

Recuperación de las Corrientes de CO₂ Provenientes de la Unidad de Generación de Hidrógeno de la Planta de Parafinas U1150 y la Unidad de Turboexpander U2450 de la Refinería de Barrancabermeja

Daniela Esmith Muñoz Paredes

Trabajo de Grado para Optar por el Título de Ingeniera Química

Director

Ph. D. en Ingeniería Química Ronald Alfonso Mercado Ojeda

Tutor

Eduard Augusto Palomino Caballero

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2021

Dedicatorias

A mi padre Luis Alberto Muñoz Rojas por su enseñanza, paciencia y apoyo para que este logro fuese posible, por creer desde siempre en mis capacidades y por brindar su total confianza en mí.

A mi madre Yenny Paredes Gil por ser tan maravillosa y mi refugio las veces que lo necesité, por su amor de madre inigualable, sus abrazos, caricias y consejos a lo largo de la carrera.

A mi mejor amiga Xilena Tarazona que desde el otro lado del mundo me apoyó en cada paso que di, me aconsejó y brindó su sabiduría en cada accionar y que es una de mis inspiraciones diarias de que los sueños se cumplen y que para ser exitoso solo se necesitan ganas, amor, paciencia y a Dios en nuestro corazón.

A las colegas y amigas que me dejó la carrera, Angie por su paciencia sin límites además de ser una persona maravillosa y un apoyo fundamental para cumplir este logro, a Paula, Andrea, Silvia y Clara porque gracias a ellas y las infinitas aventuras que tuvimos no sería la persona que soy hoy día, además de su incondicionalidad y confianza en mí.

A mi compañero de vida Bairon Blandón porque desde un inicio demostró no solo su confianza y apoyo en mí, sino que fue mi refugio en las etapas más cruciales de mi vida y a pesar de las situaciones presentadas siempre me brindó una mano amorosa, además de ser otra de mis inspiraciones sobre lo apasionado que se puede ser cuando se trabaja en lo que se ama.

A mis profesores del colegio y de la universidad, en especial al profesor Ronald Mercado, por cada una de sus enseñanzas, apoyo y confianza brindada.

A todos mis compañeros, familiares y amigos que aportaron su granito de arena a lo largo de mi vida y carrera profesional, los cuales me permitieron estar hoy donde estoy.

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander, por recibirme y permitir la culminación de esta meta, además de brindarme el conocimiento necesario para mi desarrollo personal.

A la escuela de Ingeniería Química y sus profesores que con paciencia me compartieron los conocimientos necesarios para poder desenvolverme como una profesional íntegra.

A mi director de trabajo de grado y mi tutor por su acompañamiento y apoyo incondicional en el desarrollo del proyecto, así como sus consejos y recomendaciones.

Finalmente, y como base de todo doy gracias a Dios porque sin él en mi camino guiando cada uno de mis pasos no podría haber logrado nada de lo que pude lograr.

Tabla de Contenido

Introducción	11
1. Marco Teórico	17
1.2 Generalidades del CO ₂	17
1.3 Influencia del CO ₂ en el Efecto Invernadero.....	17
1.4 Descarbonización	18
1.5 Tecnologías de Captura del CO ₂	19
1.5.1 Precombustión.....	19
1.5.2 Postcombustión	19
1.5.3 Oxicombustión	19
1.6 Transporte del CO ₂	20
1.7 Usos del CO ₂ en la Industria	21
1.7.1 Estado Gaseoso	21
1.7.2 Estado Líquido	21
1.7.3 Estado Sólido.....	22
1.8 Métodos de Deshidratación del CO ₂	22
1.8.1 Absorción	22
1.8.2. Adsorción	23
1.8.3. Delicuescencia.....	23
1.8.4. Expansión-Refrigeración.....	23
1.8.5. Permeación del Gas	24
1.8.6. Tecnología Twister.....	24
2. Objetivos	25
2.1. Objetivo General	25
2.2. Objetivos Específicos	25
3. Descripción Metodológica	26
3.1. Fase I: Revisión Bibliográfica.....	26
3.2. Fase II: Identificación de alternativas para la recuperación del CO ₂	27
3.2.1. Alternativa I.....	27
3.2.2. Alternativa II	28
3.2.3. Alternativa III.....	30

3.3. Fase III: Análisis de las alternativas propuestas y selección.....	33
3.3.1. Desarrollo Conceptual de la Alternativa I.....	34
4. Resultados	37
4.1. Simulación de la Etapa de Secado y Purificación	40
4.1.1. Supuestos para la Simulación.....	41
5. Conclusiones	45
6. Recomendaciones.....	46
Referencias Bibliográficas	47
Apéndices	50

Lista de Tablas

Tabla 1. Departamentos de la refinería Barrancabermeja	14
Tabla 2. Unidades con potencial captura de CO ₂ en la refinería.....	14
Tabla 3. Composición molar gas tratado en la U. Turboexpander.....	15
Tabla 4. Composición molar gas tratado en U. Generación de H ₂	16
Tabla 5. Cantidad de CO ₂ retirado por unidad	33
Tabla 6. Cuadro comparativo de alternativas propuestas.....	34
Tabla 7. Corriente de salida de U1150.....	35
Tabla 8. Corriente de salida de U2450.....	35
Tabla 9. Cuadro comparativo entre gas de unión y el requerido.....	39
Tabla 10. Corriente de gas de llegada a HCM	40
Tabla 11. Corriente de gas seco saliente de la torre de absorción.....	42
Tabla 12. Parámetros de la corriente final de CO ₂	43

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología.....	26
Figura 2. Diagrama de alternativa	28
Figura 3. Proveniencia de las corrientes residuales.....	32
Figura 4. Recorrido del gas Turboexpander-Parafinas -HCM	38
Figura 5. Simulación de la línea de transporte	40
Figura 6. Simulación de secado y purificación del gas	44

Nomenclatura

g	Aceleración de gravedad
A	Área transversal
Q	Calor de transferencia
Q	Caudal
K_L	Coefficiente de pérdidas
k	Coefficiente de transferencia de calor
COP_{21}	Conferencia 21
ρ	Densidad
D	Diámetro
f	Factor de fricción
G_{pm}	Galones por minuto
GEI	Gases de Efecto Invernadero
GRB	Gerencia Refinería Barrancabermeja
L	Longitud
$MMSCFD$	Millones de Pies cúbicos estándar por día
Re	Número de Reynolds
H_L	Pérdidas de carga
P	Presión
ε/D	Rugosidad relativa
$SIGEA$	Sistema de Gestión de Expedientes y Actuaciones
T	Temperatura
TPD	Toneladas por día
TEG	Trietilenglicol
HCM	unidad de Hidrocracking Moderada
v	Velocidad
μ	Viscosidad dinámica

Resumen

Título: Recuperación de las Corrientes de CO₂ Provenientes de la Unidad de Generación de Hidrógeno de la Planta de Parafinas U1150 y la Unidad de Turboexpander U2450 de la Refinería de Barrancabermeja.

Autor: Daniela Esmith Muñoz Paredes

Palabras Clave: descarbonización, CO₂, recuperación

Descripción:

En los últimos años, las emisiones de dióxido de carbono han aumentado drásticamente. El CO₂ es uno de los gases de efecto invernadero que más influye en el calentamiento global. Entre los muchos esfuerzos para reducir estas emisiones de gases contaminantes, está su captura de una manera segura y evitar que sea liberado nuevamente la atmósfera. Ecopetrol S.A. participa en los procesos de descarbonización propuestos en las negociaciones internacionales de cambio climático, entre ellas se destaca la reducción de las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) del país en un 20%, con relación a las proyectadas a 2030. Con motivo de efectuar este propósito, la Refinería de Barrancabermeja dispone de cuatro unidades con potencial de captura de dióxido de carbono. La Unidad de generación de Hidrógeno U1150 y la Unidad de Turboexpander U2450 están dentro de ellas. Se realizó una revisión bibliográfica a fin de generar posibles alternativas de descarbonización y se escogió la comercialización a terceros del CO₂ recuperado para usos industriales como la más favorable en cuanto a necesidades y facilidades de la refinería. Con base en herramientas de simulación, se utilizó el simulador Aspen Hysys v10 y fue propuesto un sistema de transporte del gas por tubería donde se unieron las dos corrientes de gas provenientes de la Unidad de generación de Hidrógeno U1150 y la Unidad de Turboexpander U2450. La línea para el recorrido tendría 11056,03ft (3369,76 m) de distancia. Con el fin de asegurar la llegada del gas al punto de entrega se emplea un compresor centrífugo de dos etapas, 346 HP de potencia, presión de salida de 206,1 psi y de 2,757 MMSCFD. Finalmente, el CO₂ cumple los requisitos planteados por la comercializadora Praxair obteniéndolo al 99,78 %mol. El proceso para ello consistió en el secado del gas usando el método de absorción con TEG (Trietilenglicol) seguido de una purificación en un Splitter.

*Trabajo de Grado

** Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ronald Alfonso Mercado Ojeda

Abstract

Title: Recovery of CO₂ Currents from the Hydrogen Generation Unit of the Paraffin Plant U1150 and the Turboexpander Unit U2450 of the Barrancabermeja Refinery.

Author: Daniela Esmith Muñoz Paredes

Key Words: decarbonization, CO₂, recovery

Description:

In recent years, carbon dioxide emissions have increased dramatically. CO₂ is one of the greenhouse gases that most influences global warming. Among the many efforts to reduce these polluting gas emissions, is their capture in a safe way and prevent them from being released back into the atmosphere. Ecopetrol S.A. participates in the decarbonization processes proposed in international climate change negotiations, among them the reduction of Greenhouse Gas (GHG) emissions in the country by 20%, compared to those projected for 2030. On the occasion of To carry out this purpose, the Barrancabermeja Refinery has four units with the potential to capture carbon dioxide. The Hydrogen Generating Unit U1150 and the Turboexpander Unit U2450 are within them. A bibliographic review was carried out in order to generate possible decarbonisation alternatives and the commercialization to third parties of the CO₂ recovered for industrial uses was chosen as the most favorable in terms of needs and facilities of the refinery. Based on simulation tools, the Aspen Hysys v10 simulator was used and a pipeline gas transport system was proposed where the two gas streams from the Hydrogen Generation Unit U1150 and the Turboexpander Unit U2450 were joined. The line for the course would be 11056.03ft (3369.76 m) in distance. In order to ensure the arrival of the gas to the delivery point, a two-stage centrifugal compressor is used, with 346 HP of power, output pressure of 206.1 psi and 2,757 MMSCFD. Finally, the CO₂ meets the requirements set by the Praxair marketer, obtaining it at 99.78% mol. The process for this consisted of drying the gas using the absorption method with TEG (Triethylene glycol) followed by purification in a Splitter.

*Bachelor Thesis

** Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ronald Alfonso Mercado Ojeda

Introducción

El desarrollo sostenible se ha convertido en uno de los temas más importantes a nivel mundial. Hoy en día existen numerosos obstáculos que impiden alcanzarlo de forma ideal, tales como el calentamiento global y la destrucción de la capa de ozono como consecuencia de la contaminación. El primero surge al haber un aumento en la temperatura de la atmósfera y de los océanos a causa del efecto invernadero, donde la radiación del calor de la superficie del planeta es absorbida por los gases de la atmósfera y es emitida de nuevo en todas direcciones. Dichos gases se denominan de efecto invernadero (GEI), los cuales retienen parte de este calor y como influencia del aumento de ellos se genera el cambio climático (Arenas, 2021).

El CO₂ es uno de los gases que mayor impacto tiene en el efecto invernadero debido a las actividades humanas por la cuales se emite a la atmósfera, afectando el medio ambiente y la calidad de vida de las personas. Para mitigar este tipo de problemas ambientales, se han realizado conferencias a escala global y se han propuesto acuerdos para ayudar a reducir el dióxido de carbono, pero esto supondrá disminuir el uso de combustibles fósiles. Por ello, algunos países han optado por implementar nuevas tecnologías que les ayuden a bajar las emisiones de dicho gas sin reducir el uso de estos combustibles (Barrera Moreno & Meza Perez, 2016).

Hoy, Colombia participa de forma activa en las negociaciones mundiales de cambio climático. En abril de 2016 en la ceremonia realizada en la sede de la ONU, el entonces presidente de la República Juan Manuel Santos ratificó el compromiso adquirido en 2015 en la COP21, donde el país se compromete a reducir sus emisiones de GEI en un 20% al 2030. Esta misma meta fue marcada por Ecopetrol en sus operaciones, de acuerdo con una curva de abatimiento en

construcción, que toma en cuenta el incremento de emisiones por el desarrollo de proyectos de crecimiento y estrategia empresarial.

Desde 2009 Ecopetrol estima y reporta sus emisiones de GEI, actividad que forma parte de su compromiso con el cuidado del medio ambiente y que apoya la estrategia corporativa de cambio climático. En 2018, se inició la verificación de la reducción de dichas emisiones en la refinería de Barrancabermeja para el proceso de despacho técnico económico de energía con la firma Ruby Canyon Engineering. Teniendo en cuenta que lo anterior es un proyecto maduro, su contribución al 2030 será insuficiente en el camino requerido para cumplir con el compromiso de reducción. Por ello, es necesario recurrir a otras alternativas y/o proyectos que permitan la descarbonización de la empresa más allá del cumplimiento de una meta de compromiso social y ambiental.

Hoy por hoy, Ecopetrol y la Refinería de Barrancabermeja realizan esfuerzos que ayudan a la reducción del CO₂. Dentro de las opciones de descarbonización se encuentra la captura de dicho gas emitido por los procesos propios, habiendo cuatro unidades disponibles con potencial para ello. Por esto, el presente trabajo de grado pretende generar alternativas viables para la recuperación del CO₂ saliente de dos unidades: la Unidad de generación de hidrógeno U1150 y la unidad Turboexpander U2450, evitando que se emita a la atmósfera.

Descripción de la Empresa

Ecopetrol S.A. es una empresa constituida en forma de sociedad anónima y de orden nacional. Esta se encuentra vinculada al Ministerio de Minas y Energía e integrada en el sector de petróleo y gas. Participa en todos los eslabones de la cadena de hidrocarburos: exploración, producción, transporte, refinación y comercialización. Tiene operaciones ubicadas en el centro, sur, este y norte de Colombia, así como en el exterior y cuenta con dos refinerías ubicadas en Barrancabermeja y Cartagena.

El 25 de agosto de 1951 se creó la Compañía Colombiana de Petróleo. Ecopetrol emprendió actividades en la cadena petrolera como empresa industrial y comercial del Estado. Fue la encargada de administrar el recurso de hidrocarburos del país, y creció en la medida en que otras concesiones revirtieron e incorporó su operación. En 1961 asumió la dirección directa de la refinería de Barrancabermeja. Trece años después compró la Refinería de Cartagena, construida por Intercol en 1956 (*Portal Ecopetrol*, s.f.).

El Grupo Ecopetrol en la obtención de crudo y gas, que se realiza directamente o en asociación con otras empresas, tuvo en el año 2019 una producción de 725 mil barriles de petróleo equivalente por día (kbped). La Refinería de Barrancabermeja tiene una extensión de 300 hectáreas donde se ubican 49 plantas o unidades que se agrupan en 7 departamentos como se muestra en la Tabla 1. Allí se elaboran los diferentes productos combustibles, petroquímicos e industriales.

Tabla 1.*Departamento de la refinería Barrancabermeja*

<i>DEPARTAMENTO</i>	<i>NÚMERO DE PLANTAS</i>
<i>Cracking I</i>	10
<i>Cracking II</i>	5
<i>Cracking III</i>	3
<i>Parafinas y Fenol</i>	8
<i>Petroquímica</i>	8
<i>Refinación de crudos</i>	11
<i>Refinación de fondos</i>	4

El desarrollo del actual proyecto se enmarcó en el estudio de dos unidades específicas de las cuatro disponibles para el mismo. La Unidad de Generación de Hidrógeno U1150 ubicada en el departamento de Parafinas y Fenol, y la Unidad Turboexpander U2450 en el departamento de Cracking I, Las cuales fueron designadas por Ecopetrol S.A. para materia de estudio. La Tabla 2 muestra las emisiones promedio en toneladas por día (TPD) según el informe SIGEA (Sistema de Gestión de Expedientes y Actuaciones) para el año 2019 de las plantas con CO₂ aprovechable.

Tabla 2.*Unidades con potencial captura de CO₂ en la refinería*

<i>UNIDAD</i>	<i>CO₂ (TPD)</i>
<i>U-2600, Hidrógeno HCM</i>	80
<i>U-1150, Parafinas</i>	74
<i>U-2450, Turboexpander</i>	40
<i>U-4650, HDT</i>	490

La Unidad Turboexpander U2450 fue diseñada por FISH INTERNATIONAL, INC. Houston, Texas, para procesar 100 MMPCND de gas natural de los campos Payoa (45 MMPCND)

y Provincia (55 MMPCND). La composición molar típica de dicho gas se especifica en la Tabla 3 y tiene un contenido de agua de saturación. Esta unidad recupera 80% de etanos, 91% de propano y esencialmente 100% de butanos del gas de entrada. En este proceso, se realiza un tratamiento con la amina DEA (Dietanolamina) para remover el CO₂ del gas proveniente de los campos de producción hacia la Refinería.

Tabla 3.

Composición molar gas tratado en la U. Turboexpander

COMPONENTE	% MOL
<i>Metano</i>	92,04
<i>Nitrógeno</i>	1,00
<i>Etano</i>	3,7
<i>CO₂</i>	1,2
<i>Propano</i>	1,0
<i>Isobutano</i>	0,2
<i>N-Butano</i>	0,3
<i>Isopentano</i>	0,2
<i>Hidrógeno</i>	0,02
<i>Total</i>	100

La Unidad de Generación de Hidrógeno U1150 utiliza gas natural como materia prima de Campos y Guajira. Su composición molar se especifica en la Tabla 4 y tiene contenido de agua saturada. El proceso comienza en la sección de carga donde se eliminan las trazas y los compuestos de azufre de la corriente de gas mezclada con hidrógeno. A esto le sigue un reformado de metano con vapor de agua para la producción de gas hidrógeno. Continúa con la conversión del monóxido de carbono en dióxido de carbono, pasando a la eliminación de este último por absorción química con la amina aMDEA (Metildietanolamina activada). Terminando con la metanización donde los óxidos de carbono presentes en la corriente de hidrógeno se convierten en metano, la materia prima para su producción.

Tabla 4.*Composición molar gas tratado en U. Generación de H₂*

<i>COMPONENTE</i>	<i>% MOL</i>
<i>Metano</i>	96,06
<i>Nitrógeno</i>	1,71
<i>Etano</i>	1,78
<i>CO₂</i>	0,13
<i>Oxígeno</i>	0,01
<i>Propano</i>	0,24
<i>Isobutano</i>	0,02
<i>N-Butano</i>	0,02
<i>Isopentano</i>	0,01
<i>Total</i>	100

1. Marco Teórico

1.2 Generalidades del CO₂

El dióxido de carbono es uno de los primeros gases descritos como sustancias distintas del aire. En el siglo XVII, el químico y físico flamenco Jean-Baptiste Van Helmont observó que cuando se quemaba carbón en un recipiente cerrado, la masa resultante de la ceniza era mucho menor que la del carbón original, por lo que concluyó que el carbón se había transformado en una sustancia invisible, a la que llamó "gas". El gas de carbónico se compone de dos elementos: carbono y oxígeno. El dióxido de carbono es parte del Ciclo Natural del Carbono (NCC), en el que se intercambia entre las tres principales reservas de carbono: la tierra, la atmósfera y el océano. Además del NCC, también existe un ciclo de carbono artificial (ACC), en el que se queman combustibles fósiles (carbón, gas natural, petróleo crudo) o biomasa para generar energía y liberar dióxido de carbono (Air Liquide, 2021).

El CO₂ es una molécula lineal y no polar a pesar de los enlaces polares, lo cual es debido a que la molécula tiene una geometría lineal y simétrica a causa de la hibridación del carbono. Se encuentra principalmente en estado gaseoso, pero también tiene formas sólidas y líquidas. Existe en concentraciones muy bajas en la atmósfera de manera natural, además es un componente necesario en el ciclo de vida animal y vegetal. Se libera cuando los seres vivos respiran y es retenido por las plantas en forma de carbono a través de la fotosíntesis (Núñez-caraballo et al., 2015).

1.3 Influencia del CO₂ en el Efecto Invernadero

El calentamiento global resulta del aumento en la concentración de dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera. El planeta crea una impresión de almacenamiento de calor natural como en un invernadero y se llama así debido a la similitud de

los efectos térmicos. Este surge porque la energía proveniente del sol, al proceder de un cuerpo a muy elevada temperatura está formada por ondas de alta frecuencia que viajan por la atmósfera con facilidad. La energía enviada desde la tierra que proviene de un cuerpo mucho más frío está en forma de ondas de frecuencias más bajas que pueden ser "absorbidas" por los gases de efecto invernadero. Dicha retención de energía provoca que la temperatura sea más alta en la superficie de nuestro planeta (Núñez-caraballo et al., 2015).

Hay otros gases de efecto invernadero en la atmósfera más activos que el CO₂. El metano tiene una acción 25 veces mayor que y alcanzó un nuevo máximo en 2013 en torno a 1824 ppm por el aumento de las emisiones de fuentes antropogénicas y óxido nitroso. Su concentración atmosférica fue de aproximadamente 325,9 ppm en 2013. Como la cantidad de CO₂ es muy superior a la de otros gases, su contribución real al efecto invernadero es del 76% con respecto al total (Excelsior, 2014).

1.4 Descarbonización

De acuerdo con el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático IPCC (2018), la descarbonización es el proceso por el cual los países, individuos u otras entidades apuntan a lograr una existencia cero de carbono fósil. Esto ocurre mediante acciones que permiten eliminar el consumo de estos combustibles que poseen carbono en su estructura molecular. Lo anterior se da porque su combustión libera energía y contaminantes que afectan la salud de las personas, los ecosistemas y generan gases de efecto invernadero. El más abundante de dichos gases originados por las actividades humanas es el dióxido de carbono, lo que ocasiona calentamiento cerca de la superficie terrestre con consecuencias sobre el clima a escala global (Gallardo & Osses, 2019).

1.5 Tecnologías de Captura del CO₂

Las tecnologías de captura tienen como finalidad la obtención de una corriente concentrada en dióxido de carbono, lista para su transporte y almacenamiento. Existen tres tipos de captura del gas producido por diferentes compañías:

1.5.1 Precombustión

Se basa en la eliminación del CO₂ tras convertir un combustible (hidrocarburo líquido, gas natural, carbón o biomasa lignocelulósica) en una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂) para la formación de gas de síntesis (Saldívar et al., 2017). Este se procesa mediante una reacción de conversión por desplazamiento, durante la cual se produce más hidrógeno y CO₂. El dióxido de carbono formado se captura y el hidrógeno se puede quemar para generar energía (electricidad y/o calor) sin emitir dióxido de carbono. El H₂ se purifica por absorción química o física de CO₂ porque se pueden separar con relativa facilidad mediante la concentración y la presión disponibles.

1.5.2 Postcombustión

En este tipo de separación se queman combustibles fósiles o biomasa y aire, que separa el CO₂ contenido en los gases de escape. Las diferentes tecnologías para la separación del dióxido de carbono en poscombustión son: absorción (química y física), adsorción, separación criogénica, separación por membranas y combustión de ciclos químicos (Saldívar et al., 2017).

1.5.3 Oxicombustión

Consiste en sustituir el aire por oxígeno como comburente, eliminando parcial o totalmente el nitrógeno del aire en una unidad de separación de gases. Como resultado, la concentración de

CO₂ en los gases efluentes se incrementa significativamente. Su resultante es un gas mixto compuesto esencialmente de vapor de agua y de CO₂. El vapor de agua puede separarse fácilmente del CO₂ mediante el enfriamiento y la compresión del flujo de gas. Sin embargo, al requerir una separación previa del oxígeno y del aire, este proceso resulta bastante complicado (Muñoz et al., 2011).

1.6 Transporte del CO₂

A menos que la fuente de emisión esté por encima del espacio de almacenamiento, el CO₂ debe transportarse. El transporte seguro y confiable de dióxido de carbono desde donde se captura hasta su ubicación de almacenamiento es un paso importante. Se realiza a través de ductos, barcos o cisternas (Saldívar et al., 2017). La elección del método de transporte se basa principalmente en la distancia que debe recorrer el CO₂ desde el punto de recogida hasta el lugar de almacenamiento.

Las tuberías son el método de transporte más común para el CO₂. Por lo general, se comprime una corriente de dicho gas a una presión superior a los 8 MPa para aumentar su densidad y evitar regímenes de flujo de dos fases. Esto hace que el transporte sea más fácil y económico. Las construcciones de la tubería, como el diámetro, el grosor de la pared, la presión de funcionamiento mínima permitida y la distancia entre los amplificadores cambian cuando hay presentes impurezas, ya que las propiedades termofísicas del flujo como la densidad, la caída de presión específica y el punto crítico cambian (Saldívar et al., 2017). Las corrientes de CO₂ concentrado se pueden transportar de forma segura a través de líneas de alta presión.

Cuando el CO₂ es líquido se transporta en barcos, que son similares a los que llevan gas licuado de petróleo (GLP) (Barrera Moreno & Meza Perez, 2016). Este podría ser más económico

que el gasoducto, especialmente en distancias más largas. Otra ruta puede ser en camiones o vehículos ferroviarios.

1.7 Usos del CO₂ en la Industria

En la actualidad, el CO₂ es un subproducto de muchos procesos industriales: producción de amoníaco sintético, producción de hidrógeno, fermentación y síntesis de ciertos productos químicos en presencia de monóxido de carbono (Sánchez Alarcón et al., 2006). Sus aplicaciones son diversas y se pueden diferenciar en función del estado del gas:

1.7.1 Estado Gaseoso

Alrededor del 50% del CO₂ recuperado se utiliza en la fabricación productos químicos comerciales, entre los más relevantes la urea y el metanol (Núñez-caraballo et al., 2015). Para ello, su condición debe ser gas y sus propiedades químicas son importantes. También se usa como gas de protección de soldaduras haciendo un efecto escudo. Otra aplicación es la mejora del crecimiento de las plantas introduciendo el gas en los invernaderos para aumentar los niveles del aire. Por su moderada solubilidad en agua se usa en la producción de bebidas llevando a cabo la carbonatación de estas. A demás, es usado como agente neutralizante en la industria textil con mejor resultado que el ácido sulfúrico, entre otros.

1.7.2 Estado Líquido

Los usos en este estado son los más variados. Antes de licuarse, el CO₂ debe purificarse (Sánchez Alarcón et al., 2006). Una aplicación generalizada del CO₂ es la producción de atmósferas inertes. Al manipular y transportar alimentos envasados, su uso evita la pérdida de sabor o el crecimiento de bacterias. En actividades como embotellado y transporte de cerveza, empaquetado de café, transporte de frutas, vegetales y cereales. Se utiliza en la obtención de carbón, en la

extracción de sustancias naturales como disolvente a altas presiones o para el aislamiento de determinados aromas o fragancias.

1.7.3 Estado Sólido

Conocido como hielo seco y entre sus aplicaciones se encuentran el transporte de muestras congeladas, conservación de alimentos, traslado de alimentos congelados, elaboración de bebidas y helados o como refrigerante, en limpieza criogénica entre otras (Núñez-caraballo et al., 2015).

1.8 Métodos de Deshidratación del CO₂

El proceso de deshidratación consiste en eliminar el vapor de agua asociado con el gas. Este vapor se considera un contaminante en la corriente de gas y es crítico en áreas donde se manejan altas presiones. Las razones para eliminar el agua del gas incluyen:

- Formación de hidratos que obstruyen equipos y tuberías.
- El agua es corrosiva y también se puede condensar.
- Optimizar el funcionamiento de los compresores.
- Lograr la calidad requerida para el transporte y la comercialización de ductos.

Por lo anterior, se destaca la necesidad de eliminar la presencia de agua de la corriente de gas, para lo cual existen los siguientes métodos de deshidratación (Ribón et al., 2010):

1.8.1 Absorción

Consiste en eliminar el vapor de agua del gas mediante un estrecho contacto con un desecante líquido. Esto ocurre en una torre empacada o de platos. Los glicoles son los desecantes líquidos más eficaces; Los más utilizados para deshidratar gas natural son: etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), trietilenglicol (TEG) (Ribón et al., 2010). El trietilenglicol se ha aceptado

ampliamente como el más eficaz de los glicoles debido a su mayor reducción del punto de rocío y bajos costos operativos.

1.8.2. Adsorción

Es un proceso que funciona según el principio de adsorción. Es una forma de adhesión entre las partículas sólidas del desecante y el vapor de agua del gas. Es más eficaz que la deshidratación con glicol. Logra un contenido de agua de 0.05 lbH₂O/MMPCS (Rioja, 2015). Sin embargo, para reducir el tamaño de la adsorbedora, se hace una absorción previa con glicol para disminuir la masa de desecante sólido necesario para la deshidratación final.

1.8.3. Delicuescencia

La delicuescencia es una propiedad de sales y óxidos de absorber moléculas de vapor de agua del aire húmedo para formar hidratos (De paz, s.f.). En la deshidratación por delicuescencia, se utilizan sales de metales alcalinotérreos para secar el gas. En la industria del gas, el cloruro de calcio (CaCl₂) se usa con mayor frecuencia en los sistemas de deshidratación.

1.8.4. Expansión-Refrigeración

Es un proceso en el que el gas pasa a través de un reductor de presión que lo enfría mediante el efecto Joule-Thomson, y conduce a la condensación del agua. En este tratamiento, el gas se enfría adiabáticamente (Ribón et al., 2010); Cuando baja la temperatura, se condensan los líquidos entre los cuales está el agua. Puede usarse con o sin inhibidor. Este último solo se usa cuando la caída de presión disponible permite que el agua alcance el punto de rocío requerido sin formación de hidratos.

1.8.5. Permeación del Gas

Utiliza el principio de transferencia de masa por difusión de gas a través de una membrana. Consiste en una barrera (membrana) semipermeable entre dos fases que permite el paso de solutos a diferentes velocidades y también que los componentes selectivos penetren mientras retienen otros en la entrada (Ribón et al., 2010). Las sustancias disueltas son moléculas o partículas que se transportan a través de la membrana debido a las fuerzas que actúan sobre estas. El alcance de dichas fuerzas se determina por el gradiente de potencial a través de la membrana.

1.8.6. Tecnología Twister

Es una combinación de procesos físicos tales como expansión, separación ciclónica gas/líquido, y la recompresión, en un dispositivo compacto y tubular (Ribón et al., 2010). Se encarga de condensar y separar agua e hidrocarburos pesados del gas natural.

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Recuperar las corrientes de CO₂ provenientes de la Unidad de Generación de Hidrógeno de la Planta de Parafinas U1150 y de la Unidad de Turboexpander U2450 de la Refinería de Barrancabermeja.

2.2. Objetivos Específicos

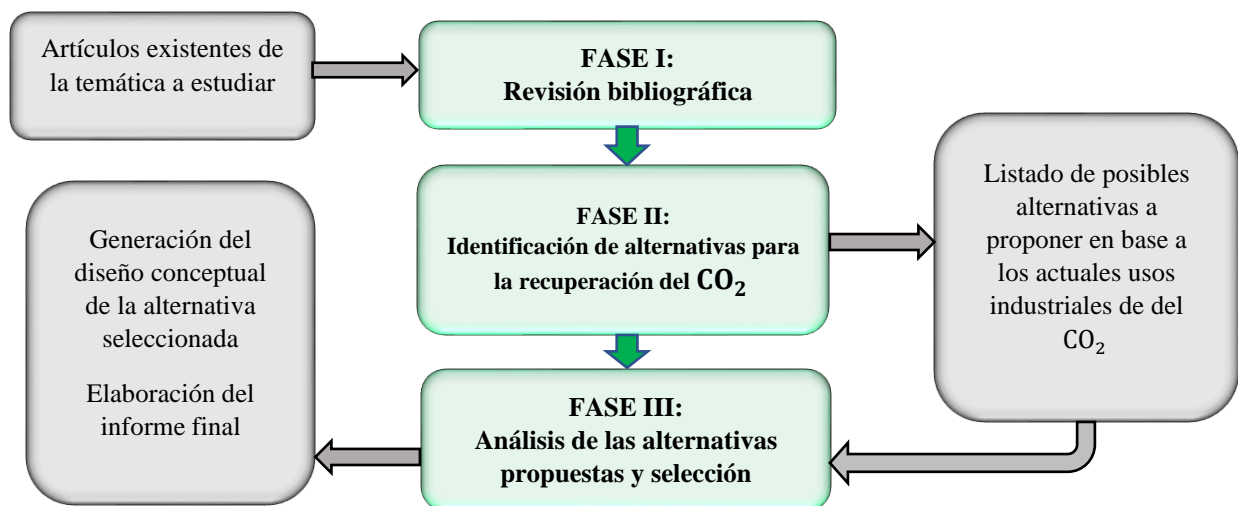
- Realizar una revisión bibliográfica sobre las opciones actuales para la recuperación y el manejo del CO₂ como gas contaminante.
- Identificar las posibles alternativas para la recuperación del CO₂ de las corrientes provenientes de la Unidad de Generación de Hidrógeno de la Planta de Parafinas U1150 y de la Unidad Turboexpander U2450 de la Refinería de Barrancabermeja.
- Analizar las alternativas propuestas y seleccionar la más adecuada de acuerdo con las necesidades y facilidades actuales en la Refinería de Barrancabermeja generando un diseño preliminar conceptual sobre esta.

3. Descripción Metodológica

Para obtener la alternativa adecuada según las necesidades de la empresa, la metodología fue distribuida en tres fases como se muestra en la figura 1. La primera corresponde a la revisión bibliográfica, la segunda contempla la identificación de las alternativas para la recuperación del CO₂ y en la última se realizó el análisis de las alternativas propuestas y la selección.

Figura 1.

Diagrama de flujo de la metodología



3.1. Fase I: Revisión Bibliográfica

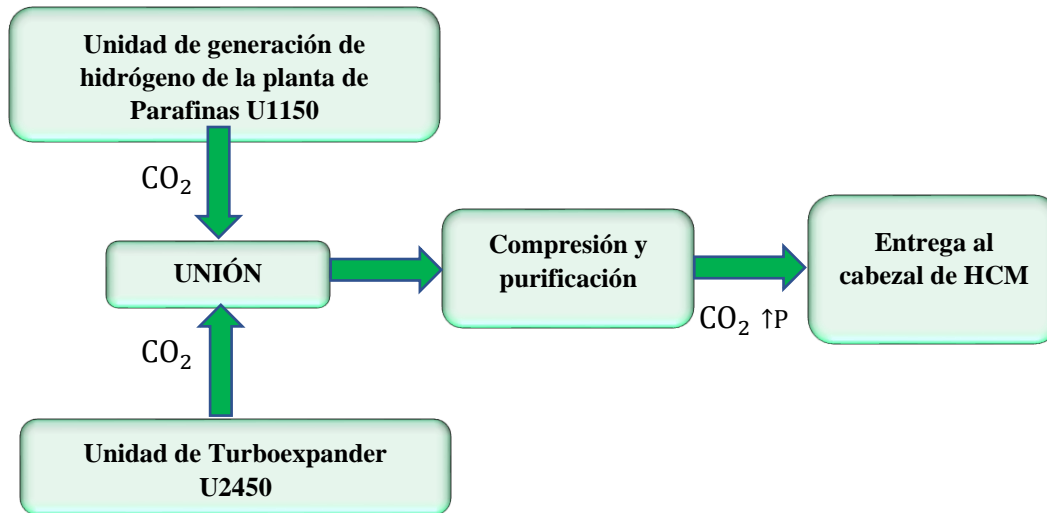
Fue llevada a cabo usando bases de datos como Science Direct, Scopus, Taylor & Francis entre otras a las que la Universidad Industrial de Santander tiene, además de los recursos suministrados por Ecopetrol S.A. como lo fueron: Manuales de procesos de cada unidad, PFD's, P&ID's, informes y demás documentos asociados a la temática en cuestión. Esta fase tuvo como objeto el entendimiento de los procesos en cada unidad y sus condiciones operacionales y la recopilación de información para el soporte conceptual de la investigación.

3.2.Fase II: Identificación de alternativas para la recuperación del CO₂

Con el propósito de disminuir las emisiones de CO₂ a la atmósfera, se plantearon tres alternativas que se basaron en estudios encontrados en la fase I, con el fin de tener un referente para el análisis posterior:

3.2.1. Alternativa I

Se presentó la comercialización a terceros del CO₂ recuperado para usos industriales. Ecopetrol estima un total aproximado entre 50 y 130 toneladas por día (Ton/día) de dióxido de carbono disponibles. Con el objetivo de su venta se requiere que el gas sea procesado y esto conlleva la instalación de una tecnología útil para su purificación y compresión. El gas se debe enviar por una línea de diseño favorable hacia HCM donde se realizará su despacho. Lo anterior implica la unión de las corrientes de CO₂ provenientes de las unidades en cuestión, adicional a esto se debe realizar un estudio a las etapas proceso con el fin de llegar al producto final el cual es un gas que cumpla con las condiciones pautadas para su comercialización (concentraciones de CO₂>95% y H₂<5%). Se precisa de etapas como compresión, deshidratación del gas, entre otras. El proceso de esta alternativa se resume en el siguiente diagrama:

Figura 2.*Diagrama de la Alternativa***3.2.2. Alternativa II**

En segunda opción estuvo el uso del CO₂ recuperado como reemplazo del agente neutralizante actual en el proceso de tratamiento de aguas residuales de GRB. El agua de PTAR generalmente tiene un carácter básico, por lo que es necesario neutralizar para lograr una mayor eficiencia en los procesos posteriores. La neutralización se efectúa a razón de que se puede generar un mal desempeño del coagulante e inhibir los microorganismos utilizados en el proceso por valores de pH más altos o bajos (Mejía Duarte, 2015). Entre los beneficios de usar CO₂ como neutralizador se incluyen la mejora del control de procesos porque el pH desciende gradualmente, no permite niveles de pH muy bajos y no crea compuestos contaminantes fuertes.

La planta de tratamiento de aguas residuales de la refinería de Barrancabermeja recibe alrededor de 2.500 a 3.500 gpm de agua residual. Se compone de los efluentes de los Separadores API, aguas agrias, sodas gastadas y las aguas recirculadas del procedimiento. Esta unidad trata en

su proceso de clarificación el flujo mencionado del cual se vierten 2000 gpm al río Magdalena y 1500 gpm se reutilizan en tres propósitos: agua para sellos, contraincendios y enfriamiento. Estas aguas vertidas al río son tratadas de tal forma que no supongan una amenaza contra la vida que lo habita dado que produce eutrofización (incorporación de más nutrientes y materia orgánica) lo cual ocasiona cambios físicos, químicos y biológicos en la calidad del agua.

El proceso de tratamiento se lleva a cabo en diferentes etapas: homogenización, neutralización, lavado de gases, coagulación y floculación, clarificación, aireación, estabilización y tratamiento de lodos (vicepresidencia de refinación y petroquímica/GRB, 2016). La presente alternativa se centra en la etapa de neutralización. Hoy día se ejecuta en el tanque de neutralización BA-4002 de la refinería. En él se logra llevar el flujo a un valor de pH lo más cercano a la neutralidad (pH=7). En este sentido se hace el uso del ácido sulfúrico (H₂SO₄) y agitación con aire que se inyecta por la parte inferior de la piscina y así se envía por gravedad a la siguiente etapa.

El CO₂ es un gas bastante soluble en el agua que al disolverse produce ácido carbónico (H₂CO₃). Es precisamente esta capacidad de formar ácido la que se utiliza para neutralizar el agua y reducir el pH al nivel deseado. Las reacciones que suceden en este proceso de disolución son (Pallé, 2018):



El ácido carbónico formado es un ácido débil que se disocia a continuación en dos etapas:



A valores altos del pH, el ácido carbónico descarga dos protones que participan en el proceso de neutralización. Sin embargo, a valores del pH por debajo de 9 sólo se descarga un protón (Linde, 2013).

En estudios pasados en la refinería a escala de laboratorio (Mejía Duarte, 2015), se realizaron pruebas en dos tanques de 80 litros de aguas residuales cada uno, manteniéndose un caudal constante de 1,5 litros/minuto. Estas se llevaron a cabo en simultáneo con los dos sistemas y cuando el valor de pH fue cercano a 7 durante el tiempo de residencia (55 min), se consideró que habían terminado (Mejía Duarte, 2015). Se obtuvieron resultados en donde la neutralización con ácido es 3,4 veces más rápida comparada con el gas, pero este último tiene mayores beneficios ambientales y una neutralización gradual. Se realizaron 5 pruebas con un promedio de 0,1954 m³ de CO₂ usados, los cuales haciendo la conversión con volumen del tanque de neutralización que es de 750 m³ sería un uso aproximado de 1831,875 m³ de CO₂ durante el tiempo equivalente al tiempo de residencia.

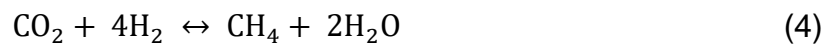
La unidad de generación de hidrógeno U2450 y la de Turboexpander U1150 tienen una disponibilidad de CO₂ entre 50 y 130 toneladas por día de las cuales se tomarían aproximadamente 68 TPD de dicho gas. Para esto, el transporte de CO₂ debe realizarse a través de una línea de diseño donde se unan las dos corrientes y se envíen al tanque de neutralización, así como la instalación de compresores donde sean necesarios para garantizar la llegada del gas.

3.2.3. Alternativa III

Como última propuesta estuvo la instalación de tecnología para conversión del CO₂ recuperado en metano y/o metanol mediante reacciones de reducción con H₂ en presencia de un catalizador como el rutenio o a base de cobre. El metano es el combustible principal de las calderas y hornos de la refinería además de ser materia prima para la producción de hidrógeno. El metanol es un producto químico importante en la fabricación de formaldehidos que se tratan para formar resinas y diversos plásticos, así como para producir ácido acético que se usa en la elaboración de

fibras de poliéster y plásticos PET (Methanol institute, s.f.). Además del hidrógeno producido en la refinería, los flujos de CO₂ de las dos unidades examinadas se pueden utilizar con el propósito de formar alguno de los mencionados generado un subproducto con valor agregado.

En la figura 3 se muestran las materias primas para el proceso de producción de metano o metanol. En este sentido para la síntesis de metano según lo reporta Sabatier en 1902 (Brooks et al., 2007) se encuentra que el CO₂ puede ser reducido por H₂ sobre un catalizador mediante:



Esta reacción reversible y exotérmica ($\Delta H = -167 \text{ kJ/mol}$), ocurre a bajas temperaturas entre 662-752 °F, en presencia de un catalizador como el rutenio. Por otro lado, el metanol se produce a bajas presiones, usando catalizadores a base de cobre en una reacción igualmente reversible y exotérmica ($\Delta H = -21,311 \text{ Btu/lbmol}$):

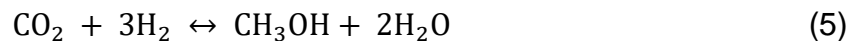
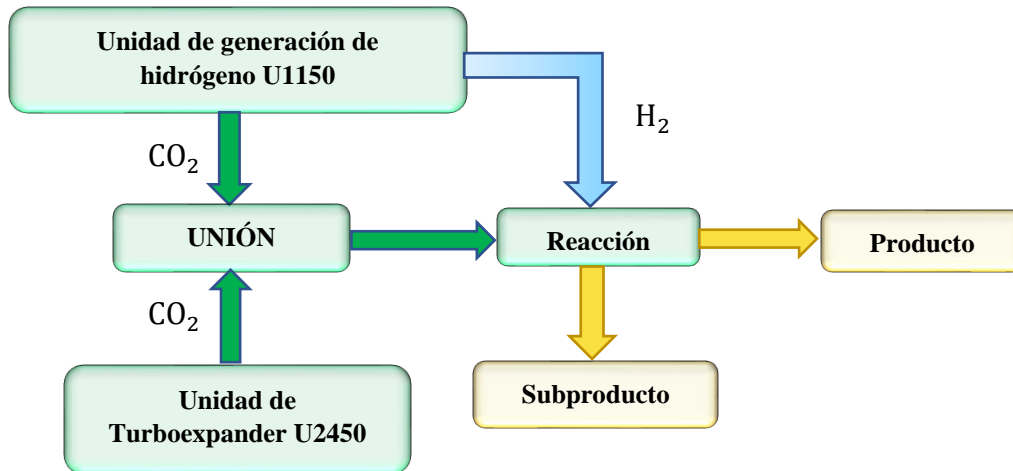


Figura 3.*Proveniencia de las corrientes residuales*

Según un estudio hecho sobre el aprovechamiento de las corrientes de dióxido de carbono e hidrógeno, en donde proponían alternativas para la elaboración de estos dos productos, se demostró que la producción de metanol en la planta de parafinas era más beneficioso tanto económicamente como en reducción de huella de carbono (Jiménez Jiménez, 2012). Basado en esto se tomó una base de cálculo igual al flujo de salida de cada corriente así: para la Unidad de generación de Hidrógeno U1150 de 183,61 lbmol/h con una composición de CO₂ de 95,051 %mol y para la Unidad Turboexpander U2450 de 90,91 lbmol/h con una composición de CO₂ de 96,96 %mol. La estequiometría de la Ecuación 5 se utilizó para calcular la cantidad de CO₂ retirado a la atmósfera para cada corriente dando los siguientes valores:

Tabla 5.Cantidad de CO₂ retirado por unidad

<i>UNIDAD</i>	<i>CANTIDAD DE CO₂ RETIRADO A LA ATMÓSFERA [lbmol/h]</i>
<i>U1150</i>	174,52
<i>U2450</i>	88,15

3.3. Fase III: Análisis de las alternativas propuestas y selección

La selección de la alternativa más adecuada en cuanto a facilidades y necesidades de la refinería se realizó mediante un cuadro comparativo. Para tal fin se tuvieron en cuenta dos aspectos a analizar:

- Nivel de inversión: alto, medio o bajo.
- Reducción de inventario de la GRB: alto, medio o bajo

Tabla 6.*Cuadro comparativo de alternativas propuestas*

<i>ALTERNATIVAS</i>	<i>NIVEL DE INVERSIÓN</i>	<i>REDUCCIÓN DE INVENTARIO DE GRB</i>
<i>I</i>	MEDIO	ALTO
	<ul style="list-style-type: none"> Equipos para su compresión, transporte, secado y purificado. 	<ul style="list-style-type: none"> Existe un potencial de venta de CO₂ a cliente existente, quien lo recibe en HCM. Se retira la cantidad total de CO₂ saliente de las dos plantas (50-130 TPD)
<i>II</i>	ALTO	BAJO
	<ul style="list-style-type: none"> Grandes recipientes para mayor tiempo de residencia. Cambio en infraestructura del proceso actual realizado con ácido sulfúrico y equipo para compresión. 	<ul style="list-style-type: none"> Reacción para la formación de ácido carbónico reversible. Se retiran aproximadamente 68 TPD de CO₂ a la atmósfera
<i>III</i>	ALTO	MEDIO
	<ul style="list-style-type: none"> Inversión en equipos y catalizadores. Uso de una cantidad considerable del H₂ producido en Parafinas para el caso del metanol y cambio en la infraestructura. 	<ul style="list-style-type: none"> Reacción con conversión menor al 98%. Se retiran aproximadamente 115 TPD de CO₂ a la atmósfera produciendo metanol.

Para el desarrollo del presente trabajo de grado se tomó la alternativa I pues tiene una mayor reducción de CO₂ y un aporte benéfico significativo en cuanto al retiro del gas contaminante a la atmósfera, reduciendo el inventario de la GRB por su potencial de venta.

3.3.1. Desarrollo Conceptual de la Alternativa I

Primeramente, se realizó una caracterización de las dos corrientes de CO₂ a tratar. Las tablas 7 y 8 muestran los parámetros del gas saliente de la Unidad de generación de Hidrógeno U1150 y la Unidad de Turboexpander U2450 en base seca respectivamente. Los datos fueron extraídos de un análisis en el laboratorio industrial de la refinería. Con el fin de hacer un diseño conceptual se

tomó un contenido de agua del 10% molar en las corrientes, valor que fue fijado por Ecopetrol S.A. para el estudio en cuestión y se tuvieron en cuenta solo los componentes principales.

Tabla 7.

Corriente de salida de U1150

<i>COMPONENTE</i>	<i>% MOL</i>
<i>CO₂</i>	94,5
<i>Hidrógeno</i>	4,2
<i>Metano</i>	0,2
<i>Nitrógeno</i>	0,9
<i>Oxígeno</i>	0,2
<i>TOTAL</i>	100
<i>Flujo TPD</i>	73
<i>Flujo [lbmol/h]</i>	183,6
<i>Presión [psig]</i>	8
<i>Temperatura [°F]</i>	200

Tabla 8.

Corriente de salida de U2450

<i>COMPONENTE</i>	<i>% MOL</i>
<i>CO₂</i>	96,96
<i>Hidrógeno</i>	0,03
<i>Metano</i>	1,94
<i>Nitrógeno</i>	0,74
<i>Oxígeno</i>	0,16
<i>Otros</i>	0,17
<i>TOTAL</i>	100
<i>Flujo TPD</i>	40
<i>Flujo [lbmol/h]</i>	90,91
<i>Presión [psig]</i>	6
<i>Temperatura [°F]</i>	120

Para cumplir con la alternativa propuesta se usó la herramienta Google Earth a fin de tener un estimado de distancias y accesorios, la imagen de la línea de transporte se muestra en la figura 4. Esto se usó posteriormente en la elaboración de la simulación en el simulador Aspen Hysys v10. Se tomaron las condiciones de operación actuales de las dos plantas mostradas anteriormente. Así finalmente se construyó el trazo de la línea de recorrido para la cual, se hizo inicialmente el ejercicio teórico usando la Ecuación de Colebrook denotada como ecuación 6, y con el objeto de calcular la totalidad de las pérdidas mayores y menores de la tubería se usaron las ecuaciones 7 a 11.

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \log \frac{\varepsilon/D}{3,7} + \frac{2,51}{Re\sqrt{f}} \quad (6)$$

Donde Re es el número de Reynolds calculado como

$$Re = \frac{\rho D v}{\mu} \quad (7)$$

$$v = \frac{Q}{A} \quad (8)$$

ε/D es la rugosidad relativa y f el factor de fricción. Entonces las pérdidas totales se hallaron por:

$$H_{L_{Totales}} = H_{L_{Mayores}} + H_{L_{Menores}} \quad (9)$$

$$H_{L_{Mayores}} = \sum f \frac{L}{D} \frac{v^2}{2g} \quad (10)$$

$$H_{L_{Menores}} = \sum K_L \frac{v^2}{2g} \quad (11)$$

Así para el cálculo de la potencia del compresor se hizo uso de la ecuación de balance de energía expresada como:

$$\frac{P_1}{\rho g} + \alpha_1 \frac{V_1^2}{2g} + z_1 + h_{bomba,u} = \frac{P_2}{\rho g} + \alpha_2 \frac{V_2^2}{2g} + z_2 + h_{turbina,u} + h_L \quad (12)$$

Y la pérdida de calor en las tuberías como:

$$Q = \frac{2\pi k(T_1 - T_2)}{2,3 \log \left(\frac{D_2}{D_1} \right)} \quad (13)$$

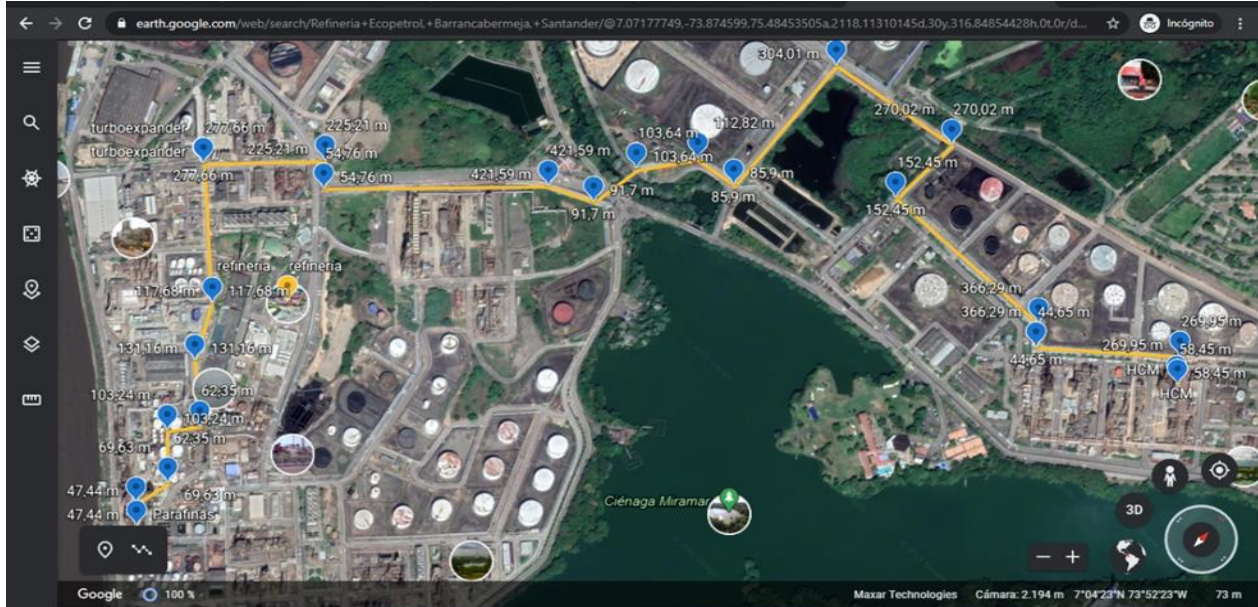
Los cálculos se hicieron con la finalidad de tener una guía aproximada a la hora de la elaboración de la primera parte de la simulación. Una vez se realizó la unión de las corrientes se hizo una tabla comparativa entre el gas resultante de la mezcla y lo requerido por la comercializadora. Los factores tenidos en cuenta para este paralelo fueron la composición molar de CO₂, H₂, CH₄ y H₂O así como el cumplimiento de lo pedido por ellos.

Finalmente, se propuso un método de tratamiento para el gas según los resultados de la tabla comparativa donde se purificó la corriente una vez finalizó el recorrido hasta HCM. Los resultados de esta fase son mostrados en la sección 6.2 en donde se presentan todas las suposiciones hechas con el fin de simular la planta propuesta.

4. Resultados

Todos los resultados obtenidos en el presente trabajo de grado fueron con base en la simulación realizada bajo el simulador Aspen Hysys v10. Esta fue hecha en estado estacionario a condiciones de diseño de planta. Se usó la información de corrientes y condiciones de operación que reposaban en los supuestos y consideraciones obtenidos de la búsqueda bibliográfica, los datos brindados por Ecopetrol y los balances hechos en el análisis de la hidráulica. El paquete termodinámico empleado para la simulación fue Peng Robinson.

Se decidió que el mejor punto de mezcla de las dos corrientes de CO₂ era en la unidad Turboexpander U2450, pues la presión saliente de la Unidad de parafinas era mayor y las pérdidas de presión se contrarrestaron por el diferencial de esta, no siendo necesario el uso de un compresor para el primer tramo. Así, el recorrido más corto en tubería se dió llevando el gas primeramente de Parafinas hacia Turboexpander, recorriendo una distancia de 2654,4ft (808,94 m), seguido de Turboexpander hasta HCM, recorriendo una distancia de 8401,63ft (2560,82 m). Dicho trayecto se muestra en la figura 4.

Figura 4.*Recorrido del gas Turboexpander-Parafinas-HCM*

Para el primer tramo, desde Parafinas hasta Turboexpander se lleva el gas por una línea de 10 in, en acero comercial hasta la unidad de Turboexpander U2450 y se obtuvo una caída de presión de 0,072 psi/100 ft de tubería.

Con la simulación hecha para la unión del gas, se estableció un cuadro comparativo entre la corriente de la mezcla saliente y los requerimientos de la comercializadora. Se tuvo en cuenta como aspecto principal el cumplimiento de las composiciones molares, así:

Tabla 9.

Cuadro comparativo entre gas de unión y el requerido

<i>COMPUESTO</i>	<i>COMPOSICIÓN MOLAR DEL GAS DE MEZCLA</i>	<i>COMPOSICIÓN MOLAR DEL GAS REQUERIDO</i>	<i>CUMPLIMIENTO</i>	
			<i>SÍ</i>	<i>NO</i>
<i>CO₂</i>	0,95345	>0,95	X	
<i>H₂</i>	0,02670	0,0081-0,047	X	
<i>CH₄</i>	0,0086	0,0008-0,001		X
<i>H₂O</i>	0,045	<10ppm		X

Partiendo de esto se evidenció entonces que el CO₂ obtenido de la mezcla de las corrientes salientes de la Unidad de generación de Hidrógeno U1150 y la Unidad de Turboexpander U2450 no cumplía a cabalidad con los requerimientos para su comercialización. Se realizó como ejercicio teórico el proceso para llevar el gas a una cantidad de humedad menor a las 10 ppm y la concentración de metano adecuada. Sabiendo esto, el tratamiento propuesto fue un proceso de compresión para llevar el gas de mezcla hasta HCM, ya que en allí actualmente se tiene un sistema para despacho de dicho producto, seguido de un secado por absorción con TEG y finalmente su purificación en un Splitter.

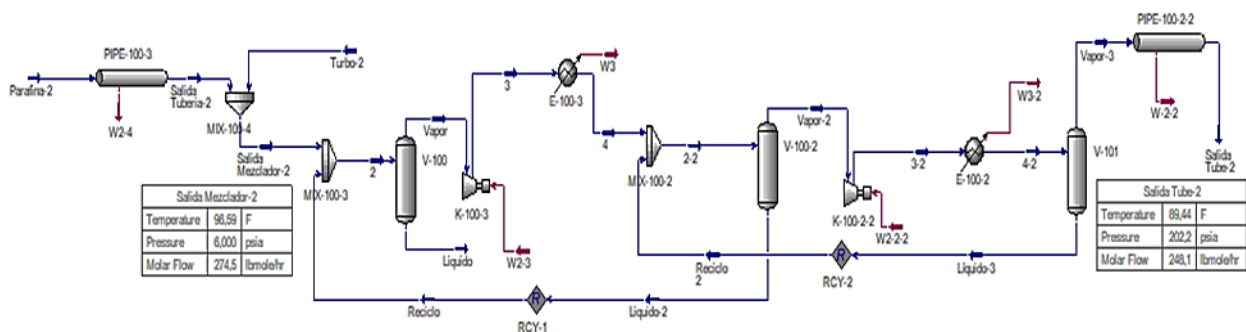
En el segundo tramo de tubería, desde Turboexpander hasta HCM, se envía el gas por una línea de 6 in, con material acero comercial. Fue necesario el uso de un compresor centrífugo de dos etapas y 346 hp de potencia, donde se obtuvo una presión de salida de 206,1 psi y un caudal manejado de 2,757 MMSCFD. La caída de presión en la línea fue de 0,047 psi/100 ft de tubería. La presión de llegada a HCM se requiere en un valor comprendido entre 200-3000 psi ya que esto favorece la absorción con TEG para el secado del gas (presiones altas/temperaturas bajas), método propuesto para esta fase del proceso que se detallará más adelante.

El gas de llegada a HCM obtuvo las siguientes características:

Tabla 10.*Corriente de gas de llegada a HCM*

<i>COMPONENTE</i>	<i>COMPOSICIÓN MOLAR</i>
<i>CO₂</i>	0,9534
<i>Hidrógeno</i>	0,0267
<i>Metano</i>	0,0086
<i>Nitrógeno</i>	0,0058
<i>Oxígeno</i>	0,0013
<i>Agua</i>	0,0041
<i>TOTAL</i>	1
<i>Caudal [MMSCFD]</i>	2,757
<i>Flujo [lbmol/h]</i>	248,1
<i>Presión [psig]</i>	202,3
<i>Temperatura [°F]</i>	89,44

En la figura 5 se muestra la simulación de la línea de transporte.

Figura 5.*Simulación de la línea de transporte*

4.1. Simulación de la Etapa de Secado y Purificación

En primer lugar, la simulación se ejecutó de izquierda a derecha, comenzando con la sección de secado del gas. Todos los resultados que se muestran en este apartado han sido realizados con el simulador anteriormente mencionado. Para las condiciones de operación del

proceso se estableció la presión de llegada a HCM en 200 psi ya que este valor favorece el método de deshidratación seleccionado, evitando que se deba realizar una posterior recompresión.

El proceso de deshidratación con glicol se describe a continuación: el gas húmedo entra a la torre de absorción por el fondo, mientras que el glicol seco lo hace por la parte de arriba y fluye hacia abajo a través de la columna, absorbiendo el agua del gas por contacto a lo largo de la torre. Dicha torre opera en contracorriente y tiene 14 etapas. El gas deshidratado sale por la parte superior, mientras que el glicol rico en agua sale por el fondo y va al sistema de regeneración. Este lo conforma una válvula para despresurizar y un intercambiador glicol/glicol donde intercambia calor con el TEG pobre para aumentar la temperatura, continuando a la torre regeneradora de TEG, pasando a un enfriador y finalmente a una bomba. Se incluyeron en la simulación la purga, la inyección de TEG de reposición y el reciclo. Por otro lado, tan pronto como el gas sale seco de la torre de absorción, finaliza su proceso en la zona de purificación que estaba conformada por un Splitter como se evidencia en la Figura 6.

4.1.1. Supuestos para la Simulación

En la primera etapa se establece el secado del gas. Se escogió este método porque el glicol tiene alta afinidad por el agua, así también los equipos usados para la deshidratación de gas son fáciles de operar y mantener. El glicol cuenta con la capacidad de trabajar en presencia de hidrocarburos pesados y se usó TEG entre los glicoles, ya es más sencillo el proceso de regeneración, basado en la amplia diferencia de los puntos de ebullición del agua y el TEG (212 °F y 549 °F respectivamente) (Rioja, 2015).

Se tomó una relación en la torre absorbadora de 3 gal de TEG/libra de agua retirada (Ribón et al., 2010). La temperatura de la torre fue establecida entre 80 y 110 °F ya que a temperaturas

mayores a 110 °F había pérdidas de glicol, a temperaturas menores a 50 °F ocurría formación de hidratos, así como un aumento en la viscosidad y a temperaturas entre 60 y 79 °F se favorece la generación de espuma. Se establece la temperatura de ingreso del glicol con un ligero incremento de 10 °F con respecto al gas de entrada, puesto que se ha demostrado que mejora la eficiencia de la columna (Rioja, 2015).

Para la regeneración del glicol, debido a que la concentración usada es 99,5 % en masa, se decide que con usar una columna de destilación sería suficiente para eliminar el agua y los hidrocarburos del glicol hasta lograr la concentración requerida. Se tuvo en cuenta que dicha columna operaría a una presión ambiente 14,7 psi y en un rango de entre 211 y 560 °F (Rioja, 2015), donde se escogió una temperatura de tope de la torre de 225 °F ya que con este asegura que el agua pase a estado vapor para poder retirarla, pero conservando el glicol en estado líquido.

Finalmente, se establece una temperatura en el rehervidor de 400 °F con el fin de evitar la descomposición del glicol (Ribón et al., 2010). Se obtuvo un gas seco con las siguientes especificaciones:

Tabla 11.

Corriente de gas seco saliente de la torre de absorción.

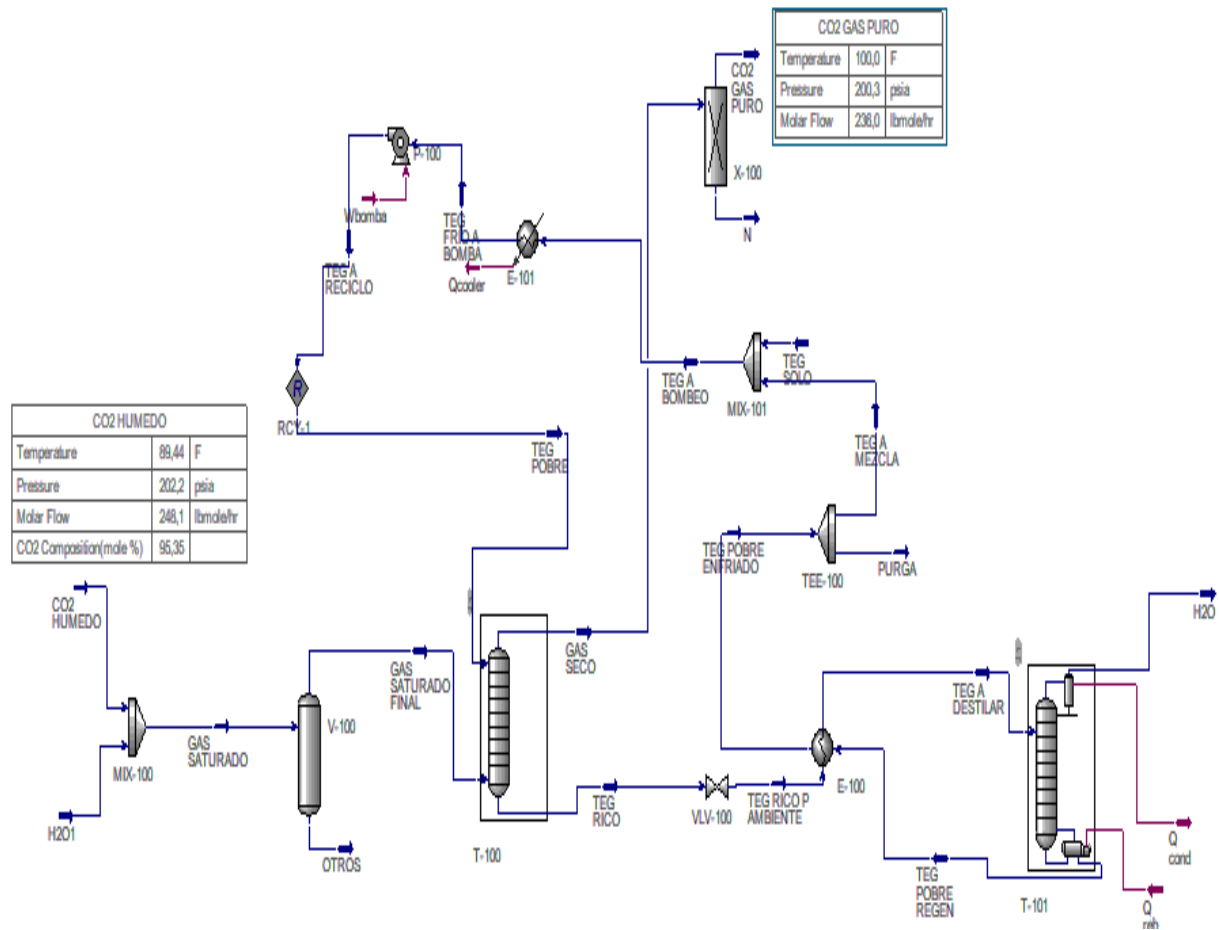
<i>COMPUESTO</i>	<i>COMPOSICIÓN MOLAR</i>
<i>CO₂</i>	0,9570
<i>Hidrógeno</i>	0,0269
<i>Metano</i>	0,0086
<i>Nitrógeno</i>	0,0058
<i>Oxígeno</i>	0,0013
<i>H₂O</i>	0,0002
<i>TEG</i>	0,0000018
<i>Flujo [lbmol/h]</i>	246
<i>Presión [psi]</i>	200,3
<i>Temperatura [°F]</i>	99,39

Como fase final en este proyecto se establece una última etapa de purificación del gas mediante un Splitter. Como resultado de todo el trabajo realizado, se obtuvo dióxido de carbono en estado gas, el cual cumple con los parámetros teóricamente propuestos por la comercializadora. La caracterización de la corriente de salida de CO₂ se muestra en la tabla 12 y la simulación realizada en la Figura 6. El diagrama PFD del proceso se encuentra en el anexo A así mismo las características de dimensionamiento de los equipos arrojados por la simulación se resumen en el anexo B.

Tabla 12.

Parámetros de la corriente final de CO₂

<i>COMPUESTO</i>	<i>COMPOSICIÓN MOLAR</i>
<i>CO₂</i>	0,99775
<i>Hidrógeno</i>	0,0014
<i>Metano</i>	0,0004
<i>Nitrógeno</i>	0,0003
<i>Oxígeno</i>	0,00006
<i>H₂O</i>	0,00001
<i>TEG</i>	0
<i>Flujo [lbmol/h]</i>	236
<i>Presión [psi]</i>	200,3
<i>Temperatura [°F]</i>	100

Figura 6.*Simulación de secado y purificación del gas*

5. Conclusiones

- Se identificaron tres alternativas para la reducción de la huella de carbono de la GRB en base a la revisión bibliográfica efectuada: la comercialización a terceros del CO₂ recuperado para usos industriales, el uso del CO₂ recuperado como reemplazo del agente neutralizante actual en el proceso de tratamiento de aguas residuales de GRB y la instalación de tecnología para conversión del CO₂ recuperado en metano y/o metanol mediante reacciones de reducción con H₂ en presencia de un catalizador como el rutenio o a base de cobre, así como la profundización de la temática a tratar y apropiación de sus términos.
- Se escogió la alternativa comercialización a terceros del CO₂ recuperado para usos industriales como la más favorable bajo el criterio técnico-económico retirando entre 50 y 130 TPD de gas a la atmósfera.
- El diseño preliminar conceptual de la alternativa escogida consiste en la unión de las corrientes de gas saliente de la Unidad de generación de Hidrógeno U1150 y la Unidad Turboexpander U2450, seguido de su secado y purificación.
- Se diseñó una línea de transporte que inició desde Parafinas, se unió con el gas de Turboexpander y se llevó hasta HCM. El total de recorrido fue de 11056,03ft (3369,76 m). Se usó un compresor centrífugo de dos etapas, 346 hp de potencia, presión de salida de 206,1 psi y de 2,757 MMSCFD para el segundo tramo de recorrido. Para cumplir con los requerimientos exigidos por la comercializadora se propuso un sistema de secado por absorción con TEG seguido de una purificación y con base a herramientas de simulación se logró CO₂ en estado gas, subproducto con valor agregado a 99,78% molar.

6. Recomendaciones

Realizar el estudio económico de la alternativa seleccionada para tener una base de inversión con mayor exactitud y así poder implementarla en un futuro cercano.

Referencias Bibliográficas

Air Liquide. (2021). *Carbon dioxide - Gas Encyclopedia Air Liquide | Air Liquide*. Disponible en: <https://encyclopedia.airliquide.com/carbon-dioxide>

Arenas, J. M. (2021). Calentamiento Global, Cambio Climático y Efecto Invernadero. Disponible en: <https://geoinnova.org/blog-territorio/calentamiento-global-cambio-climatico-efecto-invernadero/>

Barrera, B. (2016). *Tecnología de captura y almacenamiento de CO₂ para su uso en los procesos de recuperación mejorada de aceite*. [Tesis de Pregrado]. Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperado de <https://repositorio.unam.mx/contenidos/413039>

Barraza, J. (2019). *¿Qué es la descarbonización?* Center for Climate and Resilience Research. Disponible en: <http://www.cr2.cl/que-es-la-descarbonizacion/>

Brooks, K., Hu, J., y Zhu, H. (2007). Methanation of Carbon Dioxide by Hydrogen Reduction Using the Sabatier Process in Microchannel Reactors. *ScienceDirect*. 62(4), 1161-1170. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250906007214>

Castro, L., y Duarte, Y. (2015). Evaluación del Uso de Dióxido de Carbono (CO₂) Como Agente Neutralizante de las Aguas Residuales Industriales de la Gerencia Refinería Barrancabermeja (Grb) Ecopetrol S.A. A Escala Laboratorio.

Concentración de CO₂ en la atmósfera llega a niveles récord. (2014). Excélsior. Disponible en: <https://www.excelsior.com.mx/global/2014/09/09/980782>

Delicuescencia. (s. f.). Química | Química Inorgánica. Disponible en:

<https://www.fullquimica.com/2011/09/delicuescencia.html>

Essential Methanol (s.f.) Methanol institute. Disponible en: <https://www.methanol.org/about-methanol/>

Jiménez, J. (2012). *Aprovechamiento de Corrientes Residuales de H₂ y CO₂ como Alternativa para Reducir la Huella de Carbono de la Gerencia Fefinería de Barrancabermeja (GRB)*. [Tesis de Pregrado]. Universidad Industrial de Santander.

Linde, A. (2013). *Lo Importante es el Medio Ambiente*. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), 1689–1699.

Muñoz, C., Mora, P., y Recalde, J. (2010). *Estado del Arte de las Tecnologías de Captura y Almacenamiento de CO₂ en la Industria del Cemento*. Disponible en: <http://ficem.org/CIC-descargas/espania/Estado-del-arte-de-las-tecnologias-de-captura-y-almacenamiento-de-CO2-en-la-industria-del-cemento.pdf>

Nuestra Historia. (2014). Ecopetrol. Disponible en:

<https://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/Home/es/NuestraEmpresa/QuienesSomos/NuestraHistoria>

Núñez, A., González, M., y Saura, G. (2015). Proceso de recuperación de CO₂. *ICIDCA*, 49(2), 24-32. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223143421004>

Pallé, C. (2018). El Dióxido de Carbono como Forma Sostenible de Reducir el pH del Agua.

Tecnoaqua, 34, 84–88. Disponible en:

<https://www.tecnoaqua.es/articulos/20190104/procesos-sistemas-dioxido-carbono-reducir->

ph-agua#.YKG3UahKiUI

Ribón, H., Santos, N., Patricia, O., y Cancino, O. (2010). Métodos De Deshidratación De Gas Natural. *Revista Fuentes El Reventón Energético*, 8(2), 55–64. DOI: 10.18273/revfue

Rioja, Adriana (2015). Unidad de Deshidratación y Unidad DOMGAS. Planta de licuación Gorgon LNG. [Tesis de Pregrado] Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía.

Saldívar, S., Cabrera, J., & Reta, J. (2017). Tecnologías de Captura y Almacenamiento de Dióxido de Carbono. *Revista de Ciencias Naturales y Agropecuarias*, 4(12), 22–34.
Disponible en: www.ecorfan.org/bolivia

Sánchez, J., Oliver, R., y Estrany, F. (2006). Planta para la recuperación del dióxido de carbono de los gases de combustión. *Técnica Industrial*, 261, 34–41. Disponible en:
<http://www.tecnicaindustrial.es/tiadmin/numeros/21/35/a35.pdf>

Manual de Descripción de Procesos de la Unidad ptar Ambiental (2016) Vicepresidencia de Refinación y Petroquímica/GRB.

Apéndices

Anexo A. Diagrama PFD de la alternativa seleccionada

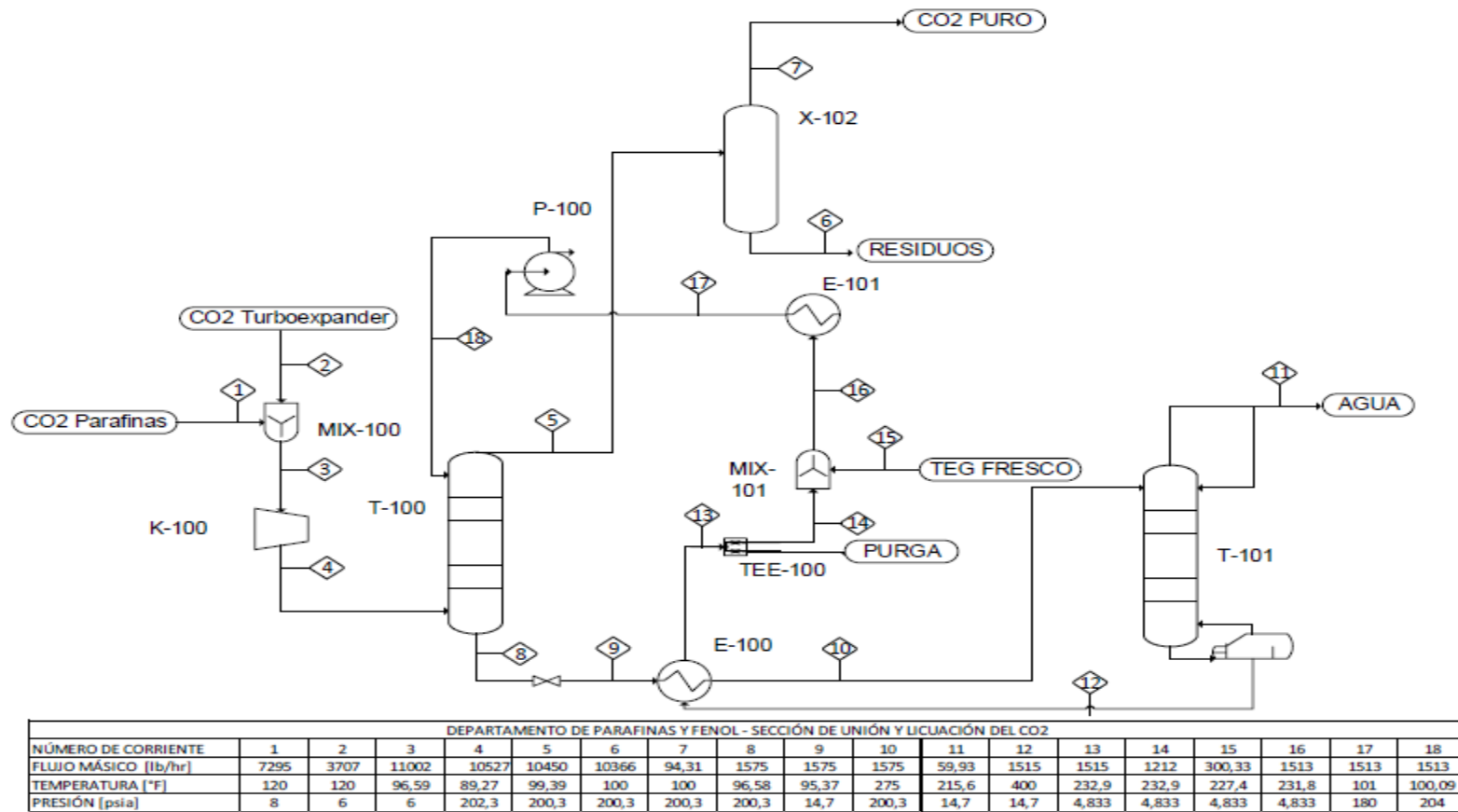


Figura 7. Diagrama PFD del proceso

ANEXO B. Características de dimensionamiento de los equipos principales arrojados por la simulación

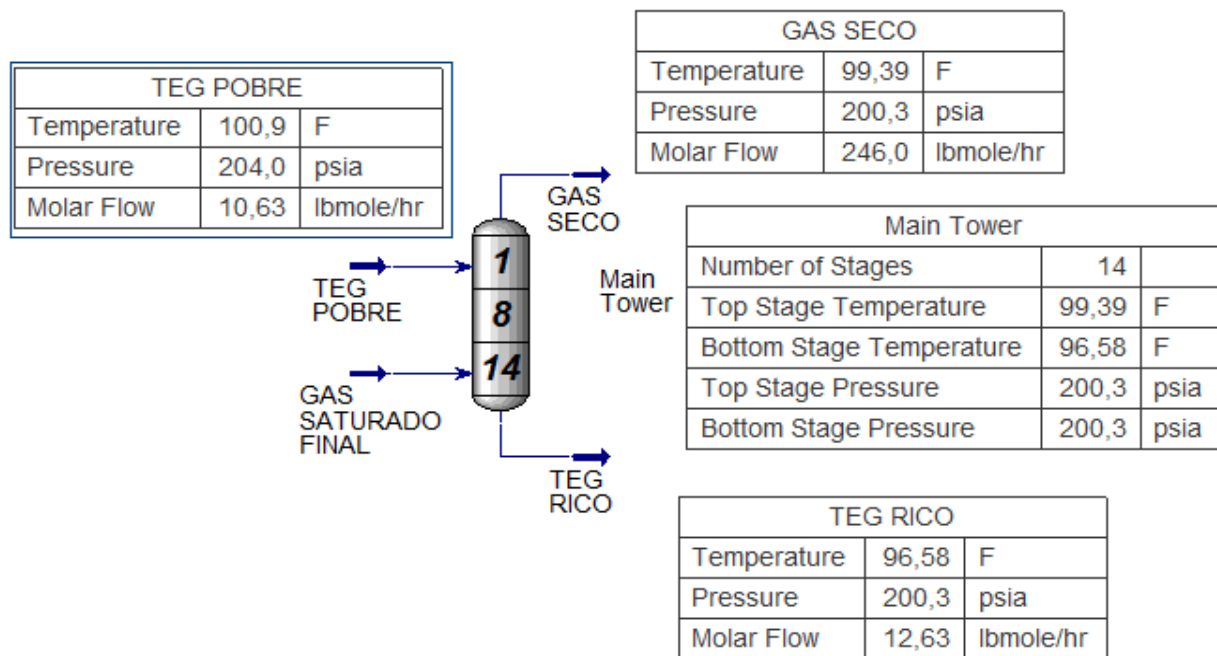


Figura 8. Propiedades de corrientes de la torre absorbadora

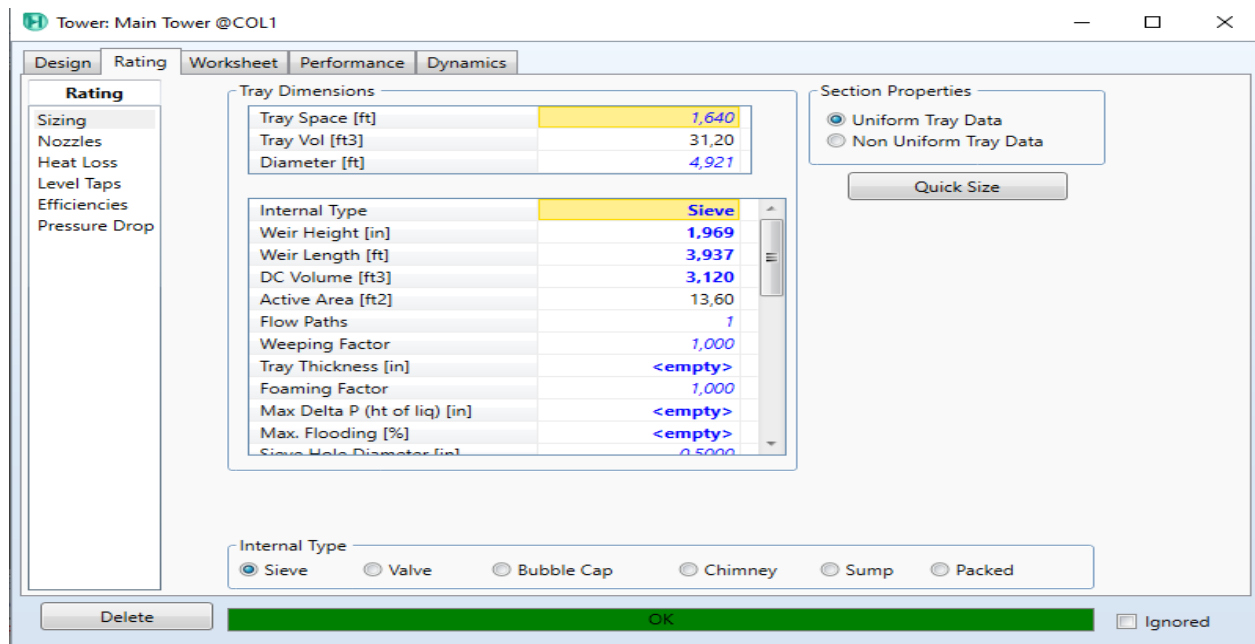


Figura 9. Dimensiones de la torre absorbadora

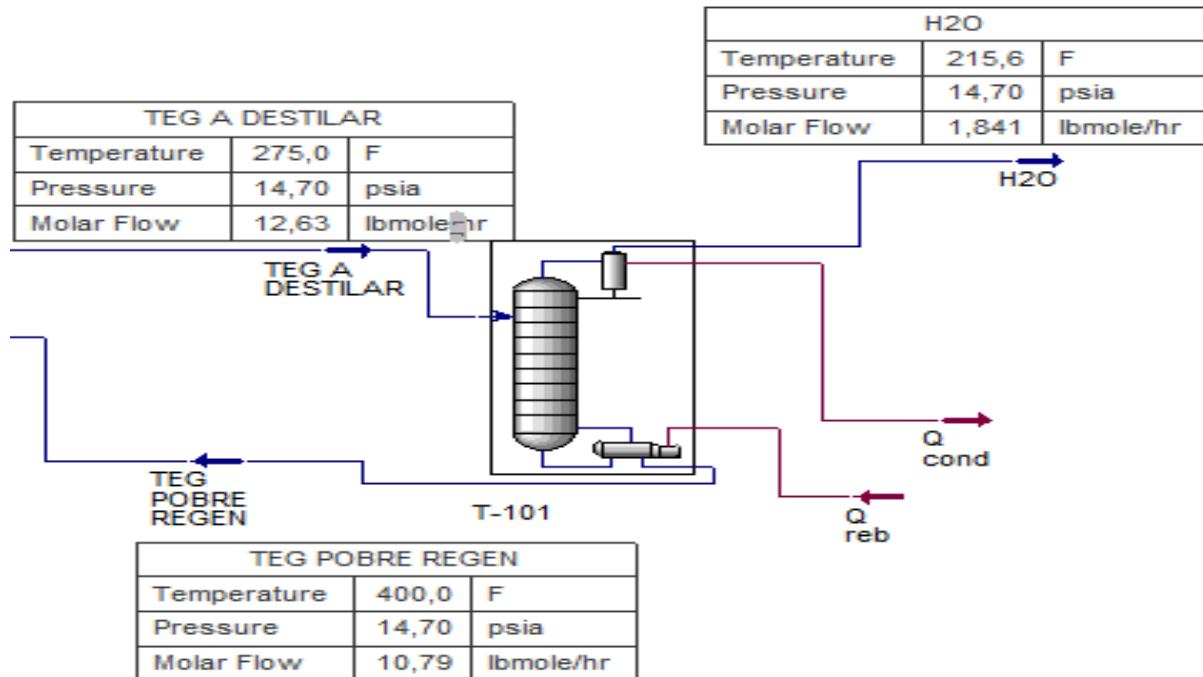


Figura 10. Propiedades de las corrientes de la torre desorbedora

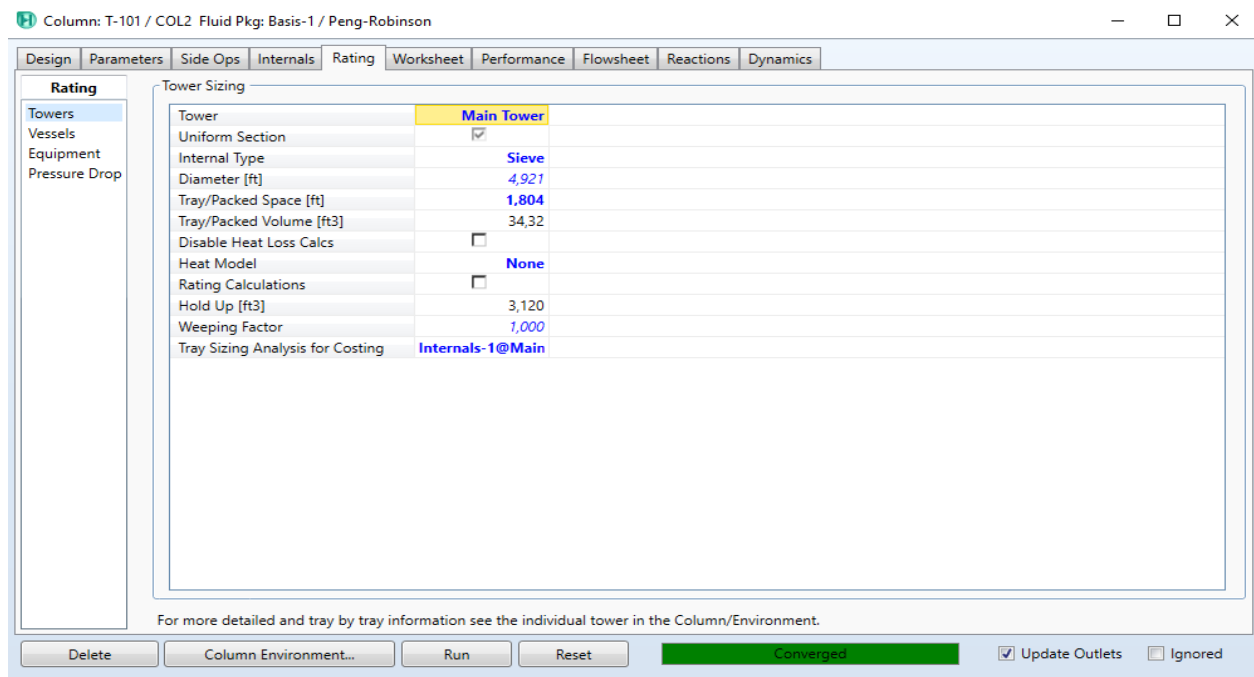


Figura 11. Dimensiones de la torre desorbedora

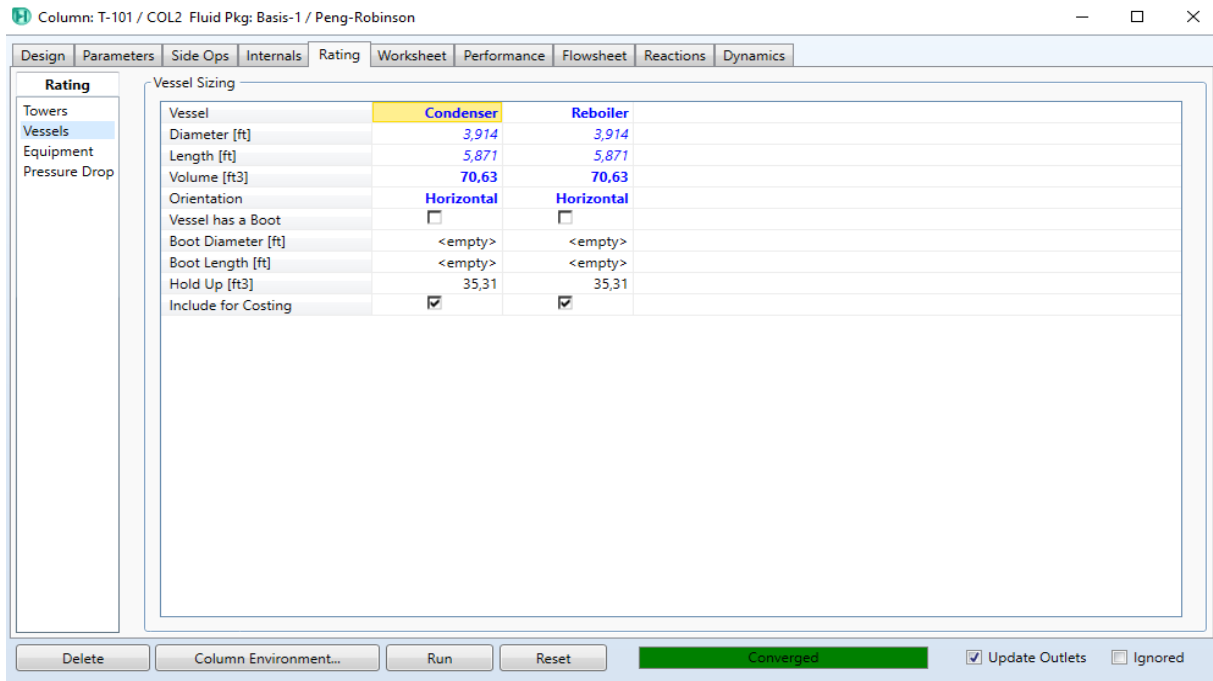


Figura 12. Dimensiones de la torre desorbedora parte 2

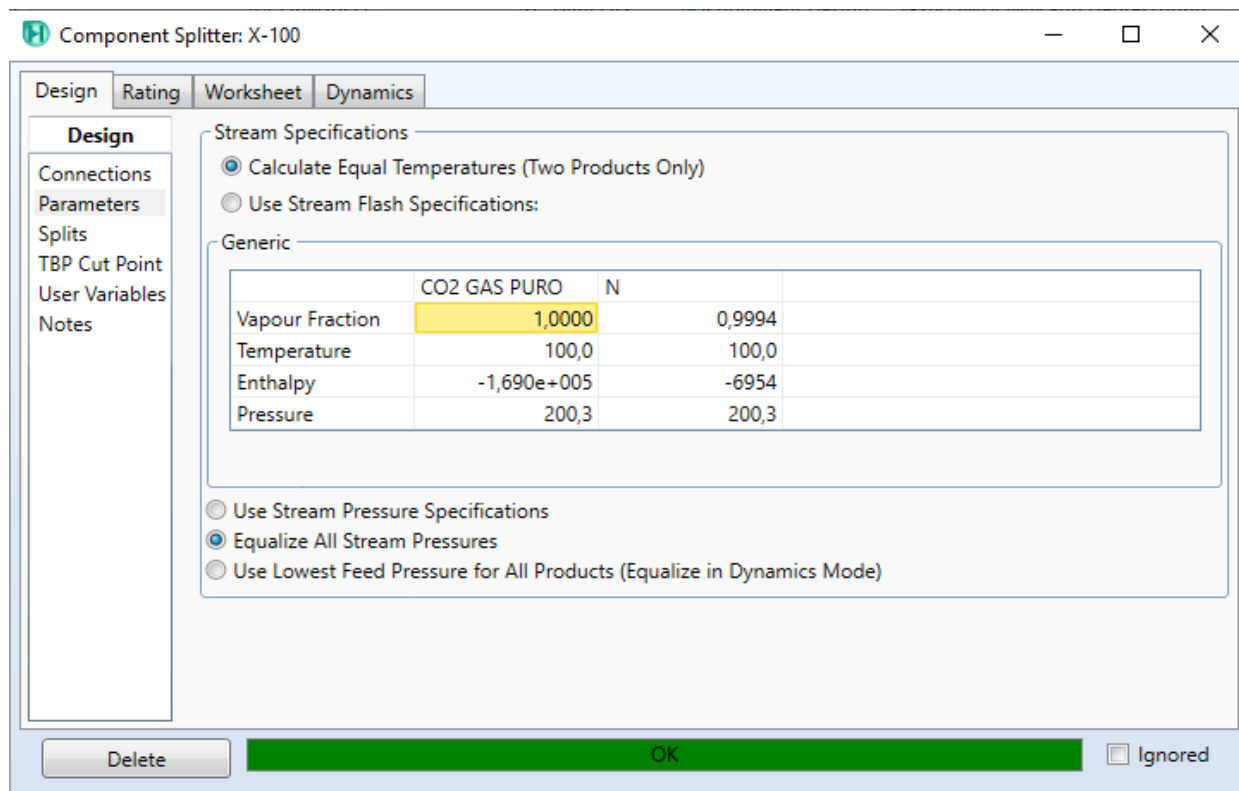


Figura 13. Especificaciones de las corrientes de salida del Splitter