

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 788**

51 Int. Cl.:

F25J 1/00 (2006.01)

F25J 1/02 (2006.01)

F25B 15/04 (2006.01)

F25B 9/02 (2006.01)

F25B 25/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2016** **PCT/CA2016/050342**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2016** **WO16149828**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2016** **E 16767595 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2024** **EP 3274640**

54 Título: **Licuefacción de gases industriales y de hidrocarburos**

30 Prioridad:

23.03.2015 US 201562136839 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
18.12.2024

73 Titular/es:

COOL SCIENCE INC. (100.0%)
Suite 1500520 5th Ave SW
Calgary, AB T2P 3R7, CA

72 Inventor/es:

NIKIFORUK, COLIN F.

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 992 788 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Licuefacción de gases industriales y de hidrocarburos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a procedimientos para la licuefacción de gases industriales o de hidrocarburos o mezclas de gases de los mismos.

10 Antecedentes de la invención

Los gases industriales tales como CO₂, H₂S, N₂, O₂, H₂, He, Ar, aire y otros gases, y gases de hidrocarburos tales como metano, etano, propano, etileno y otros gases de hidrocarburos, o mezclas de gases, generalmente se licuan utilizando ciclos de refrigeración basados en los bien conocidos ciclos de refrigeración de Carnot o de turbo-expansión. Las temperaturas criogénicas conseguidas durante estos procesos industriales que permiten la licuefacción pueden requerir ciclos de refrigeración en cascada complejos que requieren capital, energía y costes operativos intensivos.

En el documento WO 2009/057179 A2, se da a conocer un procedimiento para licuar un gas industrial o un gas de hidrocarburo, o cualquier mezcla de gases industriales o de hidrocarburo que emplea al menos un enfriador de absorción de agua-amoniaco accionado por una fuente de calor residual disponible dentro del procedimiento, y una etapa de reducción de presión adiabática para licuar al menos parcialmente el gas mediante

El documento US 6 101 832 A, describe el funcionamiento de un ciclo de agua-amoniaco para su uso como refrigerante, específicamente un procedimiento para generar frío y/o calor, en el que una solución rica que consiste en un portador y un refrigerante se separa añadiendo calor a una solución débil y un refrigerante de vapor caliente, que se licua mientras se desprende calor, mientras que el refrigerante líquido se expande y, a la vez que se absorbe calor, se evapora para formar un refrigerante de vapor frío que se extrae mediante la solución débil y, a la vez que se desprende calor, se absorbe en esta solución débil para formar la solución rica; en el que la solución rica se presuriza antes de su separación.

Por consiguiente, existe una necesidad en la técnica de procedimientos alternativos para licuar gases o mezclas de gases industriales e hidrocarbonados que puedan ser relativamente eficientes energéticamente, económicos y prácticos de implementar.

35 Sumario de la invención

Según la invención, en la reivindicación independiente 1 se define un procedimiento para licuar un gas industrial o un gas hidrocarbonado, o cualquier mezcla de gases industriales o hidrocarbonados.

El procedimiento puede dar como resultado la licuefacción de al menos un componente del gas, una porción del gas o sustancialmente todo el gas.

45 Breve descripción de los dibujos

La invención se describirá ahora a modo de ejemplos de realización con referencia a los dibujos esquemáticos y simplificados adjuntos.

La figura 1 es una representación esquemática de una realización de la presente invención.

Las figuras 2A y 2B juntas son un diagrama de flujo de proceso (PFD) de una realización que no está de acuerdo con la invención, donde el gas se comprime a menos de la presión crítica para el gas.

La figura 3 es un diagrama de Mollier para dióxido de carbono (CO₂) que utiliza una realización que no está de acuerdo con la invención. Este y otros diagramas de Mollier muestran gráficos de Entalpía-Presión específicos tal y como los proporciona la comercial Chemicalogic Corporation USA.

La figura 4 es un diagrama de flujo del proceso (PFD) que utiliza un procedimiento de licuefacción de gas de acuerdo con la invención para un gas natural dulce a una presión de entrada de 170 kPa, agua saturada con 2 % de CO₂ y 98 % de CH₄, el ciclo de licuefacción usa una única aplicación de licuefacción ultrarrápida a un almacenamiento de presión de 170 kPa.

Las figuras 5A y 5B conjuntamente son un diagrama de flujo de proceso (PFD) que utiliza el ciclo de refrigeración por absorción modificado, de acuerdo con la invención, en el que se indican los equipos clave y los puntos de datos del proceso. El proceso muestra los componentes clave para el sistema de enfriador de NH₃ de 4 etapas, la torre de absorción de vapor (VAT, del inglés "vapour absorber tower"), el enfriador

de solución pobre, los intercambiadores de calor residual, el generador, la columna rectificadora, el condensador de reflujo (deflegmador), el condensador de amoníaco y otros equipos auxiliares.

5 La figura 6A es un diagrama de Mollier para metano (CH_4) que utiliza un ciclo de licuefacción que muestra una realización de acuerdo con la presente invención. La figura 6B es un diagrama de Mollier para metano que utiliza una realización alternativa, con una alimentación de alta presión opcional.

10 La figura 7 es un diagrama de Mollier para amoníaco anhidro (NH_3) que muestra los puntos termodinámicos de un sistema de enfriamiento de licuefacción de 4 etapas que muestra la presión y la temperatura del vapor de amoníaco anhidro a medida que regresa a la VAT. La temperatura ambiente del sistema de enfriamiento para este ejemplo supone una temperatura de condensación de 22 °C.

15 La figura 8 es un diagrama de PTX para la solución de agua y amoníaco que representa los puntos de operación, en particular las presiones de operación clave del proceso, las temperaturas y la concentración de la solución a través de la VAT y el resto del ciclo de absorción modificado tal como se utiliza en la invención. El gráfico de PTX para agua y amoníaco se trazó utilizando datos de proceso del simulador de procesos PROMAX™.

20 La figura 9 es un diagrama de flujo de proceso (PFD, del inglés "*process flow diagram*") de una realización de acuerdo con la presente invención, donde el enfriamiento de licuefacción de gas final se produce en un intercambiador de calor de vaporización de gas licuado.

25 La figura 10 es un diagrama de Mollier para la licuefacción de aire utilizando una realización de un ciclo de licuefacción tal y como se muestra en la figura 9.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

30 En física, el término "gas" incluye un estado de la materia en el que una sustancia tiene una movilidad molecular perfecta y la propiedad de expansión indefinida. Tal como se utiliza en el presente documento, un "gas" incluye sustancias que son gases a temperatura y presión estándar, como CO_2 , H_2S , N_2 , O_2 , H_2 , He, Ar, aire o gases de hidrocarburos como metano, etano, propano, etileno y otros gases de hidrocarburos, o cualquier mezcla de gases. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "gas licuado" significa cualquier gas o mezcla de gases que se haya licuado para su venta, eliminación o uso con fines comerciales, de investigación o industriales.

35 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "válvula JT" o "válvula de estrangulación JT" significa una válvula de gas adaptada para permitir la expansión adiabática del gas de acuerdo con el efecto Joule-Thomson. Las válvulas JT son bien conocidas en la técnica y están disponibles comercialmente.

40 Tal y como se usa en el presente documento, el término "separador de baja presión" o "LPS" (del inglés, "*low pressure separator*") significa un recipiente de separación que funciona a una presión y temperatura más bajas especificadas aguas abajo de una válvula de estrangulación "JT", de manera que un gas licuado puede eliminarse de la trayectoria de flujo o procesarse adicionalmente dentro de la trayectoria de flujo.

45 Tal como se usa en el presente documento, el término "separador de alta presión" o "HPS" (del inglés, "*high pressure separator*") significa un recipiente de separación que funciona a la presión deseada para el enfriamiento de gas y está ubicado aguas arriba de la válvula de estrangulación JT.

50 Tal como se usa en el presente documento, el término "fase densa" en lo que se refiere a cualquier gas o mezcla de gases significa el estado de un gas resultante de su compresión por encima de su cricodenbar, que es la presión máxima por encima de la cual el gas no puede formarse en la fase gaseosa, independientemente de la temperatura, a una temperatura dentro de un intervalo definido por aproximadamente su temperatura crítica, que es la temperatura correspondiente al punto crítico, que es la combinación de presión y temperatura a la cual las propiedades intensivas de las fases gaseosa y líquida de la materia son iguales, y aproximadamente su cricodentérmico, que es la temperatura máxima por encima de la cual el gas natural no puede formarse en la fase líquida, independientemente de la presión. En la fase densa, un gas tiene una viscosidad similar a la de la fase gaseosa, pero puede tener una densidad más cercana a la de la fase líquida.

60 Tal y como se usa en el presente documento, el término "no condensable" significa cualquier gas que no se licúe a la presión y temperatura de funcionamiento de una etapa o etapas específicas para cualquier LPS dentro de la trayectoria de flujo.

65 Tal y como se usa en el presente documento, el término "proceso de refrigeración por absorción" o "ARP" (del inglés "*absorption refrigeration process*"), significa un sistema de refrigeración que utiliza el proceso de refrigeración termodinámico reconocido en la técnica que se basa en la entrada térmica para impulsar un proceso de refrigeración.

Tal como se usa en el presente documento, el término "calor de compensación" significa la entrada de calor en un sistema que se origina a partir de cualquier medio de recuperación de calor residual, medio de transferencia de calor, calentadores de resistencia eléctrica u otros medios convencionales para proporcionar entrada de calor a un bucle de calentamiento de solución rica en ARP modificado de la presente invención. El calor de ajuste se suministra preferiblemente desde fuentes de calor de bajo grado. Calor de baja calidad significa calor a baja y media temperatura que tiene menos densidad de exergía y no puede convertirse eficientemente por el procedimiento conversional. Aunque no hay ninguna especificación unificada sobre el intervalo de temperatura del calor de baja calidad, se entiende que una fuente de calor con una temperatura por debajo de 370 °C se considera una fuente de calor de baja calidad, porque el calor se considera no convertido de manera eficiente por debajo de esa temperatura usando el ciclo de Rankine de vapor. Las principales fuentes de calor de bajo grado son de energía solar térmica, geotérmica y térmica de residuos industriales.

Como se usa en el presente documento, el término "proceso de refrigeración mecánica", significa un sistema de refrigeración que utiliza el proceso de refrigeración termodinámico reconocido en la técnica que se basa en la entrada de compresión para impulsar el proceso de refrigeración.

Tal y como se usa en el presente documento, el término "proceso de refrigeración de turboexpansor", significa un sistema de refrigeración que utiliza el proceso de refrigeración termodinámico reconocido en la técnica que se basa en la expansión adiabática y la recuperación del trabajo para la compresión como un proceso de refrigeración.

En un aspecto, las realizaciones de la presente invención comprenden un sistema que comprende una etapa de recepción de gas, una etapa de enfriamiento, una etapa o etapas de licuefacción y un ARP modificado que impulsa la etapa de enfriamiento. En una realización preferida, la invención también puede comprender una etapa de compresión, una etapa o etapas de recuperación de calor de energía de compresión, y una etapa de reciclaje de gas. Una realización de la presente invención busca utilizar la energía potencial (entalpía) de una corriente de gas de entrada y recuperar el calor de la energía de compresión durante una etapa de compresión del proceso de licuefacción para mejorar la eficiencia termodinámica general de un proceso de licuefacción de gas.

En una realización, como se muestra esquemáticamente en la figura 1, la invención comprende un sistema de licuefacción de gas que se combina con un sistema de refrigeración por absorción de amoníaco acuoso modificado. El calor de la energía de compresión generada como resultado del trabajo de compresión en el gas o mezcla de gases que se va a licuar se puede recuperar utilizando agua-amoníaco para absorber calor de la corriente de gas del fluido de trabajo por medio de un intercambiador de calor. Las técnicas convencionales de procesamiento de gas rechazan esta alta cantidad, energía térmica de bajo grado al medio ambiente a través de ventiladores de aletas de aire o sistemas de refrigeración de agua. Las realizaciones de la presente invención utilizan el calor recuperado de la energía de compresión en un ciclo de refrigeración por absorción que proporciona refrigeración para permitir la licuefacción de gases.

La energía potencial (entalpía) disponible en el gas que se va a licuar está directamente relacionada con la presión y temperatura del gas a medida que entra en el sistema y se utiliza durante los procesos de refrigeración por reducción de presión tales como el proceso de reducción de presión Joule-Thomson (JT) para enfriar el gas o la mezcla de gases por autorefrigeración a partir de la reducción de presión adiabática. El proceso JT es robusto y simple y es adecuado para refrigeración sin limitaciones prácticas en cuanto a operar dentro de la envoltura de fase gas-líquido, y no requiere el uso de equipos de rotación criogénica especiales que son complejos, caros y tienen limitaciones prácticas que requieren operación fuera de la envoltura de fase gas-líquido.

Con una fuente de calor, los sistemas de refrigeración por absorción utilizan habitualmente menos del 5 % de energía eléctrica neta en comparación con la energía de enfriamiento producida por el sistema de refrigeración por absorción. El calor de baja calidad de la energía de compresión que se recupera del trabajo de compresión impartido en la corriente de gas que se licua puede proporcionar algo, todo o exceso de trabajo de refrigeración dependiendo de la aplicación específica de licuefacción de gas y el procedimiento empleado para la licuefacción. En aplicaciones en las que está disponible energía térmica insuficiente para recuperarse del ciclo de licuefacción, puede requerirse energía térmica de compensación adicional en forma de otras corrientes de calor residual de baja calidad disponibles y/u otros medios convencionales de entrada de calor para proporcionar la energía térmica requerida para permitir que el sistema de refrigeración de absorbedor desarrolle el trabajo de refrigeración requerido.

El sistema de refrigeración por absorción comprende un rectificador que usa energía térmica para liberar amoníaco de una solución de amoníaco acuosa rica, y una torre de absorción de vapor (VAT), que en una realización, permite que un enfriador funcione a una presión de funcionamiento de 10 kPa tan baja como -71 °C. El diseño de la VAT emplea principios termodinámicos para eliminar la necesidad de bombas de vacío mecánicas convencionales para lograr las presiones de operación de vacío deseadas. El diseño de la VAT permite también al menos parte, y posiblemente toda, la recuperación del calor de la solución y el calor de la energía de condensación a medida que el amoníaco en forma de vapor anhidro absorbe en la solución pobre de agua-amoníaco en la parte superior de la VAT, y opcionalmente, en puntos de entrada adicionales a la VAT. La fuerza y temperatura de la solución aumenta de arriba abajo en el VAT, manteniendo la carga hidráulica la solución de agua-amoníaco en un estado subenfriado hasta que se alcanza la fuerza final de la solución rica. El calor de la solución y la condensación se mantienen como

energía útil dentro de la solución rica, a diferencia de los absorbedores convencionales que rechazan esta energía a un disipador de calor.

En la etapa de recepción, la corriente de gas de entrada se comprime o descomprime a una presión deseada, que puede estar por encima o por debajo de la presión crítica del gas antes de iniciar el proceso de enfriamiento/licuefacción. Si la corriente de gas de entrada está por encima de la presión deseada, puede estrangularse con una válvula JT para iniciar el proceso a una temperatura más baja. En tales casos, no se recupera calor de compresión para transferirlo al ARP modificado.

En una realización, un procedimiento está adaptado para licuar un gas que tiene una presión de entrada por debajo del punto crítico para el gas. El procedimiento utiliza un compresor (una o más etapas), un sistema de recuperación térmica de calor de energía de compresión, un ARP modificado, una o más válvulas JT, uno o más recipientes de LPS y un compresor de refrigeración de gas de reciclaje con una o más etapas. Este procedimiento de licuefacción de un gas reduce o elimina la necesidad de un segundo conjunto de compresores de refrigeración que utilicen un sistema de refrigeración mecánica convencional tal como el ciclo de Carnot. El gas que se licua actúa como un fluido de transferencia de calor como el componente en fase vapor como resultado de la vaporización instantánea de JT se recicla y el componente en fase líquida se envía al almacenamiento. Este ejemplo del procedimiento puede ser adecuado para la licuefacción de CO₂, H₂S, propano, o corte poco profundo C₃+ recuperación de gas natural líquido (LGN), donde la temperatura requerida para la licuefacción está más caliente que -70 °C.

Por ejemplo, este procedimiento puede utilizarse para licuar gas CO₂, mostrado esquemáticamente en la figura 2 como un PFD, y en la figura 3 como un diagrama de Mollier, no de acuerdo con la presente invención. El rango típico de almacenamiento de CO₂ líquido está entre aproximadamente -15 °C y -29 °C. El proceso puede producir CO₂ líquido a una temperatura de aproximadamente -23 °C, a una presión de aproximadamente 1600 kPa. En la entrada, el CO₂ se suministra a una presión atmosférica y a aproximadamente 30 °C, muy por debajo del punto crítico del gas. A continuación, el gas se comprime en etapas mientras pasa a través de intercambiadores de calor que recuperan el calor de la energía de compresión con intercambiadores de calor en comunicación directa con una solución rica de agua y amoníaco, para proporcionar toda o una parte de la energía térmica requerida para alimentar el sistema de refrigeración por absorción modificado. A continuación, el CO₂ comprimido se enfría mediante al menos un enfriador por absorción. La energía térmica para alimentar el sistema de enfriador por absorción se proporciona mediante cualquier combinación de calor recuperado de energía de compresión y/o calor de ajuste, que puede producirse por intercambio de calor de combustión directa o indirecta, u otras corrientes de recuperación de calor residual disponibles con las condiciones de temperatura y flujo másico necesarias.

El CO₂ comprimido y enfriado se libera luego a través de una válvula JT hacia un separador de baja presión (LPS) a una presión y temperatura de liberación tales que el CO₂ se encuentra en un estado bifásico gas-líquido, que en algunas circunstancias puede estar en un estado subenfriado. El CO₂ líquido se puede descargar a un recipiente de almacenamiento, mientras que la porción de gas que comprende los gases instantáneos y/o vapores no condensables se dirige al compresor de reciclaje, una corriente de purga para ventilación, gas combustible y/o procesamiento adicional, según sea el caso. El compresor de reciclaje es parte de un circuito de reciclaje donde la porción de gas se introduce en el flujo de gas en la etapa de compresión, como se ve en la figura 2 en CO₂-11 y CO₂-11a.

En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento para licuar un gas que se recibe por encima de su punto crítico, o que se comprime por encima de su punto crítico utilizando un compresor (una o más etapas), un sistema de recuperación térmica de energía de calor de compresión, un ARP modificado, una o más válvulas JT, uno o más recipientes LPS y un compresor de refrigeración de gas de reciclaje con una o más etapas. El procedimiento utiliza una trayectoria de flujo que incluye, entre otros, un ciclo de refrigeración que utiliza la compresión de un gas a una presión suficiente en la fase densa para permitir la licuefacción por medio del enfriamiento del gas de la fase densa con cualquier combinación de un sistema de recuperación térmica de energía de calor de compresión, un sistema de refrigeración por absorción e intercambiador de calor con la corriente de vapor de gas de reciclaje de baja presión de uno o más LPS, una o más válvulas JT y un compresor de refrigeración de gas de reciclaje con una o más etapas de compresión. Dependiendo de la presión de alimentación y la temperatura del gas que ingresa al proceso de licuefacción, puede ser ventajoso comprimir aún más el gas en la fase densa lo suficiente por encima de la presión y temperatura críticas del gas para optimizar el calor eliminado (cambio de entalpía) durante el proceso de enfriamiento para el gas o la mezcla de gases específicos que se van a licuar.

La presión seleccionada para el proceso de enfriamiento de un gas o una mezcla de gases específicos está directamente relacionada con el cambio de pendiente de la isoterma para el gas o la mezcla de gases por encima del punto crítico, como se presenta en un diagrama de Mollier de presión versus entalpía específica. El punto en el que la pendiente de la isoterma es vertical (pendiente infinita) proporciona el potencial máximo para que se produzca una transferencia de calor sensible para un gas o una mezcla de gases determinados a una temperatura determinada. La presión real seleccionada puede no ser necesariamente este punto, ya que es necesario considerar una combinación de factores, como los límites prácticos de presión y temperatura para el equipo de compresión e intercambio de calor y la temperatura mínima disponible o proporcionada por el sistema de refrigeración por

absorción. La pendiente de la isoterma para un gas específico se puede observar en un diagrama de Mollier (entalpía específica en el eje X y presión absoluta en el eje Y) para ayudar a seleccionar la presión óptima para el enfriamiento de un gas o una mezcla de gases determinados antes de la etapa de licuefacción. Este proceso de selección se describirá más adelante.

5

En ejemplos de esta realización, no de acuerdo con la presente invención, el gas se recibe a una presión de entrada a una presión de fase densa deseada o, de acuerdo con la presente invención, si la presión de entrada no está a la presión de fase densa deseada, se comprime o descomprime el gas a la presión de fase densa deseada requerida para la licuefacción. Si se comprime, el calor de la energía de compresión se puede recuperar por medio de un intercambiador de calor y transferir a una solución rica de agua y amoníaco, para proporcionar toda o una parte de la energía térmica requerida para alimentar el sistema de refrigeración por absorción modificado. Si la energía térmica recuperada del calor de compresión es insuficiente, el calor de compensación se puede proporcionar mediante cualquier intercambio de calor de combustión directa o indirecta u otras corrientes de recuperación de calor residual disponibles con las condiciones de temperatura y flujo másico necesarias.

10

15

El gas de entrada puede comprimirse en un compresor de una o varias etapas según se requiera para alcanzar la presión final deseada, igual a la presión de entrada de la válvula JT. Generalmente, en una realización, las temperaturas de descarga para cualquier etapa de compresión particular se limitan a aproximadamente 150 a 160 °C, dependiendo de las especificaciones específicas del equipo de compresión.

20

El gas comprimido se enfría mediante al menos un enfriador por absorción de 2, 3 o 4 etapas, preferiblemente, hasta una temperatura mínima de -70 °C. En una realización, el gas comprimido puede enfriarse inicialmente con una corriente de reciclado de vapor a baja presión procedente del LPS, como se describe a continuación.

25

El gas industrial o la mezcla de gases refrigerados se liberan a través de una válvula JT hacia un separador de baja presión (LPS) a una presión y una temperatura de liberación tales que el gas tiene una calidad de vapor "X" dentro de la región de dos fases para el gas. En las figuras 6A y 6B, $X = 0,53$ en M17 y M12 respectivamente. El líquido se descarga desde el LPS a un recipiente de almacenamiento y el vapor se dirige a una corriente de reciclado de vapor de baja presión. Esta corriente de reciclado incorpora un intercambiador de calor que inicialmente enfría el gas industrial o la mezcla de gases en fase densa a la temperatura deseada antes de enfriar el gas en fase densa en el enfriador por absorción. De este modo, la corriente de reciclado de vapor de baja presión se calienta a una temperatura adecuada para la entrada al equipo de compresión y, a continuación, se comprime en una o más etapas hasta que se alcanza la presión de licuefacción de fase densa deseada y, a continuación, se combina con la corriente de gas de entrada.

30

35

Los vapores no condensables del LPS pueden dirigirse a una corriente de purga para ventilación, procesamiento adicional o como gas combustible dependiendo de las propiedades del gas industrial específico o de la mezcla de gases y de la aplicación del proceso.

40

Pueden llevarse a cabo etapas adicionales para la evaporación instantánea del líquido retirado del LPS para reducir adicionalmente la temperatura y la presión del gas o mezcla de gases industrial licuado si se desea con el uso de válvulas JT adicionales, recipientes de LPS y etapas de compresión según se desee.

45

Para algunos gases, los enfriadores de refrigeración por absorción no operan a una temperatura suficientemente baja para permitir una evaporación instantánea simple JT del fluido de fase densa enfriado a un estado subenfriado a la temperatura de licuefacción final deseada, pero permiten la evaporación instantánea a la temperatura y presión finales deseadas a una cierta calidad de vapor "X" dentro de la envoltura de fase gas-líquido para el gas. La porción líquida se retira del LPS y se envía a un recipiente de almacenamiento de líquido, mientras que la fase gaseosa se retira del separador y la fase gaseosa fría a baja presión puede usarse para enfriar adicionalmente la corriente gaseosa de fase densa más caliente que se ha enfriado en el intercambiador de calor del enfriador por absorción de la etapa final.

50

En una realización, al enfriar la corriente de gas en fase densa, la corriente de reciclado de vapor a baja presión del LPS se calienta a una temperatura que se acerca a la temperatura de funcionamiento final del enfriador por absorción. Luego, se puede dirigir a otro intercambiador de calor que calienta aún más el gas de reciclado en un circuito de compresor a una temperatura aceptable para el equipo de compresor de reciclado seleccionado (-29 °C o más caliente para utilizar materiales de hierro nodular estándar o acero al carbono y evitar la necesidad de aceros inoxidables necesarios para operaciones criogénicas). Una vez que el gas de reciclado de vapor a baja presión ha intercambiado suficiente energía y se ha calentado adecuadamente, se puede combinar con la corriente de gas de entrada y comprimir como se describe en este documento.

55

60

Dependiendo de la aplicación específica, puede haber un exceso de enfriamiento disponible para otros procesos, o puede haber energía térmica adicional requerida para permitir que el equipo de enfriamiento de refrigeración por absorción genere suficiente trabajo de enfriamiento. Después de que se haya recuperado el calor de la energía de compresión de la corriente de entrada y la corriente de reciclaje (el flujo combinado es igual al flujo de entrada + flujo de reciclaje ("Y")), esta corriente se enfría aún más mediante una o más etapas del sistema de refrigeración por

65

absorción hasta que se alcanza la temperatura final deseada del sistema de refrigeración por absorción. La corriente de reciclaje de vapor de baja presión del LPS tiene un flujo másico igual a "Y" o $X/(1-X)$ veces el flujo de entrada que se va a licuar. El flujo másico de líquido que sale del LPS es igual al flujo másico de entrada del gas o la mezcla de gases que ingresa al sistema, menos cualquier gas combustible o corriente de purga para evitar la acumulación de gases no condensables en las condiciones de licuefacción deseadas del sistema.

Los procedimientos de licuefacción de gas descritos en este documento pueden minimizar la necesidad de equipos adicionales que requieren los procesos de refrigeración convencionales con procesos de refrigeración externa en cascada de múltiples etapas o sistemas de refrigerantes mixtos que se utilizan actualmente en instalaciones de licuefacción de GNL a gran escala y que requieren un importante aporte de energía neta y capital para su construcción y capital de trabajo para su operación y mantenimiento. Además, no se requieren intercambiadores de calor de aluminio soldado (BAHX) ni equipos rotativos criogénicos.

Se pueden añadir etapas de vaporización JT adicionales si se desean productos de gas licuado o de gas mixto más fríos y de menor presión que den como resultado vapores de reciclado o purga de gas adicionales. Dependiendo de las propiedades del gas o de la mezcla de gases que se está licuando, se puede desear utilizar una o una combinación de las corrientes de vapor para el gas combustible o como corriente de alimentación para la recuperación de los gases no condensables en otro proceso de licuefacción a presiones y temperaturas de operación alternativas que permitan la licuefacción del gas o de las mezclas de gases no condensables. Un ejemplo de este procedimiento es adecuado para aplicaciones con temperaturas de licuefacción tan bajas como -170°C y es particularmente adecuado para la producción de GNL o la recuperación de C_2+ de corte profundo.

Los procedimientos descritos anteriormente que utilizan un gas en fase densa son capaces de enfriar un gas a una temperatura de -71°C antes de la expansión adiabática, que es suficiente para licuar el metano. En otra realización, donde la temperatura de licuefacción requerida es menor, la invención puede comprender una etapa de enfriamiento adicional, donde la vaporización de un gas industrial licuado separado enfría aún más el gas que se desea licuar. Este procedimiento para licuar gases utiliza un compresor (una o más etapas), un sistema de recuperación térmica de energía de calor de compresión, un ARP modificado, una o más válvulas JT, uno o más recipientes LPS, un compresor de reciclaje de refrigeración con una o más etapas y uno o más intercambiadores de calor de vaporizador de gas licuado.

En esta realización, se produce un gas licuado utilizando las etapa descritos anteriormente y se añade además la etapa de utilizar un intercambiador de calor de vaporizador de gas licuado para enfriar otro gas de fase densa desde la temperatura del enfriador por absorción modificado de la etapa final hasta una temperatura suficientemente baja como para que el gas de fase densa enfriado pueda enfriarse aún más con la corriente de vapor de reciclaje del LPS para permitir la licuefacción del gas industrial o la mezcla de gases mediante expansión adiabática JT hasta una calidad de vapor "X" a la temperatura y presión deseadas. Si se utiliza GNL en el vaporizador de gas licuado, entonces se puede licuar aproximadamente un kg de aire por cada 0,35 kg de GNL vaporizado utilizando una realización del procedimiento ilustrado en las figuras 9 y 10.

Por consiguiente, las etapas para realizaciones alternativas son similares pero pueden diferir en la temperatura de operación requerida, las presiones y los balances de calor y material para las aplicaciones de licuefacción de gas. La concentración de la solución de agua-amoniaco pobre y rica y las velocidades de flujo dependen principalmente de la temperatura ambiente (temperatura del disipador de calor) y de la temperatura de operación final deseada del enfriador. La velocidad de circulación de una mezcla de solución dada depende de la carga de enfriamiento total requerida y de la entrada de calor disponible para el sistema. El cálculo y la determinación de estos parámetros están dentro de las habilidades de un técnico experto ordinario que tenga el beneficio de esta divulgación.

Una característica de la presente invención comprende la recuperación de una cantidad significativa y en algunos casos la totalidad del calor de solución y de la energía de condensación en la VAT, calor que se rechaza al entorno ambiental o al disipador de calor en configuraciones ARP convencionales. Otra característica de una realización del segmento de VAT de la invención es que puede lograr un enfriamiento muy bajo a -71°C en la etapa final del enfriador sin necesidad de equipo de bomba de vacío rotativa, proporcionando así una solución más simple, robusta y con menor costo de capital para lograr la licuefacción de GNL con un equipo rotativo mínimo y, en particular, sin equipo rotativo criogénico.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se describen para ilustrar realizaciones específicas de acuerdo o no con la invención reivindicada, y no pretenden limitar la invención reivindicada, cuyo alcance está definido únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

En las figuras 2 y 3, no de acuerdo con la presente invención, el gas CO_2 se recibe a presión atmosférica y a aproximadamente 30°C , y luego se comprime a una presión de aproximadamente 4400 kPa, a través de tres etapas de compresión (STG-1, STG-2 y STG-3), mientras se enfría con intercambiadores de calor (WHX-1, WHX-2 y WHX 3). Luego, el gas se enfría inicialmente mediante una corriente de reciclado de vapor proveniente del separador final

(MP Sep) y luego un enfriador por absorción (NH₃-CH₁(10)). WHX-1, WHX-2 y WHX 3 transfieren calor al sistema de amoníaco acuoso, para alimentar el sistema de refrigeración por absorción.

El CO₂ enfriado pasa luego a través de una válvula JT hacia el separador (MP Sep) a una presión y una temperatura de liberación tales que el CO₂ se encuentra en la fase bifásica gas-líquido, que en algunas circunstancias puede estar en un estado subenfriado. La porción líquida se descarga a un recipiente de almacenamiento, mientras que la porción gaseosa que comprende los gases instantáneos y/o vapores no condensables se dirige al compresor de reciclaje, una corriente de purga para ventilación, gas combustible y/o procesamiento adicional, según sea el caso.

Las figuras 4 y 5 muestran diagramas de flujo de potencia que muestran un procedimiento y un sistema de licuefacción para licuar gas natural dulce, de acuerdo con la invención, mientras que la figura 6 muestra un diagrama de Mollier para la trayectoria de flujo del gas natural. La tabla 1 adjunta resume el balance de calor y material para estos ejemplos.

La figura 8 muestra la trayectoria de flujo del ARP y el VAT modificados en un gráfico PTX a presiones de hasta 10 kPa, desarrollado para representar la trayectoria de flujo de este ejemplo. Los gráficos PTX convencionales para agua-amoniaco generalmente no se extienden por debajo de los 100 kPa y no tienen en cuenta el funcionamiento de los sistemas ARP que funcionan por debajo de la presión atmosférica. La figura 8 muestra la trayectoria de flujo del sistema de enfriamiento de gas de 4 etapas de amoniaco anhidro para permitir el funcionamiento en la parte superior del VAT a presiones tan bajas como 10 kPa y -71 °C. La tabla 1 resume las propiedades del gas, metanol, solución de agua-amoniaco y amoniaco anhidro a medida que avanzan a través de la trayectoria de flujo obtenida a partir de los diagramas de Mollier disponibles para metano y amoniaco anhidro, tablas, gráficos y diagramas disponibles públicamente para las propiedades termodinámicas de soluciones de agua-amoniaco, vapor y tablas de vapor. El inventor desarrolló los cálculos para el rendimiento esperado y los parámetros operativos para el ARP y el VAT modificados. Los cálculos manuales están sujetos a redondeo, simplificación, estimación y aproximación según sea necesario para desarrollar los parámetros clave y los parámetros operativos clave del sistema. Por ejemplo, se excluyeron los gases no condensables y se supuso que el amoniaco anhidro puro simplificaba los cálculos manuales requeridos (en comparación con la pureza objetivo del 99,5 %). La simulación matemática mediante software de simulación de procesos puede dar como resultado un refinamiento de los cálculos para permitir un diseño detallado del proceso de las corrientes de purga requeridas para el circuito de licuefacción de gas y el sistema ARP y VAT modificados.

En las figuras 4, 5 y 6A se muestra un procedimiento para la licuefacción de gas natural dulce saturado con agua (98 % de CH₄ y 2 % de CO₂) de acuerdo con la invención. El gas natural se suministra a la trayectoria de flujo en un separador de entrada en M1 a una presión de 170 kPa y 17 °C. El gas se comprime en la entrada de la 1.ª etapa (COMP-IN) y se comprime a 650 kPa (M2), la misma presión que el gas de reciclado de la primera etapa (STG-1, M3). El calor de compresión de la entrada de la 1.ª etapa se recupera en WHX-IN (M2 a M2a), el calor de compresión de la entrada de la primera etapa (M3 a M3a) se utiliza para calentar el gas de reciclado (M20 a M21) a al menos -29 °C, que es la temperatura mínima aceptable para el funcionamiento en un compresor de materiales de construcción estándar (no criogénico). La temperatura combinada en la entrada de la succión del compresor de reciclaje de la segunda etapa es de 47 °C (M4). La temperatura y la presión en M4 deben revisarse para garantizar que los hidratos o la congelación no sean un problema; en este ejemplo, no hay ningún problema, pero las relaciones de reciclaje con el gas de entrada y el contenido de agua pueden cambiar según la aplicación.

El gas de entrada y de reciclaje combinado se comprime en la segunda etapa de reciclaje a 2200 kPa (M5), se enfría y se recupera el calor de la compresión en WHX-1 (M5 a M6). El gas se comprime aún más en la tercera etapa de reciclaje (STG-3) y se recupera el calor de la compresión a partir de los 160 °C en WHX-2 (M7 a M8) hasta los 47 °C.

El gas ingresa ahora a un punto en la trayectoria de flujo para el pretratamiento en preparación del proceso de licuefacción. HSX-5 se utiliza para proporcionar control de la temperatura antes de que el gas en la trayectoria de flujo ingrese al contactor de amina (M9), donde el contenido de CO₂ se reduce de 20.000 ppm a menos de 50 ppm para evitar la solidificación de CO₂ en el proceso de licuefacción. El gas que sale del contactor de amina en el punto M10 está saturado de agua cuando ingresa al deshidratador de glicol TEG, donde al salir en el punto M11 el contenido de vapor de agua se ha reducido a 0,065 kg/10³ m³. En el punto M12, se inyectan 11,7 kg de metanol para garantizar una mezcla de metanol/agua de aproximadamente 75/25 a medida que se produce la condensación a lo largo de la trayectoria de flujo hacia el HPS a 8200 kPa y -88 °C (M14). La mezcla condensada de metanol y agua se retira del HPS (M16) dejando una corriente de vapor deshidratada con trazas de MeOH/H₂O que se solidificará a medida que el gas se haga pasar rápidamente a través de la válvula JT-1 a 170 kPa y -152 °C, y se puede eliminar filtrando el producto líquido. Esta técnica de deshidratación no se ha utilizado ni reconocido en la técnica anterior como un procedimiento de deshidratación de la corriente de gas durante la producción de gases criogénicos como el GNL y es un procedimiento que se puede utilizar en la invención para eliminar la necesidad de unidades de deshidratación de tamiz molecular convencionales.

Volviendo a M12, el punto en el flujo de inyección de metanol, el gas se enfría secuencialmente de 22 °C (M12) a -88 °C (M14) a través de los enfriadores de amoniaco NH₃-CH₁, NH₃-CH₂, NH₃-CH₃, NH₃-CH₄ y GGX-2. En este

ejemplo, debido a la temperatura ambiente más cálida, HSX-3 no proporciona ninguna transferencia de calor beneficiosa. En climas más fríos, HSX-3 puede proporcionar un enfriamiento significativo, lo que reducirá la tarea de enfriamiento de $\text{NH}_3\text{-CH}_1$. Como resultado, la eficiencia térmica del proceso de licuefacción de gas mejorará a medida que la temperatura ambiente disminuya durante los meses de invierno.

Una vez que el gas de fase densa enfriado ha llegado al HPS, el líquido $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ condensado se retira en el punto M16 como se indicó anteriormente, el gas de alta presión enfriado deshidratado sale del HPS en el punto M15 (-88°C , 8200 kPa) y se bombea a través de la válvula Joule Thomson JT-1 al punto M17 (170 kPa, -152°C y una fracción de vapor $X=0,53$) hacia el LPS. El GNL líquido se retira del LPS a través de M-18 por gravedad hacia el sistema de almacenamiento de GNL (con trazas de sólidos $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ filtradas y eliminadas del GNL), y el vapor de gas de reciclaje frío se recicla nuevamente para actuar como un fluido de transferencia de calor, enfriando la corriente de gas en GGX-2 (M13 a M-15) y calentando de M-19 a M20 (-152 a -71); las temperaturas de aproximación se obtienen utilizando un intercambiador de calor criogénico de alta presión. El gas de reciclaje se calienta aún más en GGX-1, un intercambiador de calor criogénico de menor presión, a un mínimo de -29°C para permitir el uso de equipos de compresión no criogénicos, que pueden ser alternativos o centrífugos a medida que aumenta el tamaño de la planta de licuefacción de gas.

La solución rica se recibe en la entrada de la bomba de solución rica de agua y amoníaco en el punto Aq1 desde la parte inferior de la VAT en un estado subenfriado de 50°C o menos y 10,4 % en peso para esta aplicación. Las condiciones ambientales más cálidas en comparación con las condiciones ambientales frías del invierno dan como resultado que se utilicen soluciones ricas y pobres en general más bajas para el ARP de adsorción modificado. En este ejemplo, la concentración pobre es del 5 % en peso y la rica es del 10,4 % en peso.

En este ejemplo, el VAT que recibe vapor de amoníaco anhidro de los cuatro enfriadores de gas ($\text{NH}_3\text{-CH}_1$, $\text{NH}_3\text{-CH}_2$, $\text{NH}_3\text{-CH}_3$, $\text{NH}_3\text{-CH}_4$) funciona a 10 kPa en la parte superior y a una temperatura de subenfriamiento de solución pobre de 22°C .

Generalmente, a medida que se dispone de una temperatura ambiente más fría o de disipadores de calor, se reduce el trabajo del enfriador para el trabajo de $\text{NH}_3\text{-CH}_1$; en este ejemplo, como el HSX-3 no puede reducir la temperatura del flujo en M12a por debajo de los 22°C , su trabajo es mínimo. Las temperaturas ambiente más bajas también dan como resultado una reducción de la presión de operación de condensación del HSX-2 (condensador de amoníaco anhidro). La sensibilidad de la reducción de la temperatura ambiente en el ARP y el VAT modificados se puede ver gráficamente en la figura 8 (el diagrama PTX para presiones de operación del absorbedor de hasta 10 kPa). Una presión de condensación de amoníaco más baja (HSX-2) y una carga de trabajo reducida en la solución pobre de agua y amoníaco ($\text{NH}_3\text{-CH}_1$) brindan oportunidades para optimizar aún más las fortalezas de la solución rica y pobre y las tasas de circulación.

Volviendo a la bomba de solución rica de agua y amoníaco, la presión de descarga de la bomba es una función directa de la temperatura (y presión) de condensación del condensador de amoníaco (HSX-2). En este ejemplo, se requiere una presión de 950 kPa para Aq-2; la solución rica al 10,4 % en peso en este punto de la trayectoria de flujo está subenfriada. La solución rica fluye primero hacia la etapa de recuperación del calor de compresión, dividiéndose en paralelo con caudales divididos proporcionalmente a la tarea de recuperación de calor residual de cada intercambiador (WHX-IN, WHX-1, WHX-2) que aumenta de temperatura de 50°C (Aq2) a $72,5^\circ\text{C}$ (Aq10) al 10,4 % en peso y 940 kPa; la solución rica todavía está subenfriada.

El siguiente punto en la ruta de flujo es el intercambiador de solución rica/pobre, donde la solución rica se calienta aún más a 143°C , momento en el que la solución rica Aq12 ingresa a la columna rectificadora ARP modificada.

Como resultado de las presiones de operación a la temperatura de condensación de 22°C (HSX-2), se calcula que el sistema ARP modificado para este ejemplo tiene un requerimiento de calor de ajuste de 924 kW, que se puede complementar con corrientes de recuperación de calor residual de baja calidad disponibles, pero requiere una temperatura final de 159°C para lograr la concentración de solución pobre del 5 % en peso. El calor residual adicional se podría suministrar directamente al generador/recipiente de compensación o a lo largo del circuito de calentamiento del intercambiador de calor de solución rica.

Una vez que se proporciona suficiente calor adicional para el ajuste, se logrará el reflujo y el tráfico de vapor requeridos en la columna rectificadora. El deflegmador DPX requiere 436 kW de trabajo de enfriamiento para lograr una temperatura de salida de 50°C , lo que da como resultado una corriente de amoníaco que se anticipa que tendrá un 99,5 % en peso de amoníaco según la relación de reflujo asumida de 2 y una concentración de solución saturada pobre de 5 % en peso (Aq14).

La solución pobre Aq14 se subenfía en el intercambiador de solución pobre rica y la temperatura se reduce de 159°C a 85°C (Aq15). La solución pobre se enfría aún más en HSX-1 a 22°C en este ejemplo en el punto Aq 16 en la trayectoria del flujo. La solución pobre subenfriada al 5 % en peso se inyecta en la parte superior de la columna VAT aproximadamente a 10,6 m de altura por encima de la succión de la bomba Rich Aq. La solución pobre de agua y amoníaco al 5 % en peso se subenfía a 22°C para permitir que el amoníaco del $\text{NH}_3\text{-19}$ en la trayectoria del flujo (a

-71 °C y 10 kPa) se disuelva completamente en la solución pobre subenfriada y permanezca en un estado subenfriado después de tener en cuenta el aumento de temperatura a partir del calor de la solución y la energía del calor de condensación y la mezcla de entalpía del vapor de amoníaco y la solución pobre.

5 La presión de funcionamiento de 10 kPa se desarrolla apretando la válvula de evaporación instantánea de agua-amoníaco pobre, reduciendo así la presión de succión de la bomba de agua-amoníaco rico, pero manteniendo la presión de succión por encima del NPSHR y una solución pobre subenfriada para asegurar la absorción de los vapores de amoníaco anhidro.

10 Volviendo al punto en la trayectoria del flujo donde el vapor de amoníaco (NH₃-1) sale por la parte superior del DPX, el vapor continúa hacia el condensador de amoníaco (HSX-2). Es la temperatura de condensación de este intercambiador de calor la que establece la presión de operación para el lado de solución rica del ARP modificado. El HSX-2 elimina 230 kW para condensar el flujo de vapor de amoníaco requerido para este ejemplo.

15 Después de NH₃-2, el amoníaco se condensa completamente y la figura 7, el diagrama de Mollier de amoníaco anhidro, detalla los aspectos termodinámicos de esta parte de la invención. El amoníaco está a 900 kPa para la presión de condensación de 22 °C y se evapora a las presiones correspondientes para los 4 enfriadores como se muestra en el PFD para los aspectos ARP y VAT modificados de la invención. En la figura 5, asociadas con los enfriadores de amoníaco, se muestran las válvulas de purga de NH₃ 1, 2, 3 y 4. Para los fines de los cálculos
20 manuales simplificados en este ejemplo, no se utilizan corrientes de purga. Sin embargo, en la práctica, puede requerirse una corriente de purga de aproximadamente el 5 % para cada enfriador de amoníaco para evitar una acumulación de H₂O en los enfriadores de amoníaco, lo que puede hacer que el sistema no funcione. La corriente de purga real dependerá de la pureza del amoníaco producido a partir de la columna rectificadora, que para este ejemplo se fijó como objetivo una pureza del 99,5 %.

25 En la parte superior de la VAT, el amoníaco que entra en la VAT se encuentra a una altura, temperatura y caudal másico que hacen que la solución de agua y amoníaco aumente en fuerza y temperatura a medida que fluye por la VAT. Como se muestra en la figura 8, el gráfico PTX muestra que la solución permanece subenfriada en este ejemplo para los flujos NH₃-19 (Aq17 24,6 °C, 10 kPa, 5,5 % en peso), NH₃-15 (Aq18 28,1 °C, 13 kPa, 6,2 % en peso), NH₃-11 (Aq19 34,1 °C, 30 kPa, 7,3 % en peso) y NH₃-6 (Aq20, 49,8 °C, 72 kPa, 10,4 % en peso) para los
30 cuatro enfriadores con trayectoria de flujo de gas. Si se produjera una solución sobrecalentada en el punto de mezcla más bajo (Aq20), se podría emplear un intercambiador de calor HSX-4 para eliminar el exceso de calor y subenfriar la rica solución de agua y amoníaco antes de la succión de la bomba (Aq1) para mantener las presiones de funcionamiento deseadas en la parte superior de la VAT.

35 En otro ejemplo, que se muestra en las figuras 9 y 10, que ilustran la licuefacción del aire, el gas de entrada se suministra a una presión inferior al punto crítico. El aire licuado se produce utilizando un vaporizador de gas licuado para proporcionar refrigeración adicional en la trayectoria de flujo aguas abajo del enfriador por absorción de la etapa final (que funciona a -70 °C) con el fin de permitir que se alcance una condición de temperatura y presión que
40 dé como resultado un gas o una mezcla de gases evaporados a la temperatura y presión deseadas para estar dentro de la envolvente de la fase gas-líquido con una determinada calidad "X".

Por ejemplo, el gas natural puede licuarse utilizando los procedimientos descritos anteriormente y, a continuación, el GNL puede vaporizarse para proporcionar un enfriamiento adicional a la corriente de aire más allá del enfriamiento proporcionado por la etapa final del enfriador de un sistema de enfriamiento por absorción modificado. El gas natural vaporizado puede convertirse entonces en el material de alimentación para el circuito de licuefacción de GNL utilizando una realización alternativa como la descrita anteriormente, o como una fuente de combustible gaseoso si la planta de licuefacción de aire se ubica en un sitio que utiliza GNL como fuente de combustible. Este procedimiento puede ser adecuado para la licuefacción de un gas que requiere temperaturas muy bajas (inferiores a -170 °C) para
50 permitir que se produzca la licuefacción y minimizar el equipo adicional que requieren los procesos de refrigeración convencionales con procesos de refrigeración externa multietapa en cascada.

Definiciones e interpretación

55 Todas las referencias a temperaturas y presiones en la descripción de este documento deben considerarse modificadas con el término "aproximadamente", que significa una variación de $\pm 5 \%$, $\pm 10 \%$, $\pm 20 \%$ o $\pm 25 \%$ del valor especificado. Por ejemplo, "aproximadamente" 50 por ciento puede, en algunas realizaciones, conllevar una variación de 45 a 55 por ciento. Para rangos de números enteros, el término "aproximadamente" puede incluir uno o dos números enteros mayores y/o menores que un número entero mencionado en cada extremo del rango. A menos
60 que se indique lo contrario en este documento, el término "aproximadamente" pretende incluir valores y rangos próximos al rango mencionado que sean equivalentes en términos de la funcionalidad de la composición o la realización descrita. El término "aproximadamente" también puede reflejar cualquier imprecisión en los instrumentos, dispositivos o procedimientos utilizados para medir el valor especificado.

65 Como será evidente para los expertos en la materia, se pueden realizar diversas modificaciones, adaptaciones y variaciones de la divulgación específica anterior sin apartarse del alcance de la invención reivindicada en el presente

documento. Las diversas características y elementos de la invención descrita en el presente documento se pueden combinar de una manera diferente a los ejemplos específicos descritos o reivindicados en el presente documento sin apartarse del alcance de la invención. En otras palabras, cualquier elemento o característica se puede combinar con cualquier otro elemento o característica en diferentes realizaciones, a menos que exista una incompatibilidad obvia o inherente entre los dos, o se excluya específicamente.

Las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen referencias plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, una referencia a "una planta" incluye una pluralidad de tales plantas. Se observa además que las reivindicaciones pueden redactarse para excluir cualquier elemento opcional. Como tal, esta declaración pretende servir como base antecedente para el uso de terminología exclusiva, como "únicamente", "solamente" y similares, en relación con la mención de elementos de reivindicación o el uso de una limitación "negativa". Los términos "preferiblemente", "preferido", "preferir", "opcionalmente", "puede" y términos similares se utilizan para indicar que un elemento, condición o etapa a la que se hace referencia es una característica opcional (no obligatoria) de la invención.

El término "y/o" significa cualquiera de los elementos, cualquier combinación de los elementos o todos los elementos con los que se asocia este término. La frase "uno o más" es fácilmente comprensible para un experto en la materia, en particular cuando se lee en el contexto de su uso.

Como comprenderá el experto en la materia, todos los números, incluidos los que expresan cantidades de reactivos o ingredientes, propiedades como el peso molecular, las condiciones de reacción, etc., son aproximaciones y se entiende que se modifican opcionalmente en todos los casos mediante el término "aproximadamente". Estos valores pueden variar en función de las propiedades deseadas que se busquen obtener por parte de los expertos en la materia utilizando las enseñanzas de las descripciones que se incluyen en el presente documento. También se entiende que dichos valores contienen inherentemente una variabilidad que resulta necesariamente de las desviaciones estándar encontradas en sus respectivas mediciones de prueba.

Tal y como comprenderá un experto en la materia, para cualquier propósito, en particular en términos de proporcionar una descripción escrita, todos los rangos enumerados en el presente documento también abarcan todos y cada uno de los subrangos posibles y combinaciones de subrangos de los mismos, así como los valores individuales que componen el rango, en particular valores enteros. Un rango enumerado (por ejemplo, porcentajes en peso o grupos de carbono) incluye cada valor específico, número entero, decimal o identidad dentro del rango. Cualquier rango enumerado puede reconocerse fácilmente como suficientemente descriptivo y permite que el mismo rango se descomponga en al menos mitades, tercios, cuartos, quintos o décimos iguales. Como ejemplo no limitativo, cada rango analizado en el presente documento puede descomponerse fácilmente en un tercio inferior, un tercio medio y un tercio superior, etc.

Como también comprenderá un experto en la materia, todos los términos como "hasta", "al menos", "mayor que", "menor que", "más que", "o más", y similares, incluyen el número mencionado y tales términos se refieren a rangos que pueden desglosarse posteriormente en subrangos como se ha explicado anteriormente. De la misma manera, todas las proporciones mencionadas en el presente documento también incluyen todas las subproporciones que caen dentro de la proporción más amplia. En consecuencia, los valores específicos mencionados para radicales, sustituyentes y rangos son solo a modo de ilustración; no excluyen otros valores definidos ni otros valores dentro de rangos definidos para radicales y sustituyentes.

1001

[illegible]

Tabla 1 continuación

Variação da 1ª ocorrência - Perfil elevatório - Cota Ag. 1983	Ag.15	Ag.16	Ag.17	Ag.18	Ag.19	Ag.20	Ag.21	Ag.22	Ag.23	Ag.24	Ag.25	Ag.26	Ag.27	Ag.28	Ag.29	Ag.30	Ag.31	Ag.32	Ag.33	Ag.34	Ag.35	Ag.36	Ag.37	Ag.38	Ag.39	Ag.40	Ag.41	Ag.42	Ag.43	Ag.44	Ag.45	Ag.46	Ag.47	Ag.48	Ag.49	Ag.50	Ag.51	Ag.52	Ag.53	Ag.54	Ag.55	Ag.56	Ag.57	Ag.58	Ag.59	Ag.60	Ag.61	Ag.62	Ag.63	Ag.64	Ag.65	Ag.66	Ag.67	Ag.68	Ag.69	Ag.70	Ag.71	Ag.72	Ag.73	Ag.74	Ag.75	Ag.76	Ag.77	Ag.78	Ag.79	Ag.80	Ag.81	Ag.82	Ag.83	Ag.84	Ag.85	Ag.86	Ag.87	Ag.88	Ag.89	Ag.90	Ag.91	Ag.92	Ag.93	Ag.94	Ag.95	Ag.96	Ag.97	Ag.98	Ag.99	Ag.100	Ag.101	Ag.102	Ag.103	Ag.104	Ag.105	Ag.106	Ag.107	Ag.108	Ag.109	Ag.110	Ag.111	Ag.112	Ag.113	Ag.114	Ag.115	Ag.116	Ag.117	Ag.118	Ag.119	Ag.120	Ag.121	Ag.122	Ag.123	Ag.124	Ag.125	Ag.126	Ag.127	Ag.128	Ag.129	Ag.130	Ag.131	Ag.132	Ag.133	Ag.134	Ag.135	Ag.136	Ag.137	Ag.138	Ag.139	Ag.140	Ag.141	Ag.142	Ag.143	Ag.144	Ag.145	Ag.146	Ag.147	Ag.148	Ag.149	Ag.150	Ag.151	Ag.152	Ag.153	Ag.154	Ag.155	Ag.156	Ag.157	Ag.158	Ag.159	Ag.160	Ag.161	Ag.162	Ag.163	Ag.164	Ag.165	Ag.166	Ag.167	Ag.168	Ag.169	Ag.170	Ag.171	Ag.172	Ag.173	Ag.174	Ag.175	Ag.176	Ag.177	Ag.178	Ag.179	Ag.180	Ag.181	Ag.182	Ag.183	Ag.184	Ag.185	Ag.186	Ag.187	Ag.188	Ag.189	Ag.190	Ag.191	Ag.192	Ag.193	Ag.194	Ag.195	Ag.196	Ag.197	Ag.198	Ag.199	Ag.200	Ag.201	Ag.202	Ag.203	Ag.204	Ag.205	Ag.206	Ag.207	Ag.208	Ag.209	Ag.210	Ag.211	Ag.212	Ag.213	Ag.214	Ag.215	Ag.216	Ag.217	Ag.218	Ag.219	Ag.220	Ag.221	Ag.222	Ag.223	Ag.224	Ag.225	Ag.226	Ag.227	Ag.228	Ag.229	Ag.230	Ag.231	Ag.232	Ag.233	Ag.234	Ag.235	Ag.236	Ag.237	Ag.238	Ag.239	Ag.240	Ag.241	Ag.242	Ag.243	Ag.244	Ag.245	Ag.246	Ag.247	Ag.248	Ag.249	Ag.250	Ag.251	Ag.252	Ag.253	Ag.254	Ag.255	Ag.256	Ag.257	Ag.258	Ag.259	Ag.260	Ag.261	Ag.262	Ag.263	Ag.264	Ag.265	Ag.266	Ag.267	Ag.268	Ag.269	Ag.270	Ag.271	Ag.272	Ag.273	Ag.274	Ag.275	Ag.276	Ag.277	Ag.278	Ag.279	Ag.280	Ag.281	Ag.282	Ag.283	Ag.284	Ag.285	Ag.286	Ag.287	Ag.288	Ag.289	Ag.290	Ag.291	Ag.292	Ag.293	Ag.294	Ag.295	Ag.296	Ag.297	Ag.298	Ag.299	Ag.300	Ag.301	Ag.302	Ag.303	Ag.304	Ag.305	Ag.306	Ag.307	Ag.308	Ag.309	Ag.310	Ag.311	Ag.312	Ag.313	Ag.314	Ag.315	Ag.316	Ag.317	Ag.318	Ag.319	Ag.320	Ag.321	Ag.322	Ag.323	Ag.324	Ag.325	Ag.326	Ag.327	Ag.328	Ag.329	Ag.330	Ag.331	Ag.332	Ag.333	Ag.334	Ag.335	Ag.336	Ag.337	Ag.338	Ag.339	Ag.340	Ag.341	Ag.342	Ag.343	Ag.344	Ag.345	Ag.346	Ag.347	Ag.348	Ag.349	Ag.350	Ag.351	Ag.352	Ag.353	Ag.354	Ag.355	Ag.356	Ag.357	Ag.358	Ag.359	Ag.360	Ag.361	Ag.362	Ag.363	Ag.364	Ag.365	Ag.366	Ag.367	Ag.368	Ag.369	Ag.370	Ag.371	Ag.372	Ag.373	Ag.374	Ag.375	Ag.376	Ag.377	Ag.378	Ag.379	Ag.380	Ag.381	Ag.382	Ag.383	Ag.384	Ag.385	Ag.386	Ag.387	Ag.388	Ag.389	Ag.390	Ag.391	Ag.392	Ag.393	Ag.394	Ag.395	Ag.396	Ag.397	Ag.398	Ag.399	Ag.400	Ag.401	Ag.402	Ag.403	Ag.404	Ag.405	Ag.406	Ag.407	Ag.408	Ag.409	Ag.410	Ag.411	Ag.412	Ag.413	Ag.414	Ag.415	Ag.416	Ag.417	Ag.418	Ag.419	Ag.420	Ag.421	Ag.422	Ag.423	Ag.424	Ag.425	Ag.426	Ag.427	Ag.428	Ag.429	Ag.430	Ag.431	Ag.432	Ag.433	Ag.434	Ag.435	Ag.436	Ag.437	Ag.438	Ag.439	Ag.440	Ag.441	Ag.442	Ag.443	Ag.444	Ag.445	Ag.446	Ag.447	Ag.448	Ag.449	Ag.450	Ag.451	Ag.452	Ag.453	Ag.454	Ag.455	Ag.456	Ag.457	Ag.458	Ag.459	Ag.460	Ag.461	Ag.462	Ag.463	Ag.464	Ag.465	Ag.466	Ag.467	Ag.468	Ag.469	Ag.470	Ag.471	Ag.472	Ag.473	Ag.474	Ag.475	Ag.476	Ag.477	Ag.478	Ag.479	Ag.480	Ag.481	Ag.482	Ag.483	Ag.484	Ag.485	Ag.486	Ag.487	Ag.488	Ag.489	Ag.490	Ag.491	Ag.492	Ag.493	Ag.494	Ag.495	Ag.496	Ag.497	Ag.498	Ag.499	Ag.500	Ag.501	Ag.502	Ag.503	Ag.504	Ag.505	Ag.506	Ag.507	Ag.508	Ag.509	Ag.510	Ag.511	Ag.512	Ag.513	Ag.514	Ag.515	Ag.516	Ag.517	Ag.518	Ag.519	Ag.520	Ag.521	Ag.522	Ag.523	Ag.524	Ag.525	Ag.526	Ag.527	Ag.528	Ag.529	Ag.530	Ag.531	Ag.532	Ag.533	Ag.534	Ag.535	Ag.536	Ag.537	Ag.538	Ag.539	Ag.540	Ag.541	Ag.542	Ag.543	Ag.544	Ag.545	Ag.546	Ag.547	Ag.548	Ag.549	Ag.550	Ag.551	Ag.552	Ag.553	Ag.554	Ag.555	Ag.556	Ag.557	Ag.558	Ag.559	Ag.560	Ag.561	Ag.562	Ag.563	Ag.564	Ag.565	Ag.566	Ag.567	Ag.568	Ag.569	Ag.570	Ag.571	Ag.572	Ag.573	Ag.574	Ag.575	Ag.576	Ag.577	Ag.578	Ag.579	Ag.580	Ag.581	Ag.582	Ag.583	Ag.584	Ag.585	Ag.586	Ag.587	Ag.588	Ag.589	Ag.590	Ag.591	Ag.592	Ag.593	Ag.594	Ag.595	Ag.596	Ag.597	Ag.598	Ag.599	Ag.600	Ag.601	Ag.602	Ag.603	Ag.604	Ag.605	Ag.606	Ag.607	Ag.608	Ag.609	Ag.610	Ag.611	Ag.612	Ag.613	Ag.614	Ag.615	Ag.616	Ag.617	Ag.618	Ag.619	Ag.620	Ag.621	Ag.622	Ag.623	Ag.624	Ag.625	Ag.626	Ag.627	Ag.628	Ag.629	Ag.630	Ag.631	Ag.632	Ag.633	Ag.634	Ag.635	Ag.636	Ag.637	Ag.638	Ag.639	Ag.640	Ag.641	Ag.642	Ag.643	Ag.644	Ag.645	Ag.646	Ag.647	Ag.648	Ag.649	Ag.650	Ag.651	Ag.652	Ag.653	Ag.654	Ag.655	Ag.656	Ag.657	Ag.658	Ag.659	Ag.660	Ag.661	Ag.662	Ag.663	Ag.664	Ag.665	Ag.666	Ag.667	Ag.668	Ag.669	Ag.670	Ag.671	Ag.672	Ag.673	Ag.674	Ag.675	Ag.676	Ag.677	Ag.678	Ag.679	Ag.680	Ag.681	Ag.682	Ag.683	Ag.684	Ag.685	Ag.686	Ag.687	Ag.688	Ag.689	Ag.690	Ag.691	Ag.692	Ag.693	Ag.694	Ag.695	Ag.696	Ag.697	Ag.698	Ag.699	Ag.700	Ag.701	Ag.702	Ag.703	Ag.704	Ag.705	Ag.706	Ag.707	Ag.708	Ag.709	Ag.710	Ag.711	Ag.712	Ag.713	Ag.714	Ag.715	Ag.716	Ag.717	Ag.718	Ag.719	Ag.720	Ag.721	Ag.722	Ag.723	Ag.724	Ag.725	Ag.726	Ag.727	Ag.728	Ag.729	Ag.730	Ag.731	Ag.732	Ag.733	Ag.734	Ag.735	Ag.736	Ag.737	Ag.738	Ag.739	Ag.740	Ag.741	Ag.742	Ag.743	Ag.744	Ag.745	Ag.746	Ag.747	Ag.748	Ag.749	Ag.750	Ag.751	Ag.752	Ag.753	Ag.754	Ag.755	Ag.756	Ag.757	Ag.758	Ag.759	Ag.760	Ag.761	Ag.762	Ag.763	Ag.764	Ag.765	Ag.766	Ag.767	Ag.768	Ag.769	Ag.770	Ag.771	Ag.772	Ag.773	Ag.774	Ag.775	Ag.776	Ag.777	Ag.778	Ag.779	Ag.780	Ag.781	Ag.782	Ag.783	Ag.784	Ag.785	Ag.786	Ag.787	Ag.788	Ag.789	Ag.790	Ag.791	Ag.792	Ag.793	Ag.794	Ag.795	Ag.796	Ag.797	Ag.798	Ag.799	Ag.800	Ag.801	Ag.802	Ag.803	Ag.804	Ag.805	Ag.806	Ag.807	Ag.808	Ag.809	Ag.810	Ag.811	Ag.812	Ag.813	Ag.814	Ag.815	Ag.816	Ag.817	Ag.818	Ag.819	Ag.820	Ag.821	Ag.822	Ag.823	Ag.824	Ag.825	Ag.826	Ag.827	Ag.828	Ag.829	Ag.830	Ag.831	Ag.832	Ag.833	Ag.834	Ag.835	Ag.836	Ag.837	Ag.838	Ag.839	Ag.840	Ag.841	Ag.842	Ag.843	Ag.844	Ag.845	Ag.846	Ag.847	Ag.848	Ag.849	Ag.850	Ag.851	Ag.852	Ag.853	Ag.854	Ag.855	Ag.856	Ag.857	Ag.858	Ag.859	Ag.860	Ag.861	Ag.862	Ag.863	Ag.864	Ag.865	Ag.866	Ag.867	Ag.868	Ag.869	Ag.870	Ag.871	Ag.872	Ag.873	Ag.874	Ag.875	Ag.876	Ag.877	Ag.878	Ag.879	Ag.880	Ag.881	Ag.882	Ag.883	Ag.884	Ag.885	Ag.886	Ag.887	Ag.888	Ag.889	Ag.890	Ag.891	Ag.892	Ag.893	Ag.894	Ag.895	Ag.896	Ag.897	Ag.898	Ag.899	Ag.900	Ag.901	Ag.902	Ag.903	Ag.904	Ag.905	Ag.906	Ag.907	Ag.908	Ag.909	Ag.910	Ag.911	Ag.912	Ag.913	Ag.914	Ag.915	Ag.916	Ag.917	Ag.918	Ag.919	Ag.920	Ag.921	Ag.922	Ag.923	Ag.924	Ag.925	Ag.926	Ag.927	Ag.928	Ag.929	Ag.930	Ag.931	Ag.932	Ag.933	Ag.934	Ag.935	Ag.936	Ag.937	Ag.938	Ag.939	Ag.940	Ag.941	Ag.942	Ag.943	Ag.944	Ag.945	Ag.946	Ag.947	Ag.948	Ag.949	Ag.950	Ag.951	Ag.952	Ag.953	Ag.954	Ag.955	Ag.956	Ag.957	Ag.958	Ag.959	Ag.960	Ag.961	Ag.962	Ag.963	Ag.964	Ag.965	Ag.966	Ag.967	Ag.968	Ag.969	Ag.970	Ag.971	Ag.972	Ag.973	Ag.974	Ag.975	Ag.976	Ag.977	Ag.978	Ag.979	Ag.980	Ag.981	Ag.982	Ag.983	Ag.984	Ag.985	Ag.986	Ag.987	Ag.988	Ag.989	Ag.990	Ag.991	Ag.992	Ag.993	Ag.994	Ag.995	Ag.996	Ag.997	Ag.998	Ag.999	Ag.1000	Ag.1001	Ag.1002	Ag.1003	Ag.1004	Ag.1005	Ag.1006	Ag.1007	Ag.1008	Ag.1009	Ag.1010	Ag.1011	Ag.1012	Ag.1013	Ag.1014	Ag.1015	Ag.1016	Ag.1017	Ag.1018	Ag.1019	Ag.1020	Ag.1021	Ag.1022	Ag.1023	Ag.1024	Ag.1025	Ag.1026	Ag.1027	Ag.1028	Ag.1029	Ag.1030	Ag.1031	Ag.1032	Ag.1033	Ag.1034	Ag.1035	Ag.1036	Ag.1037	Ag.1038	Ag.1039	Ag.1040	Ag.1041	Ag.1042	Ag.1043	Ag.1044	Ag.1045	Ag.1046	Ag.1047	Ag.1048	Ag.1049	Ag.1050	Ag.1051	Ag.1052	Ag.1053	Ag.1054	Ag.1055	Ag.1056	Ag.1057	Ag.1058	Ag.1059	Ag.1060	Ag.1061	Ag.1062	Ag.1063	Ag.1064	Ag.1065	Ag.1066	Ag.1067	Ag.1068	Ag.1069	Ag.1070	Ag.1071	Ag.1072	Ag.1073	Ag.1074	Ag.1075	Ag.1076	Ag.1077	Ag.1078	Ag.1079	Ag.1080	Ag.1081	Ag.1082	Ag.1083	Ag.1084	Ag.1085	Ag.1086	Ag.1087	Ag.1088	Ag.1089	Ag.1090	Ag.1091	Ag.1092	Ag.1093	Ag.1094	Ag.1095	Ag.1096	Ag.1097	Ag.1098	Ag.1099	Ag.1100	Ag.1101	Ag.1102	Ag.1103	Ag.1104	Ag.1105	Ag.1106	Ag.1107	Ag.1108	Ag.1109	Ag.1110	Ag.1111	Ag.1112	Ag.1113	Ag.1114	Ag.1115	Ag.1116	Ag.1117	Ag.1118	Ag.1119	Ag.1120	Ag.1121	Ag.1122	Ag.1123	Ag.1124	Ag.1125	Ag.1126	Ag.1127	Ag.1128	Ag.1129	Ag.1130	Ag.1131	Ag.1132	Ag.1133	Ag.1134	Ag.1135	Ag.1136	Ag.1137	Ag.1138	Ag.1139	Ag.1140	Ag.1141	Ag.1142	Ag.1143	Ag.1144	Ag.1145	Ag.1146	Ag.1147	Ag.1148	Ag.1149	Ag.1150	Ag.1151	Ag.1152	Ag.1153	Ag.1154	Ag.1155	Ag.1156	Ag.1157	Ag.1158	Ag.1159	Ag.1160	Ag.1161	Ag.1162	Ag.1163	Ag.1164	Ag.1165	Ag.1166	Ag.1167	Ag.1168	Ag.1169	Ag.1170	Ag.1171	Ag.1172	Ag.1173	Ag.1174	Ag.1175	Ag.1176	Ag.1177	Ag.1178	Ag.1179	Ag.1180	Ag.1181	Ag.1182	Ag.1183	Ag.1184	Ag.1185	Ag.1186	Ag.1187	Ag.1188	Ag.1189	Ag.1190	Ag.1191	Ag.1192	Ag.1193	Ag.1194	Ag.1195	Ag.1196	Ag.1197	Ag.1198	Ag.1199	Ag.1200	Ag.1201	Ag.1202	Ag.1203	Ag.1204	Ag.1205	Ag.1206	Ag.1207	Ag.1208	Ag.1209	Ag.1210	Ag.1211	Ag.1212	Ag.1213	Ag.1214	Ag.1215	Ag.1216	Ag.1217	Ag.1218	Ag.1219	Ag.1220	Ag.1221	Ag.1222	Ag.1223	Ag.1224	Ag.1225	Ag.1226	Ag.1227	Ag.1228	Ag.1229	Ag.1230	Ag.1231	Ag.1232	Ag.1233	Ag.1234	Ag.
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	-----

Tabla 1. continuación

[illegible]

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para licuar un gas industrial o un gas de hidrocarburo, o cualquier mezcla de gases industriales o de hidrocarburos, que comprende las siguientes etapas no secuenciales:

(a) recibir un gas que tiene una presión de entrada y comprimir o descomprimir el gas a una presión deseada;

(b) enfriar el gas a través de al menos un enfriador por absorción;

(c) reducir adiabáticamente la presión del gas para licuar al menos una parte del gas;

(d) calentar un fluido rico en agua-amoniaco en un rectificador para liberar gas amoniaco, utilizando uno o una combinación de calor recuperado de energía de compresión si el gas se comprime en la etapa (a), o calor de compensación que puede producirse por intercambio de calor de combustión directa o indirecta, u otras corrientes de recuperación de calor residual disponibles con las condiciones de temperatura y flujo másico necesarias, produciendo un fluido pobre en agua-amoniaco;

(e) subenfriar el fluido de agua y amoniaco pobre y hacerlo circular hasta la parte superior de una torre de absorción de vapor (VAT);

(f) condensar el gas amoniaco del rectificador y evaporar el amoniaco líquido para producir gas amoniaco enfriado para su uso en el al menos un enfriador por absorción;

(g) absorber gas amoniaco desde al menos un enfriador por absorción en el fluido de agua-amoniaco pobre en la VAT para producir el fluido de agua-amoniaco rico para la etapa (d), caracterizado porque el procedimiento comprende además realizar la etapa (g) mientras se mantiene una presión de funcionamiento subatmosférica en la parte superior de la VAT, presionando una válvula de evaporación instantánea de agua-amoniaco pobre, reduciendo así la presión de succión de la bomba de una bomba de agua-amoniaco rico pero manteniendo la presión de succión por encima de la altura de succión positiva neta requerida (NPSHR) de la bomba, eliminando el fluido de agua-amoniaco rico de la VAT y manteniendo una solución de agua-amoniaco pobre subenfriada.

2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el gas se licúa parcialmente en la etapa (c) y que comprende las etapas adicionales de eliminar el producto de gas licuado y reciclar el gas restante en un circuito de reciclado de vapor que enfría la corriente de gas antes de la reducción de presión adiabática y luego se comprime y se combina con la corriente de gas de entrada.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el gas se comprime por encima del punto crítico del gas, y el procedimiento alcanza una temperatura del gas de aproximadamente -71 °C, antes de la expansión adiabática la etapa (c) de la reivindicación 1.

4. El procedimiento de la reivindicación 1 o la 3, en el que al menos un enfriador por absorción comprende una corriente de purga de líquido que evita aumentar concentración de agua en refrigerante de amoniaco.

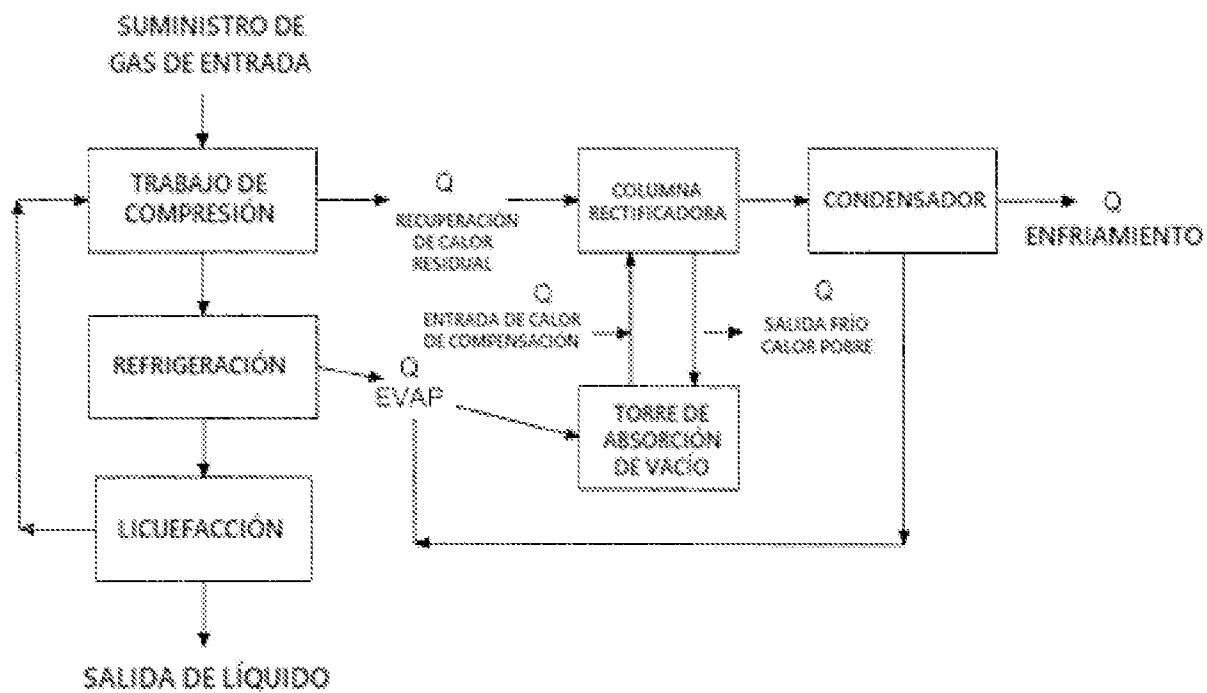
5. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en el que la presión de funcionamiento subatmosférica en la parte superior de la VAT se mantiene utilizando un flujo de masa suficiente de fluido de agua-amoniaco pobre subenfriado en el punto de mezcla de vapor de amoniaco anhidro y fluido de agua-amoniaco pobre para permitir que el gas amoniaco se disuelva completamente en el fluido de agua-amoniaco subenfriado en la VAT.

6. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en el que parte o la totalidad del calor de la solución y la energía del calor de condensación de la mezcla de vapor de amoniaco anhidro y solución pobre de agua-amoniaco se recupera en la VAT, mediante el uso de una carga hidráulica y el preenfriamiento de la corriente de alimentación de la VAT de agua-amoniaco pobre.

7. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 3 que comprende las etapas adicionales de enfriar la corriente de gas enfriado de la etapa (b) utilizando intercambiadores de calor gas/gas para reducir aún más la temperatura de la corriente de gas antes de la etapa (c).

8. El procedimiento de la reivindicación 1 o la 3, que comprende etapa adicional de deshidratar el gas luego de compresión y antes del enfriador por absorción, como mediante la adición de un alcohol en una cantidad suficiente en la trayectoria de flujo, y condensar el alcohol y el agua antes de la etapa de reducción de presión adiabática.

9. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 3 en el que el gas licuado se filtra después de la reducción de presión adiabática para eliminar cualquier sólido del producto de gas licuado.



Flujo de bloques de calor y energía

FIG. 1

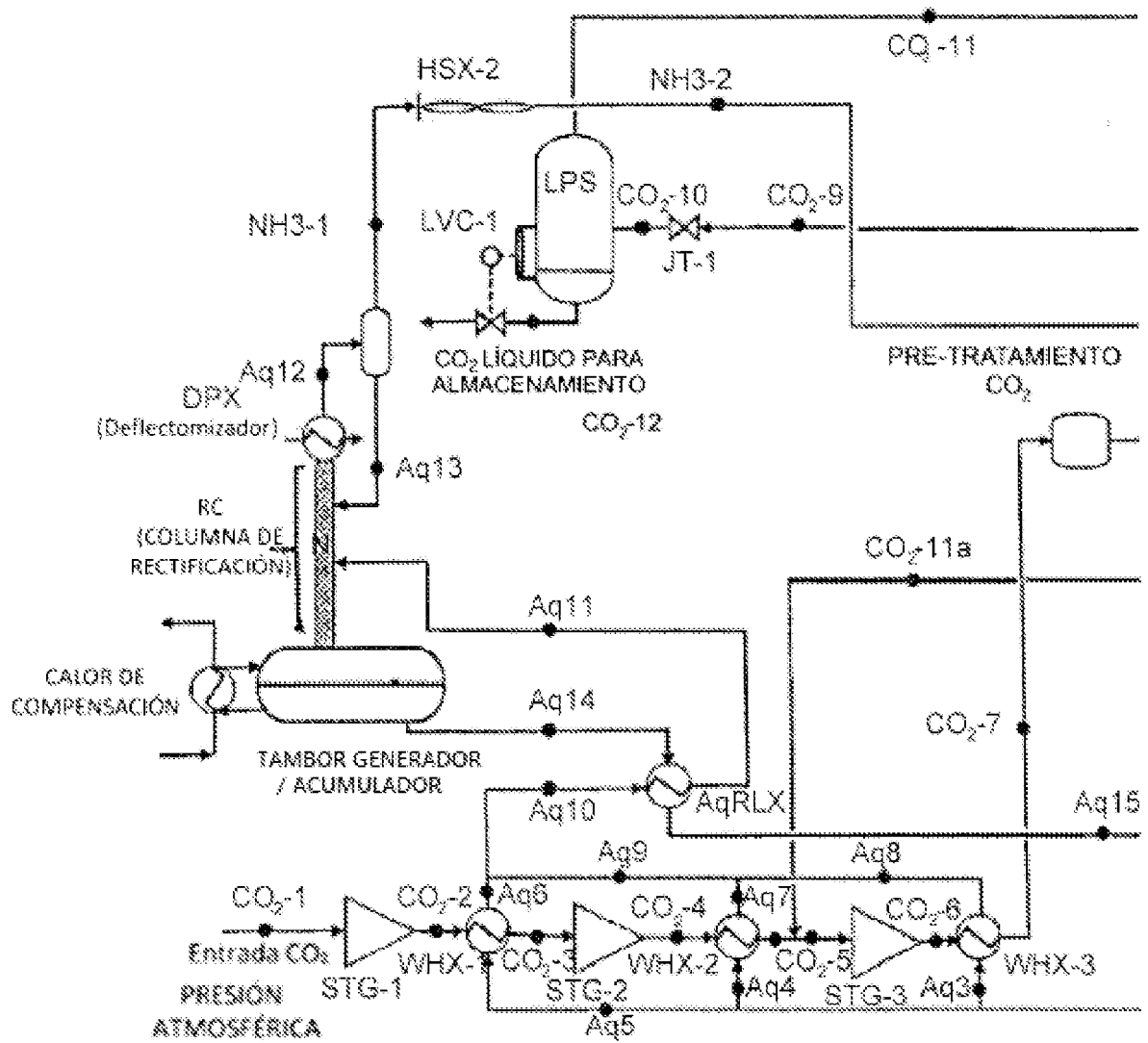


FIG. 2A

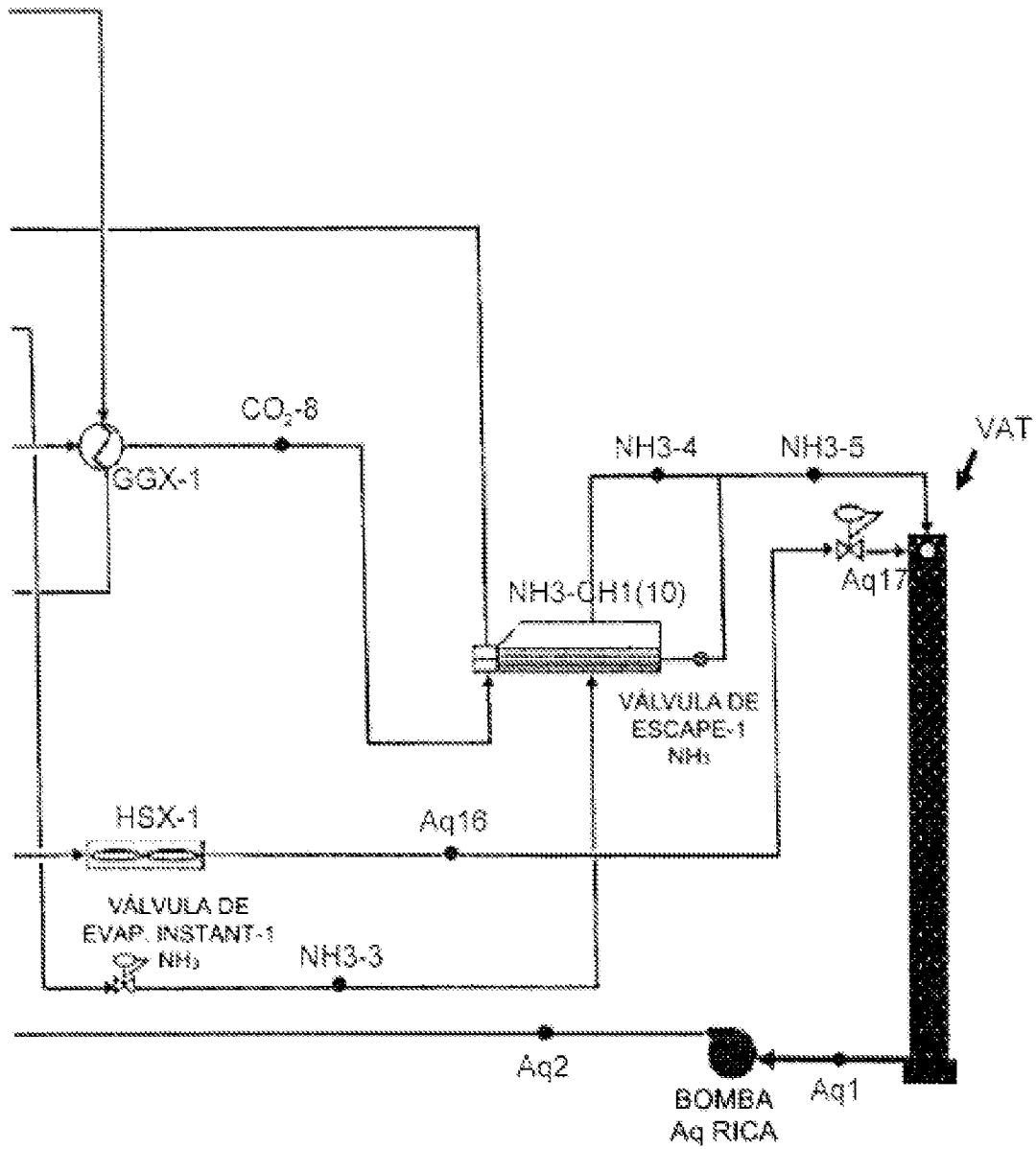
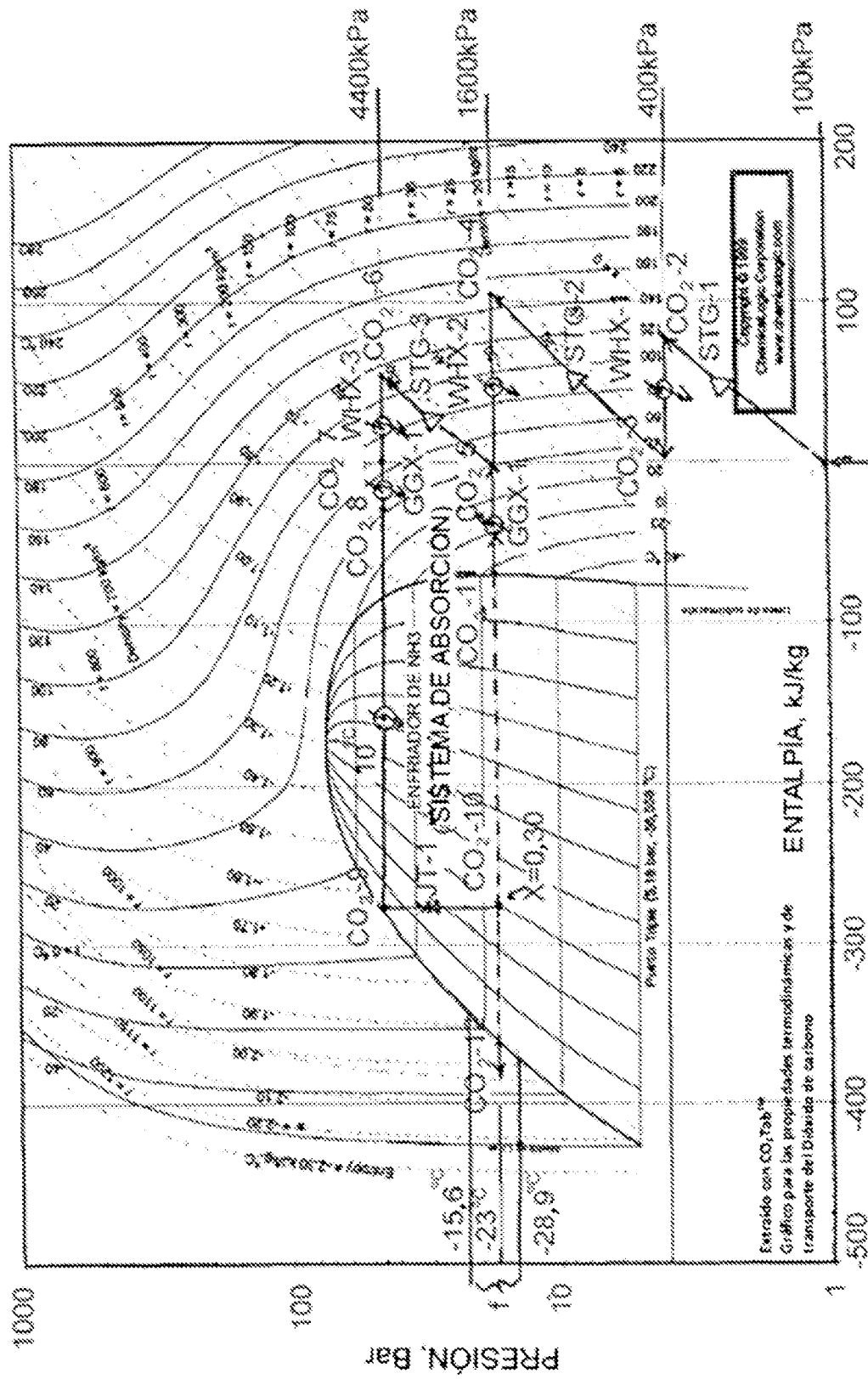
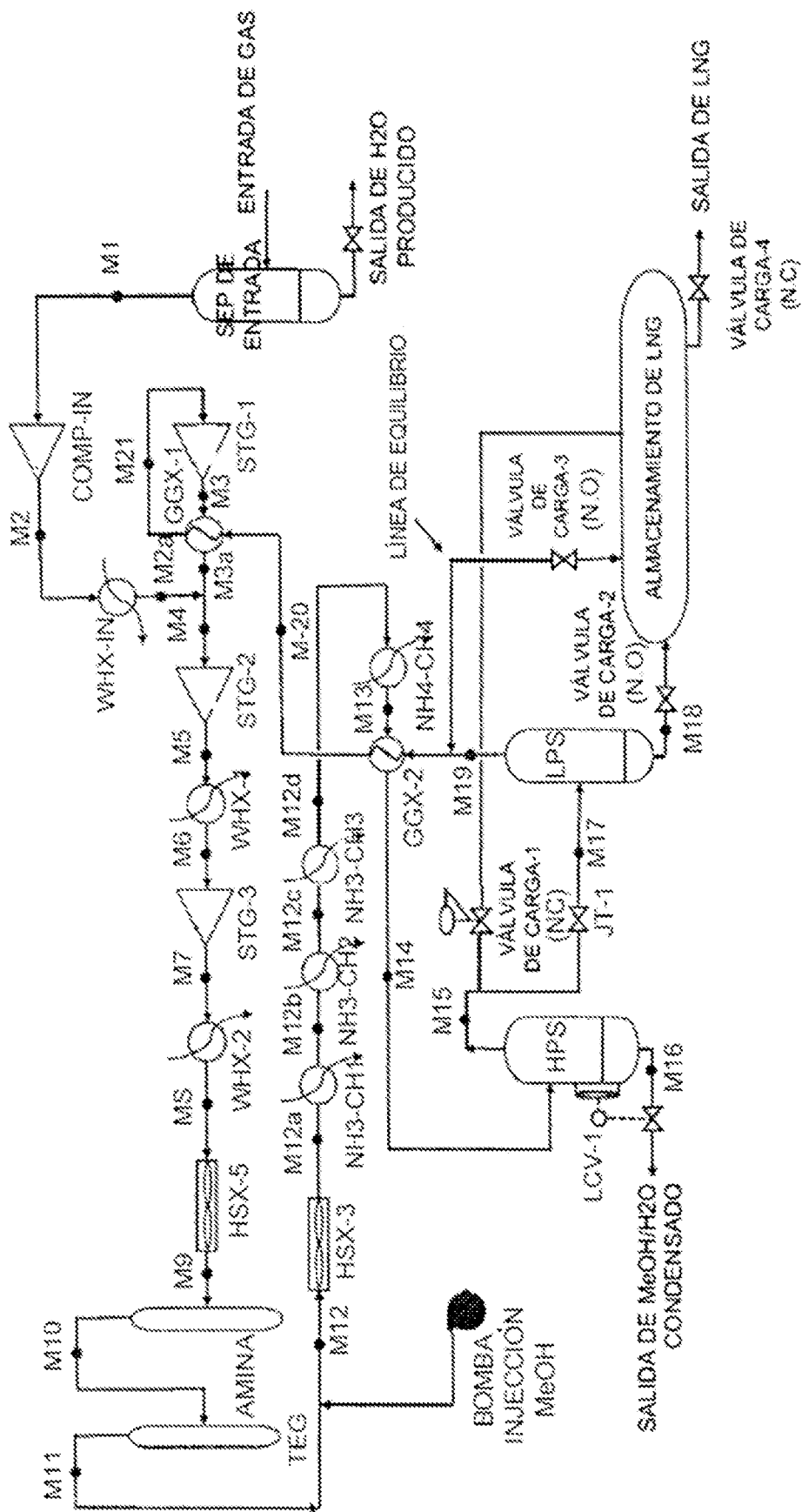


FIG. 2B



66



٧٠

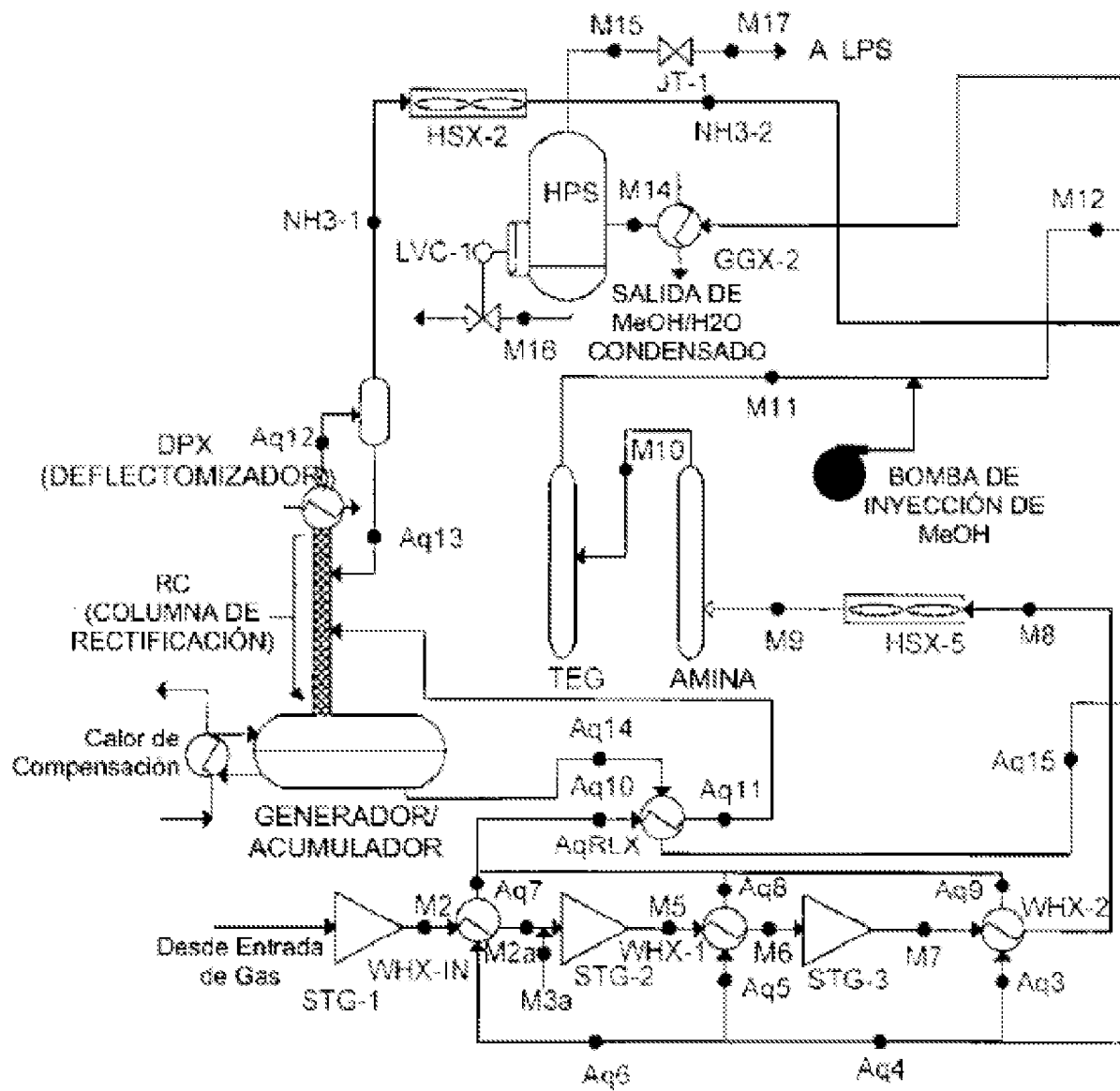


FIG. 5A

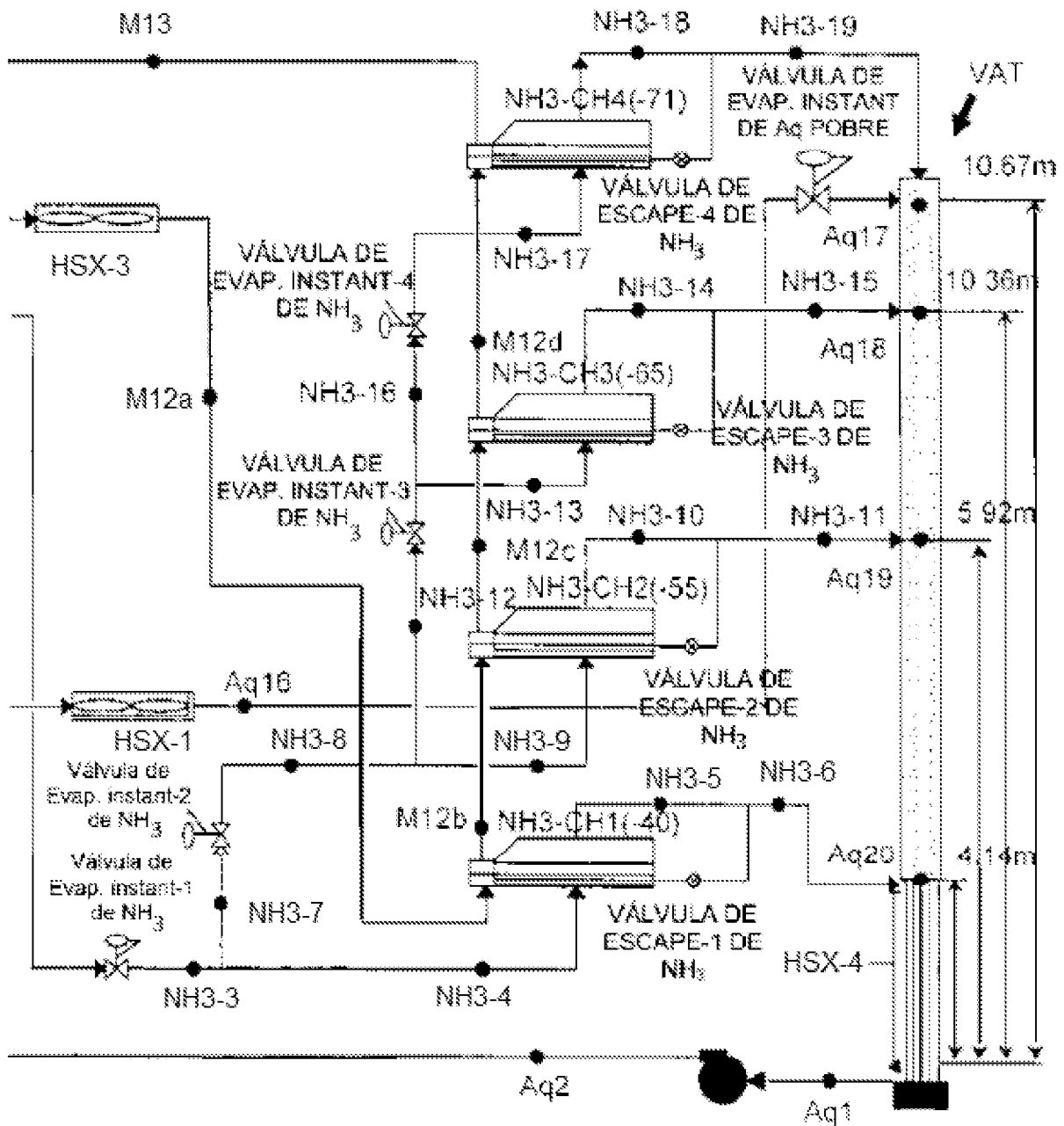
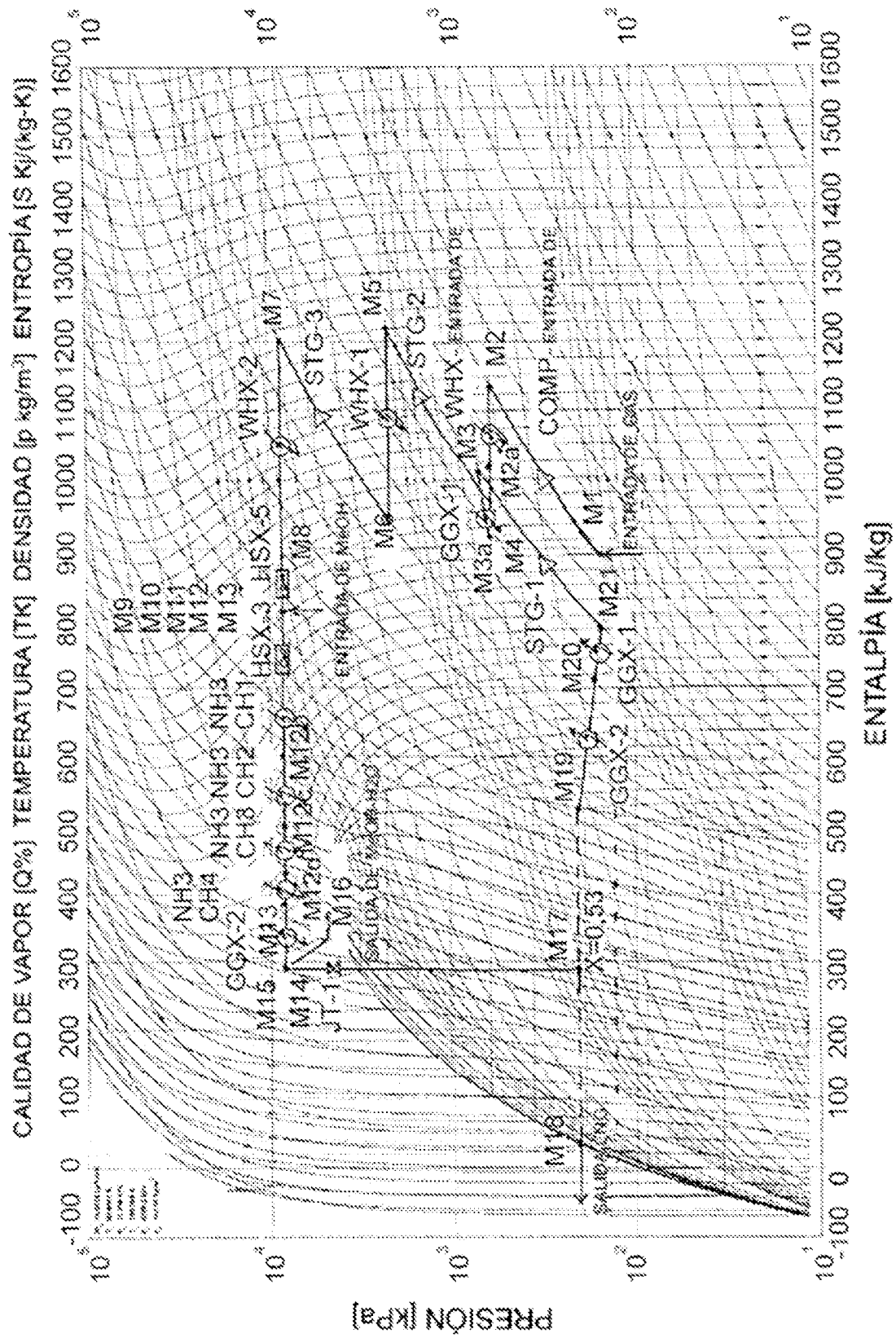


FIG. 5B



ENTHALPIA [kJ/kg]
FIG. 6A

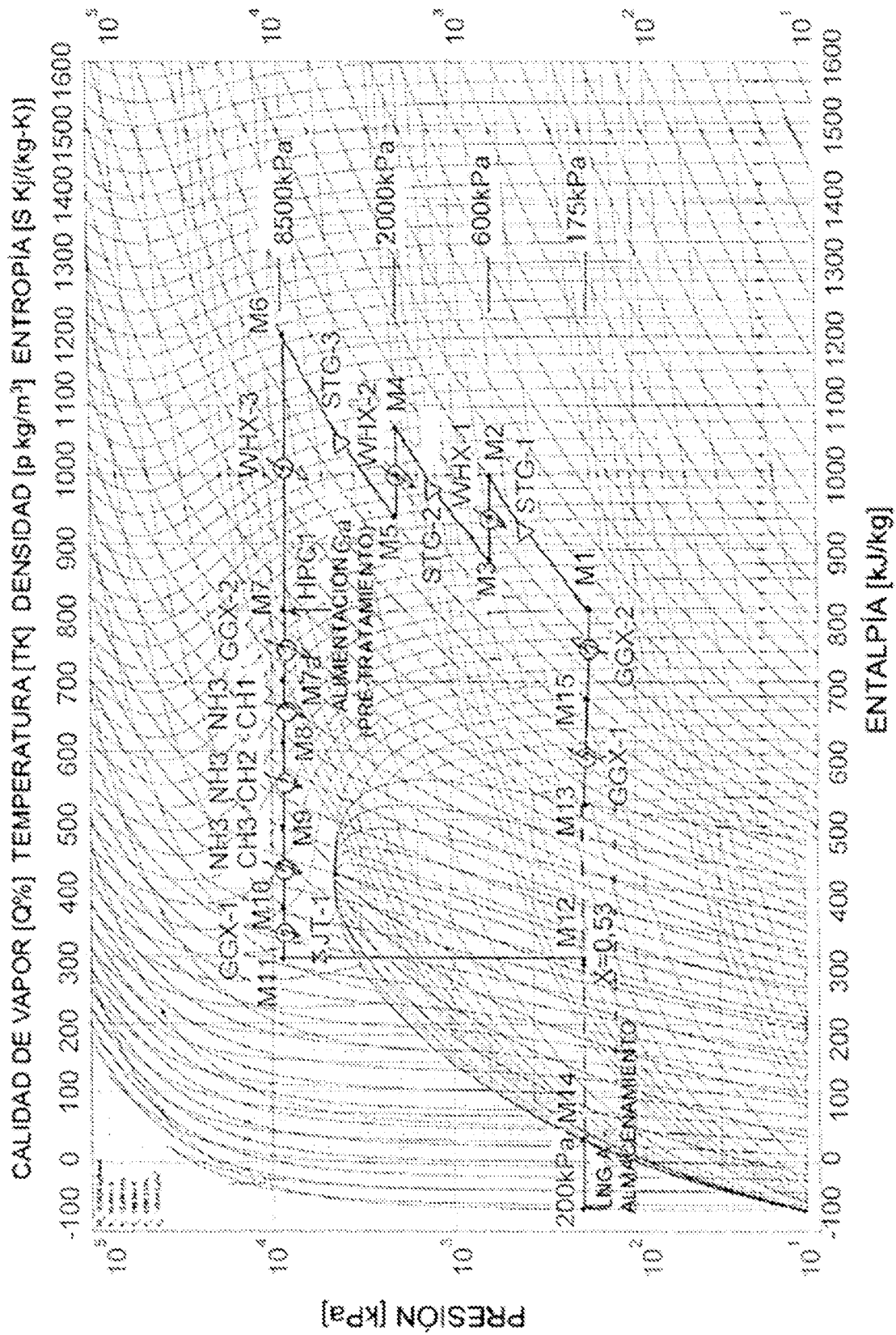


FIG. 6B

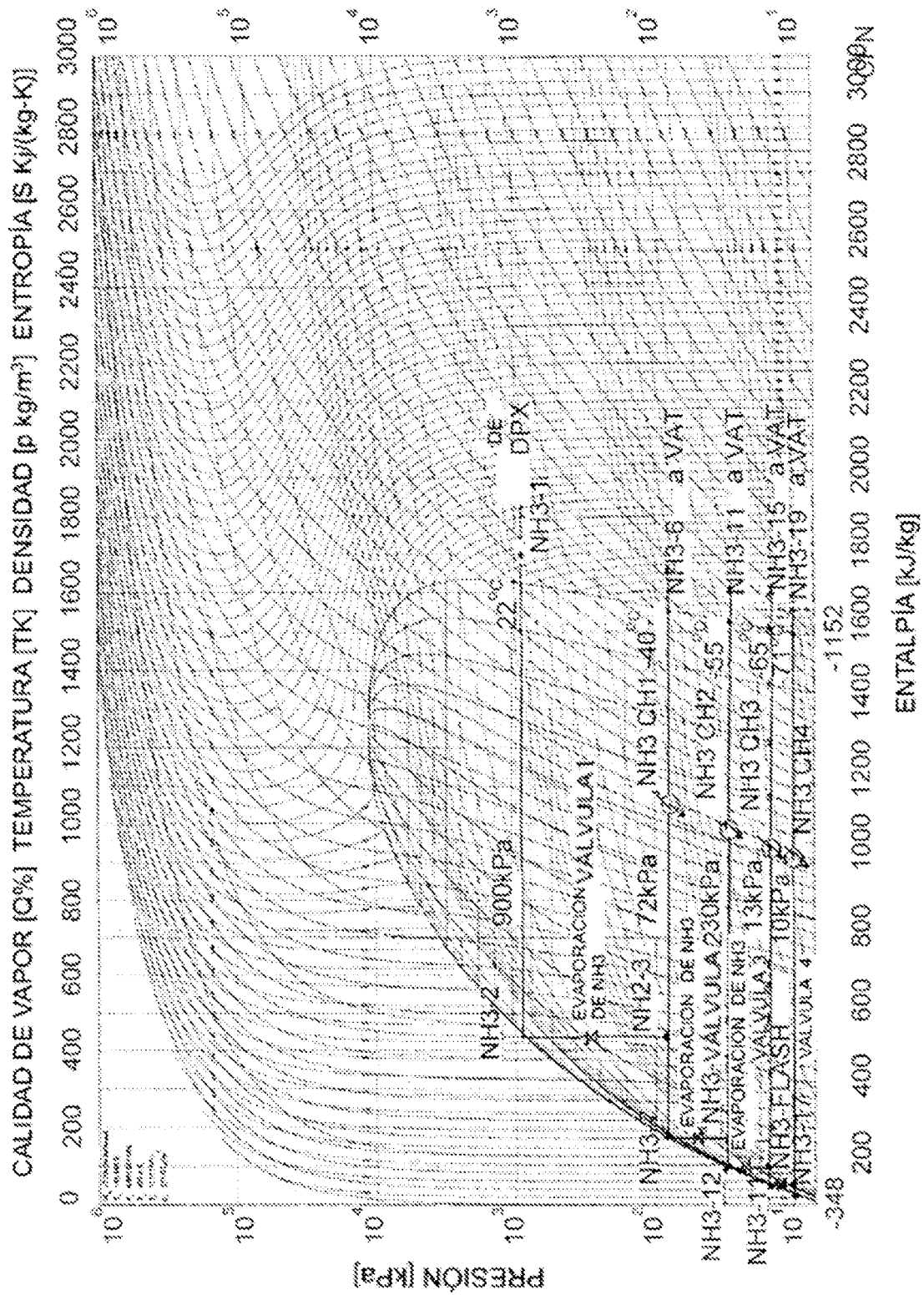
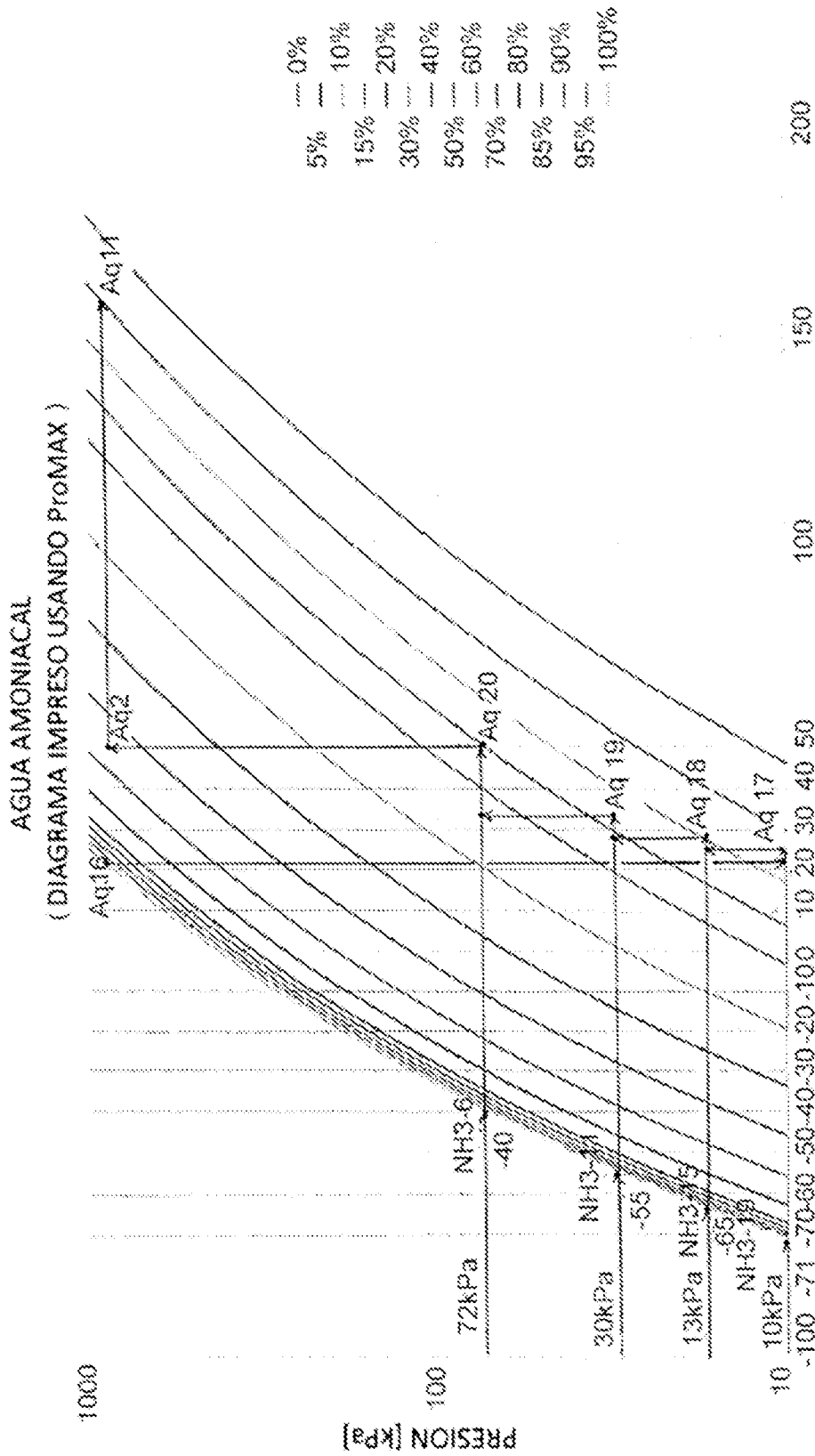
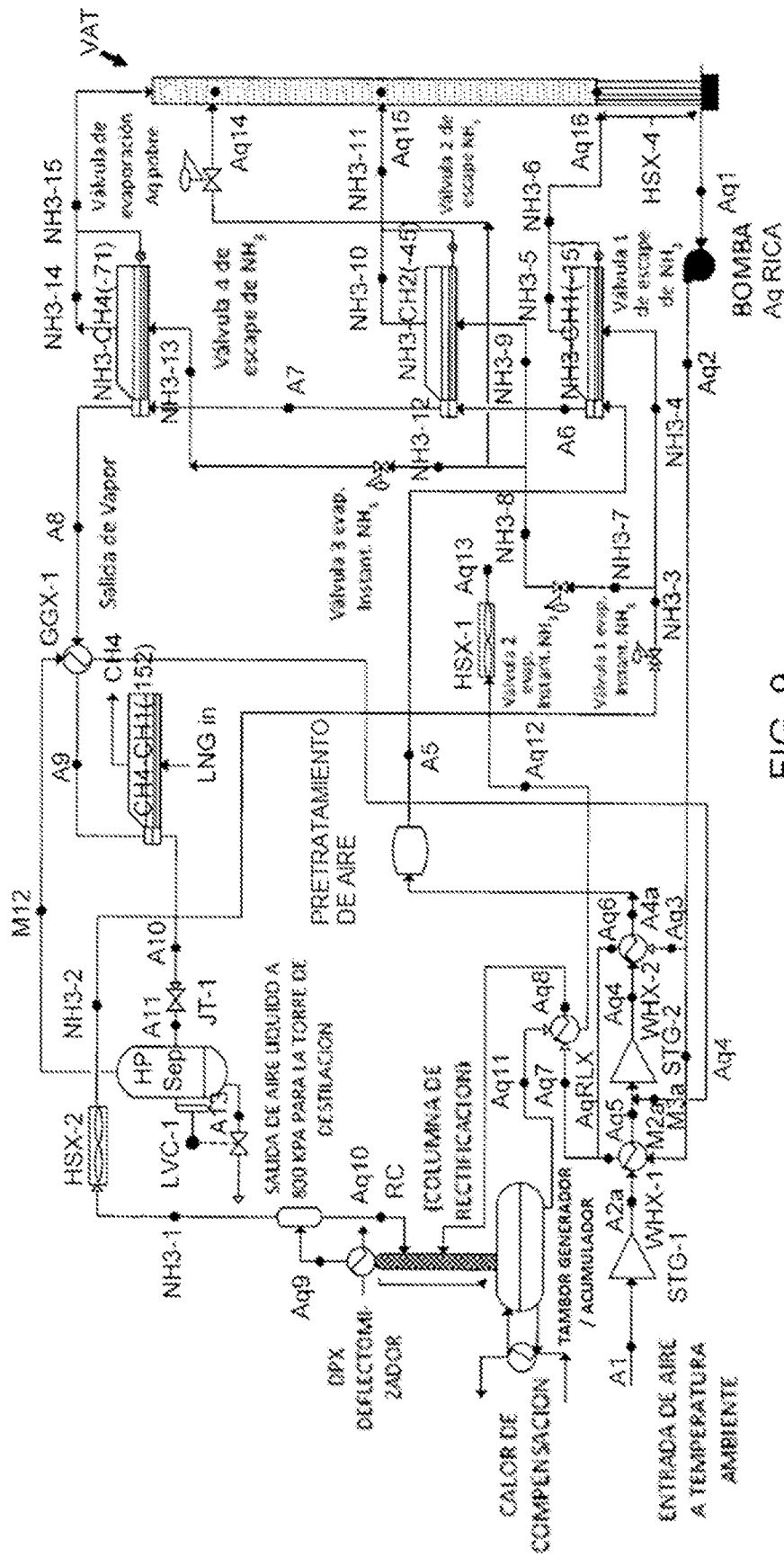


FIG. 7



PUNTO DE EBULLICION

FIG. 8



964

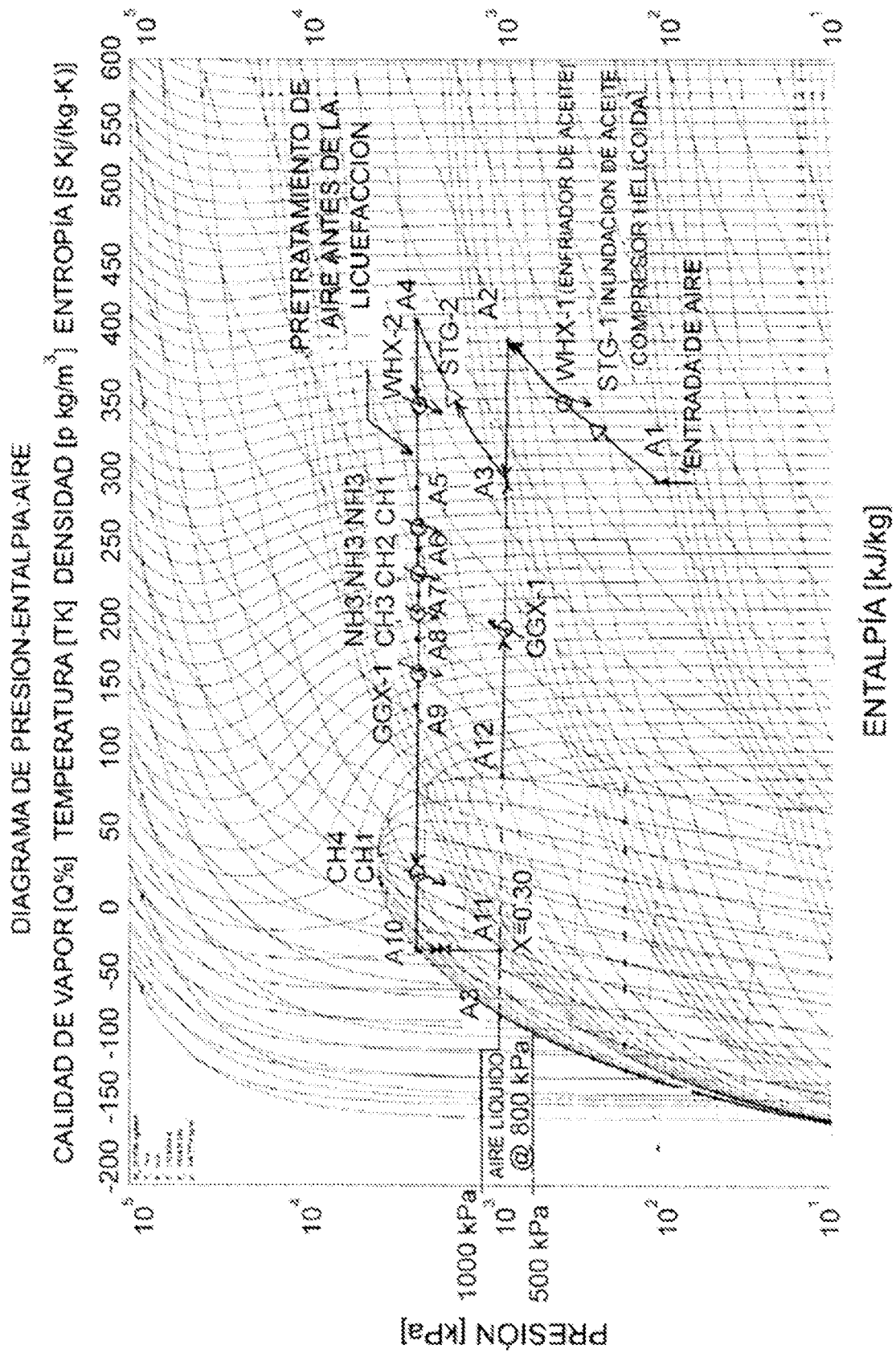


FIG. 10