la Figura 9 se ve que la curva de enfriamiento de los refrigerantes mezclados es que mejor se aproxima a la curva del NG, logrando una mayor eficiencia energética. Es importante señalar que la curva de enfriamiento del NG se ve modificada cuando cambia la composición del NG de proceso, ya sea porque este procede de un pozo diferente o porque a medida que se explota un pozo cambia la composición del NG extraído). Esto implica que la composición del refrigerante mezclado debe adaptarse a la nueva composición del NG (y a la nueva curva de enfriamiento. La corrección en el refrigerante puede suceder de forma dinámica, es decir la composición del refrigerante se controla y varía de manera continua.



Figura 9 Curvas de Enfriamiento superpuestas de los 3 procesos principales de licuefacción de NG (Zhang et al., 2020).

Como se muestra en la Figura 10 los procesos SMR son los que dominan la industria del LNG, en especial los procesos AP-C3MR habiéndose construido un gran número de plantas que usan esta tecnología, sobre todo en los últimos 20 años.



Figura 10 Aplicaciones de Procesos Onshore en Plantas de LNG (Zhang et al., 2020).

#### 3. Tratamientos para mejora de la calidad del NG

Los yacimientos de gas natural se encuentran localizados en pozos mar adentro (Offshore) o en pozos situados en tierra firme (Onshore) y pueden ir acompañados de petróleo (gas asociado, wet gas) o no (gas no asociado, dry gas).

Los componentes típicos del gas natural en la fase de extracción son:

- Hidrocarburos: Metano, Etano, Propano e hidrocarburos superiores (butanos y pentanos)
- Gases ácidos: Dióxido de Carbono y Sulfuro de Hidrógeno
- Compuesto de azufre: Mercaptanos, Azufre elemental, Sulfuro de Carbonilo etc.
- Nitrógeno y Agua
- Componentes menos comunes como Oxígeno, Mercurio y Helio

El gas natural que se extrae de los pozos tiene una composición que no es apta para que sea utilizado directamente ya que tiene una concentración variable de componentes indeseados que deben ser retirados total o parcialmente. Para lograr este fin, el gas natural pasa por un conjunto de procesos en serie en una planta de tratamiento de gas natural.

Una vez que el gas natural cumple con las especificaciones requeridas es exportado al consumidor final a través de un gaseoducto (Pipeline) o a través de un contenedor en forma de gas natural licuado (LNG) (Alcheikhhamdon & Hoorfar, 2016).

Sin embargo, no siempre es necesario que el NG sea procesado para cumplir las especificaciones acordadas, ya que en muchos casos los niveles de un cierto contaminante ya están por debajo de los niveles requeridos cuando el gas sale del pozo.

El tratamiento que debe cumplir el NG destinado a ser utilizado como materia prima en plantas de licuefacción debe cumplir unos requisitos muy estrictos en cuanto a su composición. Dichos requisitos son mucho más estrictos que los del gas natural que viaja por gaseoductos, por culpa del riesgo de formación de sólidos que obstruyan los conductos de los equipos y de las temperaturas extremadamente bajas que se alcanzan (-160°C).

La Tabla 1 compara los niveles de contaminantes permitidos para gas de entrada a plantas de licuefacción y para Pipeline gas.

Contaminante	NG para Planta de LNG	Pipeline Gas
H <sub>2</sub> O	0-0,1 ppmv	150 ppmv
H <sub>2</sub> S	0-6 mg/Nm3	6 mg/Nm3
CO <sub>2</sub>	0-50 ppmv	2-3 mol%
Compuestos de Azufre	0-20 ppmv	110-430 mg/Nm3
N <sub>2</sub>	0-1 mol%	0-3 mol%
Mercurio	0-0,01 µg/Nm3	0
Butano	0-2 mol%	0
Pentanos y Superiores	0-0,1 mol%	0
Aromáticos	0-2 ppmv	0

Tabla 1 Niveles de Contaminantes permitidos en Pipeline Gas y en Gas de Licuefacción (Adaptado de Kidnay et al., (2011)).

#### En la Tabla 2. se muestra el rango de composiciones típico del LNG producto.

Tabla 2 Composición Típica del LNG producto (Adaptado de Kidnay et al., (2011))

Componente	Rango de Composición (%mol)
Nitrógeno	0-3,91
Metano	84,18-99,8
Etano	0,06-13,64
Propano	0-3,82
Isobutano	0-0,89
n-Butano	0-1,7
Isopentano	0-0,1
n-Pentano	0-0,12

Los contaminantes críticos son el  $CO_2$  y el  $H_2S$ , cuyos niveles deben estar por debajo de 50 ppmv y de 4 ppmv (Alcheikhhamdon & Hoorfar, 2016), respectivamente. Los

niveles tan reducidos de Mercurio se deben a que este contaminante forma una amalgama con el aluminio, el cual es un material de gran importancia para la construcción de equipos criogénicos. Esta formación es una fuente de problemas por corrosión para los equipos de proceso. Así mismo el N<sub>2</sub> reduce el poder calorífico del combustible, aumenta la volatilidad del LNG, y puede provocar que se produzca un fenómeno conocido como Rollover, muy peligroso durante el transporte y almacenamiento. Dicho fenómeno consiste en que dos LNG de diferentes densidades contenidos en el mismo tanque se mezclan repentinamente provocando una liberación de vapor; este vapor es venteado cuidadosamente ya que puede provocar una explosión si encuentra una fuente de ignición cerca, por lo que su contenido debe ser también controlado (Se cree que concentraciones de nitrógeno superiores al 1% aumentan el riesgo de Rollover).

## CONTEXTUALIZACIÓN DEL TFG

Los procesos de tratamiento por los que pasa el NG que pueden ser muy variados, y dependen esencialmente de la composición del gas a la salida del pozo, es decir, dos NG de diferente procedencia pueden precisar un procesado diferente. Cada uno de los procesos de tratamiento tiene unas condiciones óptimas de Presión y Temperatura para el NG tratado, de modo que el NG debe ser sometido a expansiones y compresiones (cambios de presión, en definitiva) varias veces a lo largo del proceso de tratamiento completo hasta llegar a la planta de licuefacción.

Las publicaciones que abordan el problema de optimizar el diseño del proceso de licuefacción de NG se centran en estudiar: la eficiencia energética y exergética, o en encontrar las variables óptimas de proceso, entre otros. Sin embargo, le dan muy poca importancia al problema que representan las condiciones de entrada del NG a la planta. De modo que en la literatura se encuentran procesos en los que el NG accede a presiones de entre 20 a 70 bar sin explicación asociada. El LNG producto de estos procesos, sin embargo, se entrega a presión atmosférica, por lo que las implicaciones energéticas de este gradiente de presión para el proceso global pueden ser muy importantes y deben tenerse en cuenta a la hora de abordar cualquier optimización que incluya aspectos energéticos. Estudiar los motivos de estos diferentes valores de las presiones de acceso y las consecuencias de estas diferencias sobre los procesos ha sido la motivación principal de este trabajo.

Dicho estudio se lleva a cabo de manera semicuantitativa (sin utilizar los métodos más complejos y sofisticados utilizados en la literatura como algoritmos de optimización, algoritmos genéticos etc.). La razón detrás de esto es que la optimización rigurosa de este tipo de procesos se considera de extrema dificultad en nuestros días, pues comprende la selección de valores para un número considerable de variables de muy diferente naturaleza: entre 5 y 8 fracciones molares para especificar la composición del refrigerante, el flujo de este, las presiones alta y baja del ciclo de refrigeración y la temperatura de enfriamiento del refrigerante previa a la expansión, como mínimo. Y todo ello para un sistema estrechamente acoplado a diferentes niveles: en su operativa de proceso, intercambio de energía y termodinámica de sus equilibrios y pautas de enfriamiento y calentamiento de refrigerante y NG. La optimización, en particular si se persigue un mínimo global, de un sistema con tal número de variables es una difícil tarea desde el punto de vista del cálculo y requiere el uso de los algoritmos más eficaces y exigentes.

Se ha considerado que dicho esfuerzo superaba los estándares de un Trabajo de Fin de Grado y se ha limitado, por lo tanto, el análisis a la búsqueda de tendencias mediante simulación, sin insistir en una optimización rigurosa. Dicha simulación se realiza tomando como caso base el proceso de licuefacción propuesto por *Venkatarathman (2008)*, el cual es adoptado como proceso de referencia en numerosos procesos de optimización, y estudiando su respuesta frente a cambios en la presión de entrada del NG utilizando el software Aspen Plus.

## **OBJETIVOS**

Hacer un estudio semicuantitativo de cómo afectan las variaciones en la presión de entrada del NG en una planta de licuefacción, cuyo diagrama de proceso se muestra en la Figura 20, concretamente a:

- La composición óptima del refrigerante.
- La temperatura de salida del LNG del intercambiador de calor de proceso.
- El consumo de potencia de los compresores.
- La fracción de vapor de la corriente de LNG después de la expansión a presión atmosférica.
- La composición del LNG producto.
- La composición de la corriente de EFG.

Proponer una serie de refrigerantes mezclados para la adaptación del proceso a los cambios en la presión de alimentación del NG.

## DESARROLLO

#### 1. Procesos de Tratamiento de Gas Natural

Una planta de tratamiento de gas natural es un compendio de procesos muy variados que buscan tratar el gas natural extraído de un yacimiento para que cumpla una serie de exigencias (sobre su composición, poder calorífico etc.) que lo hagan apto para su consumo.

Toda la industria del gas natural se basa en la producción y comercialización de gas natural cumplidor de los requisitos para ser utilizado o bien como fuente de energía, o bien como materia prima para la industria petroquímica. El cumplimiento de estos requisitos es fundamental para el correcto desempeño de los procesos que dependen del gas natural. La problemática viene de las amplias diferencias entre la composición de los NG que producen los distintos yacimientos alrededor del mundo (Kidnay et al., 2011). De este modo, no se puede construir una planta de procesamiento que sea óptima y eficaz para cualquier NG, tenga la procedencia que tenga este (Rusia, Oriente Medio, América del Norte...). Esto conlleva un consumo de energía y unos costes de producción muy elevados.

Nuevos procesos menos sensibles a los cambios de las condiciones del NG y a su composición están empezando a implantarse (la tecnología de membranas es el más prometedor), sin embargo, se aprecia una reticencia de la industria a la hora de adoptar estos nuevos procesos (Alcheikhhamdon & Hoorfar, 2016).

Los procesos de tratamiento varían ligeramente si la extracción de NG se realiza mar adentro o en tierra firme, lo que en la industria se conoce como **Offshore Production** y **Onshore Production**, respectivamente.

- Offshore production: Extracción de petróleo y/o gas natural que tiene lugar en el mar o bajo el mar, basados en plataformas petrolíferas estáticas para yacimientos de fondos someros y en buques de posicionamiento dinámico para grandes profundidades, y cuya producción es enviada a una terminal de proceso Onshore a través de gaseoductos (pipelines) o de barcos.
- **Onshore production:** Extracción y procesado de petróleo y/o gas natural que tiene lugar en instalaciones situadas en tierra firme. Pueden encontrarse en la boca del pozo o recibir el gas a través de gaseoductos.

En este apartado se presentan los principales tratamientos de NG para que este cumpla con las especificaciones requeridas para poder ser utilizado como materia prima en una planta de licuefacción. Como se muestra en la Figura 11 a grandes rasgos, el NG pasa por 3 grandes etapas que hace que pase de Raw Natural Gas (Gas natural recién extraído del pozo) a LNG listo para ser comercializado. La etapa de tratamiento sería la etapa intermedia del procesado que debe pasar el NG para llegar a convertirse en LNG.



Figura 11 Etapas desde la extracción del NG hasta su comercialización como LNG.

La Figura 12 muestra la sucesión más habitual de los tratamientos hasta llegar a la etapa de licuefacción.



Figura 12 Esquema de los procesos más habituales de tratamiento de NG (nombres que se les dan en la literatura).

#### 1.1. <u>Field Operations & Inlet Receiving (Operaciones de Yacimiento &</u> <u>Recepción de la Entrada)</u>

Estas operaciones se realizan sobre el terreno en el que se encuentra el pozo de extracción de gas natural, y se encargan de recolectar el gas de distintos pozos, hacer un tratamiento preliminar y transportar el gas a la planta de procesamiento. Pueden incluir: mediciones, separación de líquidos libres, retirada del contenido en Agua, eliminación o reducción del contenido de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, control del punto de rocío, y etapas de Compresión (Kidnay et al., 2011).

Si el pozo produce NG junto con Petróleo (Associated NG) se deberá utilizar un proceso de separación NG-Petróleo en el que el NG es recuperado mediante el uso

de tres etapas de separación a presiones sucesivamente más bajas. El Associated NG casi siempre está saturado de agua, de modo que se le hace pasar por un proceso de deshidratación (Kidnay et al., 2011).

Al conjunto de operaciones descritas arriba se les suele diferenciar del resto de *Field Operations* con el nombre de *Wellhead Operations* (Operaciones que tienen lugar en las proximidades inmediatas del yacimiento, o boca de pozo).

El gas recuperado requiere de tratamientos adicionales antes de ser enviado a la planta de tratamiento, los cuáles dependen de: el contenido en agua e hidrocarburos pesados en el gas producido, la presión y la antigüedad del pozo (Kidnay et al., 2011). La mayoría de pozos producen gas junto con agua y condensado por lo que utilizar una etapa de separación es lo más común (Kidnay et al., 2011).

Una planta de gas es alimentada por varios pozos a la vez, los gases de todos los pozos se juntan a través de sistemas de recolección y de transporte formados por gaseoductos, los cuáles reciben el nombre de *gathering systems*. Para producción Offshore muchos pozos están asociados a una plataforma de extracción, entonces los gases extraídos son recolectados y transportados a través de Gaseoductos que desembocan en la planta de procesamiento de Gas, la cual se suele encontrar en tierra firme (Onshore) (Kidnay et al., 2011).

Estos sistemas cuentan con estaciones de compresión denominadas *compressor stations,* que mueven el gas hasta la planta de procesamiento. Cuentan con un equipamiento variado, que incluye: Compresores, *Air-Coolers* (Refrigeradores por aire ambiente) y separadores para retirar líquidos que hayan condensado por el camino. Son utilizadas en producción Onshore pero no se utilizan en producción Offshore a menos que el yacimiento se encuentre 100 millas (unos 160 Km) mar adentro o más (Kidnay et al., 2011).

Una vez entran en la planta pasan a un proceso que se conoce como *Inlet Receiving* (la primera de muchas separaciones gas-líquido en una planta de tratamiento de gas), donde el gas vuelve a ser sometido a operaciones de separación gas-líquido en unos equipos conocidos como *Slug Catchers*. El resultado es un NG libre de líquidos condensados durante el transporte, y de agua contenida en el gas, de tal manera que el NG pase a la siguiente etapa de su tratamiento, la Inlet Compression.

#### 1.2. Inlet Compression (Compresión Inicial)

La presión juega un papel fundamental en el procesamiento de NG, ya que mueve el gas del yacimiento a la planta, a través de la propia planta y lo inyecta en la línea que lo transporta al consumidor (Kidnay et al., 2011). Del mismo modo, su papel es fundamental en ciclos de refrigeración (como el del LNG), ya que llevan a cabo la compresión de gases consumiendo potencia, de elevado coste, por lo tanto, su influencia sobre la economía del proceso es crucial. Todo lo anterior convierte el coste de compresión en el coste operativo más importante del proceso.

Los diferentes pozos de NG producen gas a diferentes presiones. Esto sumado a los cambios de presión que experimenta el gas desde el pozo hasta la *Inlet Receiving* hace que sea necesaria una etapa de compresión para que los procesos de tratamiento posteriores se lleven a cabo a Presiones óptimas.

#### 1.3. Gas Treating (Retirada de Gases Ácidos)

Estos tratamientos tienen por objetivo reducir los niveles de concentración de gases ácidos en el NG: CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. Estos gases son especialmente problemáticos ya que hacen que el NG sea corrosivo y tóxico, y pueden dar lugar a la formación de obstrucciones (especialmente en procesos criogénicos). Además, un alto contenido en CO<sub>2</sub> reduce el poder calorífico del NG ya que no es inflamable.

De este modo, los procesos de eliminación de gases ácidos se cuentan entre los primeros que encontramos en una planta de tratamiento de NG (Alcheikhhamdon & Hoorfar, 2016).

La concentración de estos gases que haya en un NG es un criterio muy extendido para medir la calidad del NG. Se considera un gas de baja de calidad si sus niveles de CO<sub>2</sub> están por encima del 2% y si su concentración de H<sub>2</sub>S supera las 4 ppmv. Algunos NG están exentos de concentraciones reseñables de estos compuestos, no obstante, no es lo habitual, de modo que una etapa de eliminación de gases ácidos es necesaria en la mayoría de las plantas del mundo. El resultado de estos procesos de purificación deben ser NG que cumplan las estrictas restricciones para uso doméstico, transporte por gaseoductos o en procesos de licuefacción.

En uso doméstico o industrial la concentración de  $H_2S$  debe ser menor de 6 mg/Nm<sup>3</sup>, mientras que la de  $CO_2$  debe estar por debajo de un 3-4 mol%. Aunque si el gas está destinado para licuefacción la concentración de  $CO_2$  debe reducirse a unas 50 ppmv para evitar la formación de sólidos.

Los procesos de eliminación de estos gases son muy variados, ya que los niveles de contaminantes ácidos y los niveles permitidos en el gas producto cambian de un caso a otro. Existen procesos de todo tipo: físicos (absorciones sin reacción química), químicos (tratamientos con aminas), membranas, lechos porosos, tamices moleculares, adsorción, procesos criogénicos etc.

Qué proceso es el más conveniente en cada caso depende de factores muy variados (para más información consultar (Kidnay et al., 2011)) así como el disolvente, adsorbente o agente de separación idóneo.

Los procesos de absorción se engloban en dos grandes grupos: Químicos y Físicos.

#### 1.3.1. Procesos De Absorción Químicos

Son los procesos de absorción que operan con disolventes, los cuales reaccionan químicamente con los gases ácidos. Este proceso tiene lugar en un absorbedor, y sucede en dos pasos:

- 1. El gas ácido se disuelve en disolución de amina, es un proceso de absorción (físico, no incluye ninguna transformación química)
- 2. El gas ácido disuelto reacciona con la amina.

Los disolventes más utilizados son las Aminas, gracias a su capacidad de formar sales con los gases ácidos  $CO_2$  y  $H_2S$  (cuando reaccionan con ellos disueltos en disolución acuosa). Se utilizan en disolución acuosa con un 10-65% wt de amina. Tienen la desventaja de que se utilizan en disolución acuosa y que el gas de salida está saturado con agua (hará falta un proceso de deshidratación posterior)

Las Aminas más utilizadas son la Monoetanolamina (MEA) y la Dietanolamina (DEA) gracias a su alta reactividad con gases ácidos incluso a bajas concentraciones (Alcheikhhamdon & Hoorfar, 2016).

Otras aminas que vale la pena mencionar son: Metildietanolamina (MDEA) (preferida a bajas temperaturas) y Diglicolamina (DGA) (usada a altas concentraciones de gases ácidos)

El proceso de tratamiento con aminas típico es el que se presenta en la Figura 13. Consiste en una etapa de absorción de los gases ácidos en una disolución acuosa de amina que se lleva a cabo en un absorbedor, y una etapa de regeneración de la disolución en la que se recupera la disolución de aminas y se envía de vuelta al absorbedor, y los gases ácidos son enviados aguas arriba. La presiones típicas de operación son de hasta 70 bar. La eficacia del absorbedor es proporcional a su presión de operación (Alcheikhhamdon & Hoorfar, 2016), por lo tanto una etapa previa de compresión puede ser necesaria. La caída de presión típica está entre 0,35-0,7 bar. La presión concreta de salida de este proceso depende de las condiciones en las que el NG llegue de la etapa de *Inlet Compression* y de la presión de preducción del pozo, en estas circunstancias es razonable suponen un rango de presiones de entre 40-70 bar, ya que previamente está la etapa de compresión más importante de todo el proceso.



Figura 13 Proceso típico de gases ácidos con aminas (Kidnay et al., 2011).

Otro proceso común es la eliminación de gases ácidos mediante el uso de sales álcali (por ejemplo, el carbonato potásico,  $K_2CO_3$ ). Su desempeño es idóneo para retirar de  $CO_2$ . o  $H_2S$  en presencia de  $CO_2$ . El proceso de tratamiento con estas sales es muy similar al de tratamiento con aminas, pero sin separaciones por Flash.

#### 1.3.2. Procesos De Absorción Físicos

Aparte de los procesos con aminas, han sido desarrollados disolventes que son capaces de absorber los gases ácidos satisfactoriamente sin necesidad de reacciones químicas (Alcheikhhamdon & Hoorfar, 2016). Uno de estos disolventes es conocido en el mercado como Selexol, el cual está compuesto de dimetiléter de polietilenglicol.

El proceso es similar al de absorción con aminas (Figura 13). La eficacia del absorbedor es proporcional a su presión de operación (Alcheikhhamdon & Hoorfar, 2016), ya que aumentan las presiones parciales de los gases (fuerzas impulsoras del procesos). Por lo tanto, una etapa previa de compresión puede ser necesaria.

Este compuesto es muy efectivo ya que es capaz de reducir los niveles de  $H_2S$  a 4 ppmv, reducir los niveles de  $CO_2$  a 50 ppmv, y eliminar por completo todos los mercaptanos que pueden acompañar al  $H_2S$  si se encuentra en concentraciones altas. Kidnay, Arthur J., Parrish, William R., McCartney, (2011) hablan de presiones de operación que rondan los 40 bar.

#### 1.3.3. Procesos De Tratamiento Por Adsorción

Son procesos que utilizan como mecanismo la adsorción. Al igual que los procesos de absorción, pueden físicos o químicos. Pueden lograr unos nivel de pureza muy elevados cuando los procesos por absorción no sirven o cuando los flujos de gas son bajos.

Los adsorbedores comúnmente utilizados son los tamices moleculares. Sin embargo, se necesitan tamices muy grandes para conseguir tratar satisfactoriamente gases muy contaminados, por lo tanto, este tratamiento se reserva para gases con concentraciones bajas de contaminantes o como etapa final de limpieza aguas abajo antes de que el gas llegue a su destino final (planta de licuefacción, consumidor doméstico o industrial etc.).

El proceso más común de tratamiento por adsorción se muestra en la Figura 14.

Dado que el adsorbente debe ser regenerado una vez saturado de contaminantes; se necesitan varios equipos de adsorción, de modo que cuando un lecho de adsorbente esté operando, otro se esté regenerando.



Figura 14 Proceso de tratamiento por adsorción (Alcheikhhamdon & Hoorfar, 2016).

#### 1.3.4. <u>Sistemas De Membranas</u>

La tecnología de membranas permite el paso selectivo de ciertos componente a través de una barrera de plástico o cerámica, mientras los demás componentes quedan retenidos al otro lado.

La función más importante de las membranas es la retirada del CO<sub>2</sub> del gas natural. Las membranas de mayor aplicación industrial son las de acetato de celulosa, estas membranas son capaces de reducir desde el 3,2 % vol de CO<sub>2</sub> hasta las especificaciones para que el NG se considere Pipeline NG. Su atractivo radica en que la fuerza impulsora de la separación es la diferencia de presión entre ambos lados de la membrana, lo cual hace necesaria una recompresión en medio del proceso, pero esta es muy pequeña y no supone un gran gasto, aparte de hacer innecesaria la adición de un agente material de separación.

La fuerza impulsora de la separación es la diferencia de presión a ambos lados de la membrana, una etapa de compresión antes de la membrana puede ser necesaria, aunque si el NG se produce de un pozo a alta de presión la compresión es innecesaria y las membranas se convierte en opciones de separación muy económicas.

No obstante, presentan un inconveniente: los gases ácidos pueden ir acompañados de metano en la separación. Esto lleva a la necesidad de una segunda membrana que recupere el metano fugado (esto también requiere una etapa de recompresión que aumenta los gastos de operación).



El diagrama del proceso se presenta en la Figura 15

Figura 15 Proceso en 2 etapas de tratamiento de NG por membranas (Alcheikhhamdon & Hoorfar, 2016).

#### 1.4. Dehydration (Deshidratación)

Un tratamiento de deshidratación es a menudo necesario, ya sea para cumplir las especificaciones de producto o para su uso en otros procesos que no pueden llevarse a cabo si el gas de entrada contiene demasiada agua.

Un contenido en agua demasiado alto también puede ser problemático a la hora del transporte en gaseoductos, ya que puede dar problemas por corrosión o si la temperatura mínima en el gaseoducto es menor que el punto de rocío del agua, ya que puede aparecer agua libre en estado líquido, lo que puede provocar obstrucciones en lugares donde el mantenimiento suele ser imposible. También es problemático debido a que el agua no es combustible y reduce el poder calorífico del NG.

Es obligatorio llevar a cabo este tratamiento si se ha hecho antes un tratamiento con aminas para desacidificar el gas, ya que el gas libre de componentes ácidos está saturado de agua, como se mencionó en el apartado **Gas Treating**.

Si el NG va a ser licuado el contenido en agua debe ser mínimo (< 1 ppmv) (Alcheikhhamdon & Hoorfar, 2016) para que no se produzcan problemas por formación de hielo de hidratos de metano (cristales similares en aspecto al hielo que se forman a causa de la interacción de los gases ácidos con el agua causando taponamientos en los conductos).

Los procesos más extendidos de deshidratación de gas natural son absorción mediante disolventes líquidos y adsorción mediante adsorbentes sólidos.

El límite de saturación del agua en el NG aumenta a presiones bajas (Alcheikhhamdon & Hoorfar, 2016), por lo tanto los procesos de deshidratación se deben llevar a cabo a presiones bajas (al contrario que los procesos de Gas Treating).

#### 1.4.1. Procesos De Absorción

Los procesos para deshidratar el NG por absorción son físicos, es decir no incluyen reacción química.

El gas natural se pone en contacto con un líquido absorbedor que preferentemente absorbe el vapor de agua, el contenido en agua se reduce hasta las 10 ppmv. Los absorbentes más comunes son los glicoles. El glicol más comúnmente usado es el Trietilenglicol (TEG), en climas fríos también se usa el dietilenglicol (DEG) por su menor viscosidad a bajas temperaturas. El proceso más común se muestra en la Figura 16.



Figura 16 Proceso de deshidratación por absorción con glicoles (Kidnay et al., 2011).

En este proceso el gas de entrada pasa primero a través de un Scrubber donde se realiza una primera separación de sólidos y líquidos, para después entrar por el fondo del absorbedor. En este equipo entra en contacto con la solución de glicol que se encarga de absorber el agua del gas. El glicol rico en agua se dirige entonces al regenerador donde después de una serie de separaciones se recupera el glicol seco y los líquidos se envían para ser almacenados o procesados. El glicol seco se devuelve al absorbedor para continuar con el proceso. Este proceso es común para cada glicol que se utilice.

#### 1.4.2. Procesos De Adsorción

Agentes sólidos como los tamices moleculares o la sílica gel son los adsorbentes típicos para deshidratación de NG.

Este proceso tiene mucho interés en NG que se va a usar en procesos criogénicos, gracias a que reduce el contenido en agua hasta el nivel de pocas ppmv.

El esquema del proceso es similar al del tratamiento contra gases ácidos, ver Figura 14.
### 1.4.3. Procesos Con Membrana

Las membranas se utilizan para producción Offshore principalmente. Su funcionamiento es el mismo que en procesos para eliminar gases ácidos (ver Sistemas De Membranas).

### 1.5. <u>Hydrocarbon Recovery (Recuperación de Hidrocarburos)</u>

Cuando el NG se extrae del pozo suele estar saturado de hidrocarburos pesados (propano, butanos y pentanos, principalmente). Este fenómeno es debido al equilibrio químico entre estos y la fase vapor del NG.

Su presencia en sí no es perjudicial, ya que aumentan el poder calorífico del combustible. Sin embargo, son un problema por 3 motivos:

- Suben el punto de rocío del NG y puede haber problemas por formación de condensados en el transporte por gaseoductos. Por este motivo, los procesos para reducir los niveles de hidrocarburos en el NG se conocen también como procesos de control de punto de rocío.
- El poder calorífico del combustible está limitado por razones de diseño de los quemadores a 35.4-42.8 MJ/Nm<sup>3</sup>, y la presencia de hidrocarburos superiores puede hacer que lo supere.
- El fenómeno de condensación retrógrada: este fenómeno consiste en la condensación de los componentes más pesados del NG cuando se produce una caída de presión. Este comportamiento resulta muy anti intuitivo y supone un serio problema para el transporte por gaseoductos, ya que la fracción de vapor puede caer hasta un 0,95, es decir condensar hasta el 5% de líquido. Para que no se produzca este fenómeno, se deben reducir los niveles de hidrocarburos pesados de modo que el punto de rocío del NG quede suficientemente por debajo de las condiciones mínimas que se pueden dar durante el recorrido del gaseoducto.

Su separación también puede estar motivada para aprovecharlos como subproducto de venta de muy alto valor (en este caso se conocen como NGL o líquidos de gas natural).

Esta separación se consigue mediante la condensación de los hidrocarburos en procesos criogénicos. Son comunes los procesos con refrigerantes como Propano o Etileno, la selección del refrigerante viene dada por la temperatura de refrigeración que se busque.

La Figura 17 se muestra el proceso de refrigeración con propano como refrigerante.



Figura 17 Sistema de refrigeración con propano (Kidnay et al., 2011).

Sin embargo, este proceso lleva asociado altos costes económicos. Aprovechar el efecto Joule-Thomson (J-T), por el cual se puede enfriar un gas si se le expande, se vuelve una opción viable. Se sacrifica la presión del gas natural, haciéndolo expandirse en una válvula J-T para enfriarlo.

Se pueden conseguir temperaturas más bajas mediante la expansión en turbinas. Normalmente se combinan turbinas con válvulas de J-T. La pérdida de presión se compensa en un compresor, accionado gracias a que está acoplado a la turbina. A esta combinación se la conoce como Turboexpansor (TE), y supone una forma de recuperación de potencia.

Si se diera el caso de que el punto de rocío perseguido fuera demasiado bajo se recurre a combinar la compresión mecánica con refrigeración con TE, ver Figura 18.



Figura 18 Proceso de Hydrocarbon Recovey por refrigeración mecánica y TE (Alcheikhhamdon & Hoorfar, 2016).

Existen procesos alternativos para el control del punto de rocío como adsorción o absorción con fracciones de petróleo. Sin embargo, son poco frecuentes.

## 1.6. <u>Nitrogen Rejection (Retirada de Nitrógeno)</u>

En ocasiones las especificaciones de producto exigen que no se supere una determinada concentración de nitrógeno en el gas natural. Las razones detrás de esto pueden ser:

- Cumplir con las especificaciones de producto.
- Evitar el descenso en el poder calorífico debido a que el nitrógeno no es combustible.
- Evitar problemas por *Rollover*.
- El nitrógeno hace que el LNG aumente su volumen y reduzca su densidad energética.

Cuando se trata de disponer de NG apto para la licuefacción, un proceso de Nitrogen Rejection antes de la licuefacción no es muy común, a menos que sea estrictamente necesario porque los niveles de nitrógeno sean demasiado altos y provoquen daños en el intercambiador de calor. Debido a esto, el nitrógeno normalmente se separa después de la expansión a presión atmosférica del LNG, y evaporación de una pequeña fracción, en la corriente de cabezas del Flash final (End Flash Gas, EFG) (Figura 20), la cual presenta una alta concentración de los compuestos más volátiles, nitrógeno y metano.

El uso de esta corriente como combustible de una turbina de gas para proveer de potencia a los compresores del ciclo de refrigeración es una práctica frecuente, en particular en instalaciones remotas (*stranded fields*), donde no hay fácil acceso a la red eléctrica o a otros combustibles. Alternativamente, puede usarse NG de entrada a proceso para impulsar la turbina, pero se pierden otros compuestos valiosos y se reduce el porcentaje de producto licuado. En este contexto se sabe que un contenido en nitrógeno de más del 40% es perjudicial para el funcionamiento de la turbina.

Debido a esto, los procesos más comunes de Nitrogen Rejection quedan fuera del alcance de este trabajo. Solo se mencionan los más utilizados sin entrar en detalles.

Dichos procesos son:

- 1. Mezclar el gas a tratar con una corriente de gas natural fresco para reducir la concentración de nitrógeno
- 2. Destilación criogénica: su diagrama de flujo se presenta en la Figura 19



Figura 19 Proceso de destilación criogénica (Kidnay et al., 2011).

En este proceso se alcanzan temperaturas extremadamente frías (-150°C) por lo que el gas de entrada al proceso debe tener cumplir unos niveles de concentración de agua y  $CO_2$  (50 ppmv y 0,1 ppmv, respectivamente). Es capaz de reducir los niveles de nitrógeno desde niveles muy altos a concentraciones aceptables por el consumidor. Para más información de su funcionamiento consultar (Kidnay et al., 2011)

- 3. Pressure Swing Adsorption (PSA): ciclo de lechos de adsorción que separan el nitrógeno selectivamente.
- 4. Separación por Membranas
- 5. Procesos de Adsorción convencionales.

#### 1.7. Liquefaction (Licuefacción)

Una vez el NG ha pasado por todos los tratamientos anteriormente descritos (aunque no necesariamente en el orden expuesto) y cumple con todas las especificaciones

para poder ser licuado, se somete a unos de los procesos de licuefacción descritos en la INTRODUCCIÓN y se obtiene el gas natural licuado listo para su venta.

Una vez expuestos los tratamientos más comunes de tratamiento de gas natural y los procesos más habituales para llevarlos a cabo, se puede ver la fuerte dependencia de la presión del gas de entrada a la planta de licuefacción, con variables tan difíciles de controlar como: la presión de trabajo en el pozo, la composición del NG extraído, si el NG está acompañado de petróleo... Kidnay et al, (2011) recoge que el orden más habitual de los procesos de tratamiento de NG es: Inlet Receiving, Inlet Compression, Gas Treating y Dehydration, seguidos del proceso que requiera la planta en función de a qué esté destinada (recuperación de hidrocarburos, NG para licuefacción etc.). La mayoría de pozos producen NG saturado en agua, y en el caso del Associated gas esto es particularmente cierto, por lo tanto, los gases muy húmedos pasan por las separaciones que se engloban en las Wellhead Operations y posteriormente por uno de los procesos de deshidratación expuestos. También es frecuente que el NG de alimentación a la planta sea o bien rico en compuesto de azufre (sour), o bien pobre en dichos compuestos (sweet), en caso de que sea rico en compuesto de azufre un proceso de Gas Treating debe incluirse obligatoriamente. Seguidamente, se suceden los procesos de control de punto de rocío o de retirada de nitrógeno, sin embargo, no todas las plantas los incorporan, especialmente en el caso de plantas destinadas a licuefacción.

Dependiendo de la composición que tenga el NG cuando es extraído del pozo, puede requerir unos tratamientos u otros hasta que cumpla las especificaciones de producto requeridas. Desde el punto de vista de este trabajo, significa que la presión del NG al final del tratamiento es función de la presión óptima de cada proceso de tratamiento, dado que el tratamiento final no siempre es el mismo, la presión final tampoco lo es. Es decir, la composición del NG marca los tratamientos y los tratamientos marcan la presión a la que llega a la planta de licuefacción. Dadas las diferencias en la composición del NG de cada yacimiento, la presión de llegada del gas a la planta de licuefacción es variable. En conclusión, la respuesta de las variables de salida ante cambios en la presión de entrada del NG debe ser estudiada para llegar a comprender y optimizar el proceso de licuefacción.

### 2. <u>Descripción del Proceso</u>

Este trabajo toma como caso base el proceso SMR de licuefacción de NG propuesto por Venkatarathman (2008). Este proceso es el proceso de referencia utilizado por las empresas e investigadores en ingeniería química para validar los estudios de optimización de los procesos que desarrollan en el campo de la licuefacción de NG.

Venkatarathman propone un proceso de licuefacción que trabaja con 0.24 mol/s de NG a la entrada, utilizando 1 mol/s de un único refrigerante mezclado en una sola etapa (SMR Process), correspondiente con el que se muestra en la Figura 20.

Este proceso consta de dos partes:

- 1. El circuito refrigerante que enfría el NG, con una corriente a alta presión (24 bar) y otra a baja presión (4 bar).
- La línea de NG que se licua a alta presión en el intercambiador de calor (HX) y termina de enfriarse en la válvula de expansión V-2, que lo lleva a la presión atmosférica. Entre el 2 y el 9 % en moles suele separarse como gas en la corriente 10.



Figura 20 Proceso de Refrigeración SMR propuesto por (Venkatarathnam, 2008).

El proceso utiliza un refrigerante mezclado compuesto por nitrógeno e hidrocarburos, cuya composición exacta se muestra en la Tabla 3, para llevar a cabo la licuefacción de una corriente de NG (corriente 6). Su composición es función de la composición de NG, las presiones de operación, la temperatura ambiente y la presión de entrada del NG (Venkatarathnam, 2008). El autor admite que el NG entra al proceso a una presión de 40 bar y una temperatura de 300 K. La curva Temperatura-Entalpía del NG se muestra en la Figura 21, y muestra las curvas de enfriamiento a 65 y 40 bar. Estas curvas son casi lineales en las regiones de vapor sobrecalentado y líquido subenfriado, pero no son lineales en la región de equilibrio líquido-vapor, a medida que la mezcla va condensando o evaporando (especialmente a 40 bar) (Venkatarathnam, 2008).



Figura 21 Diagrama T-h para el NG con isóbaras a 65 y 40 bar,  $T_c y T_b$  corresponden a los puntos de rocío y de burbuja, respectivamente, y  $T_c$  a la temperatura crítica (Venkatarathnam, 2008).

El circuito de refrigeración consiste en la mezcla refrigerante actuando de tal manera que, en una bancada del HX (condensador), se enfría a sí misma y a la corriente de NG. A la salida del HX (corriente 4) se expande en la válvula V-1 hasta una presión de 4 bar (corriente 5) y regresa al HX (bancada que corresponde al evaporador), donde toma calor del NG y del condensador (corriente 1), para después ser comprimida a 24 bar de presión y condensada hasta una fracción de vapor de 0.817 mol/mol (corriente 3).

El circuito refrigerante tiene un tren de compresión en 2 etapas con refrigeración intermedia y final. Como se aprecia en la Figura 22, la corriente 1 entra en el

Compresor 1 y sale a 9.8 bar (la relación de compresión es la misma en las 2 etapas) y después se enfría en el Aftercooler y pasa por el segundo Compresor 2, donde finalmente sale a la presión de 24 bar para continuar con el proceso.

A su vez, el NG entra al proceso con la composición que se muestra en la Tabla 3, y cede su calor al refrigerante en el HX para salir como LNG a una temperatura de 113 K en estado de líquido subenfriado, para después expandirse hasta la presión atmosférica en la válvula V-2 (corriente 8) y llegar a un separador Flash para separar del LNG el líquido condensado en la expansión. El título de vapor de la corriente 8 es de 0.064 mol/mol, es decir, un 6,4 % en moles se pierde en este enfriamiento final, purificando de nitrógeno al producto de LNG, pero restándole también una cierta cantidad de valioso metano. Nótese que esta corriente (EFG) se encuentra a presión atmosférica y será necesario comprimirla para llevarla a la cámara de combustión de la turbina de gas u otros usos. La corriente de LNG a 1 bar y 113 K se envía para el procesado correspondiente (almacenaje para su uso en Peakshaving Plants o transporte en buques metaneros hacia la planta de regasificación, probablemente), mientras que la corriente de Flash gas se quema en una antorcha, o se utiliza como combustible para unas turbinas encargadas de accionar el tren de compresión del circuito refrigerante.



Figura 22 Tren de Compresión del Proceso SMR propuesto por (Venkatarathnam, 2008).

Component	NG feed <sup>a</sup> (mol%)	Refrigerant (mol%)
Nitrogen	4.0	11.6
Methane	87.5	28.4
Ethane	5.5	30.7
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 3 Composición del NG y del Refrigerante que participan en el proceso (Venkatarathnam, 2008).

Se asumieron las siguientes condiciones de proceso:

• La temperatura ambiente es de 300 K

- La caída de presión en todos los equipos de intercambio de calor y en el Flash es nula
- La diferencia mínima de temperatura (MITA) en todos los intercambiadores de calor es de 3 K
- La eficacia adiabática de los compresores es de 0.8
- Las pérdidas de calor al ambiente son despreciable.

El proceso es optimizado por Venkatarathman tomando como variable a maximizar la eficiencia exergética de la Cold Box (HX + V-1), siendo las dos presiones de operación del ciclo de refrigeración, la temperatura de la corriente 4 las variables de diseño del problema y la composición del refrigerante las variables de diseño a optimizar. El resultado de la optimización llevada a cabo por el autor fueron los siguientes parámetros de operación (Tabla 4):

Compressor discharge pressure, $p_2$	24 bar
Compressor suction pressure, $p_1$	3 bar
Feed (natural gas) operating pressure, $p_6$	40 bar
Minimum temperature approach in the	
cold box heat exchangers, $\Delta T_{\min}$	3 K
Minimum temperature approach in the	
condensers, aftercoolers, $\Delta T_{\min}$	5 K
Pressure drop in the heat exchanger, $\Delta p$	0 bar
LNG temperature before expansion, $T_7$	113 K
Adiabatic efficiency of compressor, $\eta_{ad, c}$	80%

Tabla 4 Parámetros de Operación del Proceso Optimizado por Venkatarathnam, (2008).

A continuación, en la Tabla 5 se muestra la tabla de las corrientes de proceso, salvo las corrientes 8,9,10 que no son proporcionadas por el autor (se especifican en el apartado siguiente de este trabajo, como resultados de la simulación). Las corrientes 6 y 7 son de NG, siendo las demás de refrigerante, de composición global es constante e igual a la mostrada en la Tabla 3.

Tabla 5 Corrientes del proceso mostrado en la Figura 20 especificadas por Venkatarathman (2008).

	1	3	4	5	6	7
Temperature, K	297	305	113	110	300	113
Pressure, bar	4.0	24.0	24.0	4.0	40.0	40.0
Vapor fraction	1.000	0.817	0.000	0.070	1.000	0.000
Flow rate, mol/s	1.00	1.00	1.00	1.00	0.24	0.24
	1	2a	2b	2	3	
Temperature, K	297.0	347.6	305.0	358.6	305.0	
Pressure, bar	4.0	9.8	9.8	24.0	24.0	
Vapor fraction	1.000	1.000	1.000	1.000	0.817	
Flow rate, mol/s	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	

Las condiciones de las corrientes 9,10 no son especificadas por el autor, pero con toda seguridad en la corriente 10 (EFG) se vayan la mayor parte del nitrógeno y algo de metano, y en la corriente 9 (LNG) se vayan el resto de los componentes. (ver Tabla 9.

En cuanto al funcionamiento del HX, la Figura 23 muestra que la diferencia de temperatura mínima entre corrientes (MITA) es de 3 K y que esta diferencia en el lado frío (lado por el que entra la corriente 4) (CSTA) es de 3 K y de 8 K en el lado caliente (HSTA). La Figura 24 muestra que la variación de temperatura en el HX no es lineal, esta característica es una de las que más complican este problema ya que cuanto mayor sea la no linealidad mayor será la diferencia la temperatura y menor será la eficiencia exergética del proceso.

En la Tabla 6 se recogen los valores de diferencia de temperaturas en el HX.



Figura 23 Perfil de Temperatura en el HX del proceso propuesto por (Venkatarathnam, 2008).



Figura 24 Diferencia de Temperatura de las Corrientes del HX en el proceso por (Venkatarathnam, 2008).

Tabla 6 Valores numéricos de las diferencias de Temperatura mínima, a ambos lados y media en el HX del proceso propuesto por (Venkatarathnam, 2008).

LMTD ( $\Delta T_{lm}$ ), K	7.4
Minimum approach ( $\Delta T_{\min}$ ), K	3.0
Warm end approach ( $\Delta T_{we}$ ), K	8.0
Cold end approach ( $\Delta T_{ce}$ ), K	3.0

## 3. Simulación en Aspen Plus

El caso base, anteriormente descrito, se simuló utilizando el software Aspen Plus para poder estudiar su comportamiento ante cambios en la presión de entrada del NG al HX. En primer lugar, se construye la simulación del caso base de tal manera que los resultados sean lo más coincidentes posibles con los aportados por Venkatarathman (2008) (Tabla 5, Figura 23, Figura 24), quedando así la simulación validada y pudiendo empezar el estudio sobre la presión de entrada del NG (se adjunta como anexo a este trabajo el fichero en Aspen de la simulación). Con este fin se toman los parámetros de operación, de diseño y composiciones proporcionados por el autor.

Para estudiar los efectos sobre las diferentes variables del proceso de la Presión de entrada del NG, se descompone el problema en partes dejando como grado de libertad la variable que se estudie en cada caso; es decir, se estudia cada variable por separado. Por lo tanto, se deben utilizar simulaciones con condiciones e hipótesis diferentes debido a la propia naturaleza de estas (en cada estudio se hacen una serie de hipótesis de operación que pueden ser aptas para estudiar el comportamiento de una variable, pero no así para el estudio de otra).

El paquete de cálculo de propiedades termodinámicas utilizado en la simulación es el de Peng-Robinson. Así mismo, se han tomado una serie de decisiones para realizar la simulación que afectan a la respuesta ante la presión de la corriente de NG-FEED:

- El INTECOOLER y el COOLER tienen la misma temperatura de enfriamiento.
- Se ha mantenido la HSTA (8 K) y la MITA (3 K), pero la CSTA se deja libre para estudiar posteriormente su valor.
- Las temperaturas T4 y T7 siempre coinciden (debido a que entre T7 y T5 por un lado y por T5 y T4 por otro se establece la MITA, más adelante se estudia el efecto de la presión de alimentación sobre este hecho).
- Los flujos molares de NG y de MR se han convertido a Kmol/s.

El diagrama del proceso simulado se muestra en la Figura 25. Para llevar a cabo la simulación manteniendo los parámetros de Venkatarathman se utilizó la herramienta de Aspen *Design Specs* y se aseguró que el valor de la MITA, la HSTA tuvieran el valor correcto y que las demás hipótesis de simulación se cumplieran. Una vez construida la simulación, Aspen calcula todas la corrientes y arroja los resultados que se muestran en la Tabla 7.

El siguiente paso consiste en validar la simulación, para ello se comparan los resultados de la Tabla 7 con los proporcionados por Venkatarathman en la Tabla 5. Se observan que las Presiones, Temperaturas, Fracciones de Vapor y Flujos Molares coinciden con los de Venkatarathman, salvo por una o dos décimas de diferencia en algunos casos. Se concluye que la simulación es válida para llevar a cabo el estudio del problema de la presión. En la Figura 26 se muestra la curva de enfriamiento de la corriente NG-FEED, en la que se observa el comportamiento no lineal del NG en el enfriamiento.



Figura 25 Proceso de Licuefacción de NG simulado en Aspen Plus.

	1	2	2A	2B	3	4	
From	НХ	HX COMP2 COMP1 INTRCLR				НХ	
То	COMP1	CNDNSR	INTRCLR	R COMP2 HX V-1			
Fase	Vapor	'apor Vapor Vapor l			L+V	-V Líquido	
Temperatura (K)	296,83	358,49	347,76	304,83 304,83 113,00		113,00	
Presión (bar)	4,00	24,00	24,00 9,80 9,80 24,00		24,00	24,00	
Fracción Molar de							
Vapor	1,00 1,00 1,00 1,00		0,816	0,00			
Flujo Molar (Kmol/s)	1,00	1,00	1,00 1,00 1,00 1,00 1,0		1,00		

Tabla 7 Tabla de Corrientes de Proceso obtenidas con Aspen Plus (no se especifican las composiciones de las corrientes LNG y EFG).

	5	7	8	LNG	NG-FEED	EFG	
From	V-1	НХ	V-2	FLASH		FLASH	
То	HX	V-2	FLASH	ASH HX			
Fase	L+V	L+V Líquido L+V Líquido		Vapor	- Vapor		
Temperatura (K)	109,99	113,00	106,89	106,89	6,89 300,00 106,89		
Presión (bar)	4,00	40,00	1,00	1,00 1,00 40,00		1,00	
Fracción Molar de							
Vapor	Vapor 0,07 0,00 0,064 0,		0,00	1,00	1,00		
Flujo Molar (Kmol/s)	<b>Molar (Kmol/s)</b> 1,00 0,24 0,24 0,2246		0,24	0,0154			



Figura 26 Curva de Enfriamiento de la corriente de NG.

El autor no proporciona los resultados de las corrientes de entrada y salida del FLASH, la simulación en Aspen arrojó los resultados indicados en la Tabla 9, en la que se detallan los flujos molares, y en la Tabla 10, en la que se muestran las fracciones molares.

Como se indicó anteriormente, la corriente de EFG (en este trabajo se prefiere este término frente al término FLASH GAS usado por el autor) está formada casi exclusivamente por Nitrógeno y Metano (componentes más volátiles). La fracción molar de Nitrógeno es de aproximadamente un 0.4 y la de Metano un 0.6.

Su alto contenido en Metano hace que sea interesante su uso como gas combustible para unas hipotéticas turbinas que accionarían los compresores del tren de compresión lo que resulta una forma frecuente y adecuada de aprovechar esta corriente residual. Este problema queda fuera del alcance de este trabajo.

El estudio de las curvas compuestas de las corrientes del HX da como resultado las curvas que se muestran en la Figura 27. Puede observarse que son iguales a los proporcionadas por el autor (Figura 23); por lo tanto, la simulación queda nuevamente validada.

El mismo comentario se puede realizar sobre la diferencia de temperatura a lo largo del intercambiador, la cual se muestra en la Figura 28. Los resultados extraídos muestran que la MITA (diferencia mínima de temperatura) es de 3 K y las diferencias en lado frío (CSTA) y en el lado caliente (HSTA) son de 3 y 8 K, respectivamente. Estos resultados coinciden nuevamente con los proporcionados por el autor.

En cuanto al consumo de potencia de los cambiadores y los compresores, la Tabla 8 muestra el elevado gasto que representan estos equipos. La producción de 0.22 Kmol/s (4.07 Kg/s) supone el gasto de aproximadamente 5,5 MW, solo en potencia para accionar los compresores. El elevado gasto que supone esta energía hace que los esfuerzos para reducir dicho consumo sean constantes en el campo de la investigación.

En los estudios que se realizan suponiendo variable la Temperatura 7, los casos de 23 y 27 bar dieron errores de simulación no encontrados que no se pudieron corregir. Sus resultados fueron extrapolados.

	-
Equipo	Duty (KW)
COMP1	2828,92
COMP2	2744,32
INTERCOOLER	-2709,06
CONDENSER	-6386,66
НХ	24543,39

Tabla 8 Duties de los Equipos del Proceso.

Flujos Molares (Kmol/s)	8	LNG	EFG
Nitrógeno	0,0096	0,00376	0,00584
Metano	0,21	0,20047	0,009523
Etano	0,0132	0,01319	6,58E-07
Propano	0,00504	0,00504	2,41E-09
Butano	0,0012	0,0012	3,99E-12
i-Butano	0,00072	0,00072	1,30E-11
i-Pentano	0,00024	0,00024	1,24E-14
Total	0,24	0,22463	0,015364

Tabla 9 Flujos molares individuales de las corrientes del entorno del Flash.

Tabla 10 Composición (Fracción Molar) de las corrientes del entorno del Flash.

Fracciones Molares	8	LNG	EFG
Nitrógeno	0,04	0,0167	0,3801
Metano	0,875	0,8924	0,6198
Etano	0,055	0,0587	4,29E-05
Propano	0,021	0,0224	1,57E-07
Butano	0,005	0,0053	2,60E-10
Iso-Butano	0,003	0,0032	8,47E-10
Iso-Pentano	0,001	0,00106	8,09E-13
Total	1	1	1



Figura 27 Perfiles de Temperatura en el HX.



Figura 28 Diferencia de Temperaturas entre las Corrientes en el HX.



Figura 29 Curvas de Variación T-H para las tres corrientes del HX.

El comportamiento de las corrientes del HX también es interesante de analizar. En un principio puede parecer que el enfriamiento del NG no debería ser complicado, a la vista de la relativamente pequeña cantidad de entalpía necesaria (3531.45 kW).

Si estudiamos las curvas T-H de la corrientes individuales del HX que se muestran en la Figura 29, vemos que gran parte del Duty de este equipo corresponde al enfriamiento y al calentamiento de las corrientes del refrigerante, y que el enfriamiento (desobrecalentamiento, condensación y subenfriamiento) de la corriente de NG solo representa solo un 14,38 % del Duty. Este valor representa un problema que provoca una baja eficiencia energética del proceso. Esto representa la enorme dificultad del problema y por qué es tan costoso a nivel energético y en última instancia, económico. Por lo tanto, cualquier mejora que se consiga en el proceso reducirá el coste de energía, con el correspondiente ahorro económico. Según las estadísticas, la licuefacción y la refrigeración representan el 42 % de los gastos del comercio de LNG (Song et al., 2019).

# 4. <u>Estudios de Sensibilidad de la Potencia Consumida por los Compresores</u> y la Fracción de Vapor del NG

En una planta de NG los compresores de gas y de refrigeración suponen entre un 50-60 % del coste instalado (Kidnay et al., 2011), así como el gasto más alto en una planta de procesamiento nueva. También suelen ser los equipos más caros de mantener, y sin lugar a duda el más importante, casi exclusivo, coste energético de la instalación. Los compresores también son de vital importancia para una planta de NG, ya que mueven el gas por la planta y proporcionan refrigeración. Por estos motivos, estudiar cómo se ve afectada la potencia que consumen los compresores por la presión del NG resulta de gran interés.

En el caso de la Fracción de vapor del LNG, el interés radica en que la separación Flash, con la que termina el proceso de licuefacción, es clave para controlar el contenido de Nitrógeno en el LNG (ya que es el componente más volátil). Anteriormente se ha explicado por qué el Nitrógeno es tan problemático para el LNG (reduce el poder calorífico, reduce su densidad energética, rollover etc.). Además, también hay interés en controlar el flujo de EFG generado por su alto contenido en metano y correspondiente potencial como gas combustible.

Los resultados que da Venkatarathman son los que arroja la optimización de las variables de proceso para unas condiciones de Presión y Temperatura para el NG supuestas por el autor, 40 bar y 300 K. Sin embargo, cualquier cambio en estas variables hace que el proceso de deje de operar en la manera óptima. Es decir, las condiciones que supone el autor hacen que el consumo de los compresores sea mínimo pero un cambio en dichas condiciones hará que deje de serlo.

La presión de salida del NG del proceso de tratamiento suele rondar los 20-70 bar (Kidnay et al., 2011), este será el rango de presiones en el que se estudiará el cambio en la potencia de los compresores del tren de refrigeración.

En la simulación se mantuvieron inalteradas la composición del refrigerante, las presiones del circuito de refrigeración, así como los parámetros del HX y la composición y temperatura del NG. La temperatura de la corriente 7 (corriente producto de LNG) se mantuvo constante e igual a 113 K, siguiendo los datos proporcionados por Venkatarathman.

El mismo criterio de simulación se siguió para el estudio de la fracción de vapor de la corriente 8 (después de la expansión a presión atmosférica del LNG).

Los resultados se muestran en la Figura 30 y en la Figura 31.



Figura 30 Dependencia de la potencia consumida por los compresores frente a la presión de la corriente de entrada del NG.



Figura 31 Variación de la fracción de vapor del LNG con la presión del NG.

Analizando la Figura 30 se observa que:

- La variación de la potencia del COMP1 y del COMP2 tiene un mínimo a los 40 bar, esto es lógico ya que el proceso se ha optimizado para trabajar a esta presión.
- Las gráficas muestran que de 20 a 40 bar la potencia consumida es decreciente con el aumento a la presión de entrada del NG.
- A partir de los 40 bar la potencia empieza a ser creciente con el aumento de la presión a la presión de entrada del NG.
- La potencia del COMP1 tiene forma escalonada a partir de los 40 bar, esto quiere decir que la potencia es constante en algunos intervalos y que va aumentado escalonadamente con la presión.

De todo lo anterior se concluye que cualquier cambio en la presión de entrada se traduce en un aumento de la potencia consumida por los compresores, tanto un aumento como una disminución de la presión. Esto deriva en un aumento del coste económico.

La pendiente de la parte decreciente es más acusada que la de la parte creciente, esto significa que en el caso de que el NG entrara al proceso a una presión menor de 40 bar supondría un mayor aumento en el consumo de los compresores, que si entrara a más de 40 bar. La parte inversamente proporcional se puede aproximar a una línea recta con pendiente de -2.4409 kW/bar ( $R^2 = 0.9976$ ), en el caso del COMP1 y de -2.7054 kW/bar ( $R^2 = 0.9976$ ) en el caso del COMP2. Si lo sumamos, resulta en un coste de 5.1463 kW por cada bar que la presión baja de 40 bar.

El fragmento creciente del COMP1 tiene una pendiente media ( $R^2 = 0.9819$ ) de 0.5824 kW/bar y el del COMP2 tiene una pendiente media de 0.6436 kW/bar ( $R^2 = 0.9996$ ). Todo junto supone un aumento en la potencia consumida de 1.226 kW por cada bar que la presión se aleje de 40 bar.

Teniendo en cuenta la energía que estos compresores consumirían durante el tiempo total de operación de la planta al año, un aumento como el que se estima por cada bar que la presión se desvíe de 40 bar supondría un coste económico muy importante.

La Figura 31 muestra una relación lineal creciente entre la presión de alimentación y la fracción de vapor de la corriente 8, por cada bar que varía la presión la fracción de vapor cambia en 0.0002 mol/mol. Las consecuencias de este cambio son un aumento o una disminución en el flujo de LNG y de EFG en el FLASH al final de proceso, en el caso de que se desee ajustar la composición de Nitrógeno en el LNG un cambio en la presión de alimentación puede hacer que el LNG no cumpla con las especificaciones acordadas para su venta y distribución. Además, también puede darse el caso de que la corriente de EFG sea un subproducto aprovechable del proceso y que su flujo sea una variable controlada.

# 5. <u>Refrigerantes Mezclados Propuestos Para La Adaptación Del Proceso A</u> <u>Cambios En La Presión De Alimentación.</u>

Como se ha mencionado anteriormente, un cambio en la presión de entrada de la corriente de NG-FEED conlleva siempre un aumento de la potencia consumida por el tren de compresión del circuito de refrigeración. La mezcla propuesta por Venkatarathman solo es óptima si el NG es alimentado a 40 bar, sin embargo (como se ha explicado en el apartado 1) un cambio de esta presión es muy probable, de modo que se hace necesario encontrar una manera para que el proceso se adapte a la nueva presión de alimentación y trabaje nuevamente en condiciones óptimas. Es decir, buscar que la presión de alimentación sea la presión óptima (o de que la presión de alimentación no aumente demasiado el consumo).

Con este objetivo se proponen una serie de mezclas refrigerantes que puedan cubrir los intervalos más probables de alimentación de NG (20-70 bar) y un intervalo mayor (hasta 80 bar), para que conseguir un ahorro en la potencia consumida por los compresores, con el consiguiente ahorro económico.

Partiendo de la mezcla propuesta por Venkatarathman (2008), la cual se muestra en la Tabla 3, se realizan variaciones de las fracciones molares de los componentes de manera semicuantitativa pues, como se ha expuesto más arriba, el problema de optimizar simultanea y rigurosamente todas las variables resulta inabordable y queda fuera de los límites de un Trabajo de Fin de Grado. Para poder abordar el estudio sin caer en la aleatoriedad a la hora de elegir las fracciones molares de los componentes, se usaron dos estrategias principales: variar en mayor medida los componentes ligeros (Nitrógeno, Metano y Etano) y dejar las fracciones de los componentes pesados (Propano, Butano, i-Butano, i-Pentano) relativamente inalteradas, y justamente el proceso contrario, variar las fracciones de los componentes pesados. Una vez se ha elegido la composición, se hace un estudio de sensibilidad análogo al del apartado 4, para encontrar la presión a la que el consumo de los compresores alcanza el punto mínimo (Presión Óptima de Alimentación). Más adelante, se compara la potencia consumida por los compresores con el proceso utilizando el refrigerante propuesto, con el consumo que correspondería al refrigerante original. Los resultados se muestran en las Figuras de las páginas siguientes.

Las mezclas refrigerantes propuestas son capaces de trabajar óptimamente en un determinado rango de presiones de alimentación, sin embargo, la suma total de la potencia de los dos compresores tiene una sola Presión Óptima. El consumo mínimo se encuentra en el límite inferior de dicho rango, sin embargo, las demás presiones dentro del rango también se pueden considerar, si no óptimas, convenientes para llevar a cabo el proceso de licuefacción. Esto es debido a que el consumo del COMP1 tiene una forma escalonada (como se ve en la Figura 30) a la derecha del punto de mínimo consumo, por lo que el consumo de este compresor se mantendría constante en caso de que la presión se aleje del valor óptimo. Aun así, el consumo del COMP2

aumentaría, sin embargo, el consumo total sigue siendo menor que el que se daría si se operase con el refrigerante original.

A continuación, se resumen las mezclas refrigerantes que se proponen junto con la comparativa de potencia por compresor, potencia total, así como el ahorro que proporcionan en %. El ahorro se calcula con la ecuación:

Ahorro (%) = 
$$100 * (1 - \frac{Potencia Mezcla Propuesta}{Potencia Mezcla Original})$$

En total se proponen 7 refrigerantes, cuya composición, Presión Óptima de alimentación y diferencia respecto a la mezcla original se muestra en las siguientes tablas:

Tabla	11	Composición	de la	Mezcla	1 v	Presión	a la	a aue e	l Consumo	de	los	Compresores	es	mínimo
rabia		Composicion	uc ia	MCZGIA	_ у	11031011	0 10	i yuc c	Consumo	uc	103	Compressies	63	

Mezcla 1							
Presión Óptir	ma (bar)	40					
Componente	Fracción Molar	Diferencia respecto a la mezcla original (%)					
N <sub>2</sub>	0,118	1,724					
CH <sub>4</sub>	0,282	-0,704					
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,313	1,954					
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,13	-7,801					
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,065	14,035					
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,092	-3,158					







Figura 33 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la mezcla 1



Figura 34 Ahorro que proporciona usar la Mezcla 1 frente a la Presión de Alimentación.

	Mezcla 2							
Presión Ópti	ma (bar)	38						
Componente	Fracción Molar	Diferencia respecto a la mezcla original (%)						
N <sub>2</sub>	0,1085	-6,466						
CH <sub>4</sub>	0,278	-2,113						
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,325	5,863						
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,1415	0,355						
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,06	5,263						
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,087	-8,421						

Tabla 12 Composición de la Mezcla 2 y Presión a la que el Consumo de los Compresores es mínimo.



Figura 35 Comparación de la potencia consumida por los compresores con la mezcla original y la mezcla 2.



Figura 36 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la mezcla 2.



Figura 37 Ahorro que proporciona usar la Mezcla 2 frente a la Presión de Alimentación.

Mezcla 3				
Presión Óptima (bar)		35		
Componente	Fracción Molar	Diferencia respecto a la mezcla original (%)		
N <sub>2</sub>	0,103	-11,207		
CH <sub>4</sub>	0,291	2,465		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,321	4,560		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,14	-0,709		
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,065	14,035		
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,08	-15,789		

Tabla 13 Composición de la Mezcla 3 y Presión a la que el Consumo de los Compresores es mínimo.







Figura 39 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la mezcla 3.



Figura 40 Ahorro que proporciona usar la Mezcla 3 frente a la Presión de Alimentación.

Mezcla 4				
Presión Óptima (bar)		36		
Componente	Fracción Molar	Diferencia respecto a la mezcla original (%)		
N <sub>2</sub>	0,105	-9,483		
CH <sub>4</sub>	0,291	2,465		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,319	3,909		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,14	-0,709		
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,065	14,035		
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,08	-15,789		

Tabla 14 Composición de la Mezcla 4 y Presión a la que el Consumo de los Compresores es mínimo.







Figura 42 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la mezcla 4.



Figura 43 Ahorro que proporciona usar la Mezcla 4 frente a la Presión de Alimentación.

Mezcla 5				
Presión Óptima (bar)		41		
Componente	Fracción Molar	Diferencia respecto a la mezcla original (%)		
N <sub>2</sub>	0,111	-4,310		
CH <sub>4</sub>	0,264	-7,042		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,324	5,537		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,17	20,567		
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,061	7,018		
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,07	-26,316		

Tabla 15 Composición de la Mezcla 5 y Presión a la que el Consumo de los Compresores es mínimo.



Figura 44 Comparación de la potencia consumida por los compresores con la mezcla original y la mezcla 5.



Figura 45 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la mezcla 5.



Figura 46 Ahorro que proporciona usar la Mezcla 5 frente a la Presión de Alimentación.

Mezcla 6				
Presión Óptima (bar)		37		
Componente	Fracción Molar	Diferencia respecto a la mezcla original (%)		
N <sub>2</sub>	0,107	-7,759		
CH <sub>4</sub>	0,288	1,408		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,319	3,909		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,14	-0,709		
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,065	14,035		
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,08	-15,789		

Tabla 16 Composición de la Mezcla 6 y Presión a la que el Consumo de los Compresores es mínimo.



Figura 47 Comparación de la potencia consumida por los compresores con la mezcla original y la mezcla 6.



Figura 48 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la mezcla 6.



Figura 49 Ahorro que proporciona usar la Mezcla 6 frente a la Presión de Alimentación.

Mezcla 7				
Presión Óptima (bar)		37		
Componente	Fracción Molar	Diferencia respecto a la mezcla original (%)		
N <sub>2</sub>	0,107	-7,759		
CH <sub>4</sub>	0,288	1,408		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,319	3,909		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,14	-0,709		
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,065	14,035		
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,08	-15,789		

Tabla 17 Composición de la Mezcla 7 y Presión a la que el Consumo de los Compresores es mínimo.



Figura 50 Comparación de la potencia consumida por los compresores con la mezcla original y la mezcla 7.



Figura 51 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la mezcla 7.



Figura 52 Ahorro que proporciona usar la Mezcla 7 frente a la Presión de Alimentación.
Todos los refrigerantes tienen su presión óptima de alimentación, a la que el consumo de potencia por parte de los compresores es mínimo. Sin embargo, este punto no tiene por qué coincidir con el punto de máximo ahorro, como se ve en el caso de la Mezcla 1 y la Mezcla 5. El ahorro proporcionado es una buena forma de medir el buen funcionamiento de las mezclas refrigerantes que se proponen. Se debe recalcar que no es lo mismo la presión óptima de alimentación (presión de alimentación a la que el consumo de los compresores es el más bajo posible) que el rango de presiones recomendado (rango de presiones en los que el ahorro de potencia es máximo). Dicho rango se aprecia en las figuras que muestran el ahorro en función de la presión de alimentación, cada mezcla tiene un rango recomendado y puede ser un intervalo en el que ahorro es más o menos constante o un intervalo en el que es creciente.

No se ha encontrado ninguna mezcla refrigerante que proporcione un ahorro constante en todo el intervalo estudiado de presiones de alimentación (20-80 bar), pero como muestra la Figura 53, se puede conseguir trabajar a cotas de ahorro altas mediante el uso alterno de las mezclas 3 y 5.



Figura 53 Comparación del Ahorro proporcionado por las Mezclas 3,5,6 y 7.

Cada mezcla trabaja satisfactoriamente en un intervalo de presiones:

- La mezcla 3 proporciona un ahorro mayor entre los 20 y los 35 bares
- La mezcla 5 proporciona un ahorro mayor entre los 41 y los 80 bares

En las presiones de 36-40 bares utilizar cualquiera de estas mezclas supondría un ahorro de potencia respecto al refrigerante original, sin embargo, la Mezcla 5 funciona mejor que la Mezcla 3 dando un ahorro casi constante del 1,25 % en este intervalo.

En este punto se vuelve necesario analizar el impacto de un ahorro de potencia comprendido en el rango de cifras que se están manejando en este trabajo.

El caso base propuesto por Venkatarathman (2008) consume unos 5,57 MW de potencia de compresión, suponiendo que opera 300 días al año durante 24 horas al día, consumiría un total de 144,37 TJ. Un ahorro del 1,25 % supondría un ahorro de 1,8 TJ al año. Esto se traduce en un ahorro muy significativo, tanto en términos energéticos como en términos económicos. Además, este ahorro se consigue solamente cambiando el refrigerante y sin alterar los demás parámetros de operación del proceso. El uso combinado de las Mezclas 3 y 5 como refrigerantes, proporciona una mejora simple y significativa del proceso de licuefacción de NG.

Cuando se intentó buscar una mezcla que trabajara óptimamente a presiones superiores de 60 Bares se encontró que el consumo por parte del tren de compresión era superior en todos los casos al del refrigerante original. A continuación, se muestran dos mezclas que trabajan de manera óptima a presiones de 60 y 62 bar junto con su consumo comparado con el refrigerante original.

Mezcla 8	
Componente	Fracción Molar
N <sub>2</sub>	0,12
CH <sub>4</sub>	0,284
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,321
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,14
$C_4H_{10}$	0,065
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,07
Presión Óptima (bar)	61

Tabla 18 Composición de la Mezcla 8 y Presión a la que el Consumo de los Compresores es mínimo.



Figura 54 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la mezcla 8.

Tabla 19 Composición de la Mezcla 9 y Presión a la que el Consumo de los Compresores es mínimo.

Mezcla 9	
Componente	Fracción Molar
N <sub>2</sub>	0,09
CH <sub>4</sub>	0,285
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,22
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,095
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,175
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,135
Presión Óptima (bar)	62



Figura 55 Comparación de la potencia total consumida con la mezcla original y la mezcla 9.

La Figura 54 y la Figura 55 muestran como el consumo utilizando las Mezclas 8 y 9 es superior para todas las presiones al que correspondería a la mezcla refrigerante original, además de media es superior por casi 500 kW.

Existe otra alternativa si lo que se desea es acomodar el proceso a la llegada de NG a más de 40 bar. La Figura 30 muestra que la variación del consumo de potencia de los compresores es menor cuando la Presión está entre 40-80 bar que cuando está entre 20-40 bar. La diferencia entre la potencia consumida en 40 bar de presión de alimentación y la potencia en 80 bar es de 48,3 kW, dicha diferencia no supone un gran aumento en el consumo energético y podría resultar asumible en caso de no existir la posibilidad de alterar el funcionamiento del proceso en modo alguno. Por lo tanto, para la licuefacción de NG a más de 40 bar se recomienda utilizar la mezcla original o el uso combinado de las Mezclas 3 y 5, como se explicó más arriba.

## 6. <u>Efecto de la Presión de Alimentación sobre la Temperatura de las</u> <u>Corrientes 7 y 8 y sobre el Funcionamiento del HX</u>

Las temperaturas de las corrientes 7 y 8 son claves para el proceso ya que determinan las condiciones de salida del LNG, así como su composición y su flujo; y del mismo modo para la corriente de EFG. En los estudios anteriores de este trabajo, la temperatura de la corriente 7 se ha mantenido constante e igual a 113 K, en este apartado se estudia el efecto de la presión de alimentación del NG en la temperatura de salida del HX que tiene el LNG (corriente 7) y en la temperatura después de su expansión en la V-2 a presión atmosférica (corriente 8), en el caso de que la temperatura de la corriente 7 no se pueda mantener constante.

Otro estudio de interés es cómo afecta la presión de alimentación en el funcionamiento del HX, ya que su diseño es muy delicado y reunir toda la información posible facilitaría llevarlo a cabo. Esta información incluye conocer los perfiles de temperaturas en el HX a diferentes presiones, así como dónde se encuentra el punto de PINCH (punto del HX donde la diferencia de temperatura entre corrientes es mínima, es decir donde se alcanza la MITA). También se calcula la diferencia de temperaturas en el lado frío del HX (CSTA) para compararla con la MITA.

Para llevar a cabo estos estudios se cambiaron algunos aspecto de la simulación. La temperatura de las corrientes 7 y 8 fueron especificadas para ser iguales mediante la herramienta de Aspen Plus *DesignSpec*, y la temperatura de la corriente 7 también surge de esta herramienta, siendo calculada para la diferencia de temperatura mínimo en el HX sea de 3 K. Para estudiar todos estos parámetros se utilizó un *Sensivity Analisys* y se calcularon las temperaturas de las corrientes 7,8, la CSTA, la MITA y el punto de PINCH para todas las presiones de alimentación entre 20 y 80 bar.

### 6.1. <u>Estudio de la Temperatura de la Corriente 7</u>

A continuación, la Figura 56 muestra el resultado del estudio de la temperatura de la corriente 7 en función de la presión de alimentación.



Figura 56 Temperatura de la Corriente 7 en función de la Presión de Alimentación

La temperatura de la corriente 7 es prácticamente independiente de la presión a la que entra el NG a la planta a partir de los 40 bar, esto puede deberse a que se alcanza el punto en el que el LNG se encuentra como líquido saturado o subenfriado. Esto significa que la presión de entrada deja de ser un factor preocupante para las características más importante del LNG a presiones altas. No ocurre lo mismo cuando el NG llega a presiones menores de 40 bar, la dependencia es inversamente proporcional y se acerca a un comportamiento lineal. La dependencia se cuantifica mediante una ajuste lineal de los datos, el cual arroja que por cada bar que la presión baja de 40 bar, la temperatura de la corriente 7 disminuye en 2,037 K. Esto puede suponer problemas para la operación de la planta ya que compromete la calidad del LNG al no conseguir subenfriarlo suficientemente.

### 6.2. Estudio de la Temperatura de la Corriente 8

Un análisis de la temperatura del LNG después de la expansión (corriente 8) resulta clave ya que se trata de la temperatura a la que las corrientes de EFG y de LNG salen del proceso para ser procesadas posteriormente. Se deben contemplar dos casos: el primer caso sería el de mantener constante la temperatura de la corriente 7 en 113 K, y el segundo sería realizar el estudio con la temperatura de la corriente 7 variable, como se muestra en la Figura 56. La Figura 57 muestra la dependencia de esta



temperatura con la presión de llegada del NG, en caso de que la temperatura de la corriente 7 se mantenga siempre constante e igual a 113 K.

Figura 57 Dependencia de la Temperatura la Corriente 8 con la Presión de Alimentación con la Temperatura 7 constante

Como se observa, la dependencia no es importante. Por cada bar que aumenta la presión, la temperatura de la corriente 8 solo varía en 0,0114 K. Por lo tanto, si se mantiene la temperatura 7 en 113 K, la temperatura del LNG no varía de forma significativa (menos de un 1 K como máximo). La Figura 58 muestra el mismo análisis, pero suponiendo que la temperatura de la corriente 7 no se mantiene constante y que varía como se muestra en la Figura 56. Para dar más información se las representa conjuntamente. La variación es decreciente hasta los 40 bar, a partir de ahí se vuelve creciente muy lentamente.



Figura 58 Variación de las Temperaturas de las corrientes 7 y 8 en función de la Presión de Alimentación.

## 6.3. Estudio del funcionamiento del HX

Como ya se ha visto, la presión de entrada del NG al proceso afecta de manera importante a las temperaturas del proceso aguas arriba del HX. Esto conlleva cambios en las temperaturas del resto de corrientes que atraviesan el HX y, por tanto, cambios en el perfil de temperaturas en el interior del equipo, así como en la CSTA y en el punto del Intercambiador donde se encuentra el punto de PINCH.

En la Figura 59 siguiente se muestra la variación de la CSTA con la presión del NG comparada con la MITA.



Figura 59 Variación de la MITA y la CSTA con la Presión del NG

La MITA y la CSTA empiezan a coincidir a partir de los 40 bar de Presión. Esto parece indicar que por encima de dicha presión el PINCH del HX se encuentra siempre en el Cold Side (lado por el que entra la corriente fría 5). Así mismo, por debajo de 40 bar el PINCH se encuentra en algún lugar del HX, probablemente alrededor del punto medio.

Seguidamente se muestran los perfiles de temperaturas y la variación de la temperatura mínima a lo largo del HX para diferentes presiones de entrada del NG.



• Presión de Alimentación = 25 bar

Figura 60 Perfil de Temperatura en el Intercambiador a P = 25 bar



Figura 61 Diferencia de Temperatura en el Intercambiador a P = 25 bar



• Presión de Alimentación = 35 bar

Figura 62 Perfil de Temperatura en el Intercambiador a P = 35 bar



Figura 63 Diferencia de Temperatura en el Intercambiador a P = 35 bar



#### • Presión de Alimentación = 40 bar

Figura 64 Perfil de Temperatura en el Intercambiador a P = 40 bar



Figura 65 Diferencia de Temperatura en el Intercambiador a P = 40 bar



• Presión de Alimentación = 50 bar

Figura 66 Perfil de Temperatura en el Intercambiador a P = 50 bar



Figura 67 Diferencia de Temperatura en el Intercambiador a P = 50 bar



• Presión de Alimentación = 80 bar

Figura 68 Perfil de Temperatura en el Intercambiador a P = 80 bar



Figura 69 Diferencia de Temperatura en el Intercambiador a P = 80 bar

Las Figuras que corresponden a las Presiones de 25, 35 y 40 bar son suficientes para afirmar que, a menos de 40 bar de presión de entrada, la MITA se encuentra alrededor de la mitad de la longitud del intercambiador de calor, y las Figuras que corresponden a las Presiones de 50, 60 y 80 bar indican que a más de 40 bar se encuentra justamente en el Cold End del intercambiador.

Este resultado influye de forma importante a la hora de diseñar el HX del proceso de licuefacción, ya que este diseño resulta muy complicado y la información obtenida ayuda a aliviar su dificultad.

## 7. <u>Efecto de la Presión de Alimentación sobre las Composiciones de las</u> <u>Corrientes de EFG y LNG</u>

Se ha comentado anteriormente que el LNG debe cumplir una serie de requisitos de calidad en cuanto a Composición y Poder Calorífico. También se explicó cómo un contenido superior al 1% en moles de N<sub>2</sub> puede causar problemas por Rollover y desembocar en accidentes durante el transporte y/o almacenamiento del LNG producto.

Tener información sobre cómo afecta la presión de llegada del NG a la planta a las composiciones de las corrientes de salida, que son las corrientes de LNG y de EFG, es muy importante para que la planta sea rentable y pueda vender sus productos para que el LNG pueda continuar con su cadena de valor sin que la presión de alimentación afecte a la calidad del producto final (LNG), en términos de composición. Los intervalos de concentración típicos del LNG comercial se muestran en la Tabla 2, y la presión no debe impedir que el LNG los cumpla, de ahí el interés de esta parte del trabajo. La corriente de EFG también tiene interés como gas combustible para las turbinas que accionan los compresores del tren de compresión para conseguir un ahorro económico y energético extra.

Al igual que en el apartado anterior, se divide este análisis en: suposición de que la Temperatura 7 se mantiene constante con la Presión, y suposición de que sucede justamente lo contrario.

## 7.1. <u>Composición de la Corriente de EFG</u>

La corriente de EFG está formada por los componentes más volátiles del LNG, los cuales se evaporan a causa de la expansión producida en la V-2. Mayoritariamente está formada por Metano (C1) y Nitrógeno (N2), con muy pequeñas cantidades del resto de componentes del NG. Como se ha mencionado antes, esta corriente puede servir de gas combustible para unas hipotéticas turbinas de gas que alimenten los compresores del ciclo de refrigeración del proceso. Estas turbinas sufren problemas con gases combustibles que contengan una fracción molar de Nitrógeno superior al 40%. La presión de alimentación del NG puede determinar si esto se cumple o no, de ahí el interés por entender su efecto y que haya sido incluido este apartado en el trabajo.

La Figura 70 muestra la variación de las fracciones molares de Nitrógeno y de Metano (los componentes mayoritarios) en el caso de que la temperatura de la corriente 7 se mantenga constante e igual a 113 K para cualquier presión de entrada.



Figura 70 Composición de la Corriente de EFG en función de la Presión de Alimentación (T7 cte)

La dependencia es lineal e inversamente proporcional para el Nitrógeno y directamente proporcional para el Metano. Las pendientes de las rectas muestran que la presión de alimentación apenas afecta a las fracciones molares de estos compuestos en la corriente de EFG, la variación es de solo 0,0006 mol/mol por cada bar que varíe la presión. En caso de que la temperatura 7 sea constante, la Presión de alimentación no afecta de manera importante a la composición de la corriente de EFG.

La Figura 71 muestra la misma variación, pero suponiendo que la temperatura 7 no se mantiene constante. En este caso la variación no es lineal para ninguno de los dos compuestos, y se observa una fuerte dependencia de las fracciones molares con la Presión.

- De 20 a 40 bar la dependencia tiene la forma de una función parabólica, directamente proporcional para el Nitrógeno e inversamente proporcional para el Metano.
- De 40 bar en adelante la dependencia se acerca ligeramente a la linealidad con muy poca pendiente en sentido descendente, para el Nitrógeno, y ascendente para el Metano. Esto puede deberse a que esa presión la variación de la temperatura 7 es muy pequeña.



Figura 71 Composición de la Corriente de EFG en función de la Presión de Alimentación (T7 no cte)

## 7.2. <u>Composición de la Corriente de LNG</u>

La corriente de LNG es el objetivo de todo el proceso, y su composición debería ser la máxima prioridad de cualquier planta para poder cumplir con las especificaciones pactadas para que esta fuente de energía pueda continuar con su cadena de valor y ser aprovechada por los consumidores finales.

El estudio se realiza igual que para la corriente de EFG, suponiendo primero que la temperatura 7 es constante e igual a 113 K y después suponiendo que es variable.

Para este caso solo se muestran las variaciones en las fracciones molares de Nitrógeno, Metano y Etano (C2); por ser los tres componentes mayoritarios del LNG (representan el 95 % del peso molar del NG). La Figura 72, la Figura 73 y la Figura 74 muestran las variaciones de dichas fracciones molares con la presión de alimentación.



Figura 72 Fracción Molar de C1 en la Corriente de LNG en función de la Presión de Alimentación (T7 cte)



Figura 73 Fracción Molar de N2 en la Corriente de LNG en función de la Presión de Alimentación (T7 cte)



Figura 74 Fracción Molar de C2 en la Corriente de LNG en función de la Presión de Alimentación (T7 cte)

Se ve que las fracciones molares solo varían en el quinto decimal con la presión. Por lo tanto, en caso de que la Temperatura 7 sea constante, un cambio en la Presión de alimentación es despreciable para la composición del LNG.

Si la Temperatura 7 no se mantiene constante las variaciones de las fracciones molares dejan de ser lineales para tener diferentes tendencias en función del intervalo de presiones de alimentación. Esto se ve en la Figura 75, la Figura 76, la Figura 77.



Figura 75 Fracción Molar de N2 en la Corriente de LNG en función de la Presión de Alimentación (T7 no cte)



Figura 76 Fracción Molar de C1 en la Corriente de LNG en función de la Presión de Alimentación (T7 no cte)



Figura 77 Fracción Molar de C2 en la Corriente de LNG en función de la Presión de Alimentación (T7 no cte)

Cuando la presión de entrada toma valores de entre 20 y 40 bar, la fracción molar de Nitrógeno y Metano aumenta. La composición de Metano varía desde un 0.867 a un 0.893, y la de Nitrógeno desde un 0.0037 a un 0.016. La composición de Etano varía entre un 0.083 y un 0.06.

A Presiones mayores de 40 bar las fracciones molares de Metano, Etano y Nitrógeno se mantienen constantes en los valores que indican las Figuras correspondientes para cada componente, y dejan de variar.

# CONCLUSIONES

- Se ha realizado una explicación detallada de los procesos más comunes de tratamiento de NG antes de ser recibido en la planta de licuefacción.
- Se han propuesto dos nuevas mezclas refrigerantes cuyo uso combinado proporciona al proceso un ahorro medio del 1,25 % de potencia de compresión, y le permite operar eficientemente a presiones distintas de 40 bar.
- Si la Presión de Entrada del NG es menor de 40 bar, la MITA se encuentra alrededor de la mitad de la longitud del intercambiador de calor, mientras que si está por encima de 40 bar se encuentra justamente en el Cold End de dicho equipo.
- Un aumento de la Presión de Alimentación resulta desfavorable para el proceso ya que provoca un aumento el consumo de los compresores y que en la expansión del LNG a presión atmosférica, se evapore una cantidad mayor de producto.
- El efecto de la Presión de alimentación del NG en la composición de las corrientes de LNG y EFG ha sido estudiado en caso de que: la T7 varíe o permanezca inalterada.
- Se ha estudiado el efecto de una variación de la Presión de entrada del NG en la T7, y en la T8 (en caso de que T7 sea constante o no).

# **BIBLIOGRAFÍA**

Alcheikhhamdon, Y., & Hoorfar, M. (2016). Natural gas quality enhancement: A review of the conventional treatment processes, and the industrial challenges facing emerging technologies. In *Journal of Natural Gas Science and Engineering* (Vol. 34, pp. 689–701). https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.07.034

Aspen Technology Inc. (2018). ASPEN PLUS®, A. Version 11.0.

- 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., McCartney, D. G., & Parrish, W. R. (2011). *Fundamentals of Natural Gas Processing* (2nd ed.). CRC Press.
- Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico Gas Natural y Medio Ambiente. (n.d.). Retrieved May 6, 2021, from https://energia.gob.es/gas/Gas/Paginas/gasnatural.aspx
- Serrato, D., Zapata-mina, J., Restrepo, Á., & Torres, J. (2021). Assessment of liquefied natural gas (LNG) regasified through gas interchangeability in energy consumption sectors. *Energy Reports*, 7, 2526–2533. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.04.048
- 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. (2008). Cryogenic Mixed Refrigerant Processes. Springer.

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(November 2019), 114736. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114736