

EVALUACIÓN TERMODINÁMICA DEL CICLO CLAUDE CON PREENFRIAMIENTO PARA LA LICUEFACCIÓN DE HIDRÓGENO

María Fernanda García López^{1*}, Fabián Tenorio Rodríguez¹, Raúl Lugo Leyte¹,
Alejandro Torres Aldaco¹, Helen Denise Lugo Méndez², Sergio Castro Hernández¹

1: Área Académica de Ingeniería en Recursos Energéticos, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco, Núm. 186, Col. Leyes de Reforma 1^{era} Sección, Iztapalapa, 09310, Ciudad de México, México.

cbi2223804253@xanum.uam.mx

2: Departamento de Procesos y Tecnología, Universidad Autónoma Metropolitana Cuajimalpa. Av. Vasco de Quiroga, Núm. 4871, Col. Santa Fé, Cuajimalpa de Morelos, 05348, Ciudad de México, México

Resumen: En este trabajo se presenta la evaluación termodinámica del ciclo Claude con preenfriamiento para la licuefacción de hidrógeno, que se muestra en la Figura 1. En este ciclo, el hidrógeno es aspirado por el compresor a condiciones ambiente a 1 bar y 25°C de presión y temperatura respectivamente, y en la descarga del compresor se tiene una presión de 40 bar. Se parte del análisis energético, en donde se plantean los modelos matemáticos para determinar las propiedades como presión, temperatura, entalpía y entropía; con estas propiedades se obtienen los parámetros de desempeño como el trabajo de compresión, el trabajo de expansión, la fracción másica de hidrógeno licuado Z. Posteriormente, se realiza el análisis exergético con el fin de evaluar la producción de las irreversibilidades en el sistema. De los resultados obtenidos se muestra que, se requieren 12,85 kg de gas de hidrógeno para obtener 1 kg de hidrógeno líquido y el trabajo suministrado al compresor es de 6483,20 kJ/kg. Con la evaluación exergética se determina que, el ciclo produce una irreversibilidad por unidad de masa de 5549,38 kJ/kg. Por último, la eficiencia exergética del ciclo es del 14%.

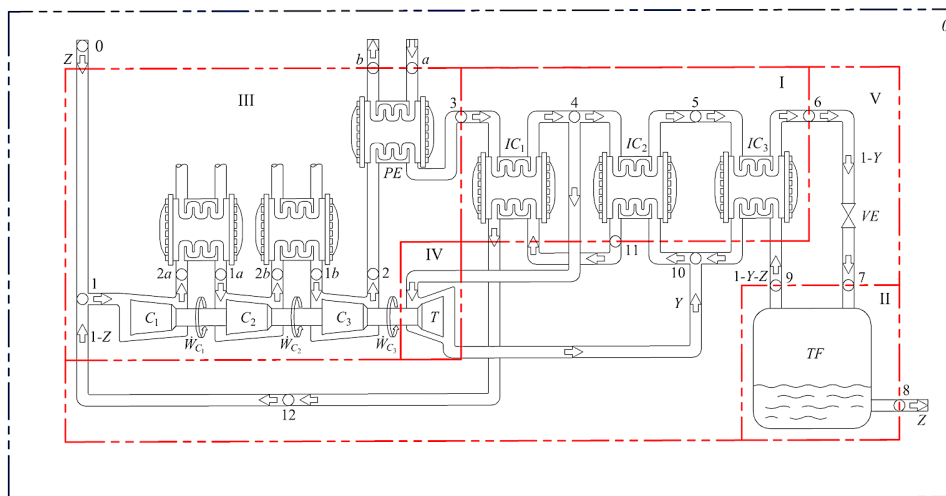


Figura 1. Diagrama esquemático del Ciclo de licuefacción Claude con preenfriamiento.

Palabras clave: Ciclo Claude, licuefacción de hidrógeno, presión de inversión, etapas de compresión.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el uso de combustibles fósiles ha traído consigo consecuencias negativas para el medio ambiente, lo que ha provocado, buscar fuentes de energía amigables, con el medio ambiente, que permitan satisfacer los requerimientos industriales [1]. Una de las alternativas para disminuir el impacto ambiental es utilizar elementos químicos más ligeros y abundantes en el planeta; claro ejemplo, es el hidrógeno que tiene diversas aplicaciones como, en la industria química, refinerías de petróleo, la generación de potencia eléctrica, el sector del transporte, en la industria alimentaria y en el sector aeroespacial. Por lo anterior, desde 1980, las investigaciones se han enfocado en mejorar los procesos para producir hidrógeno líquido [2].

En 1960 se construyeron las primeras plantas de hidrógeno licuado (LH₂) para apoyar el programa Apolo y a partir de este hecho, hubo una demanda de LH₂ para los programas espaciales. Actualmente, hay más de 9 plantas de licuefacción en Estados Unidos, 4 plantas en Europa y 11 en Asia, con una producción de 5 a 34 toneladas, 5 a 10 y 0,3 a 10 toneladas de hidrógeno líquido por día, respectivamente [3]. En la literatura se describen diversas configuraciones del ciclo de licuefacción de hidrógeno; no obstante, los sistemas más eficientes son aquellos que utilizan expansores [4]. El ciclo Claude se utiliza en las plantas de licuefacción existentes, por eso se considera adecuado para producir a gran escala de hidrógeno líquido. Se han realizado diversas modificaciones del Ciclo Claude con el propósito de aumentar la fracción de gas licuado, con el menor suministro de trabajo al compresor. Jian Yang y colaboradores realizaron el estudio a un ciclo Claude que se le acopla a un ciclo Brayton cerrado para la licuefacción de hidrógeno con etapas de preenfriamiento; sin embargo, remarcan la necesidad de estudiar el ciclo Claude para comprender las nuevas tendencias tecnológicas de los sistemas [5].

Por ende, en este trabajo se presenta la evaluación termodinámica del ciclo Claude con preenfriamiento, con base a las condiciones de operación, tales como, la presión y temperatura del hidrógeno a la entrada del compresor, la presión de descarga, la temperatura a la entrada de la turbina, las eficiencias isoentrópicas del compresor y la turbina y la eficiencia compresión isotérmica.

2. CASO DE ESTUDIO

En la Tabla 1 se presentan la temperatura y presión de admisión y descarga del compresor, la temperatura del hidrógeno a la entrada de la turbina; así mismo, se presentan las eficiencias de compresión y expansión isoentrópicas; además, se muestra a la entalpía y a la entropía de referencia. Para el caso de estudio se considera que las temperaturas de los estados 3 y 12 no son las mismas a la temperatura del estado 1, por esta razón, en la Tabla 1 se muestra la diferencia de temperatura entre el estado 1 y el estado 3, ΔT_3 , y la diferencia de temperatura entre el estado 1 y el estado 12, ΔT_{12}

Tabla 1. Condiciones de operación [5].

P_{amb} (bar)	T_{amb} (°C)	P_2 (bar)	T_4 (°C)	ΔT_3 (°C)	ΔT_{12} (°C)	η_{SIC} (-)	η_{SIT} (-)	s_{ref} (kJ/kg°C)	h_{ref} (kJ/kg)
1	25	40	-50	5	3	0,88	0,88	53,43	3931,82

En la Figura 1 se muestra el sistema de licuefacción Claude con preenfriamiento. Al sistema ingresa hidrógeno en forma de gas que se encuentra a las condiciones del medio ambiente de presión y temperatura; el hidrógeno pasa por el proceso de compresión con la finalidad de aumentar la presión; sin embargo, también aumenta la temperatura. La compresión se hace en un compresor de tres etapas de compresión con dos enfriadores intermedios; debido a esto, la temperatura de descarga T_2 es mayor que la temperatura ambiente T_1 . Para alcanzar la temperatura T_3 , el hidrógeno se enfría en un post enfriador, este proceso de enfriamiento se lleva a cabo, debido al intercambio de calor entre la corriente de hidrógeno y la corriente de nitrógeno líquido que entra al post enfriador. Posteriormente, el hidrógeno pasa por el tren de intercambiadores de calor, con el propósito de seguir disminuyendo la temperatura del hidrógeno hasta alcanzar la temperatura requerida a la entrada de la válvula de expansión; durante el proceso de enfriamiento en el tren de intercambiadores de calor, se extrae una fracción de hidrógeno Y a la salida del primer intercambiador y, esta fracción se expande en la turbina generando una potencia, hasta alcanzar la presión de entrada del compresor y se inyecta de nuevo al ciclo en el estado 10; la potencia generada por la turbina se suministra al compresor. El hidrógeno remanente de la extracción ($1 - Y$) que sale del tren de intercambiadores de calor se estrangula en la válvula de expansión, disminuyendo la presión hasta la presión del medio ambiente y, la temperatura disminuye hasta la temperatura de saturación de la presión del medio ambiente. Finalmente, el hidrógeno a la salida de la válvula entra al tanque flash con el fin de separar la fracción de hidrógeno licuado Z y el vapor de hidrógeno ($1-Z$). Este vapor de hidrógeno se calienta al circular con el calor retirado en las etapas de los intercambiadores de calor, con el

fin de, aumentar su temperatura y así, ser inyectado nuevamente a la etapa de compresión.

2.1 Análisis energético

En la Figura 2 se muestra el diagrama Temperatura-Entropía del ciclo Claude; en éste se muestran los límites termodinámicos de operación del ciclo. Por ejemplo, la presión mínima a la descarga del compresor corresponde a la presión crítica del hidrógeno (12,96 bar). La presión máxima de descarga del compresor corresponde a la presión de inversión, ésta indica el límite termodinámico, en el cual se extrae la máxima cantidad de gas licuado; si la presión de descarga es mayor a la presión de inversión, el coeficiente de Joule-Thomson es negativo, y en el estrangulamiento el hidrógeno se calienta. Por otro lado, la entalpía del vapor saturado seco ($x=1$) a la presión de admisión determina la temperatura límite (-233,40°C) a la entrada de la válvula de expansión, esta temperatura se determina al trazar la isoentálpica del estado 9.

La temperatura del estado 4 es importante, debido a que, es la temperatura de la fracción de hidrógeno (Y) a la que se alimenta la turbina. Si la temperatura 4 se incrementa, entonces la fracción de gas licuado aumenta y la masa de gas de hidrógeno, para obtener un kilogramo de hidrógeno líquido disminuye. Debido a estas características, para una presión de descarga existe un valor óptimo de T_4 [6].

Otro aspecto importante dentro del ciclo son las etapas de compresión que, conforme se aumenta el número de etapas de compresión, la temperatura a la salida del compresor disminuye, T_2 , por ende, el trabajo suministrado al compresor es mínimo. Por ejemplo, para una etapa de compresión, la temperatura de descarga es de 668,04 °C y el trabajo suministrado al compresor es de 9199,54 kJ/kg; y para 3 etapas de compresión la temperatura de descarga es de 169,23 °C y el trabajo suministrado es de 6483,48 kJ/kg.

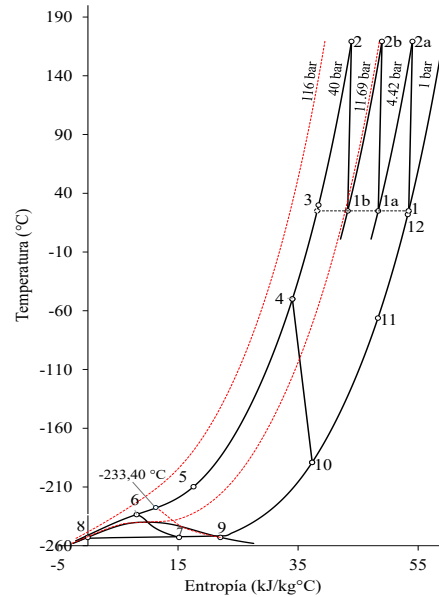


Figura 2. Diagrama Temperatura-Entropía.

En la Tabla 2 se presentan las expresiones para determinar las propiedades termodinámicas de cada estado del ciclo.

Tabla 2. Estados termodinámicos.

Estado	P	T	h	s	x
0	DATO	DATO	$h(P_0, T_0)$	$s(P_0, T_0)$	VSCR
1	DATO	DATO	$h(P_1, T_1)$	$s(P_1, T_1)$	VSCR
2	DATO	$T_1 \left[1 + \frac{1}{\eta_{SIC}} (\pi_{CAP}^x - 1) \right]$	$h(P_2, T_2)$	$s(P_2, T_2)$	VSCR
3	P_2	$T_1 + \Delta T_3$	$h(P_2, T_3)$	$s(P_2, T_3)$	VSCR
4	P_2	DATO	$h(T_4, P_2)$	$s(P_2, T_4)$	VSCR
5	P_2	$T(P_1, h_5)$	$(1-Y)h_6 + (h_{10} - h_9)(1-Y-Z)$	$s(P_1, h_5)$	VSCR
6	P_2	$T(P_2, h_6)$	$1-Y$ h_7	$s(P_2, h_6)$	VSCR
7	P_1	$T(P_1, h_7)$	$\frac{h_8 Z + (1-Y-Z)h_9}{1-Y}$	$s(P_1, h_7)$	$1-Z$
8	P_1	$T_{sat@P_1}$	$h_{f@P_1}$	$s_{f@P_1}$	0
9	P_1	$T_{sat@P_1}$	$h_{g@P_1}$	$s_{g@P_1}$	1
10s	P_1	$T(P_1, s_4)$	$h(P_1, s_4)$	s_4	VSCR
10	P_1	$T(P_1, h_{10})$	$h_4 - \eta_{SIT} (h_4 - h_{10s})$	$s(P_1, h_{10})$	VSCR
11	P_1	$T(P_1, h_{11})$	$\frac{(h_4 - h_3) + (1-Z)h_{12}}{1-Z}$	$s(P_1, h_{11})$	VSCR
12	P_1	$T_1 - \Delta T_{12}$	$h(P_1, T_{12})$	$s(P_1, T_{12})$	VScr

donde VSCR representa al vapor supercrítico

En la Tabla 3 se presentan los modelos matemáticos para determinar los parámetros de desempeño del ciclo,

tales como, la fracción de hidrógeno licuado, el trabajo de compresión isotérmico, el trabajo de compresión real y el trabajo producido por la turbina. Para obtener la fracción de gas licuado, Z , se realiza un balance de masa y energía en la subregiones I y II.

Tabla 3. Parámetros de desempeño

$$Z = \frac{(h_1 - h_3) + w_T}{h_1 - h_8} \quad w_C = \frac{3c_p T_1}{\eta_{SIC}} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma}{3}} - 1 \right] \quad w_T = Y(h_4 - h_{10})$$

El trabajo específico total, w , en kJ/kg de hidrógeno licuado, se expresa de la siguiente manera

$$w = \frac{w_C - w_T}{Z} \quad (1)$$

Al realizar un balance de masa y energía en el volumen de control II, se obtiene la relación que existe entre la fracción de hidrógeno licuado, Z , y la fracción de hidrógeno gaseoso, Y , que alimenta a la turbina y se expresa de la siguiente manera

$$a = \frac{1 - Y}{Z} \quad (2)$$

2.2 Análisis exerético

En la Tabla 4 se presentan las expresiones para determinar la exergía física (ϵ_i), que es el máximo trabajo disponible que se obtiene de una corriente al llevar sus propiedades de presión y temperatura a las del medio ambiente; la irreversibilidad (i), que es la diferencia entre la exergía de entrada y la exergía de salida del ciclo; y la eficiencia exerética (η_{ex}), que es la relación entre la exergía útil y la exergía suministrada.

Tabla 4. Modelos matemáticos para el análisis exerético [6].

$$\epsilon_i = (h_i - h_{ref}) - T_0 (s_i - s_{ref}) \quad \eta_{ex} = \frac{Z\epsilon_8}{w_C} \quad i = w_C - Z\epsilon_8$$

3. RESULTADOS

En la Tabla 5 se presentan las propiedades de los estados termodinámicos del ciclo Claude. Del análisis se obtuvo que se requiere, 12,36 kg de hidrógeno para producir 1 kg de hidrógeno licuado. Al ciclo se acopla una turbina, que se alimenta con una fracción (Y) VSCR de hidrógeno, a la salida del proceso de expansión, esta fracción corresponde al 75% del hidrógeno total y se mezcla con el vapor a la salida del intercambiador de calor 3, $(1 - Y - Z)$, como se muestra en la Figura 1. Y la fracción másica $(1 - Y)$ del hidrógeno gaseoso, que en este caso es el 25% circula en el resto de los equipos; por lo tanto, en el tanque flash se separa el hidrógeno licuado, Z , y el vapor saturado de hidrógeno $(1 - Y - Z)$. Con base a lo anterior, a la turbina se envía 9,63 kg de gas de hidrógeno y 3,21 kg al tanque flash, por lo tanto, del tanque flash se obtiene 1 kg de hidrógeno licuado y 2,21 kg es vapor saturado de hidrógeno.

Tabla 5. Estados termodinámicos.

Estado	T (°C)	P (bar)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg°C)	x (-)	ϵ (kJ/kg)	m (kg)	E (MJ)
0	25	1	3931,80	53,43	VSCR	0	1	0
1	25	1	3931,80	53,43	VSCR	0	12,85	0
2	169,23	40	6041,08	43,90	VSCR	4950,63	12,85	63,62
3	30	40	4021,18	38,41	VSCR	4565,12	12,85	58,66
4	-50	40	2880,51	34,05	VSCR	4725,98	9,63	45,55
5	-209,73	40	777,73	17,69	VSCR	7529,77	3,21	24,19
6	-233,40	40	308,74	8,11	VSCR	9888,85	3,21	31,77
7	-252,82	1	308,74	15,19	0,6887	7777,81	3,21	24,98
8	-252,52	1	-0,44	-0,021	0	12004,26	1	12,00
9	-252,82	1	448,46	22,06	1	5867,79	2,21	12,98
10s	-211,52	1	890,63	34,05	VSCR	2736,10	11,85	32,42
10	-189,05	1	1129,41	37,35	VSCR	1990,73	11,85	23,59
11	-66,16	1	2651,97	48,31	VSCR	245,50	11,85	2,90
12	22	1	3888,89	53,28	VSCR	0,21	11,85	0,005

En la Tabla 6 se presentan los resultados de la evaluación termodinámica. Para alcanzar la presión de 40 bar se requiere suministrar al compresor 6483,20 kJ/kg para obtener 1 kg de hidrógeno líquido. Además, el trabajo de expansión aporta el 70,69% en el trabajo suministrado al compresor, por ende, la etapa de expansión es útil para disminuir el trabajo de compresión.

Tabla 6. Parámetros de desempeño.

w_c (kJ/kg)	w_T (kJ/kg)	Z (-)	m_{total} (kg)	m_{liq} (kg)	η_{ex} (-)	i (kJ/kg)
6483,20	4583,43	0,077	12,85	1	0,14	5549,38

En las Figuras 3 y 4 se muestra el trabajo de compresión, el trabajo de expansión, la masa total del hidrógeno supercrítico y la fracción de gas licuado, Z , en función de la presión de descarga. Al aumentar la presión de descarga, el trabajo de compresión y el trabajo de expansión aumentan; por ejemplo, si se aumenta la presión de descarga de 40 bar a 100 bar, el trabajo de la turbina y del compresor se incrementa 9,77% y 23,57%, respectivamente. Por otra parte, conforme la presión de descarga aumenta, entonces la masa total requerida en el ciclo se reduce, mientras que, la fracción de hidrógeno licuado se incrementa; por ejemplo, cuando la presión de descarga es de 40 bar y 100 bar, la fracción de gas licuado, Z , es de 0,077 y 0,084, respectivamente. Es decir, se necesita menos GH_2 aspirado por el compresor cuando la presión de descarga aumenta.

En las Figuras 5 y 6 se muestra la variación del trabajo de compresión y el producto, éste es la exergía del estado 8 por la fracción de hidrógeno licuado, $\varepsilon_8 Z$, la eficiencia exergética y la irreversibilidad del ciclo en función de la presión de descarga del compresor. Nótese que, conforme se incrementa la presión de descarga, la exergía del estado 8 por la fracción de hidrógeno aumenta; por ejemplo, al aumentar la presión de descarga de 40 bar a 100 bar, el trabajo de compresión y el producto aumenta 23,57% y 8,40%, respectivamente. Además, si la presión de descarga se incrementa, la irreversibilidad del ciclo aumenta y la eficiencia exergética disminuye.

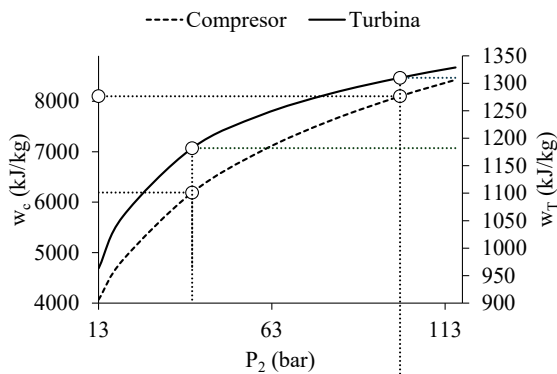


Figura 3. Trabajo de compresión y expansión función de la presión de descarga.

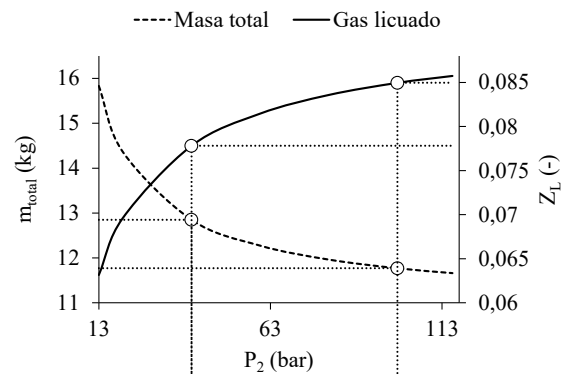


Figura 4. Fracción de hidrógeno licuado y masa total en función de la presión de descarga.

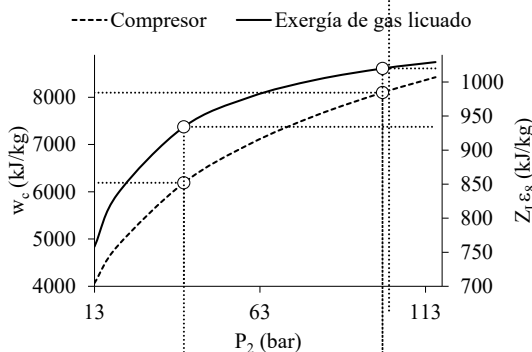


Figura 5. Recurso y producto en función de la presión de descarga.

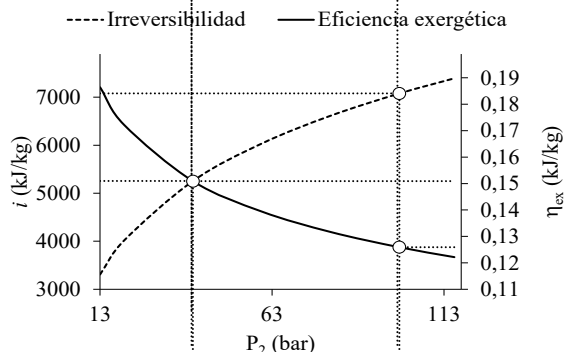


Figura 6. Eficiencia exergética e irreversibilidad en función de la presión de descarga.

La Figura 7 muestra el trabajo de la turbina y la fracción de gas licuado en función de la extracción de la turbina para diferentes presiones de descarga en el compresor. El trabajo aumenta a medida que aumenta la fracción de gas en la turbina; para las presiones de descarga de 40 y 100 bar se tiene una tendencia similar; sin embargo, para la presión de 100 bar los valores del trabajo son mayores en comparación con la presión de 40 bar; por

ejemplo, para la extracción de 0,75, el trabajo incrementa 20% cuando la presión de descarga incrementa de 40 a 100 bar. Con respecto a la fracción de gas licuado, se incrementa a medida que aumenta la fracción de extracción en la turbina hasta alcanzar un punto máximo para la extracción de 0,5 y en seguida decrece. Con respecto a la presión de descarga, se observa que a medida que incrementa la presión, la fracción de gas licuado obtenido también se incrementa; sin embargo, ésta también disminuye para la extracción de 0,5. Por ejemplo, para la extracción de 0,75, la fracción de gas licuado incrementa 20% cuando la presión de descarga incrementa de 40 a 100 bar.

La Figura 8 muestra la fracción de gas licuado con respecto a la fracción de gas que se envía a la turbina (a) a medida que incrementa la fracción de gas que es enviada a la turbina. Con base a la Figura 7, muestra que la fracción de líquido se incrementa a medida que incrementa la fracción de gas en la turbina hasta alcanzar un máximo y decrece, este comportamiento afecta directamente a la relación entre el gas licuado y el gas que es enviado a la turbina (a). A medida que incrementa la fracción de gas enviado a la turbina, el factor de a disminuye, por ejemplo, para la extracción en la turbina de 0,1, se tiene un valor de a de 45; sin embargo, cuando la fracción de gas se incrementa a 0,4, el factor a disminuye 88,88%. Si la presión de descarga se incrementa, los valores de a disminuyen.

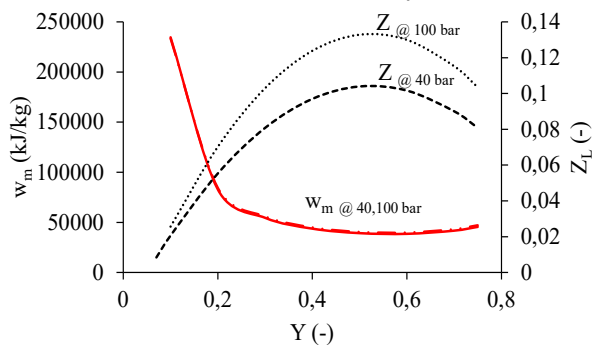


Figura 7. Trabajo motor y fracción de hidrógeno licuado en función de la fracción de extracción.

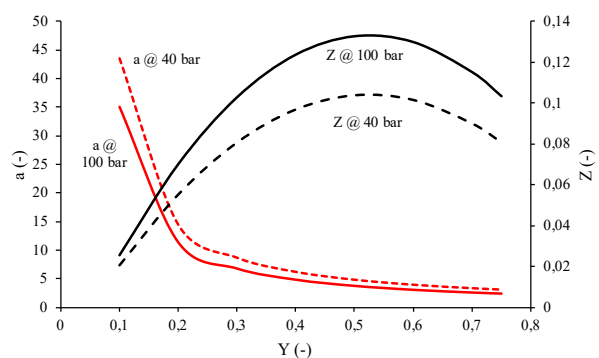


Figura 8. Relación entre la fracción de hidrógeno licuado y la fracción de hidrógeno que envía a la turbina.

4. CONCLUSIONES

Con base a los límites termodinámicos del ciclo Claude (presión crítica del hidrógeno como límite inferior y la presión de inversión como límite superior) se observó una variación importante en los parámetros de desempeño. Por ejemplo, la masa total de gas que se inyecta en el ciclo para obtener un kilogramo de gas licuado disminuye 9,23%, cuando la presión de descarga en el compresor se incrementa de 40 a 100 bar, en otras palabras, la cantidad de gas es mínima para obtener la máxima fracción de gas licuado. Si bien se tiene una disminución en la cantidad de gas que debe ser suministrado, el trabajo suministrado a los compresores incrementa 12,9% para obtener la misma cantidad de gas licuado (1 kg). Con el incremento de 1 a 3 etapas de compresión, la temperatura de descarga disminuye 78,75% y por ende el trabajo suministrado a los compresores es mínimo.

Las irreversibilidades generadas en el ciclo se incrementan a medida que aumenta la presión de descarga. La exergía asociada al gas licuado y la potencia suministrada también incrementan. En comparación con la exergía del gas licuado, para las presiones de descarga de 40 a 100 bar, la exergía asociada al gas licuado se incrementa 16% y el trabajo suministrado a los compresores incrementa 25%, la exergía aprovechada es menor y por ende, una disminución en la eficiencia exergética.

REFERENCIAS

- [1] Utlu, Z., & Karabuga, A. Conventional and enhanced exergy analysis of a hydrogen liquefaction system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(2), 2296-2305. 2021.
- [2] Krasae-In, S., Stang, J. H., & Neksa, P. Exergy analysis on the simulation of a small-scale hydrogen liquefaction test rig with a multi-component refrigerant refrigeration system. *International journal of hydrogen energy*, 35(15), 8030-8042. 2010.
- [3] Kravchenko, Mykhailo B. Thermodynamic analysis of the Claude cycle for hydrogen liquefaction. *Journal of Chemistry and Technologies*, vol. 31, no 3, p. 663-676. 2023.
- [4] Yang, Jian; Li, Yanzhong; Tan, Hongbo. Study on performance comparison of two hydrogen liquefaction processes based on the Claude cycle and the Brayton refrigeration cycle. *Processes*, vol. 11, no 3, p. 932. 2023.
- [5] R. W. Haywood. *Ciclos Termodinámicos de Potencia y Refrigeración*. Editorial LIMUSA, segunda edición. Universidad de Cambridge, Reino Unido. 2002.
- [6] Kotas, T. J. (2012). *The exergy method of thermal plant analysis*. Paragon Publishing.