

AUMENTO EN LA PRODUCCIÓN DE ETILENO

Análisis operacional para aumentar la producción de etileno de la planta de Etileno II de la
Refinería de Barrancabermeja

Alvaro Bohórquez Pérez

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero Químico

Director

Hernando Guerrero Amaya
Ingeniero Químico PH.D.

Codirector

Carlos Mauricio Celis Cornejo
Ingeniero Químico PH.D.

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga

2019

AUMENTO EN LA PRODUCCIÓN DE ETILENO

Dedicatoria

*A Dios, por permitirme culminar con éxitos mi carrera profesional y por brindarme el apoyo
de mi familia y amigos.*

*A mis papás, Olga y Alvaro, por su apoyo incondicional para el cumplimiento de mis sueños,
su amor y sus enseñanzas me impulsan cada día.*

A mis hermanas y sobrino, Sonia, Sara y Juan, por guiarme en cada paso que doy.

*A mis compañeros y amigos de la universidad, Natalia, Sebastián, Jesús y Amílcar, por todos
los momentos vividos durante la carrera, espero nuestros caminos se llenen de éxito y se crucen
nuevamente.*

A Edward Quintero, por su amistad y lealtad por más de 11 años.

*A Camila Afanador, por acompañarme durante este largo recorrido en la universidad, por el
amor y comprensión en los días más difíciles.*

A Katherin Camelo (Q.E.P.D), por darme la oportunidad de compartir parte de su vida.

A todas y cada de las personas que aportaron a mi formación académica y personal.

Alvaro Bohórquez Pérez

Agradecimientos

El autor presenta sus más sinceros agradecimientos por el desarrollo de este proyecto a:

A la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander y su grupo de docentes, por la formación académica y el apoyo recibido.

A Ecopetrol S.A. por la oportunidad de realizar mi práctica empresarial y completar satisfactoriamente mi formación profesional.

Al Departamento de Craqueo Catalítico I, en especial a la planta de Etileno II y sus ingenieros, operadores y tableristas, por su compañerismo, paciencia y conocimientos brindados durante mi estancia.

A mi director y codirector, PH.D. Hernando Guerrero y PH.D. Carlos Celis, por guiarme, corregirme y enseñarme a ser un gran profesional.

Finalmente, a cada una de las personas que participaron directa o indirectamente en la ejecución de este proyecto.

Tabla de contenido

	Pág.
Introducción	1
Etapas del proceso de la planta de Etileno II	2
Pirólisis.....	3
Lavado Quench	5
Compresión (1ª a 4ª etapa)	5
Lavado cáustico.....	5
Conversión	6
Compresión (5º etapa), secado y filtración	6
Enfriamiento.....	6
Fraccionamiento	7
Almacenamiento	7
1. Objetivos	9
1.1. Objetivo General	9
1.2. Objetivos específicos.....	9
2. Metodología	10
2.1. Revisión bibliográfica	10
2.2. Modelamiento de las etapas del proceso de producción de etileno.....	10

AUMENTO EN LA PRODUCCIÓN DE ETILENO

2.2.1.	Consideraciones y suposiciones del sistema de reacción	10
2.2.2.	Consideraciones Hornos Reactores Térmicos (HRT).....	12
2.2.3.	Paquetes termodinámicos.....	12
2.2.4.	Pirólisis de propano.....	13
2.3.	Simulación de la unidad en Aspen HYSYS v.10	14
2.4.	Análisis operacional y determinación de etapas críticas.....	14
2.5.	Reevaluación y recomendaciones para sobrellevar las secciones limitantes	14
3.	Resultados y discusión	15
3.1.	Efecto de la pirólisis de mezclas de etano/propano en los rendimientos hacia etileno y otros productos.....	15
3.1.1.	Selección del modelo cinético de pirólisis.....	15
3.1.2.	Efecto en la producción de hidrógeno	18
3.1.3.	Influencia de la adición de propano a la carga.....	18
3.2.	Modelamiento del proceso para determinar balances de masa y energía	19
3.2.1.	Pirólisis	19
3.3.	Quench	19
3.4.	Compresión (1° a 4° etapa)	20
3.5.	Lavado cáustico	20
3.6.	Convertidores.....	21
3.7.	Quinta etapa de compresión	22

AUMENTO EN LA PRODUCCIÓN DE ETILENO

3.8. Secado y filtración.....	22
3.9. Tren de enfriamiento de la caja fría	22
3.10. Fraccionamiento	23
4. Conclusiones	25
5. Recomendaciones.....	26
Referencias bibliográficas	28

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Balance de masa actual de la Unidad de Etileno II.	2
Figura 2. Etapas del proceso de producción de etileno en la U- 4100.	3
Figura 3. Diagrama de bloques de la metodología.	10
Figura 4. Paquetes termodinámicos utilizados en la simulación de Etileno II.	13
Figura 5. Producción de etileno vs fracción en masa de propano en la carga a los hornos, pirólisis a 1.535 °F y 20 psig. (■) Modelo de ecuaciones de etano (C ₂), (▲) Modelo de ecuaciones de etano/propano (C ₂ C ₃).	15
Figura 6. Producción de acetileno vs fracción en masa de propano en la carga a los hornos, pirólisis a 1.535 °F y 20 psig. (■) Modelo de ecuaciones de etano (C ₂), (▲) Modelo de ecuaciones de etano/propano (C ₂ C ₃).	17
Figura 7. Producción de hidrógeno vs fracción en masa de propano en la carga a los hornos, pirólisis a 1.535 °F y 20 psig. (▲) Modelo de ecuaciones de etano/propano (C ₂ C ₃).	18
Figura 8. Alternativa de rediseño para la recepción de la carga de la UOP I.	26
Figura 9. Red de intercambio de calor E-4118/43.	33
Figura 10. Comparación de condensados para los 3 paquetes de fluidos evaluados en HYSYS en el D-4109.	34
Figura 11. Comparación de condensados para los 3 paquetes de fluidos evaluados en HYSYS en el D-4110.	35

AUMENTO EN LA PRODUCCIÓN DE ETILENO

Figura 12. Comparación de condensados para los 3 paquetes de fluidos evaluados en HYSYS en el D-4111.....	35
Figura 13. Esquema de simulación del H-4100 A.	36
Figura 14. Esquema de simulación T-4100 lavado Quench.	37
Figura 15. Simulación de la primera y segunda etapa de compresión, C-4100 A.	38
Figura 16. Simulación de la tercer y cuarta etapa de compresión, C-4100 B.	38
Figura 17. Simulación de la recepción de cargas de UOP I y Polietileno I y II.	39
Figura 19. Simulación de la quinta etapa de compresión, filtración y secadores.	40
Figura 18. Simulación del lavado cáustico y los convertidores.	40
Figura 20. Simulación del tren de enfriamiento de la caja fría.	40
Figura 21. Simulación de la sección de fraccionamiento.....	40

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Sistema de reacción de la pirólisis de etano.....	11
Tabla 2. Sistema de reacción de la pirólisis de mezclas etano/propano.....	11
Tabla 3. Comparación entre los resultados de la simulación desarrollada en Aspen HYSYS v10 y los resultados de Froment et al., de los principales productos de la pirólisis de una mezcla de etano/propano (50/50 % peso) a 1.535°F y 20 psig.....	16
Tabla 4. Efectos de agregar propano a la carga a los HRT's. Pirólisis a 20 psig, 1.498 °F para etano puro y 1.525 °F para etano/propano.	19
Tabla 5. Capacidad de diseño del compresor C-4100 A/B/C.	20
Tabla 6. Condiciones de alimentación de gas de pirólisis y etileno a la RIC E-4118/43.	33
Tabla 7. Resultados evaluación de paquetes de fluidos en RIC E-4118/43.....	34
Tabla 8. Composición de la carga rica en etano en condiciones normales de operación.....	36
Tabla 9. Composición másica del gas de pirólisis después del lavado Quench.....	37
Tabla 10. Composición másica del gas de pirólisis después del tren de compresión y la adición de cargas externas.	39

Lista de apéndices

	Pág.
Apéndice A. Selección del paquete termodinámico	31
Apéndice B. Balance de masa simulado	36

Resumen

TÍTULO: ANÁLISIS OPERACIONAL PARA AUMENTAR LA PRODUCCIÓN DE ETILENO DE LA PLANTA DE ETILENO II DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA.*

AUTOR: Alvaro Bohórquez Pérez**

PALABRAS CLAVE: Pirólisis, Simulación, HYSYS, Greenoil, Mezclas etano/propano, Hidrógeno, Acetileno, Catalizador de Hidrogenación, Destilación.

DESCRIPCIÓN:

La unidad de Etileno II del Departamento de Craqueo Catalítico I de la Refinería de Barrancabermeja de Ecopetrol S.A., produce etileno de alta pureza mediante la pirólisis del etano para su posterior transformación en polietileno de baja densidad. La unidad de Etileno II tiene una capacidad de producción de 100.000 Ton·año⁻¹. En el 2018 se produjeron 55.000 Ton, ubicándose debajo del objetivo de producción anual, esto genera un importante cuestionamiento sobre la operación actual de la planta y las oportunidades de mejora en ella.

En este trabajo se desarrolló un análisis operacional con el fin de determinar las secciones limitantes y condiciones del proceso las cuales influyen en la baja producción de etileno en la unidad. Las secciones limitantes y condiciones encontradas en este análisis fueron: indisponibilidad de carga fresca de etano, la 4ª etapa de compresión, la actividad de los catalizadores de deshidrogenación de acetileno, la 5ª etapa de compresión y la torre de destilación Desmetanizadora. Al simular el proceso en Aspen HYSYS v10, se evaluaron algunas alternativas para sobrellevar las secciones limitantes. Finalmente, el desarrollo de este estudio técnico establece las bases para realizar futuros estudios de sensibilidad que permitan solucionar las secciones limitantes encontradas, y así, aumentar la producción de etileno en la unidad 4100 de Ecopetrol S.A.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director Prof. Hernando Guerrero Amaya; Codirector Ing. Carlos Mauricio Celis Cornejo

Abstract

TITLE: AN OPERATIONAL ASSESSMENT FOR INCREASING THE ETHYLENE PRODUCTION OF THE ETILENO II UNIT AT THE BARRANCABERMEJA'S REFINERY.*

AUTHOR: Alvaro Bohorquez Perez**

KEY WORDS: Pyrolysis, Simulation, HYSYS, Greenoil, Ethane-Propane Mixtures, Hydrogen, Acetylene, Hydrogenation Catalyst, Distillation.

DESCRIPTION:

The Etileno II Unit, which belongs to the Catalytic Cracking Department at the Barrancabermeja's Refinery of Ecopetrol S.A., is responsible for producing high purity ethylene from the ethane pyrolysis. This ethylene becomes an income for producing low-density polyethylene. The Etileno II Unit has a production capacity of 100.000 Ton·year⁻¹. In 2018, only 55.000 tons were produced, being below the annual production goal, this generates an important question about the current operation of the plant and the opportunities to improve it.

In this work, an operational assessment is performed in order to determine the limiting sections and conditions of the process, which negatively affect the ethylene production in the unit. The limiting sections and conditions found in this analysis were: unavailability of incoming feed mainly ethane, the 4th compression stage, the activity of the acetylene hydrogenation converters, the 5th compression stage and the Demetanizer distillation column. By simulating the process in Aspen HYSYS v10, some alternative methodologies were evaluated to overcome the limiting sections. Finally, the development of this technical work establishes the bases for carry out some future sensitivity studies that allow solving the limiting sections found, and thus, increase the ethylene production in the unit 4100 of Ecopetrol S.A.

* Degree Project

** Physical-Chemistry Engineering Faculty, Chemical Engineering School. Director Prof. Hernando Guerrero Amaya; Co-director Eng. Carlos Mauricio Celis Cornejo

Introducción

En la Gerencia Refinería de Barrancabermeja (GRB) de Ecopetrol S.A. se ubica la planta de Etileno II (U-4100), la cual tiene como objetivo la producción de etileno al 99,9% de pureza en volumen. Este se envía a las plantas de Polietileno I y II, estas polimerizan el etileno a polietileno de baja densidad por medio de un catalizador de Ziegler-Natta (Eisch, 2012). La línea de generación de valor de la GRB implica la producción continua y de calidad de etileno, por ende, cualquier pérdida o disminución en la producción de etileno afecta el proceso de producción y los ingresos del Departamento de Craqueo Catalítico I, a donde pertenece la planta.

El diseño de Etileno II contempla una capacidad de producción de $100.000 \text{ Ton}\cdot\text{año}^{-1}$ de etileno en la sección de Pirólisis y lavado Quench, de estas se envían máximo $64.800 \text{ Ton}\cdot\text{año}^{-1}$ a las plantas de Polietileno I y II, pudiendo generar un margen de $35.200 \text{ Ton}\cdot\text{año}^{-1}$ de etileno las cuales pueden ser aprovechadas, supliendo parte de la demanda de etileno que se importa en el país (Beltran, 2014). Con un factor de aprovechamiento¹ de 0,8 durante el 2018, la U-4100 produjo alrededor de 55.000 Ton de etileno, lo cual representa un 55% de la capacidad de diseño de la unidad, se identificó la necesidad de determinar cuáles son las causas que provocaron esta baja producción.

Desde su inicio en operación en marzo de 1981, la planta de Etileno II no ha sido repotenciada para ampliar su capacidad inicial, no obstante, han sido implementadas numerosas modernizaciones tecnológicas por medio de algunos cambios de equipos, diseño e implementación

¹ El factor de aprovechamiento es el cociente entre la producción real sobre la producción teórica. Se calcula día a día dependiendo de las condiciones de operación planeadas.

de facilidades y optimización de sistemas de control (Compañía Técnica Internacional de Proyectos, 2007)

Las cargas a la Unidad de Etileno II provienen de otras unidades como mezclas de etano/etileno (35 a 45% de pureza de etileno), etileno puro (con partes por millón (ppm) de acetileno y dióxido de carbono), etano (con 80 a 95% de pureza) y metano utilizado como gas combustible; la carga de etano fresco se alimenta al inicio del proceso mientras que las mezclas de etano/etileno y etileno puro ingresan por la parte media de la unidad, en la Figura 1 se ve el balance de masa actual.

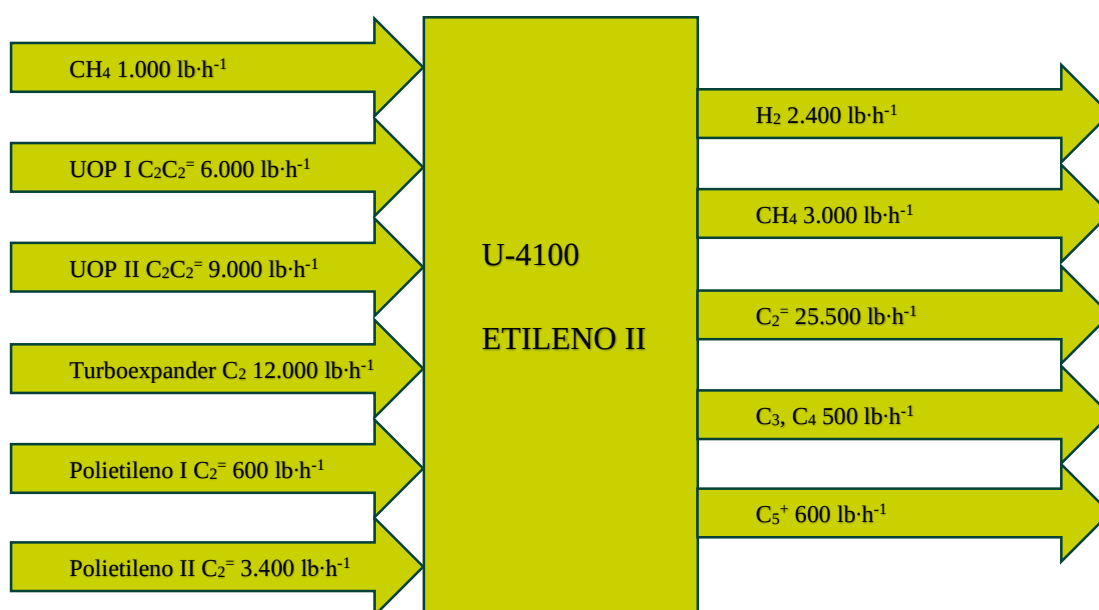


Figura 1. Balance de masa actual de la Unidad de Etileno II.

Etapas del proceso de la planta de Etileno II

Las plantas de producción de etileno en el mundo pueden tener dos configuraciones, front-end o tail-end (Lam, Wilfred K.; Mehra, Yuv R.; Glendora, 1980). El esquema tail-end se caracteriza principalmente por localizar el reactor de hidrogenación después de la torre Desetanizadora; mientras que en el front-end el reactor se localiza antes de la sección de fraccionamiento (Lam, Wilfred K.; Mehra, Yuv R.; Glendora, 1980). El proceso implementado en Etileno II utiliza la configuración front-end (Grupo de Excelencia Operacional & RWD Thecnologies, 2007).

La Figura 2 ilustra el diagrama de bloques con las etapas principales del proceso: Pirólisis de etano en hornos, Lavado Quench, primeras etapas de Compresión, Lavado Cáustico, Conversión de Acetileno, última etapa de Compresión, Secado, Filtración, Enfriamiento en la Caja Fría, Fraccionamiento y Almacenamiento (Grupo de Excelencia Operacional & RWD Thecnologies, 2007).

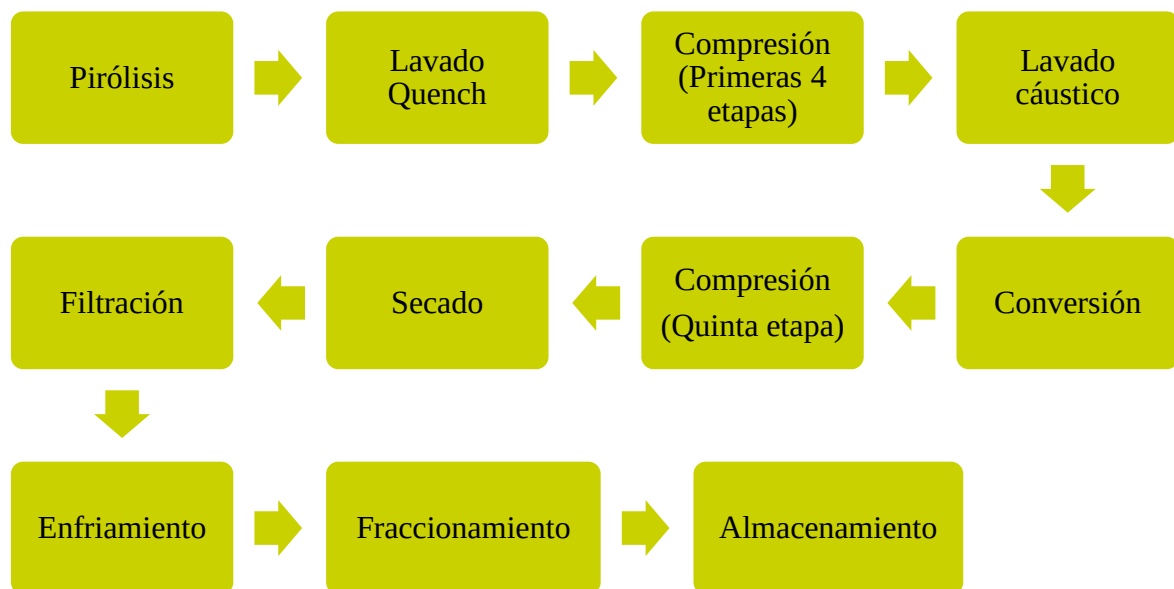
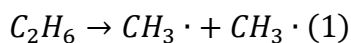


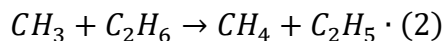
Figura 2. Etapas del proceso de producción de etileno en la U- 4100.

Pirólisis

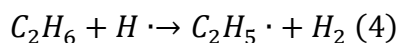
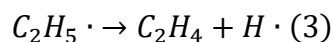
Las reacciones de pirólisis se dan por medio del craqueo térmico de las especies químicas contenidas en la carga rica en etano hacia los hornos. El craqueo del etano produce principalmente etileno y otros subproductos, entre los cuales están: hidrógeno, metano y olefinas de bajo peso molecular. La transformación de etano a etileno se da por medio de 3 etapas: iniciación, propagación y terminación, basadas en el mecanismo de reacción de radicales libres como se ve a continuación (Galán, 2017):

Iniciación:

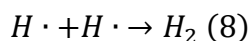
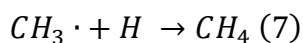
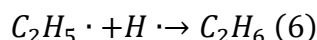
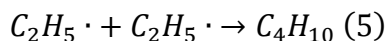




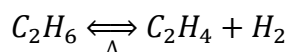
Propagación:



Terminación:



Estas reacciones no tienen en cuenta la formación de otros compuestos como acetileno, propileno y butadieno, los mecanismos de reacción se explicarán más detalladamente en la sección de metodología. Teniendo en cuenta los pasos elementales de las reacciones anteriores, la reacción principal es (Froment, Van de Steene, Van Damme, Narayanan, & Goossens, 1976):



Las reacciones ocurren en la zona radiante de los 4 hornos de pirólisis a condiciones de presión y temperatura alrededor de 20 psig y 1.535°F (a máxima carga). Para garantizar una adecuada separación de las moléculas durante la reacción, se adiciona una corriente de vapor de dilución de 150 psig a una relación de 0,4 lb de vapor/lb de carga antes de que el etano entre a la sección radiante (Grupo de Excelencia Operacional & RWD Thecnologies, 2007). Bajo estas condiciones, se alcanza una conversión de etano alrededor de un 43-45%. Hay que adicionar, que durante las reacciones se forman olefinas de alto peso molecular como butadienos y alquinos, como acetileno y dimetilacetileno. El acetileno es un compuesto no deseado ya que inhibe los catalizadores de Ziegler-Natta que se emplean en la producción de polietileno (Borodziński & Bond, 2006).

Adicionalmente, los butadienos son causantes de formación de Greenoil, el cual puede ocasionar distintos problemas operativos, como taponamientos y ensuciamiento por formación de oligómeros y gomas y causar la desactivación de los catalizadores (Miller & College, 1953; Yang, Burch, Hardacre, Hu, & Hughes, 2014). Como una alternativa para sostener la producción, la GRB ha propuesto cargar corrientes ricas en propano a la unidad de Etileno II, y considerando que un cambio en la composición puede afectar el equilibrio y la cinética de las reacciones, este estudio analiza los efectos en las propiedades fisicoquímicas del gas de pirólisis sobre el proceso.

Lavado Quench

El proceso Quench consiste en el enfriamiento de la corriente de gas de pirólisis por contacto directo con agua en una torre de platos, el gas que ingresa por el fondo transfiere energía al agua que desciende por los platos, también se condensa el vapor agregado previamente y los hidrocarburos pesados del gas (Grupo de Excelencia Operacional & RWD Thecnologies, 2007).

Compresión (1ª a 4ª etapa)

El tren de compresión se encarga de elevar la presión del gas proveniente de Quench en cuatro etapas hasta 220 psig, para alcanzar condiciones requeridas en las secciones siguientes. Esta sección recibe los flujos de las cargas externas provenientes de la UOP I, UOP II y el reciclo de Polietileno I y II, que se procesan en la sección de fraccionamiento. Las recepciones de estas cargas fueron adecuadas mediante facilidades en la unidad, en la sección de resultados se discuten los efectos de dichos cambios (Grupo de Excelencia Operacional & RWD Thecnologies, 2007).

Lavado cáustico

Entre la 4ª y la 5ª etapa de compresión se realiza un proceso de lavado cáustico en el cual se busca eliminar la mayor cantidad de CO₂ y H₂S presente en el gas de pirólisis por medio de una

disolución de NaOH a un 20 %p/p (Grupo de Excelencia Operacional & RWD Thecnologies, 2007).

Conversión

El gas de pirólisis ingresa a los reactores de hidrogenación en donde se convierte el acetileno y dienos en olefinas, para cumplir con el plan de calidad del etileno producto (menos de 5 ppm de acetileno). Los convertidores están conformados por un lecho fijo de Pd/ γ -Al₂O₃ el cual actúa como catalizador en las reacciones de hidrogenación (Grupo de Excelencia Operacional & RWD Thecnologies, 2007; Yang et al., 2014).

Compresión (5° etapa), secado y filtración

Esta última etapa de compresión tiene como fin adecuar a las condiciones necesarias de presión (470 psig) el gas de pirólisis para los siguientes procesos. El secado se lleva a cabo en dos secadores de tamiz molecular los cuales retiran la humedad por medio de adsorción, previniendo el taponamiento con hielo en la etapa de enfriamiento. Luego de esto, por medio de un filtro de alúmina se retienen partículas de polvo provenientes de los tamices moleculares que pudieron arrastrarse en el gas de pirólisis seco, estas etapas previenen problemas operacionales por taponamiento de los equipos de procesos posteriores (Grupo de Excelencia Operacional & RWD Thecnologies, 2007).

Enfriamiento

El enfriamiento del gas seco se da en un circuito de intercambiadores de calor los cuales tienen dos propósitos: el primero es vaporizar y calentar la carga etano hacia la sección de pirólisis y el segundo es separar algunos componentes livianos del gas de pirólisis por enfriamiento y condensación parcial del gas, los condensados ricos en etano y etileno se alimentan a la sección de fraccionamiento (Grupo de Excelencia Operacional & RWD Thecnologies, 2007).

Fraccionamiento

Esta sección está integrada por cuatro torres de destilación, estas separan los componentes del gas de pirólisis condensado en la etapa de enfriamiento obteniéndose el producto y los subproductos de la unidad. Las cuatro torres que la conforman son: la torre Desmetanizadora (T-4103), la Desetanizadora (T-4104), la Debutanizadora (T-4106) y la Separadora de etano/etileno (T-4105), de esta última se obtiene una corriente de cima de etileno producto y una corriente de fondo de etano reciclo que se recircula a la caja fría (para aprovechar su temperatura en una red de intercambio) y luego se alimenta nuevamente a los hornos de pirólisis (Grupo de Excelencia Operacional & RWD Thecnologies, 2007).

Almacenamiento

A máxima capacidad, un flujo de $16.500 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ de etileno producto con un 99,9 % de pureza en volumen se envía a las unidades de Polietileno I y II y el excedente (que cumple el plan de calidad) se envía al Tanque de Almacenamiento del sistema de criogénica² (Grupo de Excelencia Operacional & RWD Thecnologies, 2007).

Con la información del proceso hasta este punto reseñada, y teniendo en cuenta la necesidad de sostener la producción para generar excedentes, resulta crucial para la operación de la unidad establecer condiciones de operación y alternativas de diseño que permitan aumentar la producción de etileno con la disponibilidad actual de carga.

Noemi (1996) realizó un análisis sobre la flexibilidad de una planta de etileno, estudiando la capacidad máxima de producción ante la variabilidad del flujo de alimentación y la composición del etano carga. También analizó la alternativa de producción por medio de la pirólisis del propano

² Sistema de Criogénica: El sistema de almacenamiento en la Unidad Criogénica está diseñado para recibir $29417 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ de etileno proveniente de la Unidad Etileno II. Consta de dos ciclos cerrados de compresión con etileno y propileno para mantener al etileno producto almacenado en condiciones de temperatura y presión de -140°F y 17 mmHg .

(hasta 20% en masa en la carga). Las variables estudiadas fueron: porcentaje de conversión del etano, vapor de dilución agregado, presión de entrada del gas a la sección de compresión y presión de la torre Desmetanizadora. La flexibilidad o el espacio incierto de las variables se representa por un Hiperrectángulo T centrado en el punto nominal (Swaney & Grossmann, 1985). Mediante el desarrollo del método numérico se encontró que las secciones o equipos limitantes eran: la capacidad del sistema de compresión del gas craqueado que limitaba el proceso cuando la carga era máxima en los hornos de pirólisis y la capacidad de intercambio de calor de la torre separadora de etano etileno (Noemi C. Petracci, 1996).

Basándose en lo anteriormente expuesto, el presente trabajo plantea como objetivo realizar un análisis operacional integral del proceso de pirólisis de etano de la unidad de Etileno II de la GRB, con el fin de determinar las posibles limitaciones y puntos críticos de operación bajo las condiciones actuales de diseño de la unidad. Para modelar el proceso se empleó el software de Aspen HYSYS v.10 definiendo como paquetes de fluidos de la simulación, la ecuación de estado de Peng-Robinson y el modelo de actividad de NRTL, junto con la mayor cantidad de información de diseño que pudo recopilarse del análisis de los *datasheets* de la unidad. Los resultados de este trabajo permiten sentar un análisis preliminar sobre la viabilidad de un cambio en la composición de la carga a la unidad, respecto al incremento en la composición de propano. Adicionalmente, se lograron identificar oportunidades de mejora para lograr el objetivo de sostenibilidad en la producción, y apuntando a otros hitos de la GRB. Finalmente, aunque no se simularon las etapas de Lavado Cáustico y Conversión, por la dificultad que representa modelar sistemas con electrolitos y sistemas con una cinética heterogénea, se emitieron algunas recomendaciones basándose en la revisión bibliográfica de otros estudios y estableciendo una relación con respecto a las condiciones de operación actuales.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Determinar las condiciones de diseño y operación que permitan aumentar la capacidad de producción de etileno de la unidad de ETILENO II de la GRB.

1.2. Objetivos específicos

- Analizar las etapas críticas del proceso que limitan la capacidad de producción de la unidad de ETILENO II, basándose en la recopilación de información de las hojas de diseño de los equipos, manuales técnicos y simulaciones del proceso.
- Simular en Aspen HYSYS v10 las etapas críticas y equipos del proceso que limitan la capacidad de producción y reevaluar las condiciones operacionales y de diseño actuales.
- Realizar un estudio técnico de las oportunidades de mejora que se propongan con base en las simulaciones e información recopilada de la operación de la planta.

2. Metodología

La Figura 3 ilustra la metodología empleada con las consideraciones, suposiciones y fundamentos teóricos implementados en las simulaciones y los análisis de las alternativas encontradas para el aumento de producción de la unidad de Etileno II.

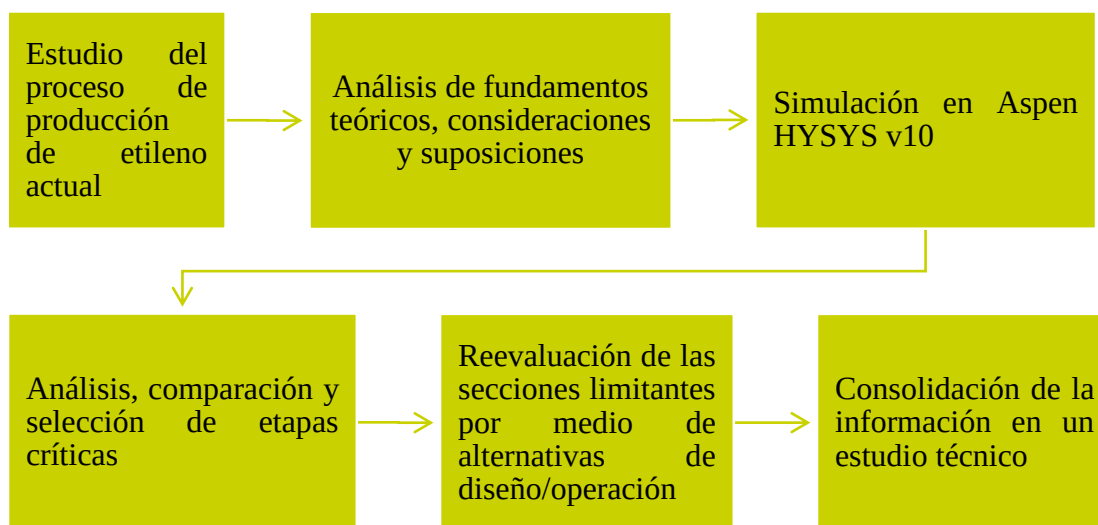


Figura 3. Diagrama de bloques de la metodología.

2.1. Revisión bibliográfica

Utilizando los recursos suministrados por Ecopetrol S.A. como: Manuales de descripción de la unidad, *datasheets* de los equipos, P&IDS, base de datos reales de operación de la planta en línea y planos mecánicos, se estudiaron y analizaron los procesos llevados a cabo en la Unidad 4100.

2.2. Modelamiento de las etapas del proceso de producción de etileno

2.2.1. Consideraciones y suposiciones del sistema de reacción

Por medio de revisión teórica sobre los sistemas de reacción de pirólisis de etano se encontraron dos esquemas de reacción: pirólisis de etano y pirólisis de mezclas etano/propano, estos sets de reacción fueron encontrados empíricamente mediante la

experimentación en una planta piloto bajo condiciones de operación industrial (Froment et al., 1976). El primer esquema de reacciones que se planteó para la pirólisis de etano, conformada por 5 reacciones, es:

Tabla 1. Sistema de reacción de la pirólisis de etano.

Reacción	A (seg ⁻¹)	E (kcal·kmol ⁻¹)
1. $C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	$4,65 \times 10^{13}$	65.210
2. $2C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 + CH_4$	$3,85 \times 10^{11}$	65.250
3. $C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	$9,81 \times 10^8$	36.920
4. $C_2H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_4H_6$	$1,03 \times 10^{12}$	41.260
5. $C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	$7,08 \times 10^{13}$	60.430

El segundo esquema de reacciones tiene en cuenta la pirólisis de mezclas etano/propano, conformado por 10 reacciones, es (Froment et al., 1976):

Tabla 2. Sistema de reacción de la pirólisis de mezclas etano/propano.

Reacción	A (seg ⁻¹)	E (kcal·kmol ⁻¹)
1. $C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	$4,692 \times 10^{10}$	50.600
2. $C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$	$5,888 \times 10^{10}$	51.290
3. $C_3H_8 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$	$2,536 \times 10^{13}$	59.060
4. $2C_3H_6 \rightarrow 3C_2H_4$	$1,514 \times 10^{11}$	55.800
5. $4C_3H_6 \rightarrow C_5^+ + 6CH_4$	$7,120 \times 10^8$	45.500
6. $C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	$3,794 \times 10^{11}$	59.390
7. $C_3H_6 + C_2H_6 \rightarrow C_4H_8 + CH_4$	$1,000 \times 10^{14}$	60.010
8. $C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	$4,652 \times 10^{13}$	65.200
9. $C_2H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_4H_6$	$1,026 \times 10^{12}$	41.260
10. $C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	$7,080 \times 10^{13}$	60.430

Con el objetivo de analizar cuál de los esquemas de reacción propuestos por Froment et al. (1976) predice las tendencias de la composición del gas de pirólisis, ambos sets de reacción se simularon en Aspen HYSYS v.10 manteniendo condiciones de operación constantes para ambos

escenarios (proceso de precalentamiento, temperatura, presión de alimentación y dimensiones del reactor). También se estudiaron las variaciones en las composiciones másicas del etano y el propano en la carga en relaciones de (% peso): 99,9% etano/0,01% propano, 90% etano/10% propano, 70% etano/30% propano, 50% etano/50% propano y 30% etano/70% propano; esto se hizo para analizar los resultados de los productos y subproductos en el gas de pirólisis, como el hidrógeno, el cual tiene un alto valor agregado ya que es empleado como insumo en los hidroprocesos de la Refinería (Robinson & Dolbear, 2004).

2.2.2. Consideraciones Hornos Reactores Térmicos (HRT)

El craqueo térmico es comúnmente modelado por medio de reactores PFR (Plug Flow Reactor) en donde se simplifica el modelo de diseño dado que se desprecia la difusión axial y radial (Caballero et al., 2015; Santamaría, 1978), bajo esta premisa y la previa revisión bibliográfica, se simuló la zona radiante de los HRT por medio de reactores PFR de Aspen HYSYS v10.

2.2.3. Paquetes termodinámicos

La selección de los paquetes termodinámicos adecuados para la simulación es crucial ya que estos modelan las propiedades fisicoquímicas de la mezcla en función de la temperatura, presión, y composición; una mala selección conllevaría a resultados incorrectos (Al-Matar, 2015). Teniendo en cuenta los modelos termodinámicos más usados y con mejores resultados, se realizaron simulaciones con Peng-Robinson (PR), Soave Redlich Kwong (SRK), Universal Quasichemical (UNIQUAC) y Non-Random Two-Liquid (NRTL), obteniendo lo siguiente (Carlson, 1996)(ver Apéndice A):

- ✓ La ecuación de estado de Peng-Robinson (PR) modela adecuadamente los comportamientos termodinámicos de la primera sección en donde el producto principal (gas de pirólisis) se

encuentra en fase gaseosa, bajo estas condiciones el único compuesto que presenta condensación en las secciones simuladas es el agua, se ha encontrado que esta ecuación de estado predice correctamente las densidades de los líquidos (Lin & Duan, 2005; Tsai & Chen, 1998). En cuanto a las propiedades termodinámicas del vapor, PR modela muy bien estas, se simuló y validaron los datos obtenidos

- ✓ El modelo de actividad Not Random Two Liquids (NRTL) para la fase líquida evaluado con PR para la fase gaseosa, modelaron correctamente los procesos de enfriamiento, condensación y fraccionamiento simulados, lo anterior se validó mediante la comparación de los calores obtenidos en la simulación vs los *datasheets* de los intercambiadores simulados.

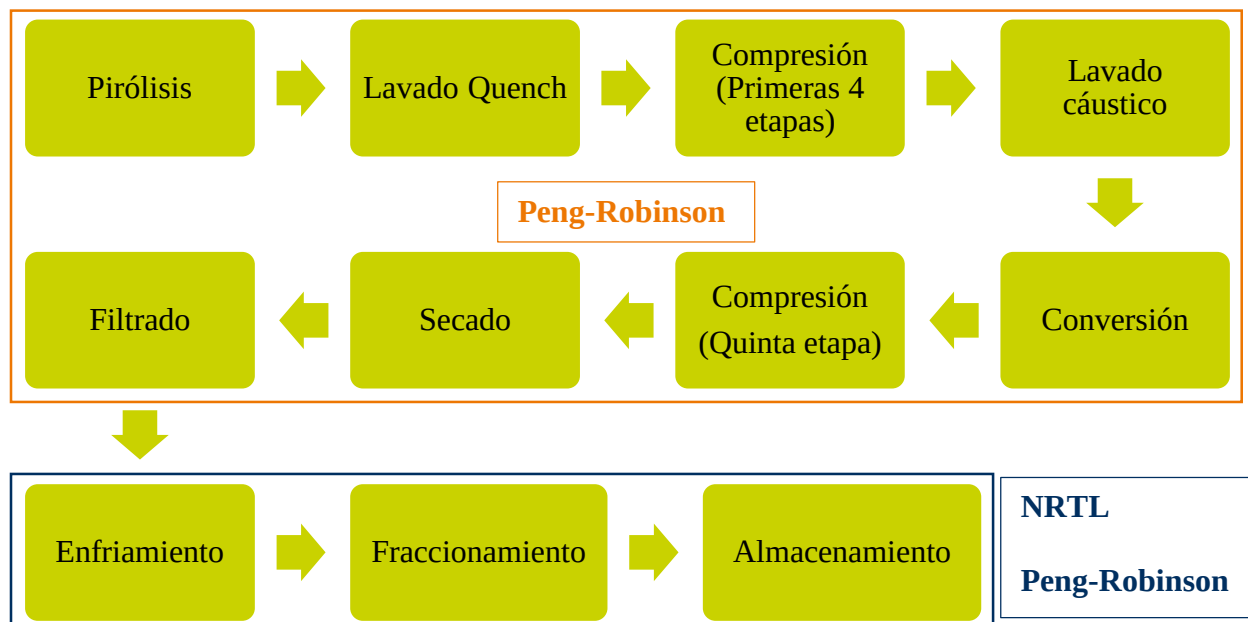


Figura 4. Paquetes termodinámicos utilizados en la simulación de Etileno II.

2.2.4. Pirólisis de propano

Un estudio realizado por Galán en el 2017, evalúa condiciones operacionales de pirólisis de mezclas de etano/propano y propano puro en los HRT's de Etileno II de la GRB, este estudio se desarrolló con base en la disponibilidad de corrientes ricas en propano en la Refinería (Galán, 2017). El presente estudio analiza los efectos de la pirólisis de mezclas

etano/propano con el fin de determinar cambios en el proceso de producción de etileno ante el cambio de carga a la unidad y posibles modificaciones de operación o de diseño que se deben tener en cuenta de acuerdo a los cambios fisicoquímicos del gas para mantener una operación estable y segura, esto se trata más a fondo en la sección de Recomendaciones.

2.3. Simulación de la unidad en Aspen HYSYS v.10

Se simularon los procesos de la unidad en Aspen HYSYS v.10 de los procesos de la unidad a condiciones de operación actual (dos HRT en funcionamiento y cargas externas a máxima capacidad), las condiciones de operación fueron tomadas del sistema de información de la Refinería PI³ (ver Apéndice B), las simulaciones tuvieron en cuenta las consideraciones y suposiciones realizadas en el inciso 2.2.

2.4. Análisis operacional y determinación de etapas críticas

Por medio de los conocimientos adquiridos de la unidad y del proceso, se realiza un análisis operacional de las simulaciones desarrolladas en donde se estudiaron los balances de masa y energía de los equipos de la planta, se compararon con las bases de diseño y se determinaron las secciones con restricciones y oportunidades de mejora de la unidad.

2.5. Reevaluación y recomendaciones para sobrellevar las secciones limitantes

Mediante las simulaciones desarrolladas en Aspen HYSYS v.10 y la selección de las etapas críticas, se plantearon alternativas con las que se solucionan las limitantes de las secciones críticas.

³ PI System: Es una herramienta informática utilizada por Ecopetrol S.A. para la recopilación de datos operacionales de las unidades de las Refinerías. Mediante PI se pueden obtener datos históricos y de tiempo real de los sistemas de control de todas las unidades, algunos de ellos son: Niveles de tanques, presión y temperatura de líneas de flujo, etc.

3. Resultados y discusión

3.1. Efecto de la pirólisis de mezclas de etano/propano en los rendimientos hacia etileno y otros productos

Una condición limitante ya identificada en la Unidad de Etileno II es la falta de disponibilidad de carga de etano, que es ocasionada, generalmente, por algún disturbio operacional en las unidades que suministran etano (Turboexpander y cracking UOP I y II). Para sobrellevar este impase, se ha propuesto la pirólisis de mezclas etano/propano (Froment et al., 1976; Galán, 2017). No obstante, es de gran importancia determinar ¿Cómo el cambio en la composición de la carga a los hornos de pirólisis puede afectar las propiedades fisicoquímicas del gas de pirólisis y esto al proceso aguas abajo?

3.1.1. Selección del modelo cinético de pirólisis

La Figura 5 y 6 muestran las predicciones de los esquemas de reacciones propuestos por Froment et al., (1976), bajo las consideraciones y suposiciones asumidas, con el propósito de evaluar las tendencias de la producción de etileno y acetileno en función de la fracción másica de propano.

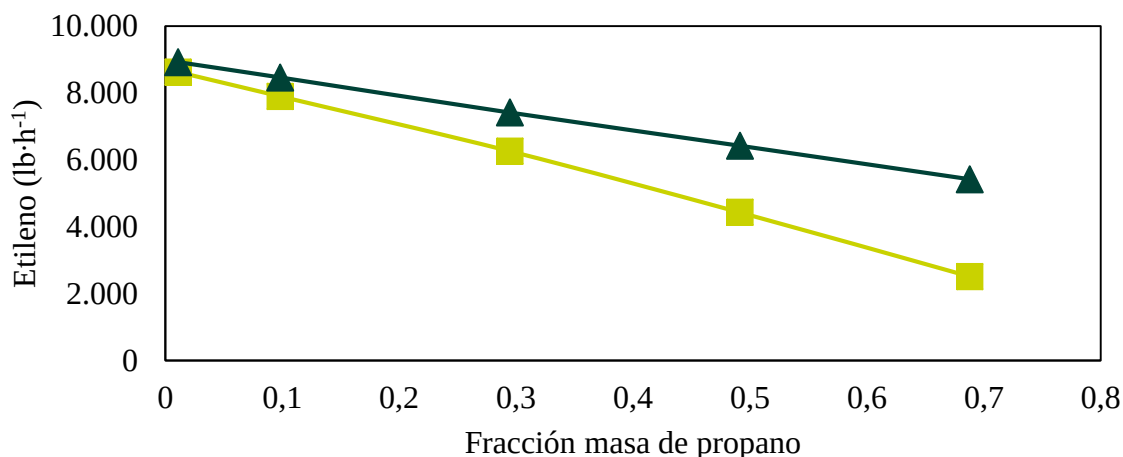


Figura 5. Producción de etileno vs fracción en masa de propano en la carga a los hornos, pirólisis a 1.535 °F y 20 psig. (■) Modelo de ecuaciones de etano (C₂), (▲) Modelo de ecuaciones de etano/propano (C₂C₃).

En la Figura 5 se observa como a medida que aumenta el propano en la carga hacia los hornos, en el esquema de reacciones de etano disminuye la producción de etileno más pronunciadamente que en el esquema de reacciones de etano/propano, esto se debe a que el esquema de etano (ver Tabla 1) no tiene en cuenta la pirólisis del propano hacia etileno, mientras que el esquema de etano/propano sí la modela. Esto significa que la pirólisis de mezclas etano/propano pueden generar sostenibilidad de producción de etileno en caso de carecer de carga rica en etano.

Ahora, para validar el correcto modelamiento realizado en Aspen HYSYS v10, se compararon resultados obtenidos contra los de Froment et al., (1976) obteniendo lo siguiente:

Tabla 3. Comparación entre los resultados de la simulación desarrollada en Aspen HYSYS v10 y los resultados de Froment et al., de los principales productos de la pirólisis de una mezcla de etano/propano (50/50 % peso) a 1.535°F y 20 psig.

Componentes gas efluente HRT	Froment 1976, % peso	Simulación de la mezcla etano/propano (50/50) % peso	Diferencia absoluta
H ₂	3,00%	2,50%	0,50%
CH ₄	12,00%	8,96%	3,04%
C ₂ H ₂			
C ₂ H ₄	38,00%	34,99%	3,01%
C ₂ H ₆	26,00%	22,60%	3,40%
C ₃ H ₆			
C ₃ H ₈			
C ₄ H ₆			
C ₄ H ₈			

Se observa que la desviación del etano (C₂H₆) es el valor más alto presentando una diferencia absoluta de 3,40%, esto se debe a que las condiciones de diseño del reactor utilizador por Froment et al., (1976) y los HRT presentes en la planta de etileno tienen diferentes dimensiones, esto afecta directamente la distribución del calor realizada por el programa a lo largo de la tubería, por ende, se ven afectadas las reacciones. Las demás diferencias absolutas presentan valores menores a 3,05%, esto valida el correcto modelamiento de las reacciones cinéticas en Aspen HYSYS v.10.

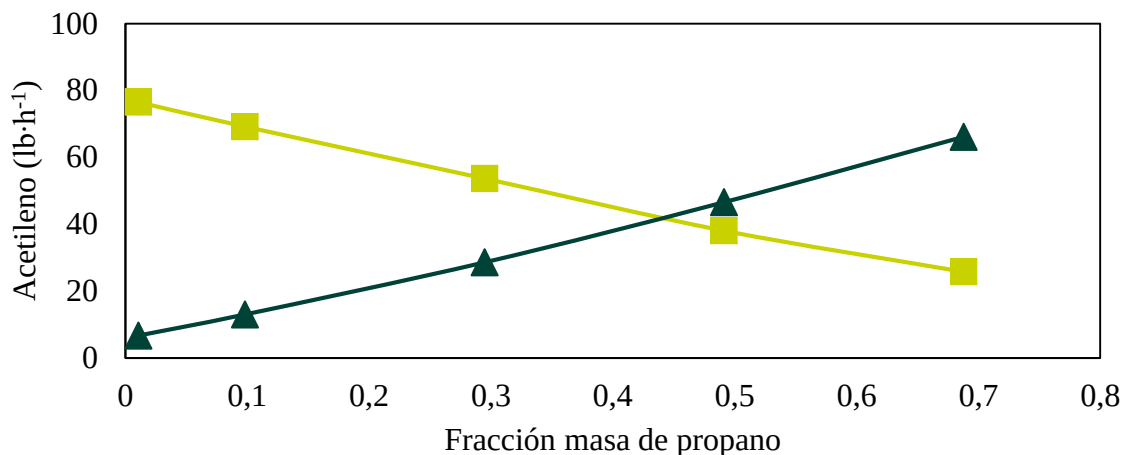


Figura 6. Producción de acetileno vs fracción en masa de propano en la carga a los hornos, pirólisis a 1.535 °F y 20 psig. (■) Modelo de ecuaciones de etano (C_2), (▲) Modelo de ecuaciones de etano/propano (C_2C_3).

Como se observa en la Figura 6, hay una relación inversa en la producción de acetileno de ambos sistemas de reacción. Con el set de reacciones de pirólisis de etano (Tabla 1), la producción de acetileno disminuye con el aumento de la fracción másica de propano mientras que con el set de reacciones de pirólisis de mezclas etano/propano (Tabla 2), la producción de acetileno aumenta cuando se incrementa la fracción másica de propano. Lo anterior se debe a que la reacción de producción de acetileno en el esquema de etano únicamente se da mediante la reacción 3 de la Tabla 1, la cual tiene como reactivo al propileno, este esquema no concibe la formación de propileno a partir de pirólisis de propano. En el esquema etano/propano hay 3 reacciones que producen propileno, la 2, 3 y 10 de la Tabla 2, de estas 2 tiene como reactivos al propano; por ende, a mayor cantidad de propano en la carga, habrá mayor producción de propileno y en cadena, de acetileno.

Para efectos de un modelamiento más preciso, se evidencia que el modelo de mezclas etano/propano (Tabla 2) es el más indicado para predecir correctamente la composición de los productos de reacción principales. Estos resultados se validaron con los reportados en trabajos previos de pirólisis de mezclas etano/propano (Froment et al., 1976; Galán, 2017).

3.1.2. Efecto en la producción de hidrógeno

Dada la necesidad actual para sostener la generación de hidrógeno como un subproducto valioso en la GRB, resulta crucial determinar su producción en la sección de pirólisis de las mezclas etano/propano. En la figura 7 se evidencia que la producción de hidrógeno decrece ligeramente al aumentar la fracción másica de propano en la carga. No obstante, en ausencia de carga, es posible sostener la producción de hidrógeno mediante ajustes en la temperatura de la pirólisis para ajustar la conversión del proceso.

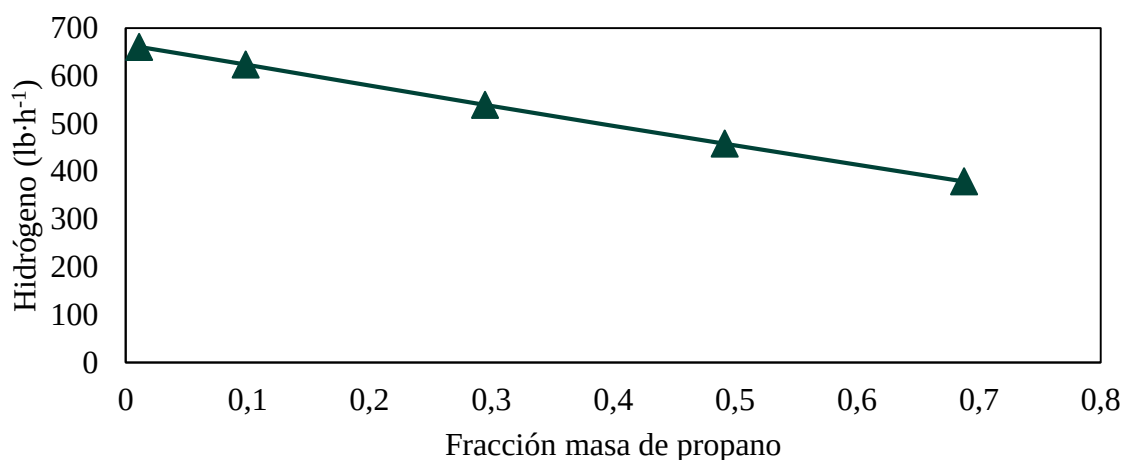


Figura 7. Producción de hidrógeno vs fracción en masa de propano en la carga a los hornos, pirólisis a 1.535 °F y 20 psig. (▲) Modelo de ecuaciones de etano/propano (C_2C_3).

3.1.3. Influencia de la adición de propano a la carga

Para determinar la influencia del propano se simuló la pirólisis de dos corrientes: una de 10.000 lb·h⁻¹ de etano puro y la otra con 10.000 lb·h⁻¹ de etano más 7.000 lb·h⁻¹ propano, se mantuvo la relación de vapor de dilución y las demás condiciones de precalentamiento del horno, obteniendo lo siguiente (ver Tabla 4):

Como se ve, al adicional propano se aumenta la producción de metano, acetileno, etileno, propileno, butadieno, hidrógeno y buteno. El etileno aumenta en 1.219 lb·h⁻¹ aproximadamente, correspondiente a 13,3 Toneladas de más por día, al adicionar 7.000 lb·h⁻¹ de propano a la carga de 10.000 lb·h⁻¹ de etano.

Tabla 4. Efectos de agregar propano a la carga a los HRT's. Pirólisis a 20 psig, 1.498 °F para etano puro y 1.525 °F para etano/propano.

Compuesto	Etano (10.000 lb·h ⁻¹)	Etano (10.000 lb·h ⁻¹) más propano (7.000 lb·h ⁻¹)
	Flujo másico (lb·h ⁻¹)	
C	0,00	0,0
CH ₄	125,39	910,71
C ₂ H ₂	2,78	25,52
C ₂ H ₄	4.922,20	6.142,17
C ₂ H ₆	4.278,36	4.279,28
C ₃ H ₆	269,80	1.795,46
C ₃ H ₈	0,00	1.154,62
C ₄ H ₆	13,28	110,36
H ₂	368,55	450,99
H ₂ O	4.000,00	6.000,00
CO ₂	0,00	0,00
C ₄ H ₈	19,62	130,84

Con esto se ve un importante aporte y aprovechamiento al disponer de cargas de propano para la unidad, las contrapartes de la adición de propano se discuten en las Recomendaciones.

3.2. Modelamiento del proceso para determinar balances de masa y energía

3.2.1. Pirólisis

La sección de pirólisis se modeló utilizando las reacciones escogidas en la sección 3.1.1. considerando las condiciones operacionales mostradas en el Apéndice B, teniendo en cuenta la conversión de etano comúnmente obtenida en operación de 44% con una temperatura de 1.535°F, se determinó que los HRT's de la unidad no limitan la producción de etileno.

3.3. Quench

La sección de lavado Quench no posee limitaciones de capacidad de tratamiento de gas pirólisis en operación normal, el diseño de la torre contempla su capacidad máxima en 71.180 lb·h⁻¹ vs flujo másico de operación normal de 51.352 lb·h⁻¹. En la sección de recomendaciones se

discute una alternativa de mejora en esta sección (aprovechamiento de condensados), aunque se resalta que esta no aumentaría la capacidad de producción de la unidad.

3.4. Compresión (1° a 4° etapa)

En la sección de compresión el análisis conllevó la revisión de la capacidad de carga de los compresores, para esto se consultaron los *datasheets* de cada una de las etapas de compresión (ver Tabla 3).

Tabla 5. Capacidad de diseño del compresor C-4100 A/B/C.

	C-4100 A		C-4100 B		C-4100 C
	1ra etapa	2da etapa	3ra etapa	4ta etapa	5ta etapa
Flujo máximo $\text{lb}\cdot\text{h}^{-1}$ (100% de capacidad)	58.632	57.412	56.902	56.572	57.777
Flujo máximo $\text{lb}\cdot\text{h}^{-1}$ (110% de capacidad)	64.495	63.153	62.592	62.229	63.555

Puede verse claramente que la capacidad máxima de carga de las primeras 4 etapas de compresión es de $56.572 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ vs flujo másico de operación normal de $45.890 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$.

El análisis mostró una limitación asociada a una redistribución de recepción de cargas externas en la unidad, el diseño de la planta inicial no contempla la llegada de las cargas de la UOP I y UOP II a esta sección. Ahora, la capacidad de procesamiento de las primeras es 4 etapas es suficiente si la planta opera a condiciones normales (ver Apéndice B). No obstante, si se plantea el aumento de etano/propano para ser craqueado manteniendo las demás cargas externas, esta sección podría limitar el proceso de producción, recibiendo máximo $56.572 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ (3 HRT's a $15.800 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$) vs su máxima capacidad de 3 HRT's a $18.340 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ cada uno.

3.5. Lavado cáustico

Por las razones ya expuestas en la metodología, no se modeló la sección de lavado cáustico. El análisis de capacidad en la sección de lavado cáustico, basándose en la información técnica recopilada, muestra que a condiciones normales de operación esta torre no posee limitaciones

de tratamiento de gas de pirólisis, su capacidad máxima es $64.150 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ vs flujo másico de operación normal de $55.875 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$. El objetivo de esta sección es neutralizar el H_2S y el CO_2 que se encuentra en el gas. No obstante, pese a que esta etapa no posee limitaciones de capacidad, se realiza una recomendación operacional más detallada en la sección de recomendaciones (sintonización de los convertidores) (Oliveira, 2012).

3.6. Convertidores

Para los lechos de catalizador de $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el proveedor recomienda trabajar a concentraciones de CO entre 200 y 2.000 ppm, actualmente este valor oscila entre 60 y 130 ppm. El CO mejora la selectividad del catalizador hacia la hidrogenación de acetileno, mediante una pasivación de los sitios activos que promueven la hidrogenación de etileno a etano (Compañía Técnica Internacional de Proyectos, 2007). Operar fuera de las recomendaciones del catalizador implica que se hidrogena etileno en el sistema de convertidores. La recomendación para una mejor operación del sistema de reacción es realizar la respectiva sintonización de la corriente de gas de pirólisis y los convertidores a 200 ppm de CO. Ahora se analizarán los efectos que conllevaría la pirólisis de propano en los HRT's.

Con base en el análisis del sistema de reacción mostrado en la Tabla 2 para pirólisis de mezclas etano/propano y los resultados obtenidos de la pirólisis vs aumento de propano en la carga, se encontró que: pirolizar propano aumenta significativamente la producción de propileno mediante la reacción No. 2, el propileno es precursor de las reacciones No. 4, 5, 6 y 7, de las cuáles la 5, 6 y 7 generan compuestos NO deseados como lo son: los pentanos C_5^+ , acetileno C_2H_2 y butenos C_4H_8 , de estos el acetileno participa en la formación de butadieno mediante la reacción No 9, la formación de este compuesto tendrá efectos negativos importantes en el proceso porque el

butadieno es precursor de la formación de Greenoil, compuesto que genera diversos problemas operativos (Georgieff, 1984).

El sistema de reacción se ve comprometido dado que la formación de acetileno, propileno, buteno y butadieno afectará la selectividad del catalizador por inhibición competitiva, es decir, estos compuestos entrarán a competir por los sitios activos de hidrogenación de acetileno.

Se concluye que ante la pirólisis del propano se deberá realizar un estudio sobre la selectividad del catalizador utilizando modelos disponibles en la literatura para distintas composiciones de gas. Otra posible solución sería el cambio del lecho catalítico adecuando este a las fórmulas ya conocidas en plantas de pirólisis de propano.

3.7. Quinta etapa de compresión

Siguiendo el balance de masa descrito en el Apéndice B, la capacidad máxima (al 110%) de la quinta etapa es de $63.555 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ vs el flujo másico de operación normal de $55.778 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$. En operación normal esta etapa no limitaría la capacidad, no obstante, si aumentara a disponibilidad de carga a los hornos poniendo en servicio un tercer horno, se limitaría el proceso. En la sección de recomendaciones se plantea un rediseño que permitiría solucionar esta limitación.

3.8. Secado y filtración

Estas secciones no presentan limitaciones de capacidad sin embargo al aumentar el flujo de trabajo del proceso se deberá hacer una adecuación en los tiempos de regeneración de los secadores y en los cambios o lavados del sistema de filtración.

3.9. Tren de enfriamiento de la caja fría

Siguiendo el balance de masa un flujo de $55.582 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ ingresa al tren de enfriamiento, este posee una composición de etileno de 51,05%, al paso por los intercambiadores E-4118/19/25/20/26/21/42 se condensan los productos valiosos y se envían a fraccionamiento. En

esta sección se compararon los calores de los intercambiadores de la caja fría con sus respectivos *datasheets*, de esta manera, se validó que en esta parte del proceso no existen limitaciones.

3.10. Fraccionamiento

Siguiendo el balance de masa un flujo total de $52.822 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ ingresa a la T-4103, cuya capacidad máxima en el *datasheet* es de $56.300 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$, se evidencia que bajo condiciones normales de operación la T-4103 opera cerca de su límite de diseño, lo cual hace que este equipo limite la producción de etileno ante cualquier aumento de carga a la unidad. En la sección de recomendaciones se plantea una alternativa para esta limitante.

Luego de esto un total de $53.323 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ ingresan a la T-4104, esta tiene una capacidad de $91.000 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$, recientemente se superó una condición limitante debido a la obstrucción del intercambiador E-4129 (Rehervidor), por la presencia de un polímero derivado del Greenoil en el proceso (Georgieff, 1984), al solucionar esta limitación se pudo aumentar la producción de $205 \text{ Ton}\cdot\text{d}^{-1}$ a $222 \text{ Ton}\cdot\text{d}^{-1}$. Con la pirólisis de propano en los hornos consecuentemente se formará más butadieno y, por ende, más Greenoil, esto implicaría la necesidad de evaluar la eficiencia del antipolimerizante que actualmente se usa en la unidad.

A la T-4105 se cargan $50.223 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$, esta posee una capacidad de $178.000 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$, el análisis arrojó que esta torre no limita el proceso, no obstante, mediante la revisión de procedimientos habituales en la unidad se encontró que para lidiar con taponamientos de la torre (cuando el diferencial de presión de la misma aumente) se adiciona metanol por la alguna facilidad al sistema, este metanol se dirige al fondo de la torre y se mezcla con la corriente de etano carga a los hornos, la pirólisis del metanol en lo HRT's desencadena una alta concentración de monóxido de carbono en el gas de pirólisis; si la concentración de CO aumenta súbitamente llegando a los reactores se

produce una inhibición de los mismos, en la sección de recomendaciones se plantea una alternativa para este procedimiento.

Por último, la T-4106 se encarga de separar algunas gasolinas presentes en el gas de pirólisis, recibe un flujo de $2.100 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ en operación normal y posee una capacidad de $10.200 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$, mediante el análisis fácilmente se evidenció que esta sección no sería limitante para el aumento en la producción de etileno.

4. Conclusiones

- ✓ En este trabajo se demostró que mediante un análisis operacional empleando la herramienta de simulación Aspen HYSYS v.10 e implementando algunas consideraciones teóricas como lo son: modelamiento de los hornos reactores térmicos mediante reactores PFR, elección y validación de paquetes termodinámicos adecuados y selección de los modelos cinéticos, se lograron determinar etapas limitantes del proceso de producción de etileno de la U-4100.
- ✓ Una limitante conocida es la falta de carga por indisponibilidad de etano, mediante la simulación se validó que para superar dicha limitante por medio de la pirólisis de mezclas etano/propano (adicionando propano a la carga), se favorece levemente la producción de etileno y se sostiene la producción de hidrógeno, esto si se compara con la pirólisis únicamente de etano a baja carga.
- ✓ El análisis de los *datasheets* de las etapas de compresión en conjunto con los balances de masa de esta sección, evidenció una limitante de capacidad del proceso en la cuarta y quinta etapa de compresión.
- ✓ Este trabajo sienta las bases para implementar estudios más profundos que planteen alternativas de reingeniería en la unidad con el propósito de maximizar la producción de etileno de la planta de Etileno II de la GRB.

5. Recomendaciones

- Luego de realizar el análisis operacional descrito en este trabajo y de encontrar las secciones limitantes de la unidad, se planteó una alternativa de rediseño la cual permitiría liberar capacidad de las secciones encontradas como críticas. El siguiente esquema ilustra la posibilidad de un rediseño de una facilidad ya existente perteneciente a la alimentación de la carga de la UOP I hasta la T-4104 (evitando procesar esta carga por las secciones limitantes de la quinta etapa de compresión y la T-4103) como se ve a continuación:

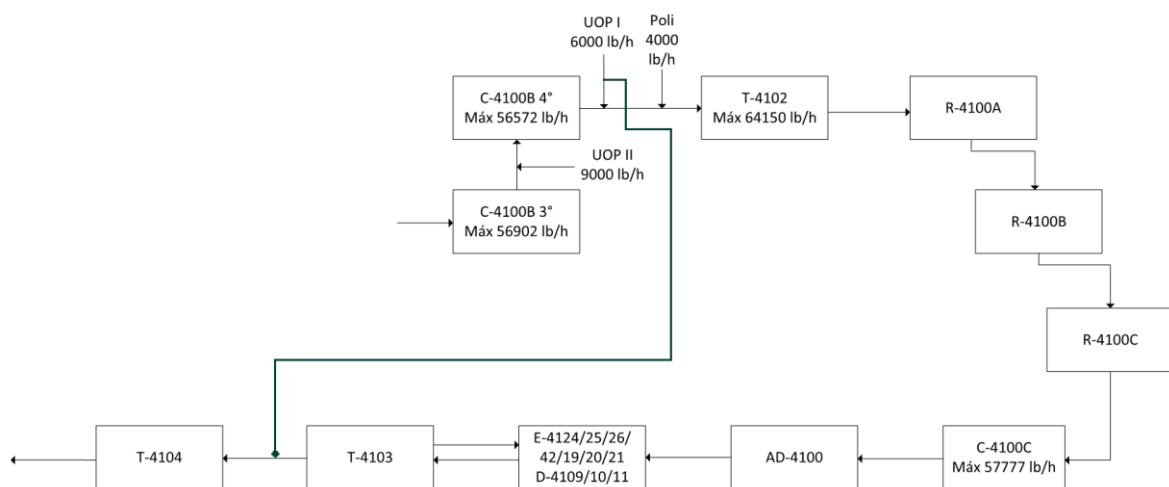


Figura 8. Alternativa de rediseño para la recepción de la carga de la UOP I.

Para el desarrollo de este diseño se deberá adquirir un cuarto reactor de conversión de acetileno adecuado a las características más comunes del etano/etileno proveniente de la UOPI. Esto permitiría aumentar el procesamiento de $6.000 \text{ lb} \cdot \text{h}^{-1}$ en la sección de convertidores y 5ª etapa de compresión.

- Para el óptimo funcionamiento de los convertidores de acetileno R-4100 A-C, se debe sintonizar gradualmente la concentración de CO hasta llegar a un valor de 200 ppm,

recomendado por el proveedor, así se mejorará la selectividad del catalizador y se dejará de hidrogenar etileno en esta sección del proceso.

- Al sintonizar los reactores a la concentración de CO recomendada por el proveedor, el procedimiento de remoción de hidratos por adición de metanol a la T-4105 no perturbará el sistema tanto como sucede actualmente, dado que los reactores trabajarán a concentraciones más altas de CO.
- Para la pirólisis de propano o mezclas etano/propano con mayor concentración de propano, se recomienda realizar un estudio cinético sobre la selectividad del catalizador por medio de modelos disponibles en la literatura evaluando distintas composiciones del gas de pirólisis tratado en la sección de conversión.
- Se identificó una oportunidad de aprovechamiento de condensados ricos en hidrocarburos pesados de la T-4100 (lavado Quench) los cuales actualmente se desechan hacia PTAR.

Referencias bibliográficas

- Al-Matar, A. (2015). Selecting Fluid Packages for HYSYS Process Simulator. *ResearchGate*, (October). <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3461.4487>
- Beltran, E. (2014). Importaciones y exportaciones del sector plástico siguen creciendo. Retrieved from <https://www.cvn.com.co/importaciones-y-exportaciones-del-sector-plastico-siguen-creciendo/>
- Borodziński, A., & Bond, G. C. (2006). Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts. Part 1. Effect of changes to the catalyst during reaction. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 48(2), 91–144. <https://doi.org/10.1080/01614940500364909>
- Caballero, D. Y., Biegler, L. T., & Guirardello, R. (2015). *Simulation and Optimization of the Ethane Cracking Process to Produce Ethylene. Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 37). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63578-5.50148-1>
- Carlson, E. C. (1996). Don't Gamble With Physical Properties for Simulations. *Chemical Engineering Progress*, (October), 35–46.
- Eisch, J. J. (2012). Correction to Fifty Years of Ziegler–Natta Polymerization: From Serendipity to Science. A Personal Account. *Organometallics*, 31(17), 4917–4932. <https://doi.org/10.1021/om300728h>
- Froment, G. F., Van de Steene, B. O., Van Damme, P. S., Narayanan, S., & Goossens, A. G. (1976). Thermal Cracking of Ethane and Ethane-Propane Mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 15(4), 495–504.

<https://doi.org/10.1021/i260060a004>

Galán, J. A. (2017). *Definición de condiciones operacionales para aumentar la producción de etano etileno a partir de la pirólisis de mezclas de propano en la planta de Etileno II de la GRB*. Universidad Industrial de Santander.

Georgieff, K. K. (1984). Rapid Build-up of a Pyrophoric Polymer in Ethylene Plant Deethanizer and Depropanizer Columns, 62(June).

Grupo de Excelencia Operacional & RWD Thecnologies. (2007). Manual de Descripción del Proceso de la Unidad URC/URU/UREE.

Herrera, P. (2015). *Diseño y simulación de una torre de destilación por medio de un software especializado para la recuperación de 1-Buteno en la empresa de Polipropileno del Caribe S.A*. Universidad de Sanbuenaventura.

HYSYS, A. (2018). Aspen HYSYS Property Package Selection Assistant.

Lam, Wilfred K.; Mehra, Yuv R.; Glendora, D. W. . (1980). Front-end hydrogenation and absorption process for ethylene recovery, 96(19), 57–66. <https://doi.org/US005485919A>

Lin, H., & Duan, Y. Y. (2005). Empirical correction to the Peng-Robinson equation of state for the saturated region. *Fluid Phase Equilibria*, 233(2), 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.05.008>

Miller, G. H., & College, S. B. (1953). Oxidation of Butadiene Popcorn Polymer. *Journal of Polymer Science*, XI(3), 269–276.

Noemi C. Petracci, P. M. H. and A. M. E. (1996). Flexibility Analysis of an Ethylene Plant. *Computers Chem. Engng*, 20(96), 443–448.

Oliveira, J. manuel. (2012). *Propuesta de mejoras al sistema de lavado cáustico de una planta de olefinas*. UNIVERSIDAD DEL ZULIA, FACULTAD DE INGENIERÍA, DIVISIÓN DE

- POSTGRADO, PROGRAMA DE POSTGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA. UNIVERSIDAD DEL ZULIA. Retrieved from http://www.dt.co.kr/contents.html?article_no=2012071302010531749001
- Robinson, P. R., & Dolbear, G. E. (2004). HYDROTREATING AND HYDROCRACKING : FUNDAMENTALS Hydroprocessing Units : Similarities and Differences, 866.
- Santamaría, A. del P. D. (1978). *Simulación de un horno reactor tubular para la pirólisis del etano*. Universidad Industrial de Santander. Retrieved from <https://bibliotecavirtual.uis.edu.co/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cat00066a&AN=BUIS.1-51920&lang=es&site=eds-live>
- Swaney, R., & Grossmann, I. E. (1985). An Index for Operational Flexibility in Chemical Process Design. *AIChE Journal* (Vol. 31, No. 4), 21(4), 621–630. <https://doi.org/10.1080/17470218.2017.1310268>
- Tsai, J.-C., & Chen, Y.-P. (1998). Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on vapor-liquid equilibrium calculations. *Fluid Phase Equilibria*, 145, 193–215. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00342-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00342-7)
- Yang, B., Burch, R., Hardacre, C., Hu, P., & Hughes, P. (2014). Mechanistic study of 1,3-butadiene formation in acetylene hydrogenation over the Pd-based catalysts using density functional calculations. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(3), 1560–1567. <https://doi.org/10.1021/jp408807c>

Apéndice A. Selección del paquete termodinámico

La selección del paquete de propiedades termodinámicas para la simulación se hizo con base en los más comúnmente usados por literatura (Herrera, 2015) y las recomendaciones obtenidas de Al-Matar (2015) en donde el autor instruye paso a paso la selección del paquete con base en: naturaleza de la mezcla, rangos de temperatura y presión y parámetros de interacción binaria entre otros.

Adicional a lo anterior, por medio del asistente de Aspen HYSYS y el suministro de información sobre el diseño a realizar, se encontraron las siguientes sugerencias específicas para el modelamiento de plantas de etileno: para el tren de separación y la torre de Quench usar PR o Soave Redlich Kwong (SRK) y para la fraccionadora principal usar Lee-Kesler-Plocker (LK) (Carlson, 1996; HYSYS, 2018). Con base en lo consultado se definió lo siguiente:

- ✓ Ecuación de estado de Peng-Robinson (PR): modelo ideal para cálculos de equilibrio Líquido-Vapor para sistemas con hidrocarburos. Este paquete puede ser usado para resolver sistemas mono, bi o trifásicos con un alto grado de eficiencia y confiabilidad y es aplicable para temperaturas mayores a $-456\text{ }^{\circ}\text{F}$ ($-271\text{ }^{\circ}\text{C}$) y presiones menores que 15.000 psia (100.000 kPa) (HYSYS, 2018).
- ✓ Ecuación Soave Redlich Kwong (SRK): esta ecuación provee resultados similares a PR, pero su rango de aplicabilidad es significativamente más limitado, temperaturas mayores a $-225\text{ }^{\circ}\text{F}$ ($-143\text{ }^{\circ}\text{C}$) y presiones menores que 5.000 psia (35.000 kPa) (HYSYS, 2018).
- ✓ Ecuación Non-Random-Two-Liquid (NRTL): es una extensión de la ecuación de Wilson, esta fue la primera ecuación de coeficientes de actividad en usar el modelo local de composición derivado de la expresión de exceso de energía de Gibbs. Es capaz de representar equilibrios

Líquido-Vapor, Líquido-Líquido y Vapor-Líquido-Líquido para sistemas químicos y alquilación con químicos altamente NO ideales (HYSYS, 2018).

- ✓ Ecuación Universal Quasichemical (UNIQUAC): esta ecuación (Modelo de actividad) usa mecánica estadística y la teoría cuasi-química de Guhhenheim para representar la estructura líquida en equilibrios Líquido-Vapor, Líquido-Líquido y Vapor-Líquido-Líquido (HYSYS, 2018).

Para la primera sección del proceso (desde pirólisis hasta filtración) se escogió la ecuación de PR que el simulador sugiere sobre la de SRK dados los rangos de aplicabilidad, además, se tuvo en cuenta la fase primaria en la que se encontraba la mezcla de hidrocarburos (gaseosa), se validó el correcto modelamiento de PR en los procesos desarrollados por medio de los resultados de simulación evaluada a condiciones reales y su comparación con las mismas.

Para la segunda sección del proceso (desde enfriamiento hasta fraccionamiento) el desarrollo de la simulación se dio por medio de 3 paquetes termodinámicos: ecuación de estado de PR, modelo de actividad NRTL (fase líquida) evaluado en PR (fase gaseosa) y el modelo de actividad UNIQUAC evaluado en SRK (fase gaseosa). La simulación de la caja fría evidenció diferencias en los condensados de los D-4109/10/11 y en el cálculo de los calores de los intercambiadores. Mediante la revisión de calores se evidenció que los paquetes de fluidos tienen distintas maneras de calcularlos, para comprobar cuál es el paquete más adecuado se simularon los E-4118 y E-4143 de la siguiente manera:

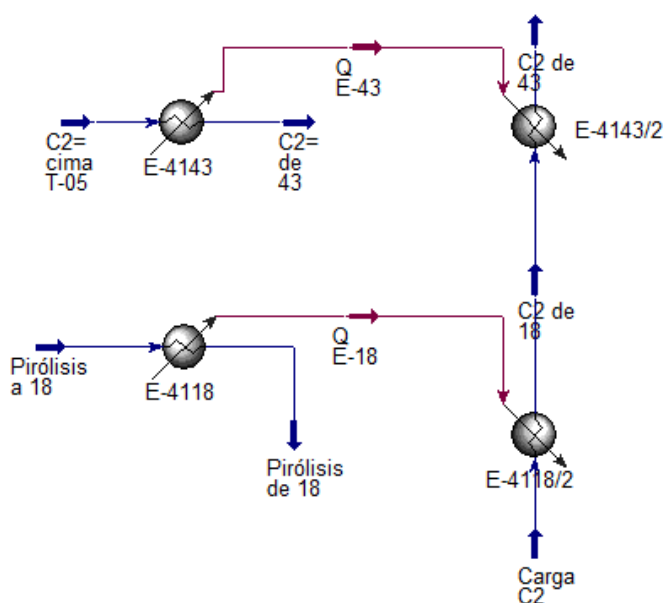


Figura 9. Red de intercambio de calor E-4118/43.

Manteniendo condiciones iguales de temperatura, presión, composición y flujo para las corrientes de pirólisis y etileno de cima de la T-05, se buscó como variable respuesta los cambios de temperatura de la corriente de etano carga, a continuación, se muestran las condiciones de diseño y resultados de las simulaciones:

Tabla 6. Condiciones de alimentación de gas de pirólisis y etileno a la RIC E-4118/43.

Pirólisis [55.000 lb·h⁻¹]			C₂ cima T-05 [24.000 lb·h⁻¹]		
Temperatura [°F]			Temperatura [°F]		
E-4118	Entrada	25	E-4143	Entrada	-19
	Salida	1		Salida	-18

Las temperaturas establecidas en la Tabla 6 son las de operación real, fueron obtenidas mediante la herramienta PI.

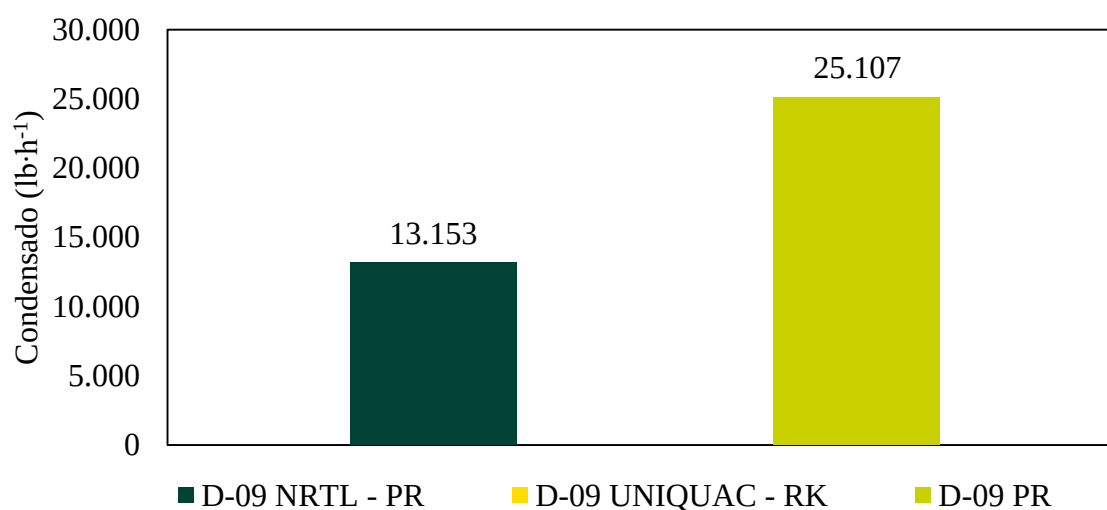
Realizando las simulaciones de la RIC de la Figura 9 con las 3 configuraciones de paquetes de fluidos se obtuvo:

Tabla 7. Resultados evaluación de paquetes de fluidos en RIC E-4118/43.

		C₂ carga [24.000 lb·h⁻¹]		
		Temperatura [°F]		
		PR	NRTL - PR	UNIQUAC - RK
E-4148	Entrada	-10,00	-10,00	-10,00
	Salida	34,28	25,24	25,15
E-4143	Entrada	34,28	25,24	25,15
	Salida	33,77	24,72	24,64

La temperatura real del C₂ carga está entre 5 y 6°F a la del E-4143; ninguno de los 3 modelos utilizados logra modelar razonablemente cerca el intercambio de calor correcto para alcanzar esta temperatura, pese a esto, las temperaturas de salida del E-4143 muestran que los modelos de actividad (NRTL y UNIQUAC) precisan más cercanía con la realidad que utilizando únicamente la ecuación de estado de PR.

Otra notable diferencia encontrada en los modelos fue la condensación en la caja fría, a continuación, se muestran los flujos de condensado de los D-4109/10/11 con los tres paquetes de fluidos utilizados:

**Figura 10.** Comparación de condensados para los 3 paquetes de fluidos evaluados en HYSYS en el D-4109.

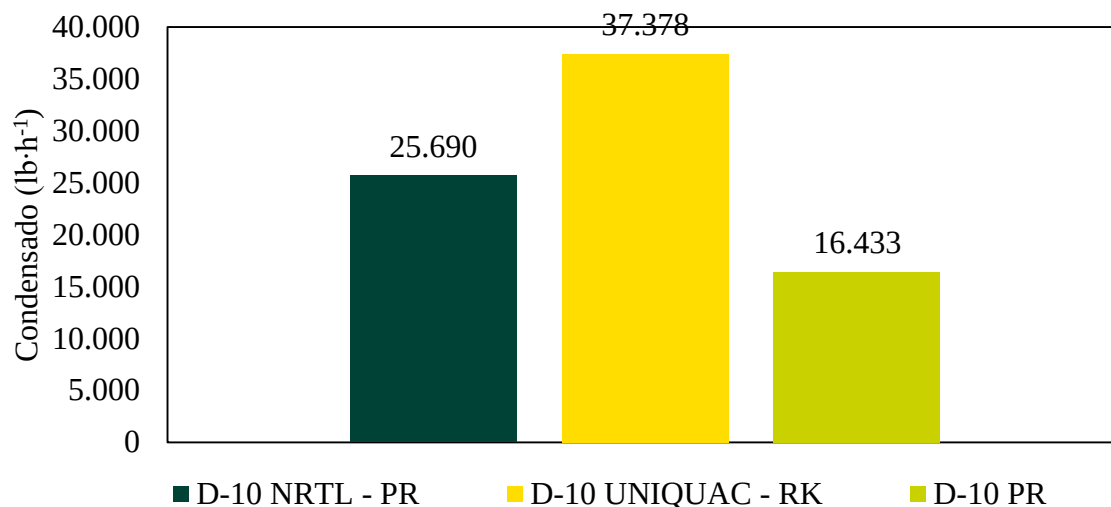


Figura 11. Comparación de condensados para los 3 paquetes de fluidos evaluados en HYSYS en el D-4110.

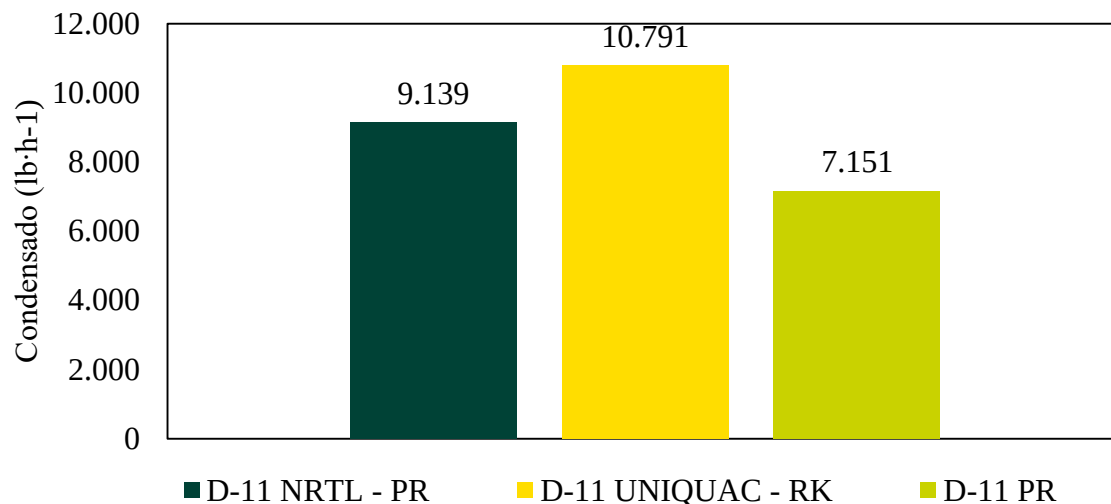


Figura 12. Comparación de condensados para los 3 paquetes de fluidos evaluados en HYSYS en el D-4111.

En las figuras 10, 11 y 12, se ven los flujos de condensado simulados con cada paquete de fluidos, en operación real el 70% del total del gas de pirólisis que viene de filtración se condensa en el primer tambor (D-4109), PR sigue este comportamiento, seguido de NRTL-PR, que condensa en menor cantidad, por último, tenemos UNIQUAC-SRK, este paquete no modela este comportamiento. Con base en lo anterior y en las sugerencias literarias para los equilibrios Líquidos-Vapor simulados en el presente trabajo, se escogió modelar las etapas de enfriamiento y fraccionamiento por medio de NRTL evaluado en PR.

Los resultados se obtuvieron con base en las simulaciones desarrolladas en Aspen HYSYS v10 teniendo en cuenta las siguientes condiciones de operación de la unidad:

- Tabla 8.** Composición de la carga rica en etano en condiciones normales de operación.

Compuesto	% peso
Metano	1,09
Etileno	0,39
Etano	97,2
Propileno	0,23
Propano	1,09

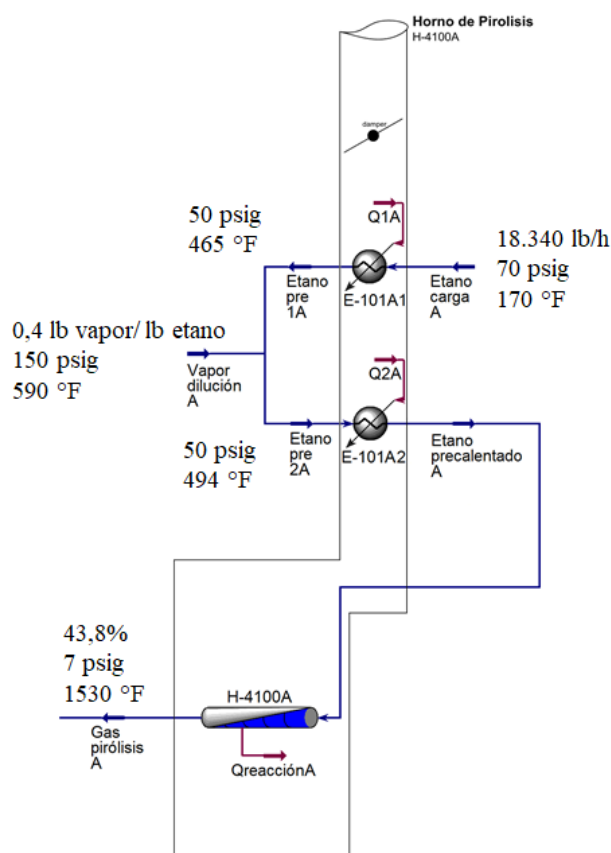


Figura 13. Esquema de simulación del H-4100 A.

Entonces, el flujo másico resultante después de pirólisis es:

$$18.340 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1} \times 2 + 18.340 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1} \times 2 \times 0,4 \text{ lb vapor} \cdot \text{lb}^{-1} \text{ carga} = \mathbf{51.352 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}}.$$

El flujo másico anterior pasa por los intercambiadores E-4100 A/B/C y luego se alimenta a la torre de lavado Quench (ver Figura 14).

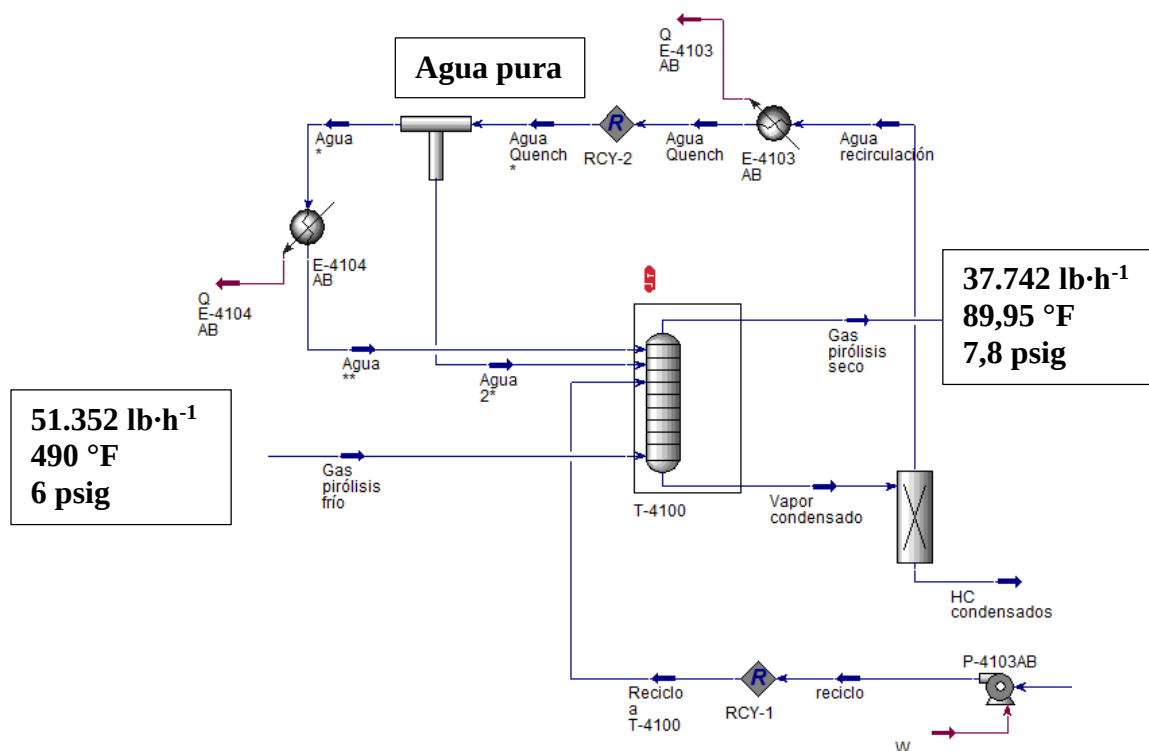


Figura 14. Esquema de simulación T-4100 lavado Quench.

Las condiciones de operación normal en la T-4100 son: Agua** a 90 °F, 9,304 psig y 130.000 lb·h⁻¹ y Agua 2* a 110 °F, 9,304 psig y 620.000 lb·h⁻¹ y composiciones de:

Tabla 9. Composición másica del gas de pirólisis después del lavado Quench.

Compuesto	% peso
Metano	0,0225
Acetileno	0,0003
Etileno	0,4521
Etano	0,4301
Propeno	0,0272
Propano	0,0028
13-Butadieno	0,0012
i-Buteno	0,0021
Hidrógeno	0,0334
H2O	0,0282

Luego de su paso por Quench, el gas lavado se alimenta a la sección de compresión:

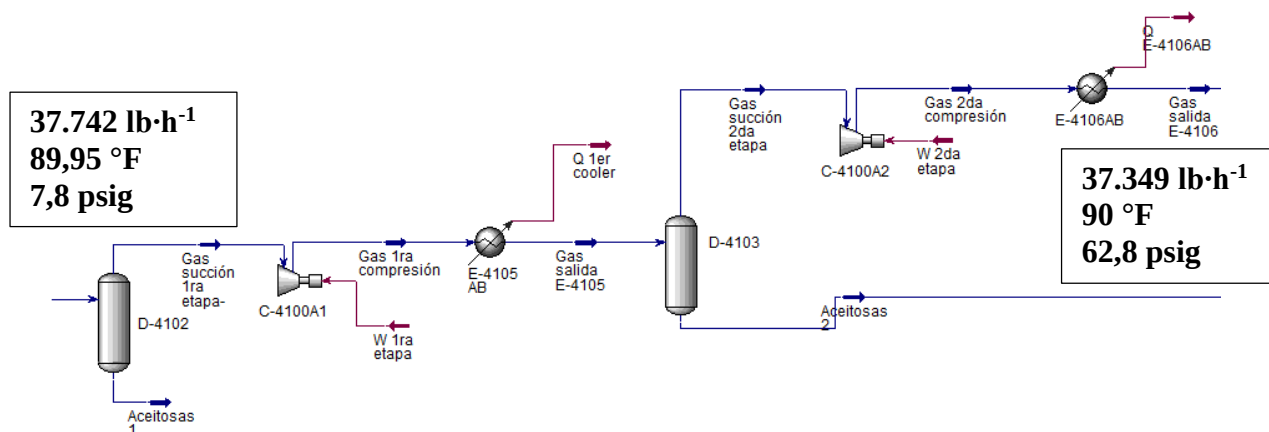


Figura 15. Simulación de la primera y segunda etapa de compresión, C-4100 A.

Las primeras dos etapas de compresión aumentan la presión hasta 63 psig aproximadamente, en los D-4102/03 se condensan algunos hidrocarburos pesados los cuales se envían a tratamiento. El gas de pirólisis sigue su recorrido por el tren de compresión ingresando a la tercera y cuarta etapa como se ve en la Figura 16.

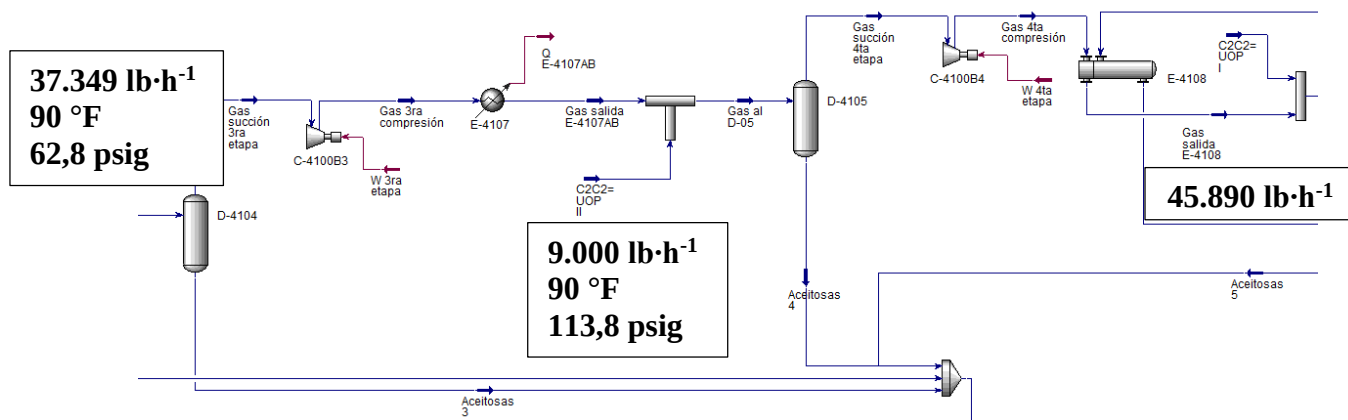


Figura 16. Simulación de la tercer y cuarta etapa de compresión, C-4100 B.

Entre la tercer y cuarta etapa de compresión, se adiciona la carga externa de la UOP II de composición molar 55% de C_2 y 45% de C_2^- , se condensan algunos hidrocarburos pesados en los D-4104/05. El gas de salida del E-4108 está a 150°F y $216,8 \text{ psig}$, este se mezcla con la carga desde la UOP I de composición molar 55% de C_2 y 45% de C_2^- a 150°F y 380 psig y, posterior

al paso por el E-4109, se mezcla con la carga reciclo de Polietileno I y II, de composición másica 100% de $C_2=$ y 150 °F y 380 psig como se ve en la Figura 17.

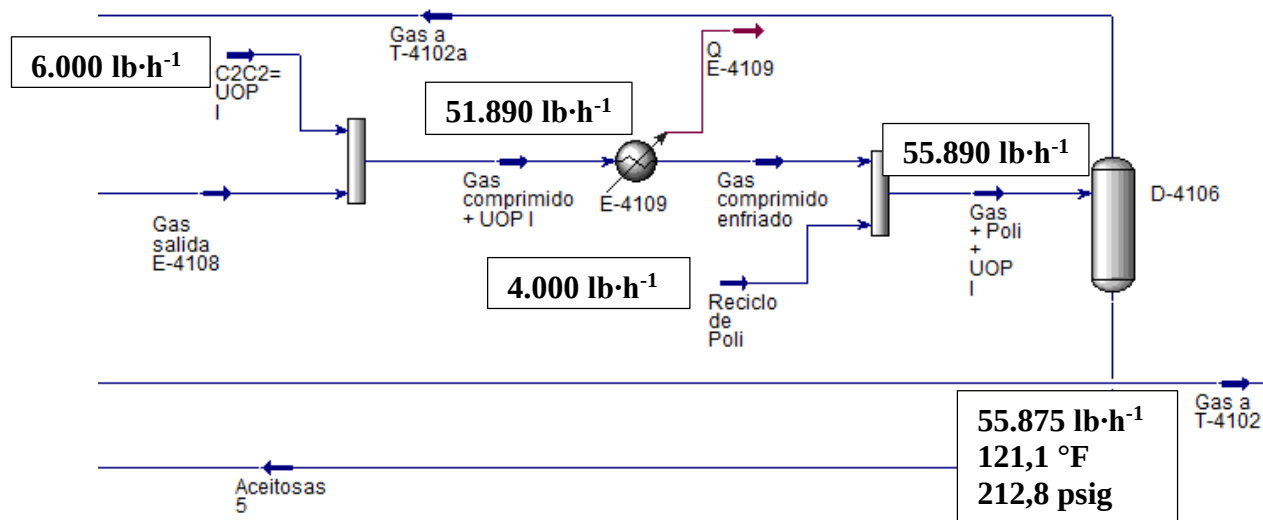


Figura 17. Simulación de la recepción de cargas de UOP I y Polietileno I y II.

El gas enviado a la sección de lavado cáustico (T-4102) tiene las siguientes composiciones:

Tabla 10. Composición másica del gas de pirólisis después del tren de compresión y la adición de cargas externas.

Compuesto	% peso
Metano	0,0152
Acetileno	0,0009
Etileno	0,5078
Etano	0,4274
Propeno	0,0184
Propano	0,0019
13-Butadieno	0,0008
i-Buteno	0,0014
Hidrógeno	0,0226
H ₂ O	0,0035

Por simplicidad de la simulación no se adicionaron las ppms de H₂S ni de CO₂, el lavado cáustico T-4102 y los convertidores R-4100 A-C se simularon mediante splitters en donde se definió la composición de las corrientes de salida.

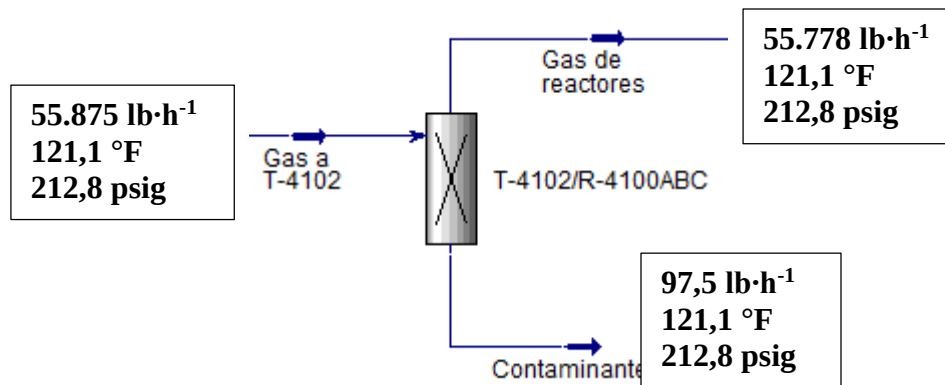


Figura 19. Simulación del lavado cáustico y los convertidores.

La corriente de gas de reactores no posee acetileno ni butadienos en ella. Esta se alimenta a la quinta etapa de compresión como se ve a continuación:

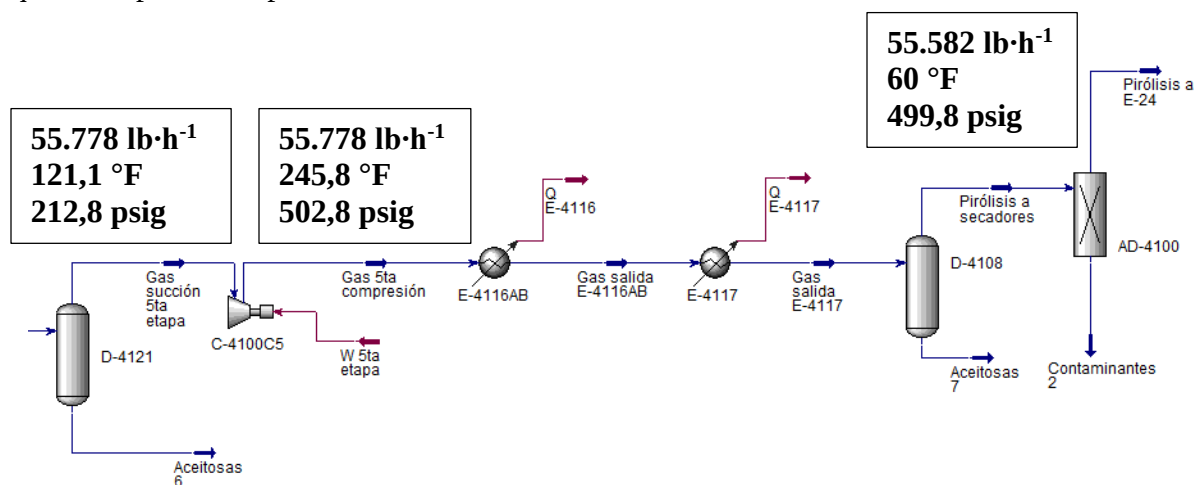


Figura 18. Simulación de la quinta etapa de compresión, filtración y secadores.

La quinta etapa adecua finalmente el gas de pirólisis a las condiciones óptimas para su separación en fraccionamiento, la filtración y los secadores AD-4100 se simularon por medio de un splitter, estas dos secciones retiran la humedad y las partículas que el gas de pirólisis pudiera arrastrar en secciones anteriores.

Luego de esto el gas se envía al tren de enfriamiento de la caja fría, en este por medio de enfriamiento y expansión se condensan los hidrocarburos más pesados del gas de pirólisis (metano, etano, etileno, propanos, propenos, butanos y butenos) y por la parte superior de los D-4109/10/11

se obtiene una corriente rica en livianos (hidrógeno, metano, etano y etileno) la cual se recircula al proceso.

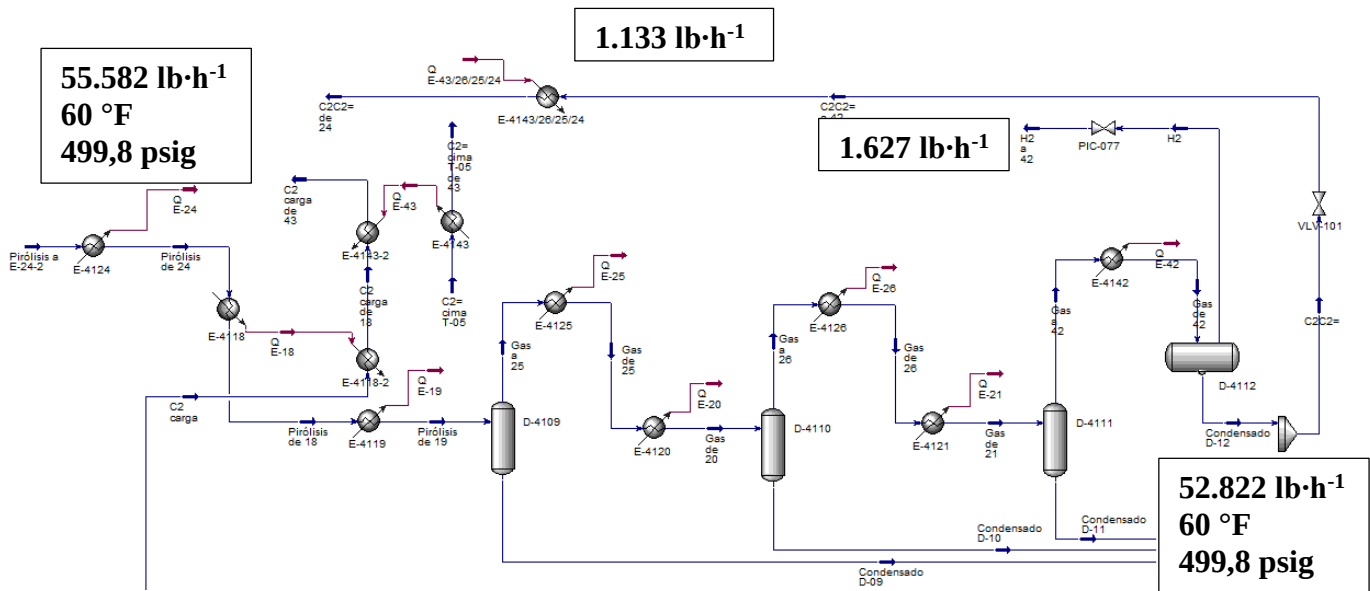


Figura 20. Simulación del tren de enfriamiento de la caja fría.

Luego de la separación en la caja fría se obtiene una corriente de hidrógeno de $1.627 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$, un reciclo de etano/etileno de $1.133 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ y la carga a la sección de fraccionamiento.

to de $55.582 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$. Esta última corriente se compone mayoritariamente de etano y etileno.

La sección de fraccionamiento recibe como carga los condensados de los D-4109/10/11, la T-4103 o desmetaniadora separa los hidrocarburos pesados de una corriente de metano que sale por

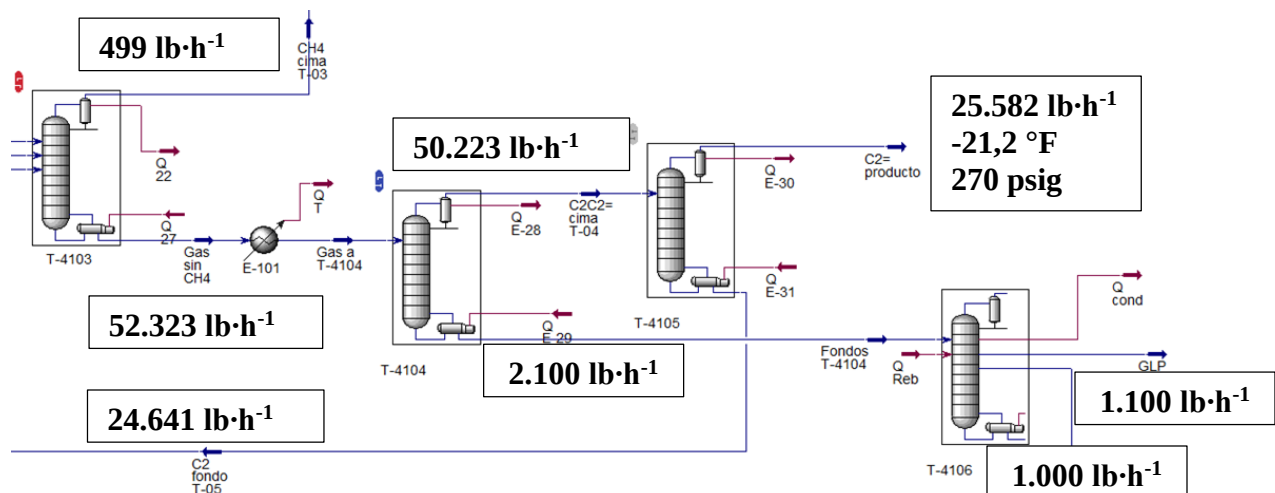


Figura 21. Simulación de la sección de fraccionamiento.

la cima, la T-4104 o deetanizadora separa una corriente de etano/etileno que sale por la cima de propanos, butanos y gasolinas más pesadas que salen por el fondo, estos pesados se envían a la T-4106 o debutanizadora que finalmente separa propanos y propenos de butanos, butenos y pentanos. La T-4105 o separadora de etano/etileno es la encargada de separar el etileno que sale por la cima como producto final del etano que sale por el fondo como recicló carga a los hornos de pirólisis. La corriente de etileno producto tiene una composición volumétrica de 99,99% v a -21,20 °F y 270 psig.