

Evaluación de Refrigerantes Binarios para su Uso Potencial en la Licuefacción de Gas Metano

Durán L., Gilberto A.¹

Departamento de Ingeniería Mecánica – UNEXPO, Caracas, Venezuela, gilberduran@gmail.com

Arnone M., Vicente

Departamento de Ingeniería Mecánica – UNEXPO, Caracas, Venezuela, arnonevic@cantv.net

Baldés P., José

Departamento de Ingeniería Mecánica – UNEXPO, Caracas, Venezuela, jbaldes@cantv.net

RESUMEN

El Gas Natural es una mezcla de hidrocarburos livianos donde el principal componente es el metano (CH_4). El Gas es un ventajoso combustibles para el uso industrial. El transporte de este producto a zonas cercanas utiliza gasoductos, pero al aumentar la distancia conviene, por la reducción significativa del volumen, transformarle a estado líquido (GNL) y transportarle en barcos. En Venezuela se están dando pasos firmes en el negocio del gas, aun cuando no disponemos de la tecnología requerida para la licuefacción del metano, por lo que se han otorgado licencias a empresas transnacionales que la poseen. Santillana y Salinas (2002) afirman que una opción para licuar metano incorpora refrigerantes mixtos. En este trabajo se evaluó la composición más conveniente, de un refrigerante binario constituido por etano y propano, utilizando como criterio el coeficiente de funcionamiento global del sistema a través de simulación computacional, resultando seleccionada en condiciones *ceteris paribus* de presión de compresión y el flujo de metano líquido obtenido para un ciclo de una etapa de compresión una combinación rica en el hidrocarburo más pesado, siendo esto un paso previo para el diseño de un sistema criogénico multietapas que emplee un refrigerante binario para la licuefacción de CH_4 .

Palabras Clave: Gas Natural Líquido (GNL), Procesos Criogénicos, Refrigerantes Mixtos, Metano Líquido.

ABSTRACT

Natural Gas is a mixture of light hydrocarbons where the main component is methane (CH_4). Gas is an advantageous fuel for industrial use. The transport of this product to nearer areas is by means of gas pipelines, but if distance increase then is better (for the significant volume reduction) transform it to liquid state (LNG) and to transport it by gas-tankers. Venezuela is firmly developing it's gas business, even when we don't have the technology required for methane liquefaction and we granted licenses to transnational companies that possess the technology. Santillana and Salinas (2002) affirmed that using a mixtures of gases as refrigerating is a valid option to liquefy methane. In this work the most convenient composition of a binary (ethane-propane) refrigerating mixture was evaluated, using as approach the global operation coefficient of the system through computer simulation, being selected, under *ceteris paribus* conditions of compression pressure and the liquid amount of methane obtained for a single compression stage cycle, a rich combination in the heaviest hydrocarbon. This work is a previous step for the design of a multi-stage cryogenic system that uses a binary mixture of ethane and propane as refrigerant in order to obtain liquid CH_4 .

Keywords: Liquid Natural Gas (LNG), Cryogenic Process, Mixed Refrigerating Agents, Liquid Methane.

¹ Autor al cual remitir las correspondencias.

1. INTRODUCCIÓN

El Gas Natural es una mezcla de hidrocarburos livianos, donde el principal componente es el metano (CH₄) que lo integra en un porcentaje del orden de 80% o mayor. El resto está constituido por etano, propano, butano y otros hidrocarburos tales como pentanos, hexanos y heptanos, tal como se muestra en la *Figura 1*:

Componente	Formula química	Estado	Variación de porcentaje molecular
Metano	CH ₄	gas	55,00 - 98,00
Etano	C ₂ H ₆	gas	0,10 - 20,00
Propano	C ₃ H ₈	gas	0,05 - 12,00
n-Butano	C ₄ H ₁₀	gas	0,05 - 3,00
Iso-Butano	C ₄ H ₁₀	gas	0,02 - 2,00
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	líquido	0,01 - 0,80
Iso-Pentano	C ₅ H ₁₂	líquido	0,01 - 0,80
Hexano	C ₆ H ₁₄	líquido	0,01 - 0,50
Heptano +	C ₇ H ₁₆	líquido	0,01 - 0,40
Nitrógeno	N	gas	0,10 - 0,50
Dióxido de carbono	CO ₂	gas	0,20 - 30,00
Oxígeno	O ₂	gas	0,09 - 0,30
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	gas	TRAZAS - 28,00
Helio	He	gas	TRAZAS - 4,00

Figura 1: Composición del Gas Natural (Barberii, 1998)

Este es uno de los mejores combustibles que pueden usar las industrias en sus procesos productivos pues por sus características reemplaza ventajosamente a muchos otros combustibles, resaltando entre ellas un menor impacto ambiental, una buena eficiencia térmica en la generación eléctrica y un costo bajo por energía generada que, además, presenta una tendencia decreciente.(Foss, 2003).

El transporte de este producto a zonas relativamente cercanas, se lleva a cabo, generalmente, por medio de gasoductos o vehículos debidamente acondicionados, pero su traslado a zonas mas distantes en forma gaseosa es antieconómico, tal como se desprende al observar la *Figura 2*. En ella se observa que los gasoductos marinos son la alternativa más costosa siendo éste muy alto en distancias superiores a las 1.800 millas, los gasoductos terrestres son competitivos al compararlos con los marinos. En cualquier caso el GNL alcanza un equilibrio con el gasoducto terrestre a partir de las 2.000 millas y con el marino poco después de las 700 millas.

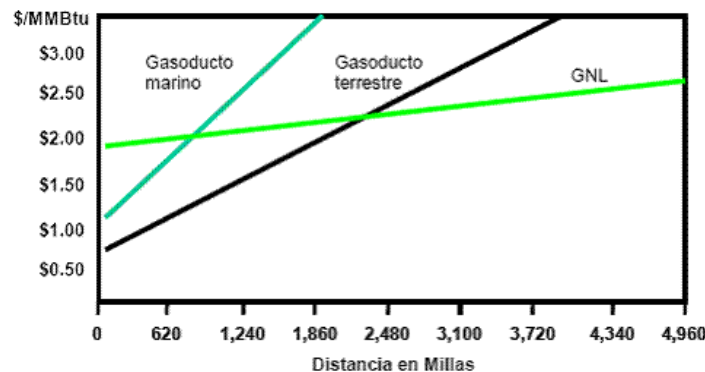


Figura 2: Costo de transporte de Gas en función de la distancia (Foss, 2003)

La licuefacción reduce el volumen aproximadamente 600 veces siendo ésta la explicación de las funciones de costo de transporte mostradas en la *Figura 2*. Otra ventaja que se tiene al transportar GNL es que al carecer de instalaciones fijas para el traslado (tuberías) el suministro es menos susceptible de los riesgos políticos que potencialmente puedan ocurrir en el territorio donde se emplaza el gasoducto.

El gas natural licuado es gas natural que ha sido enfriado hasta el punto que se condensa a líquido, lo cual ocurre a presión atmosférica si se alcanzan temperaturas de aproximadamente -161 °C, en esas condiciones el líquido

resultante es fundamentalmente metano, alcanzando composiciones que rondan el 96%. En Venezuela se ha iniciado la exploración de gas en el oriente del país para su producción, acondicionamiento, transporte y comercialización, costa afuera, así como en el desarrollo de la Plataforma Deltana por ser zonas con enormes reservas probadas, que según el primer informe del Gobierno Mexicano (2007), ubican a Venezuela en el noveno puesto a nivel mundial. Sin embargo, el desarrollo actual de la industria petrolera en Venezuela solo presenta procesos para la licuefacción del propano y no existe la tecnología requerida para la licuefacción del Metano. Para poder desarrollar los proyectos gasíferos se han otorgado licencias a empresas transnacionales tales como Statoil, Chevron Texaco y Conoco Phillips, que poseen distintas tecnologías para la licuefacción del metano. Esta situación hace imperativo para el desarrollo energético de la región y para las posiciones de liderazgo, que al respecto posee Venezuela, el dominio a corto plazo tecnologías para la licuefacción del metano.

La Empresa transnacional Conoco Phillips (2004) dispone de una licencia tecnológica para la licuefacción de los gases naturales, que consiste en el uso de tres refrigerantes distintos, a saber, propano, etileno y el propio metano; es un proceso en cascada con tres etapas de compresión e intercambio de calor. Según Santillana y Salinas, (2002), existen tres procesos para licuefacción del metano: Proceso con Refrigerante Mixto (Single Mixed Refrigerant Process – SMR); Refrigerante Mixto de Propano Pre-Enfriado (Propane Pre-Cooled Mixed Refrigerant – PPMR); y el proceso en cascada antes mencionado. En este trabajo se propone evaluar una mezcla de binaria, compuesta por etano y propano, a los fines de seleccionar la composición más adecuada que permita luego diseñar un sistema multietapas para licuar metano.

2. MARCO TEÓRICO

BREVE RECUENTO HISTÓRICO

La licuefacción del gas natural se remonta al siglo XIX, cuando el químico y físico inglés Michael Faraday experimentó con el licuado de diferentes tipos de gases, incluyendo el gas natural. El ingeniero alemán Karl Von Linde construyó la primera máquina práctica de refrigeración en Munich en 1873. La primera planta de Gas Natural Licuado fue construida en West Virginia en 1912, entrando en operación en 1917. La primera planta comercial de licuefacción fue construida en Cleveland en 1941. El producto fue almacenado en tanques a presión atmosférica. La licuefacción del gas natural creó la posibilidad de su transporte a lugares remotos. En Enero de 1959, el primer transportador de Gas Natural Licuado del mundo, con el nombre “*The Methane Pioneer*”, (un buque de carga de la Segunda Guerra Mundial reconstruido, cargando cinco tanques prismáticos de aluminio de 7,000 barriles de capacidad con soportes de madera balsa y aislamiento de madera contra enchapada y uretano) transportó una carga de este producto desde Lake Charles en Estados Unidos hasta Canvey Island en el Reino Unido. Esto demostró que grandes cantidades de gas natural licuado podían ser transportadas de manera segura a través de los mares.

EL GAS NATURAL

La composición del gas natural se muestra en la *Figura 1*; sin embargo, esta composición es variable y depende del pozo de donde se extraiga el gas. En condiciones ambientales los componentes del gas natural: metano, etano, propano, butano e isobutano son gases, y el resto de los componentes son líquidos. Físicamente, todos los componentes del gas natural son incoloros e insípidos. Además, son buenos combustibles, ya que al reaccionar con el oxígeno generan abundante calor. Los componentes inorgánicos generalmente son indeseables dentro del gas natural, ya que disminuyen su calidad o causan dificultades en los equipos. El gas natural, al ser explotado de un yacimiento, por regla general no posee las características adecuadas para su distribución y consumo, razón por la cual se requiere de un tratamiento, que contempla el retiro del contenido de agua, y componentes inorgánicos como el dióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno, el nitrógeno y en algunos casos el helio. El nitrógeno, por ejemplo, por ser químicamente inerte, disminuye el poder calorífico del gas. Esta disminución es proporcional a la fracción de nitrógeno presente en el gas. El CO₂ y H₂S forman compuestos corrosivos que deterioran las tuberías y los envases. El metano, que es el componente principal es un hidrocarburo de fórmula CH₄, el primer miembro de la serie de los alcanos, más ligero que el aire, incoloro, inodoro e inflamable.

LIQUEFACCIÓN DEL GAS NATURAL

Los procesos de licuefacción se basan en enfriar al gas natural hasta una temperatura donde se vuelve líquido a presión ambiente (-161 °C). La forma de enfriamiento difiere según cada proceso. El gas seco (deshidratado para eliminarle el vapor de agua y el agua libre) y tratado (a los fines de retener las trazas de químicos inorgánicos, especialmente azufre, nitrógeno y dióxido de carbono) se enfría hasta -35 °C, separándose por densidad los hidrocarburos pesados. El gas resultante (fundamentalmente metano y etano) se envía a la Planta de Licuefacción donde de enfría, empleando un ciclo refrigerante hasta la temperatura de condensación antes de enviarlo a almacenamiento. Para bajarle la temperatura al refrigerante que a se emplea para retirar el calor del gas de alimentación, se reduce la presión pasándolo a través de una válvula parcialmente abierta (evaporación súbita o flash). Esta súbita caída de presión hace que el refrigerante se enfríe a causa del efecto de Joule-Thompson. La energía requerida para recomprimir los refrigerantes la proporcionan turbinas a gas.

Conoco Phillips (2004) dispone de una licencia tecnológica para la licuefacción de los gases naturales, que consiste en el uso de tres refrigerantes puros distintos: propano, etileno y el propio metano. Consiste en tres circuitos de refrigeración discretos conformados; cada uno de los circuitos enfría por medio de la evaporación súbita de un refrigerante de alta presión condensado a través de una válvula; este proceso causa un enfriamiento general en cada circuito; una parte del refrigerante se expande en cada una de las tres etapas a tres presiones diferentes, realizando evaporaciones súbitas gradualmente hacia la menor presión y, por lo tanto, la más baja temperatura. El circuito de propano enfría el etileno, metano y el gas natural hasta una temperatura de -35 °C. De aquí el gas natural se envía a fraccionamiento para retirar los componentes pesados que se congelarían a temperaturas muy bajas. El gas natural ligero se retorna, y se enfría con etileno que se evapora, hasta una temperatura de -100 °C. Finalmente, el gas natural se licúa evaporando metano hasta la temperatura de -161 °C.

Además del proceso patentado por Conoco Philips se reconocen otros procesos (Santillana y Salinas, 2002) que difieren particularmente por el uso de una mezcla de refrigerantes en vez de usar refrigerantes puros como el proceso en cascada de Conoco Philips. Por esa razón, en este trabajo se trata de identificar la composición más adecuada de una mezcla binaria de refrigerantes. Para establecer los componentes de la mezcla se seleccionaron etano y propano. El Etano es un gas incoloro e inflamable, hidrocarburo de fórmula C_2H_6 , el segundo miembro de la serie de los alcanos. El Propano es el tercer hidrocarburo de la serie de los alcanos, de fórmula C_3H_8 . Gas incoloro e inodoro. Por ser miembros consecutivos de una serie homóloga su mezcla se comporta con características próximas a la idealidad, adicionalmente ambos se encuentran con facilidad asociados al petróleo.

El proceso de refrigeración se puede elaborar en una o varias etapas siendo habitual que la complejidad que involucra añadir nuevas etapas y diferentes presiones de operación se traduzca en un incremento de la eficiencia global del sistema, por ello y para los fines exploratorios de éste trabajo se estableció realizar las pruebas en un sistema ideal de una sólo etapa, en el entendido de que los resultados de la evaluación y posterior selección de la más adecuada mezcla de etano y propano que se obtengan en la valoración del ciclo de etapa única se mantendrán al incrementar el número de etapas, lo que se seguirá evaluando en futuros trabajos, con el propósito de plantear diseñar un sistema criogénico multietapas que emplee éste refrigerante binario para la licuefacción de gas metano.

Para los efectos de éste trabajo se utilizará el proceso introducido por Hampson y mejorado por Karl Von Linde, en él se comprime gas hasta aproximadamente 150 bar, se enfría por un intercambiador de calor y posteriormente se estrangula por una válvula donde se obtiene una nueva disminución en la temperatura del gas producto de la expansión isentálpica aprovechando el efecto Joule-Thomson. La mayor parte del gas se regresa al intercambiador como refrigerante del gas a alta presión, hasta la alimentación del compresor. Una pequeña porción de gas se licúa. El proceso se esquematiza en la *Figura 3*. Para evaluar el funcionamiento del proceso de licuefacción se puede emplear el coeficiente de funcionamiento, que compara al calor que se retira del gas en el intercambiador de calor (evaporador del sistema de refrigeración) con el trabajo total de compresión. El coeficiente se determina según la ecuación:

$$c.f. \cdot GLOBAL = \frac{Q_{EVAP}}{W_{TOTAL}} \quad (1)$$

Donde, Q_{EVAP} , corresponde al calor que se retira a través del evaporador y W_{TOTAL} representa el trabajo total que se suministra al compresor.

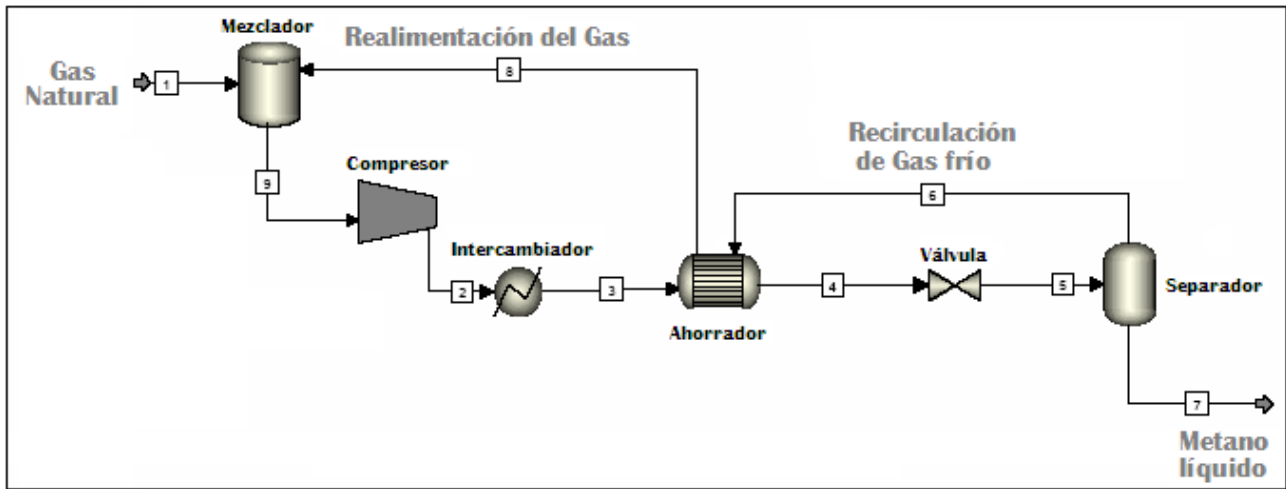


Figura 3: Proceso Linde para Liquefacción de Gases

En el esquema mostrado en la *Figura 3* la intención es describir el proceso que le ocurre al Gas Natural desde que se introduce en la alimentación fresca (Punto 1) hasta que se retire como GNL (Punto 7). Sin embargo, en ese esquema simple se representa a todo un sistema de refrigeración mediante el intercambiador (ubicado entre los puntos 2 y 3). Ese intercambiador es el que nos interesa estudiar y es por donde circulara la mezcla binaria que se empleará para retirar el calor necesario que permita licuar el gas. Un esquema del mismo, en una sola etapa de compresión, junto con los diagramas que muestran los valores de las propiedades P , T , h y s en cada punto del ciclo, se muestra de seguido (Cengel y Boles, 2001):

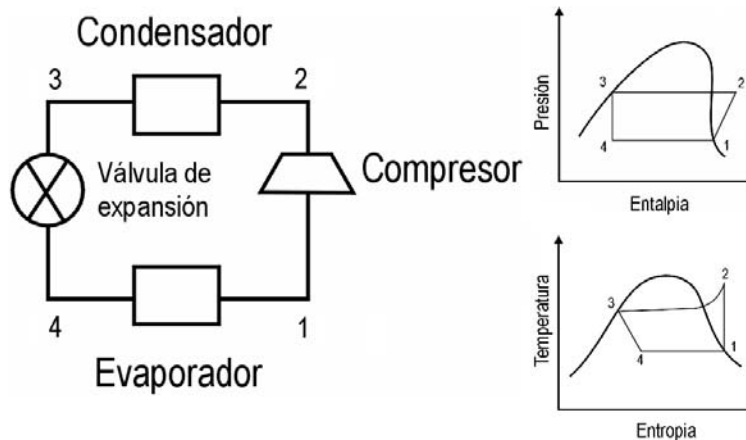


Figura 4: Ciclo de Refrigeración en Una Etapa

De la inspección de la *Figura 4* se observa que los intercambios de calor son procesos isobáricos, la expansión en la válvula es un proceso isentálpico, mientras que el trabajo del compresor se asume isentrópico. Todas estas suposiciones, especialmente la última, se justifican debido al alcance de éste trabajo que es una etapa preliminar del diseño del sistema criogénico. La descripción del intercambiador del proceso Linde, mostrado en la *Figura 3*, como un sistema de refrigeración de una etapa permite notar que el trabajo total de compresión incluye tanto al proceso que sufre el Gas Natural como el refrigerante en el ciclo. De hecho, y dadas las bajas temperaturas que se deben alcanzar en el evaporador del ciclo refrigerante que funciona como intercambiador en el proceso Linde, la

cantidad de energía que se consume en la compresión del ciclo refrigerante suele requerir hasta un 10% del Gas Natural que se alimenta a la planta. En síntesis, el trabajo total vendrá dado por la expresión:

$$W_{TOTAL} = W_{METANO} + W_{REFRIGERANTE} \quad (2)$$

Donde, W_{METANO} hace referencia al trabajo de compresión del gas natural, mientras que $W_{REFRIGERANTE}$ corresponde al trabajo en el ciclo de refrigeración que en la *Figura 3* se identifica como un intercambiador de calor, siendo realmente un ciclo como el mostrado en la *Figura 4*.

3. METODOLOGÍA EMPLEADA Y RESULTADOS OBTENIDOS

En principio, las proporciones de una mezcla binaria pueden generar infinitas combinaciones, lo que implica a los fines de la evaluación que plantea éste trabajo discretizar el espacio de evaluación para obtener mediante secuencias sucesivas de partición un grado de resolución adecuado. El primer nivel de granulación será modificar la composición en pasos de 5% cada uno, luego al observar el comportamiento de los resultados se podrían realizar evaluaciones más finas, mediante sub-intervalos de 1% ó 0,5% de composición, dentro de los intervalos más prometedores; según sea el coeficiente global de funcionamiento que muestren en un ciclo refrigerante de una sola etapa. Las evaluaciones deben realizarse *ceteris paribus*, es decir, manteniendo constante las demás condiciones. En el caso que nos ocupa dichas condiciones son la presión de compresión y el flujo de metano líquido que se obtiene como producto del proceso criogénico.

Al emplear inicialmente una resolución del 5% del rango se debe determinar inicialmente las propiedades termodinámicas de diecinueve distintas combinaciones de la mezcla de etano y propano, esto se llevó a cabo por medio de la utilización de un software de reconocida utilización en la industria petrolera y gasífera, como lo es el PRO II[®]. Como parámetros de cálculo se establecieron presión de evaporación de 16 psi (ligeramente por encima de la presión atmosférica con el fin de evitar, en caso de fugas, el ingreso de humedad al sistema). La temperatura de condensación adoptada fue de 95 °F, la cual es común, como promedio de las máximas temperaturas de las zonas de producción de gas y petróleo en Venezuela. Se consideraron condiciones ideales para todo el desarrollo del proyecto, despreciando cualquier tipo de pérdidas, en virtud del alcance del trabajo y se fijó que el flujo de metano a procesar serán 100.000.000 pie³/día (normalizados) que entra a la planta a 14,7 psi y 95 °F.

Para determinar los valores de calor y trabajo se requieren las propiedades del refrigerante y del gas natural en cada punto, específicamente, temperatura, presión, y entalpía por unidad de masa de cada corriente. En todos los casos se utilizó el simulador PRO II[®] para determinar dichos valores que se muestran en la *Figura 5*.

Se suministra al programa Pro II, la información relacionada con la temperatura de condensación (95 °F) y la presión de evaporación (16 psi), para cada combinación de la mezcla refrigerante, generándose una envolvente de fase, además del reporte correspondiente de las propiedades. El programa proporciona los puntos de saturación para la fase líquida y la fase gaseosa, es decir, a la temperatura de 95 °F, la presión de saturación (líquido saturado, en el reporte “*bubble point*”) y a la presión de 16 psi, la temperatura de saturación (vapor saturado, denominada en el reporte “*dew point*”²).

Para la definición del punto 2 (ver *Figura 4*), se considera que la presión es la misma que la del punto 3 y la entropía es la misma que la del punto 1. Se simula un compresor (isentrópico) proporcionando los valores del punto 1 y la presión de 3 y se obtienen las condiciones del punto 2. Este procedimiento se repite para cada una de las diecinueve (19) mezclas en estudio.

Luego se determina el flujo másico de metano a manejar en el proceso, correspondiente a 100.000.000 pie³/día (normalizados). Para convertir este flujo volumétrico en un flujo másico, se requiere conocer la densidad del metano bajo condiciones normalizadas. Según las “Normas Técnicas para la Fiscalización Automatizada de Gas Natural”, emanadas de la División Técnica de Fiscalización, de la Dirección de Exploración y Producción, del despacho del Viceministro de Hidrocarburos, del Ministerio de Energía y Minas, las condiciones estándar de referencia son, Temperatura base: 15,6 °C (60 °F) y Presión base: 0 psig a nivel del mar (14,696 psia).

² Punto de burbuja y Punto de rocío, respectivamente. Corresponden a las condiciones de P y T tales que aparece la primera burbuja de vapor en el seno de la mezcla líquida y la primera gota de líquido en el seno de la mezcla gaseosa, respectivamente.

COMPOSICIÓN		PUNTO 1				PUNTO 2		PUNTO 3				PUNTO 4		
		VAPOR SATURADO				VAPOR SOBRECALENTADO		LIQUIDO SATURADO				MEZCLA		
		P ₁	T ₁	h ₁	s ₁	T ₂	h ₂	T ₃	P ₃	h ₃	s ₃	h ₄	T ₄	FRACCION MOLAR LIQUIDA
		(ASUMIDA) (> P _{ATM})	(PRO II T _{SAT}) (A 16 psi)	(PRO II)	(PRO II)	(PRO II P _{VS})	(PRO II)	(ASUMIDA) (T _{COND})	(PRO II P _{SAT}) (A 95 ° F)	(PRO II)	(PRO II)	(PRO II)	(PRO II)	(PRO II)
lb-mol/hr	lb-mol/hr	(psi)	(° C)	(BTU/lbm)	(BTU/lbm°F)	(° C)	(BTU/lbm)	(° C)	(psi)	(BTU/lbm)	(BTU/lbm°F)	(BTU/lbm)	(° C)	BTU / HR
5	95	16	-41,27167	142,136	1,852	54,31	194,131	35,00	198,1	42,736	1,581	42,736	-42,138	0,5365
10	90	16	-42,35000	141,034	1,864	58,92	196,236	35,00	219,741	42,971	1,591	42,971	-44,036	0,5187
15	85	16	-43,47167	139,887	1,874	63,29	198,242	35,00	241,789	43,251	1,6	43,251	-45,933	0,5010
20	80	16	-44,64111	138,692	1,884	67,45	200,170	35,00	264,268	43,581	1,608	43,581	-47,839	0,4833
25	75	16	-45,86444	137,445	1,893	71,43	202,037	35,00	287,204	43,970	1,616	43,970	-49,761	0,4656
30	70	16	-47,14722	136,140	1,902	75,26	203,856	35,00	310,632	44,429	1,624	44,429	-51,704	0,4478
35	65	16	-48,49611	134,771	1,911	78,95	205,635	35,00	334,585	44,968	1,631	44,968	-53,677	0,4299
40	60	16	-49,92111	133,333	1,920	82,52	207,378	35,00	359,108	45,604	1,638	45,604	-55,686	0,4118
45	55	16	-51,43222	131,816	1,928	85,97	209,085	35,00	384,25	46,354	1,646	46,354	-57,737	0,3935
50	50	16	-53,04333	130,211	1,935	89,31	210,758	35,00	410,096	47,243	1,653	47,243	-59,839	0,3749
55	45	16	-54,76944	128,505	1,943	92,55	212,386	35,00	436,681	48,302	1,66	48,302	-61,998	0,3558
60	40	16	-56,63444	126,683	1,950	95,68	213,956	35,00	464,111	49,571	1,667	49,571	-64,221	0,3361
65	35	16	-58,66611	124,724	1,956	98,69	215,447	35,00	492,501	51,107	1,674	51,107	-66,517	0,3156
70	30	16	-60,90444	122,601	1,962	101,55	216,823	35,00	521,998	52,990	1,682	52,990	-68,891	0,2939
75	25	16	-63,40500	120,277	1,967	104,20	218,013	35,00	552,798	55,343	1,689	55,343	-71,352	0,2707
80	20	16	-66,25167	117,697	1,971	106,67	218,978	35,00	585,173	58,362	1,698	58,362	-73,908	0,2450
85	15	16	-69,58222	114,771	1,974	108,73	219,514	35,00	619,52	62,408	1,707	62,408	-76,572	0,2153
90	10	16	-73,64111	111,349	1,974	110,18	219,344	35,00	656,439	68,302	1,719	68,302	-79,368	0,1776
95	5	16	-78,95333	107,077	1,970	110,48	217,804	35,00	697,142	79,062	1,733	79,062	-82,330	0,1179

Figura 5 Datos Termodinámicos en función de las Diferentes Mezclas Refrigerantes a Evaluar

Con la utilización del Pro II, se obtiene la densidad del metano a esas condiciones y luego se calcula la masa de metano a manejar, utilizando la expresión:

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho * V \quad (3)$$

Donde, ρ , hace referencia a la densidad de las sustancias

m , corresponde a la masa del fluido.

V , representa el volumen del fluido.

Con esos datos se pueden efectuar los cálculos energéticos, a partir de la masa de metano a licuar (176.637,50 lbm/hr). Los resultados que se obtuvieron se resumen en la *Figura 6*. Del mismo modo a partir de los cálculos energéticos se puede construir una comparación gráfica de las mezclas refrigerantes, mostrando la relación entre los valores que se desean comparar respecto a la composición de la mezcla. Como la mezcla refrigerante es binaria basta con especificar la proporción de uno de los dos hidrocarburos para definir la composición de la mezcla (en este caso se utilizó el porcentaje del hidrocarburo más liviano – el etano, en el eje de las abscisas). La comparación se muestra en la *Figura 7*.

COMPOSICIÓN		PRESION MINIMA PARA LOGRAR LICUAR (psi)	ENTALPIA DEL METANO A LA ENTRADA DEL COMPRESOR	ENTALPIA DEL METANO A LA ENTRADA DEL EVAPORADOR A LA PRESION MINIMA	ENTALPIA DEL METANO A LA SALIDA DEL EVAPORADOR A LA PRESION MINIMA	CALOR EN EL EVAPORADOR A LA PRESION MINIMA	TRABAJO DE COMPRESION PARA EL METANO	METANO LÍQUIDO OBTENIDO
ETANO	PROPANO		$h_B \text{ A } T = 95^\circ \text{ F}$	$h_C \text{ A } T_{EVAP}$	$h_D \text{ A } T_4 = T_1$	$\dot{Q}_E = \dot{m}_m (h_D - h_C)$	$W_C = \dot{m}_m (h_C - h_B)$	MASA
lb-mol/hr	lb-mol/hr					BTU / HR	BTU / HR	lbm / hr
5	95	3.049	112,528	755,696	-88,26	-149.074.277,95	113.607.587,60	16.337,14
10	90	2.951	112,528	749,608	-89,27	-148.177.312,73	112.532.218,50	17.148,06
15	85	2.851	112,528	743,228	-90,295	-147.231.418,91	111.405.271,25	17.971,01
20	80	2.750	112,528	736,597	-91,349	-146.246.311,58	110.233.987,99	18.817,26
25	75	2.646	112,528	729,561	-92,415	-145.191.785,70	108.991.166,54	19.673,13
30	70	2.541	112,528	722,226	-93,519	-144.091.157,44	107.695.530,48	20.559,52
35	65	2.434	112,528	714,494	-94,653	-142.925.703,21	106.329.769,33	21.470,00
40	60	2.324	112,528	706,251	-95,812	-141.674.403,16	104.873.746,41	22.400,54
45	55	2.211	112,528	697,445	-96,999	-140.328.602,05	103.318.276,59	23.353,57
50	50	2.096	112,528	588,099	-98,243	-121.233.735,03	84.003.672,51	24.352,36
55	45	1.977	112,528	677,975	-99,517	-137.334.243,15	99.879.144,46	25.375,24
60	40	1.854	112,528	666,972	-100,839	-135.624.215,51	97.935.602,05	26.436,65
65	35	1.727	112,528	654,962	-102,228	-133.748.148,63	95.814.185,68	27.551,86
70	30	1.595	112,528	641,682	-103,695	-131.661.529,84	93.468.439,68	28.729,70
75	25	1.455	112,528	626,567	-105,185	-129.254.843,90	90.798.563,86	29.926,00
80	20	1.308	112,528	609,341	-106,79	-126.495.589,51	87.755.806,29	31.214,63
85	15	1.151	112,528	589,071	-108,519	-123.220.553,63	84.175.364,16	32.602,82
90	10	978	112,528	563,879	-110,191	-119.066.039,63	79.725.512,26	33.945,25
95	5	783	112,528	530,579	-111,356	-113.389.793,56	73.843.483,51	34.880,61

Figura 6: Cálculos Energéticos para las Distintas Mezclas de Refrigerantes a Evaluar

En la *Figura 7* se muestran los valores, tanto del coeficiente global de funcionamiento del sistema de liquefacción como la masa de metano líquido que rinde el proceso. Los datos simulados que se representan con los símbolos x y o, respectivamente se ajustaron con líneas de regresión, verificándose que la caída del coeficiente de funcionamiento global con la proporción de etano en la mezcla refrigerante es lineal, lo cual permite descartar la exploración en una resolución mayor ya que los óptimos de las funciones lineales se encuentran en los extremos, en éste caso particular en la mezcla con menor contenido de etano. Es importante hacer notar que ninguna mezcla binaria de etano y propano cuya proporción de etano sea menor al 5% sirve para obtener metano líquido, por lo tanto el valor de 5% de etano y 95% de propano es una restricción termodinámica al proceso.

La cantidad de metano líquido que se obtiene del proceso crece con la proporción de etano en la mezcla y sus datos ajustan casi a la perfección con una regresión polinómica de orden dos, por lo cual se verifica que ambos criterios son contradictorios respecto a la composición de la mezcla refrigerante.

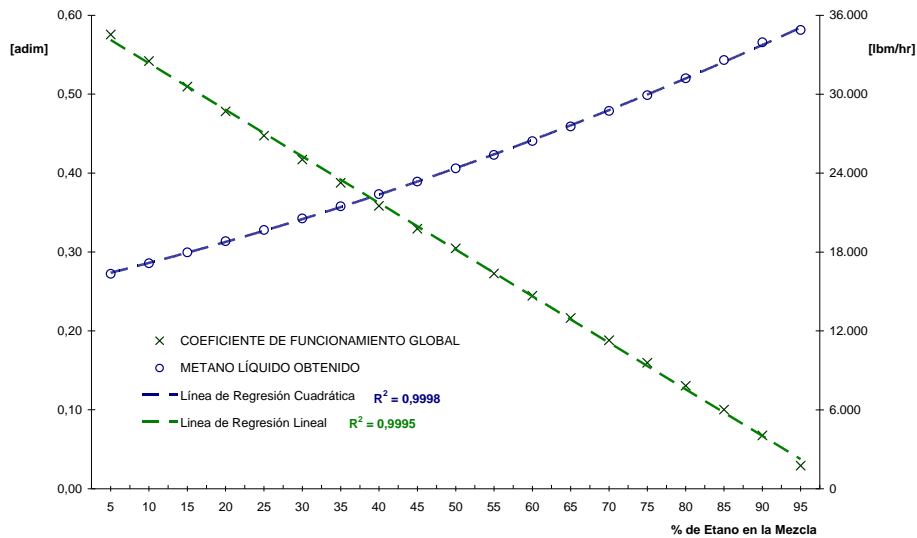


Figura 7: Comparación de las Mezclas Refrigerantes

La Figura 6 permite observar que hay diferencias en cuanto a la presión mínima requerida para licuar, según la composición de la mezcla refrigerante. En ánimo de realizar una comparación en igualdad de condiciones se recalculó el coeficiente global de funcionamiento utilizando como presión a la salida del evaporador la máxima requerida para licuar el metano, así como el mismo flujo de metano líquido a obtener. El resultado se puede comparar graficando la relación entre el coeficiente de funcionamiento global y la proporción de etano en la mezcla refrigerante en las dos situaciones, es decir la original mostrada en la *Figura 7*, y la comparación *ceteris paribus*; sin embargo, las diferencias de los valores en el coeficiente global de funcionamiento están en el orden de diezmilésimas, por lo cual las ambas curvas son, para todo efecto visual, coincidentes.

Una forma de mostrar que existen diferencias de funcionamiento al utilizar las mismas condiciones puede ser graficando la cantidad de metano líquido que se obtiene al fijar como presión de condensación (intercambio de calor entre el metano que se quiere licuar y la mezcla refrigerante en el ciclo mecánico) la mayor de las mínimas requeridas para licuar (3.049 psi), para lo cual se construyó la *Figura 8*.

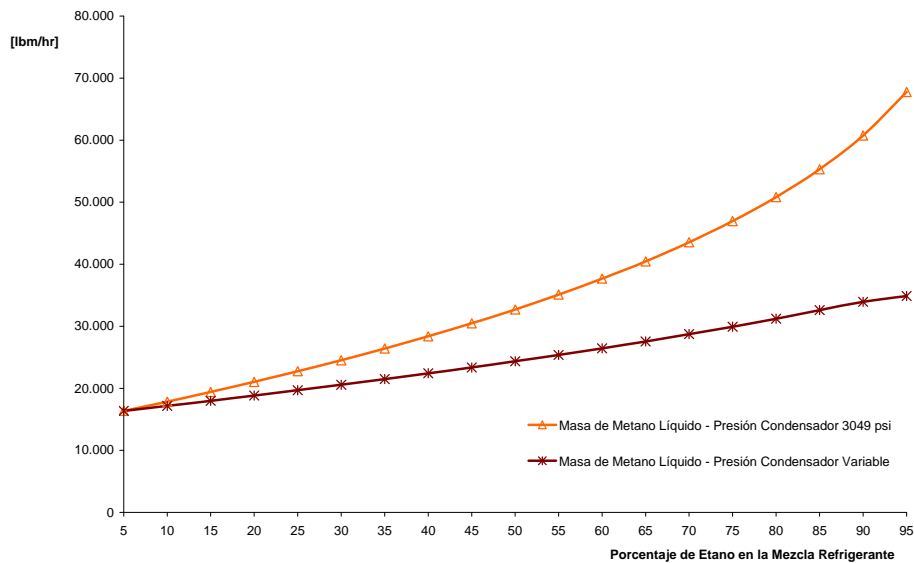


Figura 8: Comparación de la Masa de Metano Líquido Obtenido según la Presión del Condensador

El comportamiento que registra la figura anterior permite señalar que la masa de metano líquido es proporcional tanto a la cantidad de etano presente en la mezcla refrigerante como a la presión que se emplea en el condensador

del ciclo de refrigeración (intercambiador de calor del proceso de licuefacción). El crecimiento de la masa líquida obtenida es más pronunciado en cuanto la presión se incrementa, lo cual refuerza la relación no lineal entre ambas variables.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. De la investigación por simulación computacional aquí presentada se desprende que es factible técnicamente emplear una mezcla de etano y propano como refrigerante para obtener GNL.
2. La proporción correspondiente al 5% de metano y el 95% de propano es la mezcla refrigerante más prometedora en cuanto al criterio de eficiencia térmica, dado que arroja el mayor coeficiente de funcionamiento global.
3. El flujo de metano líquido que puede obtenerse es directamente proporcional a la presión con que opera el intercambiador de calor, por lo cual se recomienda técnicamente fijarlo en los valores más altos que el aspecto económico permita. El valor de 3.049 [psi] es un nivel relativamente modesto al compararlo con que se encuentran en operación en plantas actuales (Rodríguez, 2008).
4. Dado que el comportamiento mostrado por el coeficiente global de funcionamiento en relación a la composición de la mezcla refrigerante es opuesto al que exhibe el flujo de metano líquido, y un valor elevado de ambas variables es deseable en el funcionamiento de la tecnología criogénica., entonces considerando que el trabajo de compresión del metano es secundario en comparación con el trabajo del ciclo de refrigeración, se propone evaluar en configuraciones donde el metano gaseoso frío recirculado pueda aprovecharse para disminuir el trabajo del ciclo de refrigeración.
5. Puede ser interesante realizar más evaluaciones sobre las mezclas refrigerantes, con la intención de establecer o negar la existencia de patrones que hagan valiosa la investigación teórica sobre el comportamiento refrigerante de estas mezclas.
6. Se propone evaluar, utilizando la mezcla refrigerante aquí establecida, el proceso de licuefacción del Gas Natural en esquemas multietapas, con la intención de demostrar su factibilidad técnica, para posteriormente efectuar un análisis económico que permita el desarrollo de tecnología propia que permita explotar el Gas Natural para la satisfacción de las necesidades energéticas de Latinoamérica y el Caribe.

REFERENCIAS

- Barberii, E. (1998). *El Pozo Ilustrado*. 4^{ta} Edición. Fondo Editorial del Centro Internacional de Educación y Desarrollo. Caracas, Venezuela.
- Cengel, Y., y Boles M. (2001) *Termodinámica*. 5^{ta} Edición. McGraw-Hill Interamericana, México.
- Conoco-Philips. (2004) *The Cascade Process*. Author.
- División Técnica de Fiscalización (2001). *Normas Técnicas para la Fiscalización Automatizada de Gas Natural*. <http://menpet.gob.ve/norm_tec_hidrocarburos_liq/norm_tec_gas.pdf>, 09/23/2008. Dirección de Exploración y Producción. Ministerio de Minas e Hidrocarburos, Caracas, Venezuela.
- Foss, M. (2003). *Introducción al GNL*. Center for Energy Economics, University of Texas, Bureau for Economic Geology. <http://www.beg.utexas.edu/energyecon/lng/documents/CEE_INTRODUCCION_AL_GNL.pdf>, 10/15/2008.
- Presidencia de la República. (2007). *Primer Informe de Gobierno*. Gobierno de los Estados Unidos Mexicanos <http://primer.informe.gob.mx/pdf_excel/P455_ARRIBA.xls>, 11/28/2009.
- Rodríguez, P. (2008). Comunicación privada.
- Santillana, J., y Salinas, J. (2002) *Diseño de Plantas PI525, Evaluación de Procesos para Tratamiento de Gas Natural*. <<http://ingepro4353.tripod.com/id2.html>>, 02/09/2008.
- SimSci-Esscor (2007) *Pro/II version 8.2 Process Engineering Suite (PES) for Windows®*.

Authorization and Disclaimer

Authors authorize LACCEI to publish the paper in the conference proceedings. Neither LACCEI nor the editors are responsible either for the content or for the implications of what is expressed in the paper.