

EVALUACIÓN DEL PERFIL DE TEMPERATURAS EN LA PIRÓLISIS DE ETANO Y SU EFECTO SOBRE RENDIMIENTO HACIA ETILENO.

EDWIN BUITRAGO GOMEZ Y MAURICIO ARIAS RODRIGUEZ

Plan de trabajo de grado para optar al título de:
INGENIERO DE PROCESOS DE REFINACION Y PETROQUIMICA

Director del trabajo de investigación:

PhD VICTOR BALDOVINO

Codirector del trabajo de investigación:

PhD LUIS JAVIER LÓPEZ GIRALDO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
INGENIERIA DE PROCESOS DE REFINACION Y PETROQUIMICA
BUCARAMANGA

2022

Dedicatoria

A mi madre Esther quien me ha demostrado que cuando haces las cosas con amor los resultados siempre son los mejores.

A mi esposa Yurany por su apoyo incondicional y por quererme tanto.

A mis hijos Valeria Lynn y Esteban Felipe quienes con su presencia nutren mis ganas de seguir luchando por mis sueños. Espero marcarles bien el camino con mi ejemplo.

A mis padres Rafael y Alvaro, que me han nutrido con sus enseñanzas.

A mis hermanos(as) Carolina, Brigitte, Flor, Yamid, Vladimir, Brayan y Kevin de quienes siempre recibí voces de aliento.

A mis sobrinas Mariana, Angelica y Alejandra a quienes quiero y aprecio mucho

A mis abuelas Alix y Flor Maria, seres con sabiduría infinita que me enseñaron a ser buena persona.

A mi tía esperanza, mis primas Sandra y Yadira y a mi familia por acogerme siempre que lo necesité.

Edwin Buitrago Gomez

Dedicatoria

A mi esposa por ser el sostén diario y entenderme en esos momentos que requerían parte del tiempo familiar en tiempo de estudio, acompañándome en las noches largas de estudio, dejando de aprovechar su sueño por perseguir junto a mí, ese sueño de ser profesional.

A mis hijos les dedico este triunfo con el mensaje que les dije el día que ingresé a la universidad, queriendo nivelarme a ellos con la intención de verlos esforzarse en el estudio como lo hacía su padre.

A mi madre le dedico este logro de mi vida, porque gracias a ella soy la persona que orgullosamente ella ama con todo su corazón.

A mi padre dedico este momento que a pesar no poder compartirlo en vida siempre estaba orgulloso de mi y sabía que esta meta la lograría.

A todos mis compañeros de estudio por ese tiempo de amistad y compañerismo que vivimos, por conocer todas las demás áreas de nuestra empresa que en momentos de trabajo no se pueden conocer a pesar de trabajar en la misma empresa, de compartir lecciones de cada proceso que han servido para afianzar mi trabajo y enlazarlo con los demás procesos de mi planta.

Mauricio Arias Rodriguez

Agradecimientos

Los autores de este trabajo expresan su agradecimiento a todas aquellas personas que contribuyeron a la realización de este trabajo de grado, pero especialmente:

A la Universidad Industrial de Santander y a sus profesores que trazaron el camino para nuestra formación como profesionales y nos proporcionaron los conocimientos y valores necesarios para lograrlo.

Finalmente, los autores agradecen a Ecopetrol S.A por el apoyo financiero bajo la Modalidad de Beca Pregrado a trabajadores

Tabla De Contenido

<i>INTRODUCCIÓN</i>	12
<i>1. OBJETIVOS</i>	14
1.1 Objetivo General	14
1.2 Objetivos específicos	14
<i>2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE</i>	15
2.1 Teoría general	15
2.2 Estado del arte	19
<i>3. METODOLOGÍA</i>	20
3.1 Etapa experimental	20
<i>4. Resultados</i>	39
<i>5. Conclusiones</i>	43
<i>6. Recomendaciones</i>	44
<i>Referencias Bibliográficas</i>	45
<i>Apéndices</i>	46

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Condiciones operativas iniciales en el Horno H4100C	26
Tabla 2 Condiciones operativas propuestas en el Horno H4100C	26
Tabla 3 Datos de cromatografía de la Corrida 1.	27
Tabla 4 Datos de cromatografía de la Corrida 2.	28
Tabla 5 Datos de cromatografía de la Corrida 3.	29
Tabla 6 Reactor PFR de 1 sola seccion - Horno De Pirolisis	30
Tabla 7 Reactor PFR de 28 secciones - Horno De Pirolisis	30
Tabla 8 Condiciones de definición de la corriente de Etano en Aspen Hysys	31

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Demanda mundial de etileno- esquema comparativo 2013-2023	12
Figura 2 Diagrama grande control del Horno H4100C	13
Figura 3 Perfiles característicos de temperatura en un horno de pirólisis de etano.	16
Figura 4 Metodología desarrollada en el presente trabajo y consta de siete etapas.	21
Figura 5 Secuencia de encendido de quemadores, en cada pared, dispuesta por diseño.	22
Figura 6 Disponibilidad relativa de calor del hogar del horno, con el diseño de 55 quemadores en servicio.	23
Figura 7 Distribución espacial de los quemadores, dispuesto por diseño, en cada pared del Horno	23
Figura 8 Secuencia propuesta de encendido de quemadores, en cada pared.	24
Figura 9 Disponibilidad calor en pared del hogar del horno, con propuesta de 43 quemadores en servicio.	25
Figura 10 Distribución espacial de los quemadores, propuesto, en cada pared del Horno	25
Figura 11 Cinética de la reacción en el reactor PFR - Parámetros de Arrhenius para la pirólisis de etano.	31
Figura 12 Esquema base, simulación 0 (sim0) de reactor PFR, de una 1 sola sección de longitud, con post enfriamiento y separación.	32
Figura 13 Temperatura y suministro de calor a través del PFR de una 1 sola sección longitudinal, simulación 0 (Sim0)	33
Figura 14 Esquema que representa el horno como PFR, con 28 secciones iguales en longitud y consecutivas, con post enfriamiento y separación.	35
Figura 15 Temperatura (°F) registrada y el flujo de calor (Btu/h) suministrado a través de la longitud PFR (16*ft) del horno reactor de 28 secciones de longitud, en las 2 simulaciones propuestas y estudiadas.	36
Figura 16 Temperaturas (°F) registradas y etileno(%mol) generado a través de la longitud PFR (16*ft) del horno reactor de 28 secciones de longitud, en las 6 simulaciones propuestas y estudiadas.	37
Figura 17 Flujo de calor (Btu/h) suministrado y etileno (%mol) generado a través de la longitud PFR (16*ft) del horno reactor de 28 secciones de longitud, en las 6 simulaciones propuestas y estudiadas.	38
Figura 18 Cromatografía en la corrida 1, 2 y 3 para el etileno y etano versus el tiempo en minutos.	40
Figura 19 Simulación 1 (Sim1) - Temperatura, Flujo de calor Vs Longitud PFR.	41
Figura 20 Simulación 3 (Sim3) - Temperatura, Flujo de calor Vs Longitud PFR.	41
Figura 21 Simulación 8 (Sim8) - Temperatura, Flujo de calor Vs Longitud PFR	42
Figura 22 Temperaturas de piel de tubos tomadas en una de las corridas de planta, notese la disminución de temperaturas en los tubos 5, 6 y 7.	42

LISTA DE APENDICES

Apéndice A. MDPU, Manual de procesos de la Unidad de etileno II, capítulo 2

Los apéndices están adjuntos y puede visualizarlos en la base de datos de la biblioteca UIS

Glosario

Aspen Hysys: Es un simulador de procesos químicos desarrollado actualmente por AspenTech que se utiliza para modelar matemáticamente procesos químicos, desde operaciones unitarias hasta refinerías y plantas químicas completas.

Decoquización: Remoción del coque depositado dentro de los serpentines del horno de pirólisis mediante la acción del vapor y aire. El procedimiento se ejecuta cuando el Horno queda en stand by. Durante la etapa de quemado, fluye a través de los serpentines aire y vapor que remueve el coque remanente mediante la combustión del coque.

Cracking: Visto desde la química, es el rompimiento de enlaces atómicos o moleculares.

Cracking Térmico: Es el rompimiento de enlaces atómicos o moleculares a través del suministro de calor y sin la necesidad de catalizadores.

Cracking Catalítico: Es el rompimiento de enlaces atómicos o moleculares a través del suministro de calor y en la presencia de catalizadores.

DCS: (Distributed Control System), es un sistema de control aplicado a procesos industriales complejos en las grandes industrias como petroquímicas. trabajan con una sola base de datos integrada para todas las señales, variables, objetos gráficos, alarmas y eventos del proceso.

Gas combustible: Mezcla de gases con alto contenido de Metano ($[CH_4] > 95\% \text{ mol}$) que también incluye en menor cantidad Hidrogeno y trazas de H_2S , humedad y CO_2 .

GRB: Gerencia Refinería Barrancabermeja.

Pirólisis: Dícese de cracking térmico en ausencia de oxígeno, generalmente en presencia de vapor de agua.

PFR (Plug Flow reactor): Reactor tipo pistón, sigla que hace referencia a uno de los 4 tipos de reactores básicos en procesos químicos industriales. El cual es básicamente un tubo en donde los reactivos fluyen bajo unas condiciones de flujo, presión, concentración y temperatura para que ocurra una reacción específica.

Temperatura de Piel: Temperatura sobre la superficie exterior del tubo en la zona radiante.

Resumen

Título: Evaluación del perfil de temperaturas en la pirólisis de etano y su efecto sobre el rendimiento hacia etileno.*

Autor: Mauricio Arias Rodriguez, Edwin Buitrago Gomez**

Palabras Clave: Pirólisis, Etileno, Perfil de temperatura, Quemador, Severidad.

Descripción: La pirólisis se realiza a altas temperaturas, mayores a 1100 °F, la reacción se lleva a cabo en presencia de vapor de agua como diluyente, el cual ayuda a disminuir la presión parcial de las cadenas de hidrocarburos y a homogenizar y transportar el calor al interior de cada tubo del horno reactor.

Son múltiples las variables que afectan la pirolisis, en este trabajo de investigación se define al “perfil de temperatura” en un horno de pirólisis, como la trayectoria de temperaturas que sigue el gas a través de toda la longitud del tubo en la zona radiante del horno. El intervalo del perfil de temperatura estudiado se limita en el rango de 1100-1525 °F. Los resultados obtenidos fueron alcanzados mediante la realización de 3 corridas en un horno reactor de planta en donde se propuso una nueva distribución de quemadores en servicio para generar un nuevo perfil de temperatura en los tubos de la zona radiante en el horno de pirólisis.

Los resultados evidenciaron un aumento en el rendimiento hacia etileno, Hidrogeno y metano del orden del 1-2% mol; adicional, y de forma colateral hubo una disminución en la severidad (temperatura de piel) sobre los últimos tubos de la zona de radiación en el hogar del horno de pirólisis.

Para contrastar los resultados obtenidos en las 3 corridas, se diseñaron y ejecutaron 10 simulaciones en Aspen Hysys con diferentes configuraciones de suministro de calor, encontrando resultados de simulación similares a los de las corridas del horno de pirólisis.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería química. Ingeniería de refinación y proceso petroquímicos. Director del trabajo de investigación: Victor Baldovino, Codirector Del Trabajo De Investigación: Luis Javier López Giraldo.

Abstract

Title: Evaluation of the temperature profile in the pyrolysis of ethane and its effect on the kinetics and yield towards ethylene.*

Author(s): Mauricio Arias Rodriguez, Edwin Buitrago Gomez*

Key Words: Pyrolysis, Ethylene, Temperature profile, Burner, Severity.

Description: Pyrolysis is carried out at high temperatures, greater than 1100 °F, the reaction is carried out in the presence of water vapor as a diluent, which helps to reduce the partial pressure of the hydrocarbon chains and to homogenize and transport heat to the interior. of each tube of the reactor furnace.

There are multiple variables that affect pyrolysis, in this research work the “temperature profile” in a pyrolysis oven is defined as the temperature path followed by the gas through the entire length of the tube in the radiant zone of the oven. The range of the studied temperature profile is limited to the range of 1100-1525 °F. The results obtained were achieved by carrying out 3 runs in a plant reactor furnace where a new distribution of burners in service was proposed to generate a new temperature profile in the tubes of the radiant zone in the pyrolysis furnace.

The results showed an increase in the yield towards ethylene, hydrogen and methane of the order of 1-2% mol; Additionally, and collaterally, there was a decrease in severity (skin temperature) on the last tubes of the radiation zone in the hearth of the pyrolysis oven.

To contrast the results obtained in the 3 runs, 10 simulations were designed and executed in Aspen Hysys with different heat supply configurations, finding simulation results similar to those of the pyrolysis furnace runs.

* Degree Work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Petrochemical refining and process engineering. Director of the research work: Victor Baldovino, Co-director of the Research Work: Luis Javier López Giraldo.

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, casi la mitad de la producción de etileno se basa en el craqueo con vapor de nafta ligera (craqueo de líquidos). La desventaja es que el craqueo con líquidos de gas natural (craqueo con gas) produce una cantidad menor de subproductos más pesados (butadieno, isobutileno, n-butenos, gasolinas) utilizados en la producción de productos petroquímicos derivados. (Pavone, A.2014)

Figura 1

Demanda mundial de etileno- esquema comparativo 2013-2023



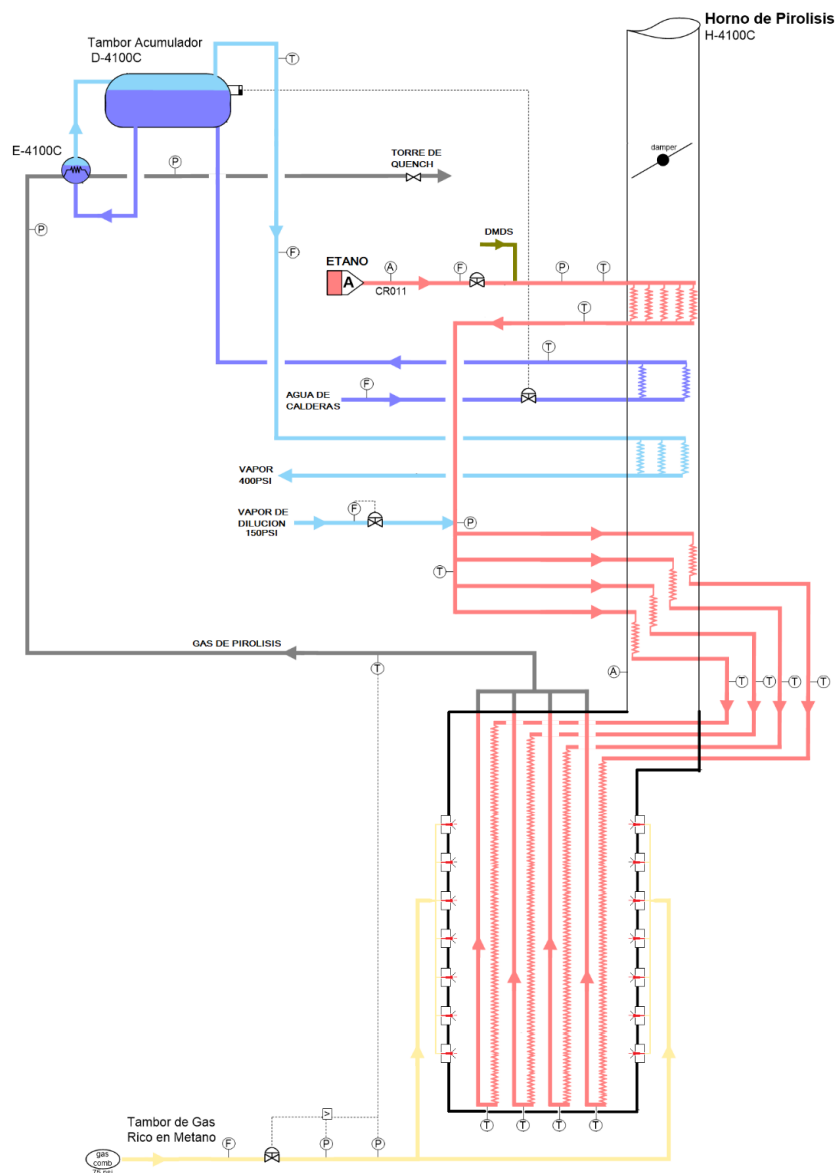
Nota. Tomado de: Producción y aplicación del etileno y sus derivados en el desarrollo de la industria petroquímica mexicana, Chirino G. Evelyn, 2016.

En Ecopetrol, en la planta de etileno II de la refinería de Barrancabermeja, se utiliza etano gaseoso, el cual se le añade dimetil-disulfuro para controlar la coquización y la formación de CO y CO₂. Esta corriente entra en la sección de convección de los hornos, intercambiando calor con los gases de combustión que fluyen hacia la chimenea. A la salida de la sección de convección el etano se mezcla con vapor de agua para dilución en proporción controlada. La mezcla etano-vapor de dilución se divide por medio de cuatro serpentines pasando por la zona convectiva del horno para entrar luego en la zona radiante donde se desarrollan las reacciones de pirólisis convirtiendo parte del etano cargado en etileno. El gas de pirólisis que sale del horno pasa a través de los enfriadores de gas de pirólisis donde se enfría rápidamente con el propósito de parar las reacciones secundarias de pirólisis. La planta

de etileno está diseñada para procesar 57.630 lb/h y puede cargar corrientes de diferentes plantas, esto deriva en producir 100.000 ton/año de etileno. El etileno producto de la unidad contiene una concentración en porcentaje en volumen de 99,9% de etileno y su flujo de producción promedio es de 20.000 lb/h y se envían para las Plantas de Polietileno I/II.

Figura 2

Diagrama grande control del Horno H4100C



Nota. Tomado y adaptado de "MDPU, Manual de procesos de la Unidad de etileno II, capítulo 2"

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo General

- Evaluar el efecto de la distribución de quemadores en los rendimientos hacia etileno, modificando el perfil de temperaturas en la zona radiante en los hornos de pirólisis de la planta de etileno II de la refinería de Barrancabermeja.

1.2 Objetivos específicos

- Estudiar mediante modelamiento en el software Aspen Hysys el efecto de nuevas distribuciones de quemadores sobre el perfil de temperatura, y los rendimientos hacia etileno en los hornos reactores PFR.
- Evaluar el efecto de 2 de las configuraciones modeladas en el software Aspen Hysys implementando 3 corridas en la operación real del horno de pirolisis de la Planta de Etileno II.
- Integrar los resultados del modelamiento en Aspen Hysys y las corridas en el horno reactor de planta, generando resultados respecto los rendimientos hacia etileno y el perfil de temperaturas en la pirolisis de etano.

2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

2.1 Teoría general

La pirólisis o ruptura térmica de hidrocarburos es el rompimiento de moléculas de la carga en cadenas hidrocarbonadas de menor peso molecular. A altas temperaturas (mayores de 1100 °F), el etano se vuelve inestable y se descompone en hidrógeno, metano, etileno, y otros. Las reacciones de pirólisis o craqueo térmico son reacciones principalmente de deshidrogenación y rotura del enlace químico covalente. La reacción se lleva a cabo en el horno reactor donde el etileno se produce por craqueo térmico de la carga de etano en presencia de vapor de agua como diluyente, el cual ayuda a disminuir la presión parcial de las cadenas de hidrocarburos y a homogenizar y transportar el calor al interior de cada tubo del horno reactor. (Saavedra R, Jacqueline.2010)

Desde el punto de vista industrial, hay que tener en cuenta que el horno de pirolisis es un reactor tubular, y además posee una longitud (136,5 m aproximadamente por serpentín) considerable como corresponde a este proceso, no es viable elevar instantáneamente, la carga, a la temperatura de reacción deseada, y mantenerla constante durante toda su longitud, si no que la temperatura evoluciona a lo largo del reactor, aumentando progresivamente desde la entrada hasta la salida. En consecuencia, más que una determinada temperatura de reacción habrá que considerar un perfil de temperatura.

Atendiendo la influencia que tiene la temperatura en la distribución de productos, los autores consultados encuentran que al aumentar la temperatura aumenta el rendimiento en el conjunto de olefinas.

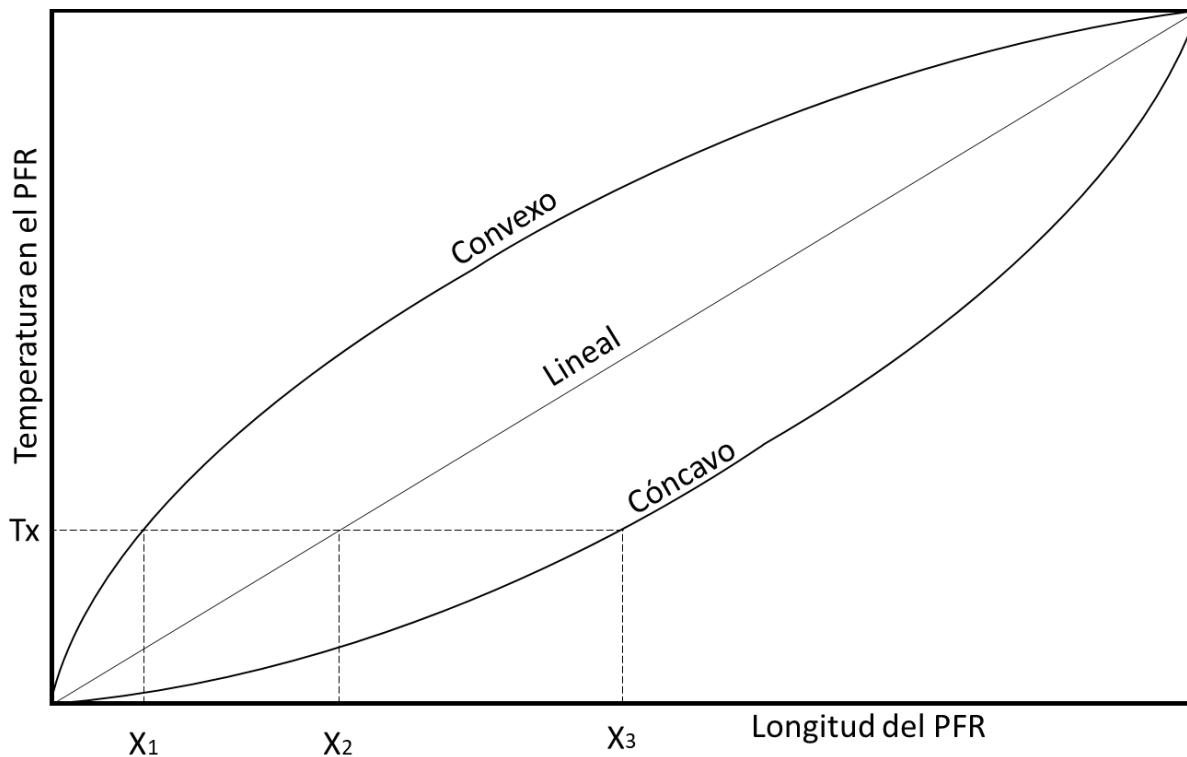
En el estudio de la influencia del llamado perfil de temperaturas del reactor sobre el rendimiento de productos, se debe considerar la forma del perfil que puede presentarse. Si las sustancias en reacción se calientan rápidamente y se mantiene la elevada temperatura en el reactor durante un tiempo relativamente largo, se obtiene el llamado perfil convexo de temperatura.

No obstante, si las sustancias en reacción se calientan lentamente al principio, y el calor se introduce en mayor cantidad en la última zona del reactor, se obtiene el llamado perfil cóncavo de temperatura. Entre estos dos casos de perfil curvo, se encuentra aquel para el cual la temperatura aumenta constantemente y de forma lineal conforme el gas recorre el reactor y que se denomina perfil lineal de la temperatura.

En consecuencia, la elección de un perfil convexo, para una misma temperatura de salida, implica un aumento en la intensidad de la operación, lo que lleva consigo el mantenimiento de temperatura en valores más forzados y, por tanto, más costosos obligando a optimizar la operación. No obstante, este es el tipo de perfil más utilizado a nivel Mundial. (Lopez C, Antonio. 1984).

Figura 3

Perfiles característicos de temperatura en un horno de pirolisis de etano.



Nota. Tomado de “*El proceso de pirolisis con vapor, modelos Cinéticos*” (p. 47), por Lopez Cabanes y Col, 1984, Universidad de Murcia.

Las reacciones de pirólisis generalmente son un craqueo térmico que se realiza sobre el etano mezclado con vapor de agua. La reacción de craqueo a partir de la carga de etano produce principalmente etileno y otros subproductos, los cuales varían desde hidrógeno, metano y olefinas de bajo peso molecular hasta aromáticos pesados. Existen reacciones indeseables como la coquización (formación de coque), que causa daños en las paredes de los serpentines (tubos) internos en el horno. Cuando esto ocurre, se reduce la transferencia de calor y se incrementa la temperatura de superficie de

los serpentines haciendo que se formen puntos calientes (puntos en donde se sobrepasa la temperatura de piel externa máxima de operación) a través de los serpentines. Esto conlleva a sacar de servicio el horno para realizar una decoquización. (retiro del coque interno formado en los serpentines). Las reacciones se hacen en presencia de vapor de agua con el fin de incrementar el rendimiento de los productos y reducir la formación de coque a través de la disminución de la presión parcial de las moléculas presentes en los hidrocarburos de la reacción. Además, el vapor reduce el tiempo de reacción y reduce el tiempo total de los gases en los serpentines (tiempo de residencia). Se considera para el diseño una proporción aproximadamente de 0.4 libras de vapor de dilución por libra de etano de carga.

La distribución de los productos en las reacciones primarias depende de:

- Tipo de carga que se craquea.
- Temperatura de craqueo.
- Presión parcial de los hidrocarburos.
- Tiempo de residencia en el serpentín (tiempo para pasar a través del serpentín)

Además del tiempo de residencia, la temperatura de operativa de reacción (1370 – 1535 °F) es la variable de proceso más importante. Esta influye no sólo en la reacción de pirólisis, sino que también determina las condiciones del límite mecánico para el diseño del horno. A temperaturas superiores a la temperatura de reacción límite de operación (1535 °F) se promueven en forma considerable reacciones secundarias y de coquización. Debido a que la reacción es en fase gaseosa, el coeficiente de transferencia de calor (comparativo entra fases de la cantidad de calor transferido) en el interior del tubo es relativamente bajo. Por esto, el metal de los tubos tiene una temperatura mayor que la del gas de pirólisis. Este efecto tiene un mayor impacto en los tubos finales de la zona radiante donde la temperatura de operación es mayor. La temperatura de operación en la piel de los tubos de la sección radiante está limitada aproximadamente a 1870 °F y esta temperatura no debe ser excedida en operación. Estas reacciones de craqueo térmico son de naturaleza endotérmica, entonces, el calor debe suministrarse para que la reacción se desarrolle. Cuando se suministra calor a la reacción, ésta se desarrolla a una suficiente velocidad con el fin de absorber la mayor parte del calor de la reacción. Cuando la reacción deja de consumir calor, el aumento en la temperatura es mínimo a medida que el

flujo avanza a través de los serpentines radiantes. Debido a esto, la temperatura de pared de los tubos es más alta a la salida y es donde más fácilmente se forma el coque. A medida que las reacciones de pirólisis avanzan, se produce hidrógeno junto con radicales libres y moléculas que son deficientes en hidrógeno. Estas moléculas son inestables y se descomponen formando coque. La transmisión del calor a los serpentines y el caudal del gas de pirólisis gobiernan el perfil de temperatura del gas e influyen en la velocidad de la deposición del coque. La descomposición del acetileno a grandes temperaturas forma coque. Es importante ejercer un control sobre la temperatura de pared de los serpentines, pero el seguimiento a este control es una operación difícil. Debido a esto, la temperatura de salida de los serpentines se usa como guía operativa para hacer seguimiento y control al proceso de decoquización. Tanto la temperatura de salida de los serpentines como la temperatura de pared de estos difieren en pequeña proporción, pero la temperatura de salida es un buen método para controlar la decoquización. Los rendimientos a etileno aumentan con la temperatura de reacción, pero hay un límite a esta relación. A altas temperaturas de reacción toman importancia las reacciones secundarias, en las cuales las olefinas ligeras reaccionan para formar compuestos pesados cíclicos. Esto reduce el rendimiento de etileno y produce coquización. Las reacciones secundarias se favorecen a presiones altas. Entonces, el proceso se debe llevar a cabo a presiones relativamente bajas. La severidad es una medida del nivel de craqueo que se lleva a cabo en el serpentín de los hornos de pirólisis. Una severidad alta significa alta tendencia al rompimiento de las moléculas. Una severidad baja significa lo contrario. Para una carga de etano la severidad se calcula comparando la masa de etano entrando y saliendo del serpentín de los hornos. (Ecopetrol, GRB, Etileno II, 2012)

2.2 Estado del arte

La tecnología SFT® (Swirl Flow Tube), que utiliza tubos helicoidales que permiten mejorar los coeficientes de intercambio térmico, puede utilizarse en todos los hornos y mejora aún más el rendimiento (selectividad, capacidad y longitud de recorrido). (Goethem, Marco & Zhang, G. & Guillaume, J.2014).

Los rendimientos de etileno son favorecidos por la baja presión, alta temperatura y bajo tiempo de residencia en el tubo. El tiempo de residencia puede reducirse acortando la longitud de los tubos, pero esto conduciría a mayores flujos de calor a través de las paredes del tubo y, por lo tanto, temperaturas de pared más altas. Esto obviamente significaría que se necesitarían materiales de tubos mejores y más caros para la misma capacidad del horno. Además, temperaturas de pared más altas también darían como resultado más deposición de coque. Por lo tanto, cualquier tecnología que pueda mejorar las velocidades de transferencia de calor sin elevar las temperaturas de la pared del tubo sería una gran ventaja. (De Jager, Jan A. 2015)

La tecnología “Swirl flow tube” (SFT®) de Technip hace precisamente esto. SFT® se forma doblando un tubo recto de tal manera que la línea central del tubo traza una hélice en un espacio tridimensional. Estos tubos se caracterizan por pequeñas amplitudes y pasos de diferentes longitudes. La amplitud máxima de la hélice es menor que el radio del tubo y proporciona una línea de visión a través del tubo. La forma contribuye a la optimización del proceso de craqueo cambiando el perfil de flujo de 2D a 3D.

La geometría de SFT® induce un remolino y promueve la mezcla circunferencial y la transferencia de calor convectiva dentro del tubo. Este flujo de turbulencia aumenta la transferencia de calor mediante una mezcla más intensa en la circunferencia en comparación con los tubos rectos clásicos. Esto conlleva una pequeña penalidad en forma de una mayor caída de presión del tubo. Los tubos SFT® proporcionan velocidades de transferencia de calor entre el 35 y el 90% más altas que los tubos rectos, con una caída de presión del 40 al 90% superior. La investigación ha demostrado que su caída de presión aumenta aproximadamente linealmente en SFT® mientras que las tecnologías alternativas tienen una penalización mayor. Como resultado de lo anterior, SFT® tiene una ventaja significativa sobre otras tubos con atributos especiales implementadas en ellas. (Van Goethem, Marco.2019).

Technip desarrolló el equipo para transformar una máquina de doblado de inducción bidimensional en una tridimensional. Esta última se requiere para crear la forma helicoidal de los tubos SFT®. Este proceso puede doblar todo tipo de tubos radiales, por ejemplo: 25Cr35NiNb o 35Cr45NiNb de todos los proveedores de tubos. El mantenimiento de los tubos SFT® no es diferente de los tubos rectos. Si hay un bloqueo parcial en un tubo, es posible reemplazar sólo una pequeña parte, como se puede hacer para un tubo recto. Esto requiere la disponibilidad de tubos SFT® de repuesto.

Las Ventajas del SFT® son:

- La longitud de las corridas de un horno puede ser fácilmente de 20 a 50 días más, con la misma capacidad.
- Aumento de capacidad, típicamente de 10 a 30% con un rendimiento de etileno similar o igual.
- Permiten una mayor selectividad reduciendo el tiempo de residencia a la misma capacidad.
- Aumento en la proporción de dilución del vapor para mejorar los rendimientos y reducir la formación de coque.
- La tecnología SFT® se aplica mejor en tubos con temperaturas de metal de tubo más altas.

(De Jager, Jan A. 2015)

3. METODOLOGÍA

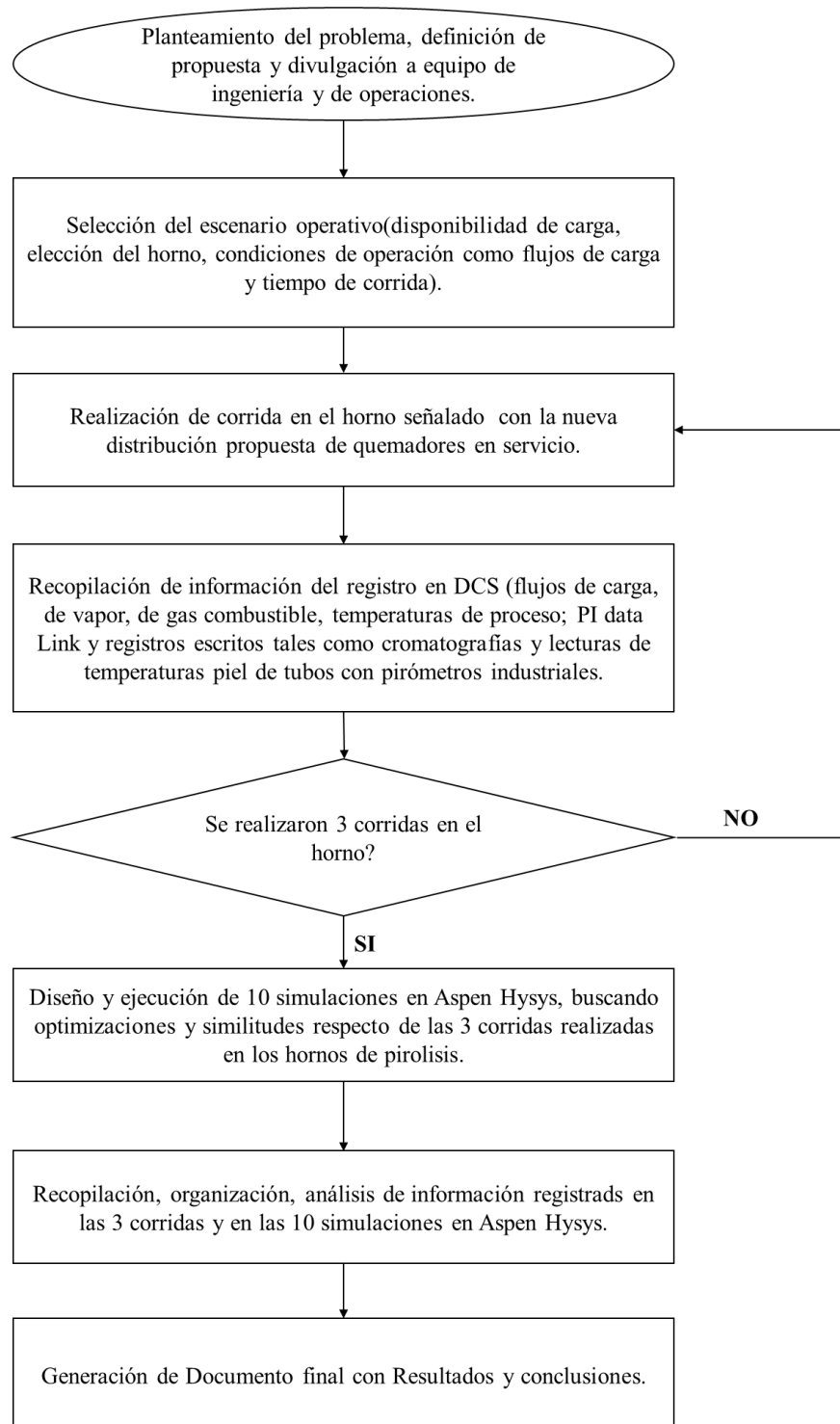
3.1 Etapa experimental

En la figura 2, se observa el diagrama de flujo con las principales etapas utilizadas en la metodología experimental.

Durante el desarrollo de esta investigación se hizo una revisión de las principales tecnologías utilizadas en la pirolisis de etano, localizándose una oportunidad de optimizar las curvas de perfiles de temperatura, en la zona radiante, a través de la redistribución de quemadores en servicio en el horno.

Figura 4

Metodología desarrollada en el presente trabajo y consta de siete etapas.



Fuente: el autor

Etapa 1. Planteamiento del problema, definición de propuesta y divulgación a equipo de ingeniería y de operaciones.

Los hornos de pirolisis de la planta etileno II en la refinería de Barrancabermeja, tienen 110 quemadores por diseño, 55 en la pared Norte y 55 en la pared Sur, no poseen quemadores en la pared lado oriental u occidental , como tampoco en la parte inferior o superior.

Actualmente se utilizan los 110 quemadores encendidos cuando se desea pirolisar el máximo flujo de etano a la mayor temperatura de Reacción, este modo de operación genera una “curva convexa” de temperatura en el flujo de etano a través del recorrido en los tubos de la zona radiante.

La secuencia de encendido de quemadores , en cada pared, esta dispuesta por diseño como se muestra en la figura 3.

Figura 5

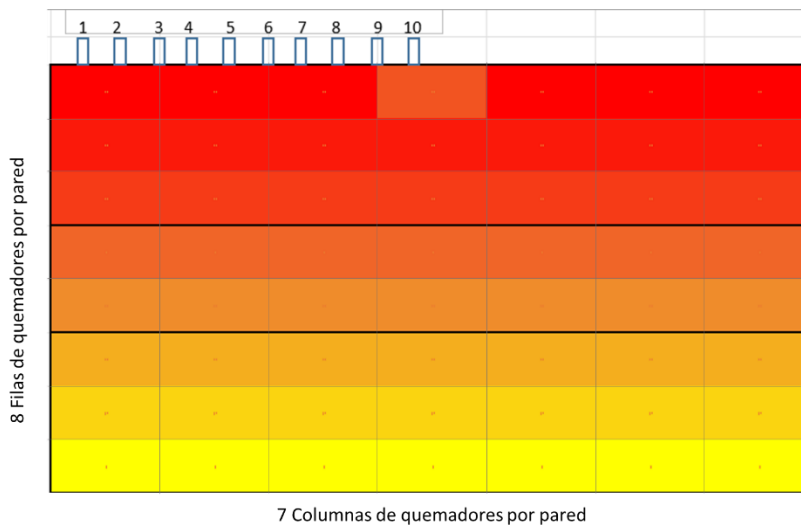
Secuencia de encendido de quemadores, en cada pared, dispuesta por diseño.

40	32	55		54	31	39
30	38	42	53	41	37	29
36	28	52	43	51	27	35
26	34	16	50	15	33	25
14	24	13	49	12	23	11
22	8	48	9	47	10	21
7	20	6	46	5	19	4
18	1	44	2	45	3	17

Nota. El gráfico representa la disposición de diseño de los quemadores en cada pared del horno reactor de planta en etileno II. Fuente: el autor

Figura 6

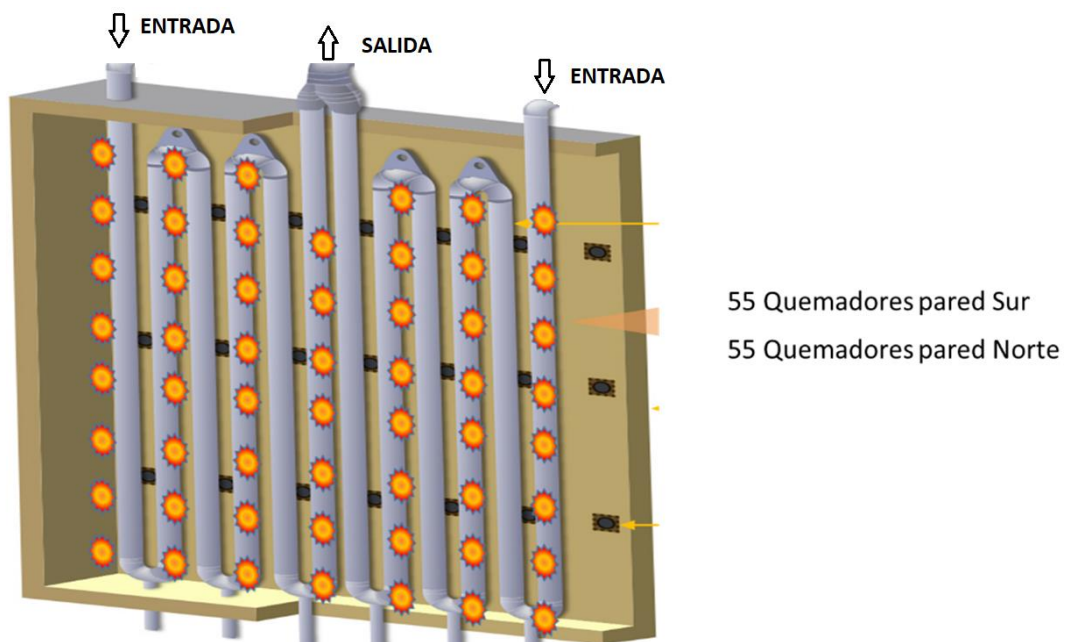
Disponibilidad relativa de calor del hogar del horno, con el diseño de 55 quemadores en servicio.



Nota. El gráfico representa espacialmente la disposición por filas y columnas de los quemadores en cada pared del horno reactor de planta en etileno II. Fuente: el autor

Figura 7

Distribución espacial de los quemadores, dispuesto por diseño, en cada pared del Horno



Nota. adaptado de https://www.kubota.com/products/materials/products/cracking_coil/index.html

Una de las principales ventajas que ofrece la posibilidad de regular el perfil de temperatura, a través de la redistribución de quemadores en servicio, es la de modificar el tiempo en que la temperatura se encontrará por encima del valor de inicio de la pirolisis sin variar el caudal de alimentación, de este modo, ajustando convenientemente el perfil de temperatura se puede regular el punto del interior del reactor en el que se produce el comienzo de la pirolisis, modificando con ello el volumen efectivo del reactor y, por consiguiente, el tiempo de residencia del hidrocarburo. (Lopez C, Antonio. 1984).

La propuesta, considerando lo anterior descrito, sugiere disminuir a 90 la cantidad de quemadores encendidos, y apagar el resto de forma estratégica, para optimizar la curva convexa de temperatura de los tubos de la zona radiante. Esta propuesta está soportada en un estudio previo que se realizó analizando el perfil de temperatura al interior de toda la zona radiante del horno, encontrándose que las zonas más frías, son las paredes occidentales/orientales y las zonas inferiores; y las zonas más calientes de la caja radiante del horno son la zona central y superior.

Figura 8

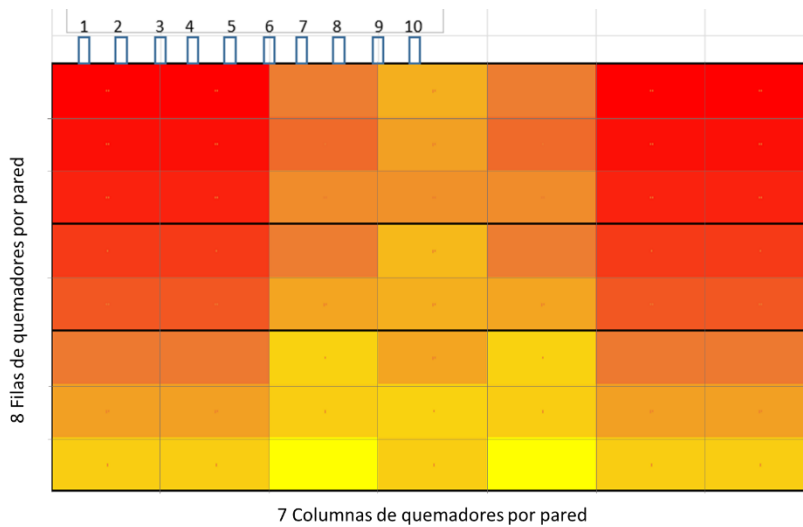
Secuencia propuesta de encendido de quemadores, en cada pared.

40	32	55		54	31	39
30	38	42	53	41	37	29
36	28	52	43	51	27	35
26	34	16	50	15	33	25
14	24	13	49	12	23	11
22	8	48	9	47	10	21
7	20	6	46	5	19	4
18	1	44	2	45	3	17

Nota. El gráfico representa la disposición propuesta en los quemadores en cada pared del horno reactor de planta en etileno II. Fuente: el autor

Figura 9

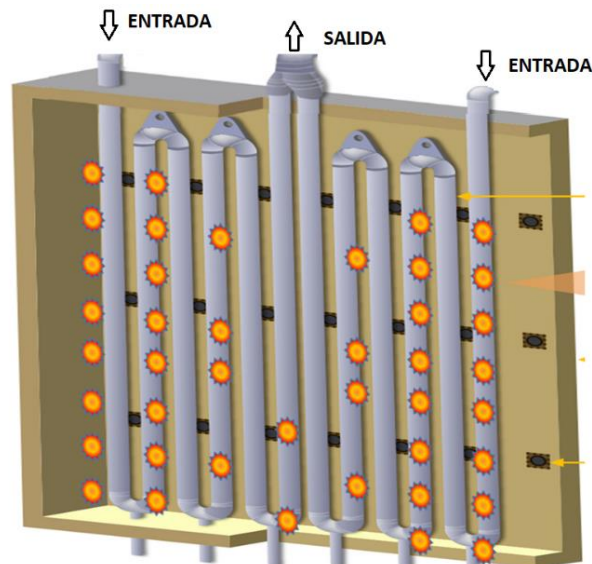
Disponibilidad calor en pared del hogar del horno, con propuesta de 43 quemadores en servicio.



Nota. El gráfico representa espacialmente la disposición de calor, en todas las filas y columnas de los quemadores en cada pared del horno reactor de planta en etileno II. Fuente: el autor

Figura 10

Distribución espacial de los quemadores, propuesto, en cada pared del Horno



Nota. Tomado y adaptado de

“https://www.kubota.com/products/materials/products/cracking_coil/index.html”

Etapa 2. Selección del escenario operativo (disponibilidad de carga, elección del horno, condiciones de operación como flujos de carga y tiempo de corrida).

La prueba consistió en apagar 14 quemadores, 7 por cada pared del horno, en donde se mantuvieron estables la temperatura de reacción y el flujo de etano, la presión de gas combustible a los quemadores subió, por estar ligado al lazo de control en cascada con la temperatura de reacción, el set de presión y así sostener el flujo de gas combustible a los quemadores que quedaron en servicio.

Las condiciones elegidas para la realización de las corridas debían garantizar la repetibilidad necesaria del experimento en el horno reactor en planta, luego, en consenso con el personal de ingeniería y operaciones se acordaron las siguientes condiciones de operación.

Tabla 1

Condiciones operativas iniciales en el Horno H4100C

	CONDICION 1	CONDICION 2	CONDICION 3	
Flujo de Etano carga	19000	19700	19240	lb/h
Flujo de Vapor de Dilucion	7500	7500	7500	lb/h
Temperatura de Rx	1520	1525	1523	f
Quemadores en servicio	106	104	104	E/S

Etapa 3. Realización de corrida en el horno señalado con la nueva distribución propuesta de quemadores en servicio.

Se realizaron 3 corridas para evaluar la propuesta, Las condiciones elegidas para la realización de las corridas debían garantizar la repetibilidad necesaria para asignarle validez a la misma, luego, en consenso con el personal de ingeniería y operaciones se acordaron las siguientes condiciones de operación.

Tabla 2

Condiciones operativas propuestas en el Horno H4100C

	CORRIDA 1	CORRIDA 2	CORRIDA 3	
Flujo de Etano carga	19000	19700	19240	lb/h
Flujo de Vapor de Dilucion	7500	7500	7500	lb/h
Temperatura de Rx	1520	1525	1523	f
Quemadores en servicio	84	90	90	E/S

Etapa 4. Recopilación de información del registro en DCS (flujos de carga, de vapor, de gas combustible, temperaturas de proceso; PI data Link y registros escritos tales como cromatografías y lecturas de temperaturas piel de tubos con pirómetros industriales.

Tabla 3

Datos de cromatografía de la Corrida 1.

Tiempo(min)	Etano(%mol)	Etileno(%mol)
0	31,28	31,14
12	31,28	31,14
24	31,33	31,08
36	31,46	31,16
48	33,05	30,53
60	30,03	31,86
72	29,83	31,87
84	29,61	31,96
96	29,83	31,86
108	30,03	30,96
120	30,09	30,88
132	31,13	30,49
144	31,38	30,47

Tabla 4*Datos de cromatografía de la Corrida 2.*

Tiempo(min)	Etano(%mol)	Etileno(%mol)
0	31,12	31,37
12	31,45	31,3
24	31,27	31,34
36	31,3	31,36
48	30,63	31,57
60	30,75	31,46
72	31,54	31,25
84	31,57	31,32
96	31,48	31,29
108	31,45	31,36
120	31,1	31,47
132	31,34	31,47
144	31,5	31,34
156	32,09	31,19
168	29,5	31,92
180	29,3	31,98
192	30,15	31,7
204	30,15	31,71
216	30,2	31,67
228	29,78	31,8
240	29,78	31,75
252	29,82	31,75
264	29,67	31,77
276	29,71	31,77
288	29,68	31,76
300	29,03	31,96
312	29,28	31,91
324	29,99	31,69
336	29,65	31,76
348	29,2	31,9
360	29,78	31,7
372	28,5	32,16

Tabla 5*Datos de cromatografía de la Corrida 3.*

Tiempo(min)	Etano(%mol)	Etileno(%mol)
0	30,2	30,5
12	30,5	30,4
24	30,3	30,4
36	30,3	30,4
48	30,2	30,4
60	30,26	30,34
72	30,29	30,28
84	30,6	30,3
96	30,7	30,2
108	30,5	30,77
120	30,74	30,35
132	30,7	30,48
144	31,41	30,12
156	31,08	30,37
168	30,28	30,72
180	29,38	30,9
192	29,18	31,08
204	29,27	31,03
216	29,1	31,05
228	28,98	31,05
240	29	30,95
252	29,1	31,01
264	29,14	31
276	29,51	30,9
288	29,29	31,06
300	29,1	31,2
312	29,1	31,2
324	29,5	30,9
336	29,2	30,9
348	28,5	31,2
360	29,7	30,9
372	30,1	30,8

Etapa 5. Diseño y ejecución de 10 simulaciones en Aspen Hysys, buscando optimizaciones y similitudes respecto de las 3 corridas realizadas en los Hornos de pirolisis.

Las condiciones de configuración del diseño de las simulaciones.

Tabla 6

Reactor PFR de 1 sola seccion - Horno De Pirolisis

	Valor	Unidad
Longitud	448	ft
Diametro interno	0.5	ft
Volumen	87,96	ft ³
# de tubos	1	und
Factor de ensuciamiento	1,64e-02	ft

Tabla 7

Reactor PFR de 28 secciones - Horno De Pirolisis

	Valor	Unidad
Longitud(seccion)	16	ft
Diametro interno	0.5	ft
Volumen	3,14	ft ³
# de tubos	1	und
Factor de ensuciamiento	1,64e-02	ft

Figura 11

Cinética de la reacción en el reactor PFR - Parámetros de Arrhenius para la pirólisis de etano.

	A (sec ⁻¹) or (l./mol sec)+	E (kcal/kmol)
(1) $C_2H_6 \xrightleftharpoons{k_1} C_2H_4 + H_2$	4.65×10^{13}	65 210
(2) $2C_2H_6 \xrightarrow{k_2} C_3H_8 + CH_4$	3.85×10^{11}	65 250
(3) $C_3H_8 \xrightleftharpoons{k_3} C_2H_2 + CH_4$	9.81×10^8	36 920
(4) $C_2H_2 + C_2H_4 \xrightarrow{k_4} C_4H_6$	1.03×10^{12}	41 260
(5) $C_2H_4 + C_2H_6 \xrightarrow{k_5} C_3H_6 + CH_4$	$7.08 \times 10^{13}+$	60 430

Nota. Fuente: Froment, G. F.; Van de Steene, B. O.; Van Damme, P. S.; Narayanan, S.; Goossens, A. G. Thermal, 1976.

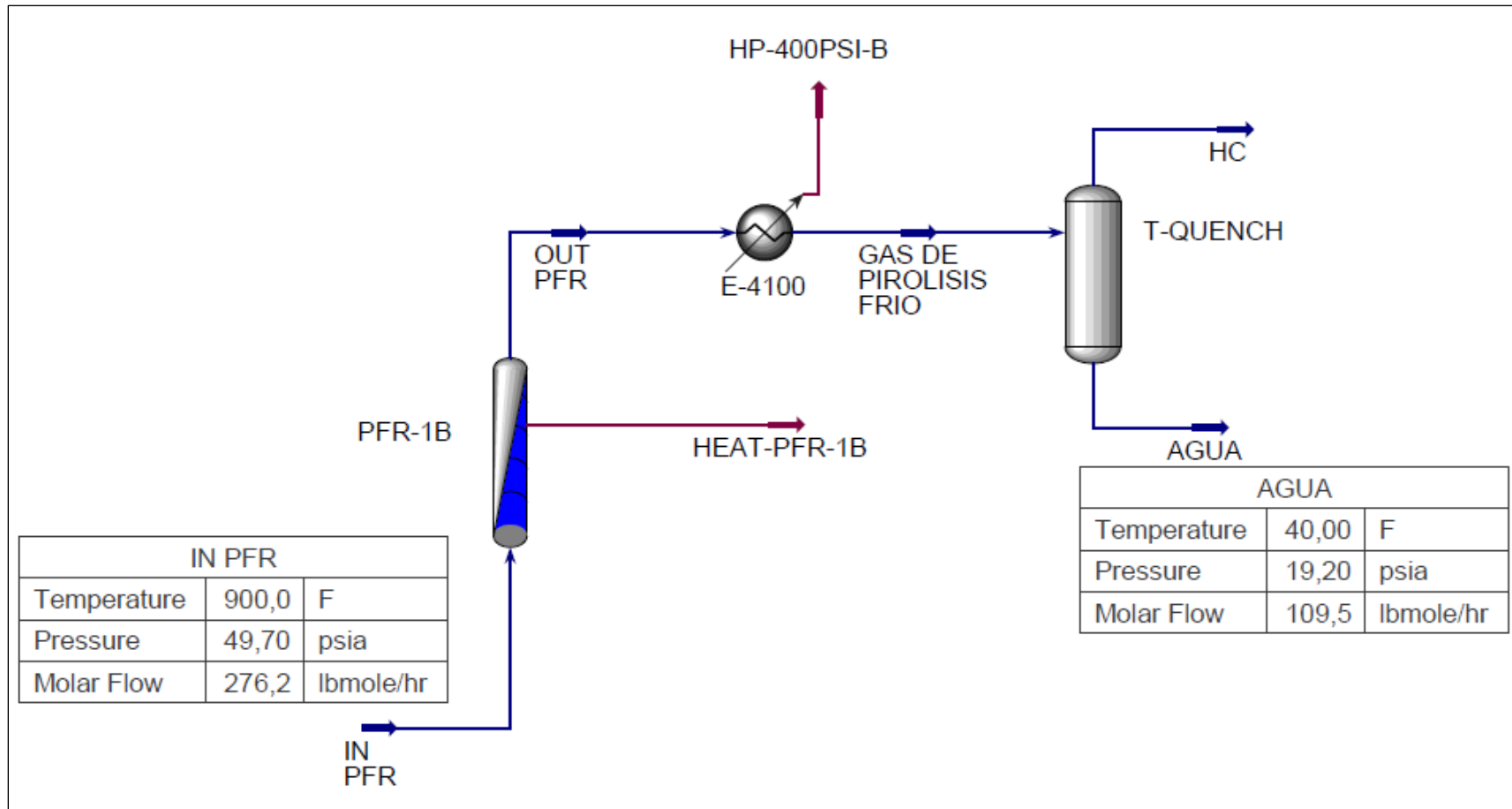
Tabla 8

Condiciones de definición de la corriente de Etano en Aspen Hysys

	Valor	Unidad
Flujo de carga	7000	lb/h
Etano	4900	lb/h
Propano	100	lb/h
Agua	200	lb/h
Temperatura In	900	f
Temperatura Out	1525	F
Presion In	49.7	psia
Presion Out	19.7	psia

Figura 12

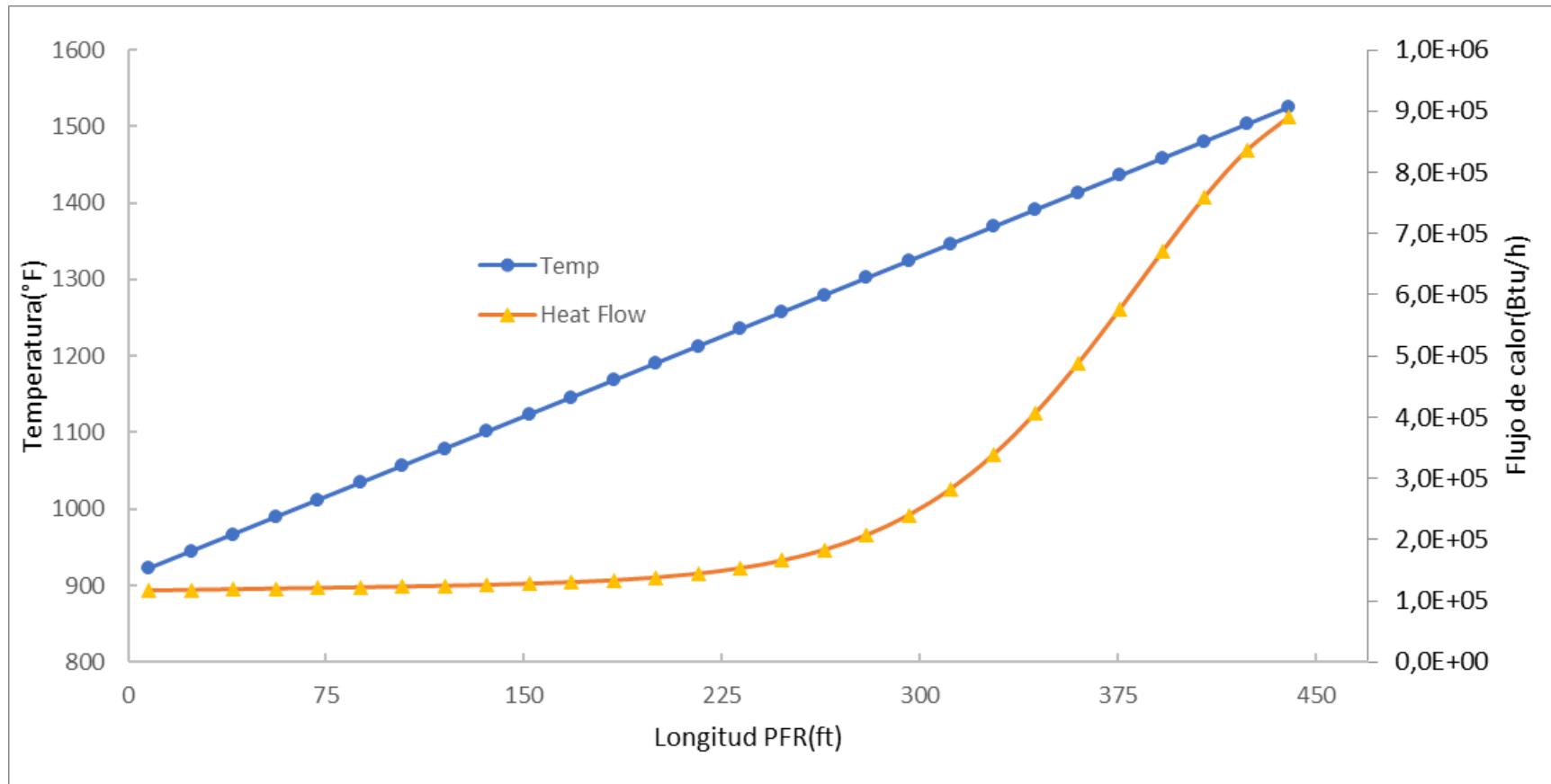
Esquema base, simulación 0 (sim0) de reactor PFR, de una 1 sola sección de longitud, con post enfriamiento y separación.



Fuente: el autor

Figura 13

Temperatura y suministro de calor a través del PFR de una 1 sola seccion longitudinal, simulacion 0 (Sim0)



Una primera simulación (Sim0) en Aspen Hysys, tomada como base, del reactor PFR, con 1 sola sección de longitud finita, con salida a enfriamiento y posterior separación, fue diseñada para evidenciar como se comporta la temperatura y el suministro de calor a través de la totalidad de la longitud del reactor. La Figura 13 nos muestra claramente que el simulador Aspen Hysys define un crecimiento de temperatura constante a lo largo de la longitud del reactor, obligando esto a un suministro de calor que obedece a un comportamiento exponencial. Posteriormente los reactivos se enfrían lo suficiente en un intercambiador, hipotéticamente a 40 °F, para obligar a condensar la mayor cantidad de agua y así obtener una corriente mínima en agua en el tambor flash – separador bifásico, esto permitirá realizar cálculos aproximados en base seca.

De la simulación 0 (Sim0), cabe anotar que la temperatura y el suministro de calor, no se comportan tal cual la realidad del horno reactor en planta, dado que al interior del horno en la zona radiante, el suministro de calor es constante y homogéneo, a lo cual, el incremento de la temperatura se comporta de forma logarítmica.

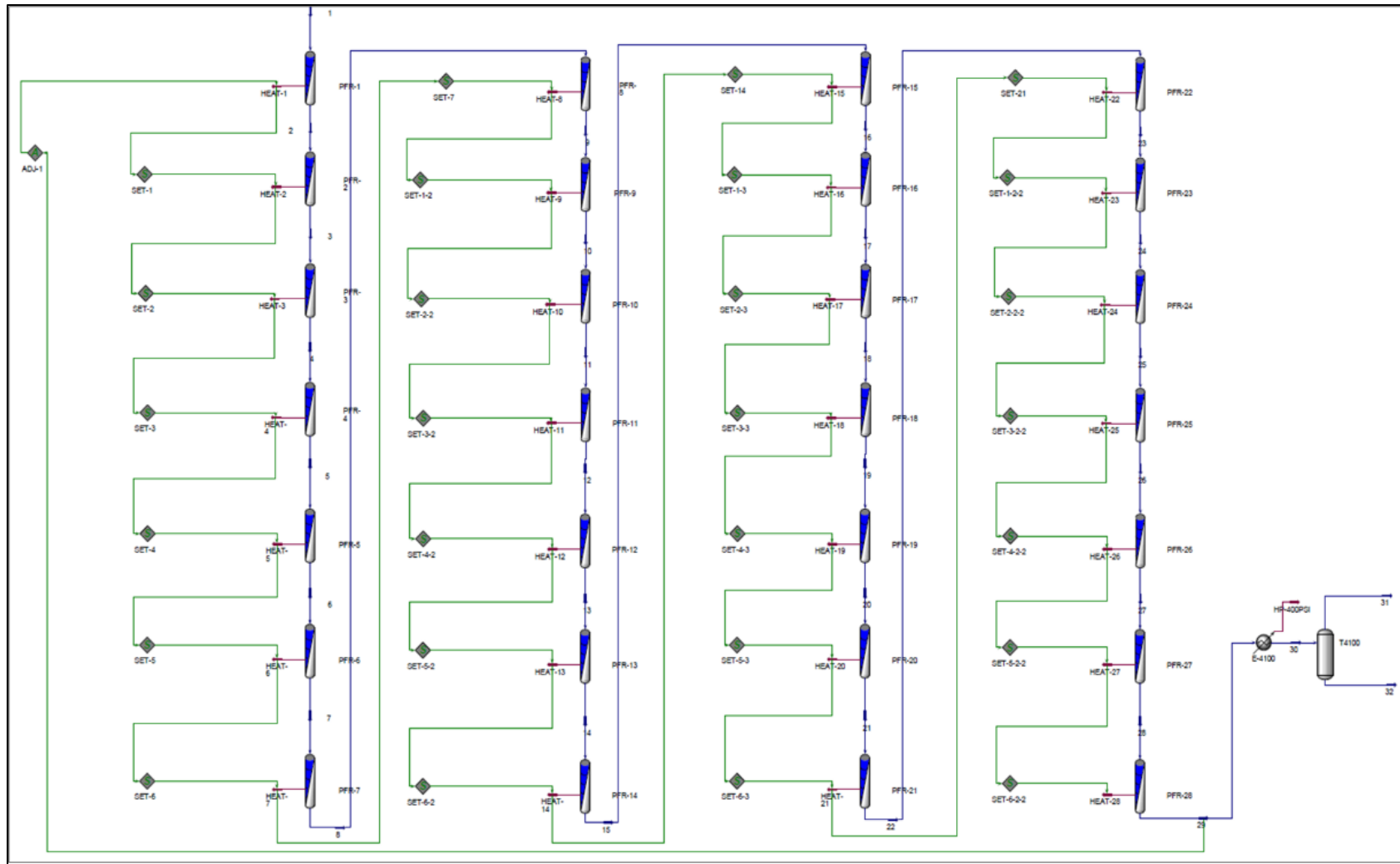
En el hogar del horno reactor en planta, el suministro de calor a los 4 tubos que se encuentran transportando la mezcla de etano – vapor de agua, se realiza a través de 110 quemadores instalados en 2 paredes; esto se puede simplificar de forma sencilla, en las simulaciones propuestas, como 28 quemadores que suministran calor en 28 secciones a un solo tubo. Tal cual como se muestra en la Figura 14, esta esquematización es importante porque ayuda a representar la realidad del horno reactor de planta en el software simulador como un horno reactor PFR.

Se diseñaron 10 simulaciones propuestas, todas con 28 quemadores que suministran calor en 28 secciones iguales de longitud y consecutivas, equivalentes a un solo tubo, con diferentes tipos de suministro de calor. Las simulaciones fueron evaluadas por sus resultados y se seleccionaron: la de diseño de planta del horno reactor (Sim1); Las configuraciones implementadas en la propuesta en el horno reactor en planta (Sim3 y Sim8).

Finalmente, se definió como la variable más importante a evaluar a la concentración del etileno (% mol) a la salida del reactor PFR, esta fue analizada versus los perfiles de temperatura y el suministro de calor a través de la totalidad de la longitud del horno reactor PFR para valorar su dependencia de ellas.

Figura 14

Esquema que representa el horno como PFR, con 28 secciones iguales en longitud y consecutivas, con post enfriamiento y separación.



Fuente: el autor

Figura 15

Temperatura (°F) registrada y el flujo de calor (Btu/h) suministrado a través de la longitud PFR (16*ft) del horno reactor de 28 secciones de longitud, en las 2 simulaciones propuestas y estudiadas.

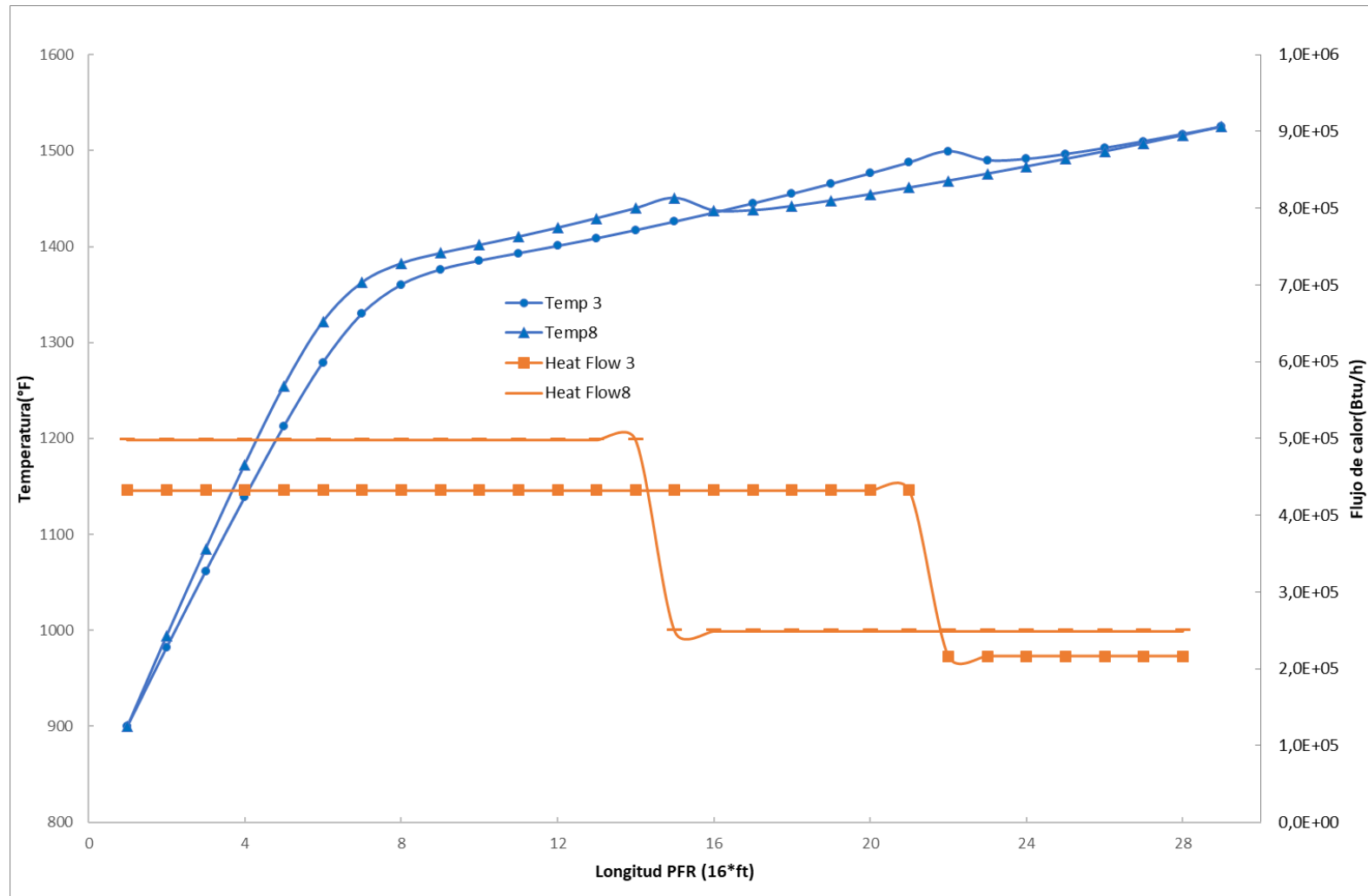


Figura 16

Temperaturas (°F) registradas y etileno(%mol) generado a través de la longitud PFR (16*ft) del horno reactor de 28 secciones de longitud, en las 2 simulaciones propuestas y estudiadas.

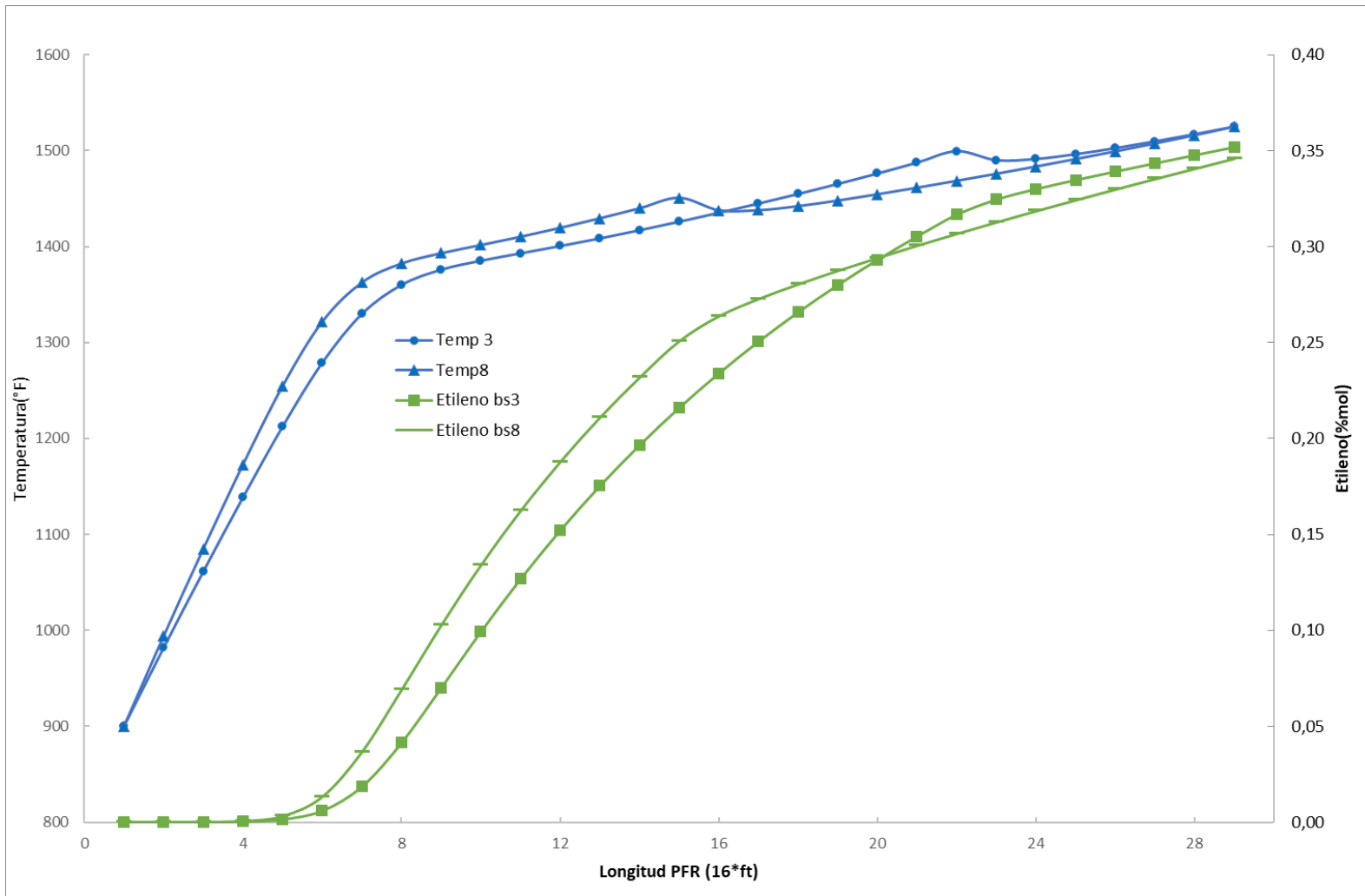
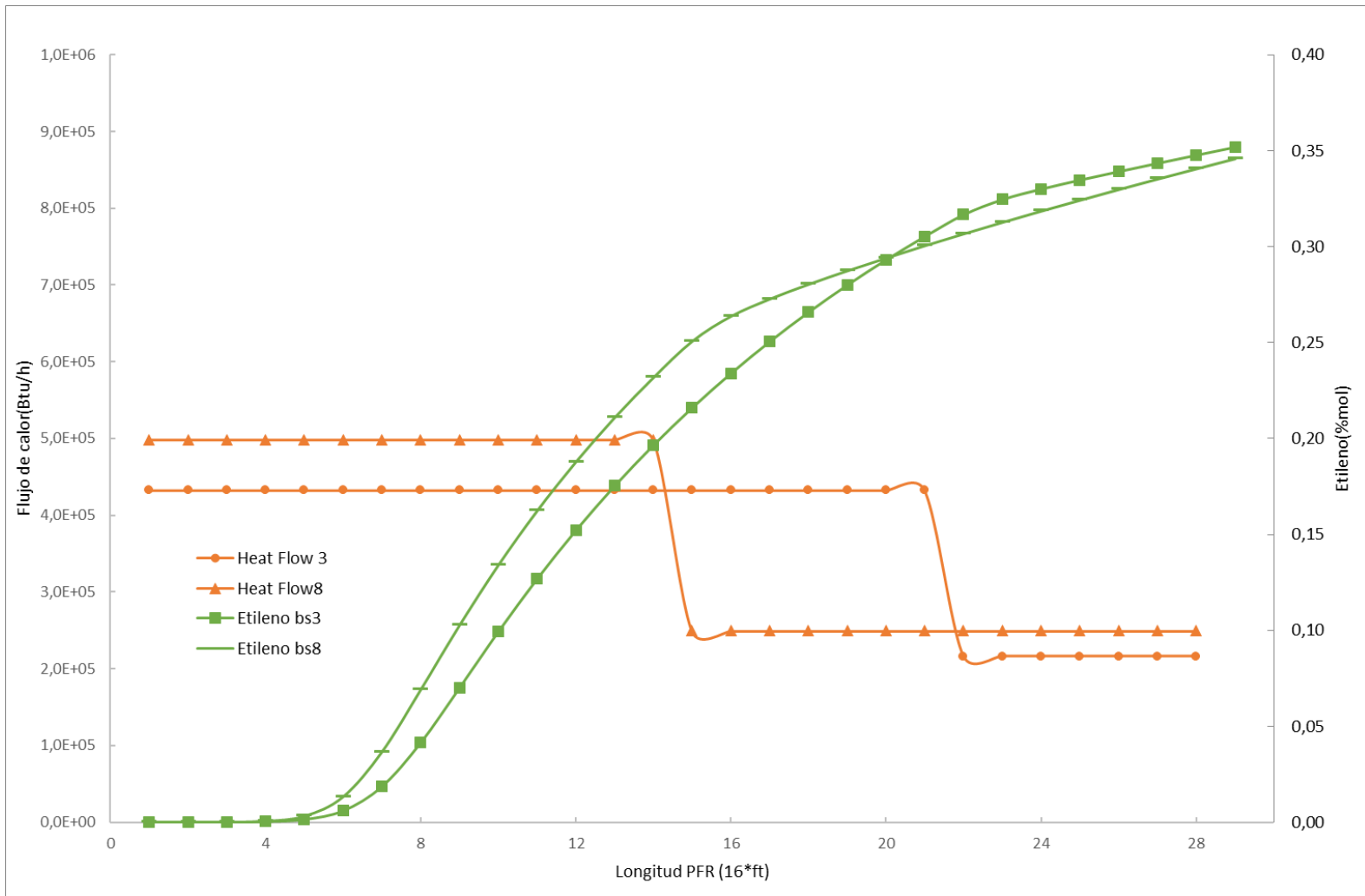


Figura 17

Flujo de calor (Btu/h) suministrado y etileno (%mol) generado a través de la longitud PFR (16*ft) del horno reactor de 28 secciones de longitud, en las 2 simulaciones propuestas y estudiadas.



4. Resultados

Etapla 6. analisis de datos registrados en las 3 corridas de planta en el horno reactor.

Corridas En Planta: Los resultados en el balance masico presentan diferencias significativas entre los 2 escenarios operativos evaluados, el de diseño y el propuesto; la información de las corrida propuesta evidencia una variación hacia el aumento de rendimientos hacia etileno e hidrogeno cuando implementamos la disminució en el número de quemadores en servicio, esto es positivo en el sentido que se aumentaron los rendimientos hacia productos valiosos y disminuyó la cantidad de etano remanente a reciclo. ver figura 18.

En las todas las corridas se evidencia un cambio no completamente lineal en la temperaturas en el gas a través del tubo en su recorrido por la zona radiante, lo que denota un perfil convexo; las temperaturas en el primer tramo aumentan de forma rápida lógicamente hasta que comienzan a surgir las primeras reacciones de pirolisis, Ver figura 15 y Figura 16. Luego de este surgimiento, los cambios de temperatura en el gas de proceso a lo largo del tubo en la zona radiante bajan su rata de crecimiento al competir por el calor disponible con las reacciones que están incrementándose.

De forma colateral, en integridad mecánica, en los últimos 3 tubos centrales de la zona radiante del hogar del horno reactor en planta, disminuyeron, en las 3 corridas, las temperaturas de piel de tubo, tal cual se observa en la figura 22, lo cual es un hallazgo muy importante y positivo toda vez que los tubos de esta zona del horno están expuestos a las condiciones más severas respecto a la temperatura y son más susceptibles de daños como deformaciones o roturas. Otras variables de proceso importantes como el flujo de gas combustible y oxigeno residual en la chimenea se mantuvieron relativamente estable en las 3 corridas, lo cual es otro aspecto positivo, pues la propuesta no sugiere un aumento en el costo de producción o disminució en la seguridad del proceso.

Simulaciones en Aspen Hysys: La simulación 1 (Sim1) es la que mejor representa el comportamiento real y de diseño del horno reactor de planta, esta simulación se tomó como punto de partida para implementar todas la demás variaciones en las simulaciones propuestas. Se observa un suministro constante de calor a lo largo de todo el horno reactor PFR y un crecimiento exponencial en la temperatura. Ver Figura 19.

Figura 18

Cromatografía en la corrida 1, 2 y 3 para el etileno y etano versus el tiempo en minutos.

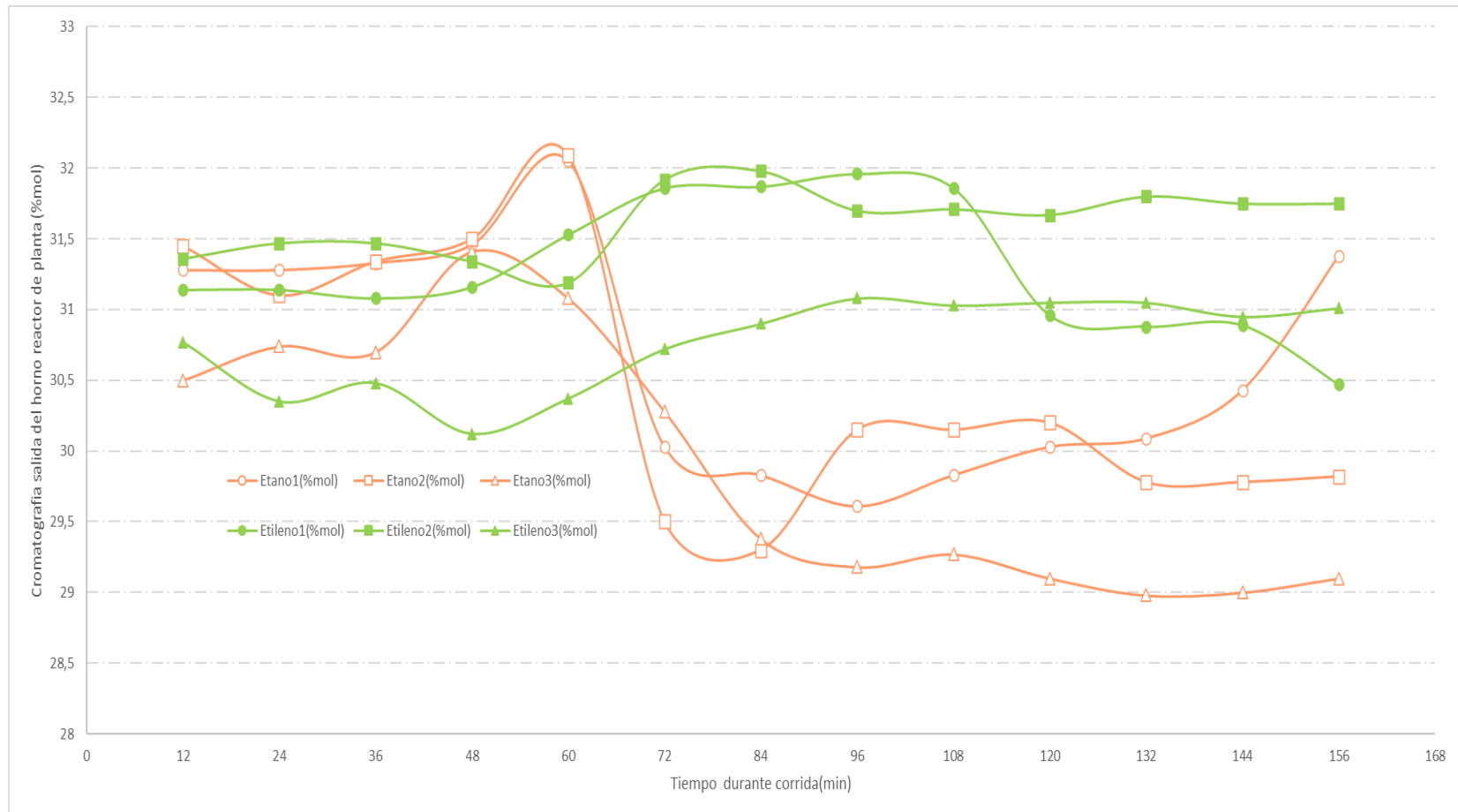
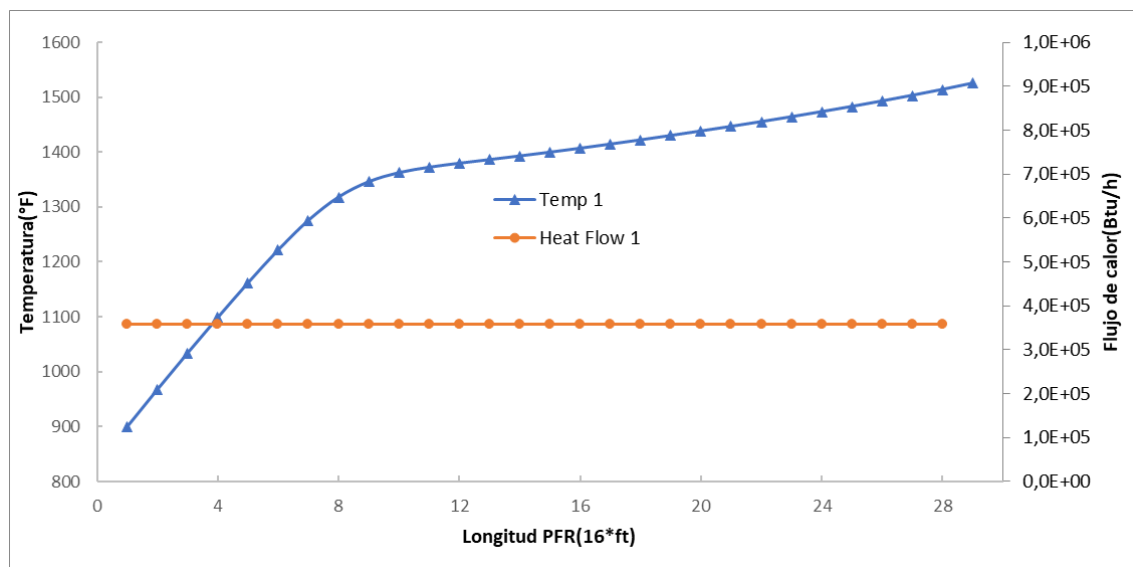


Figura 19

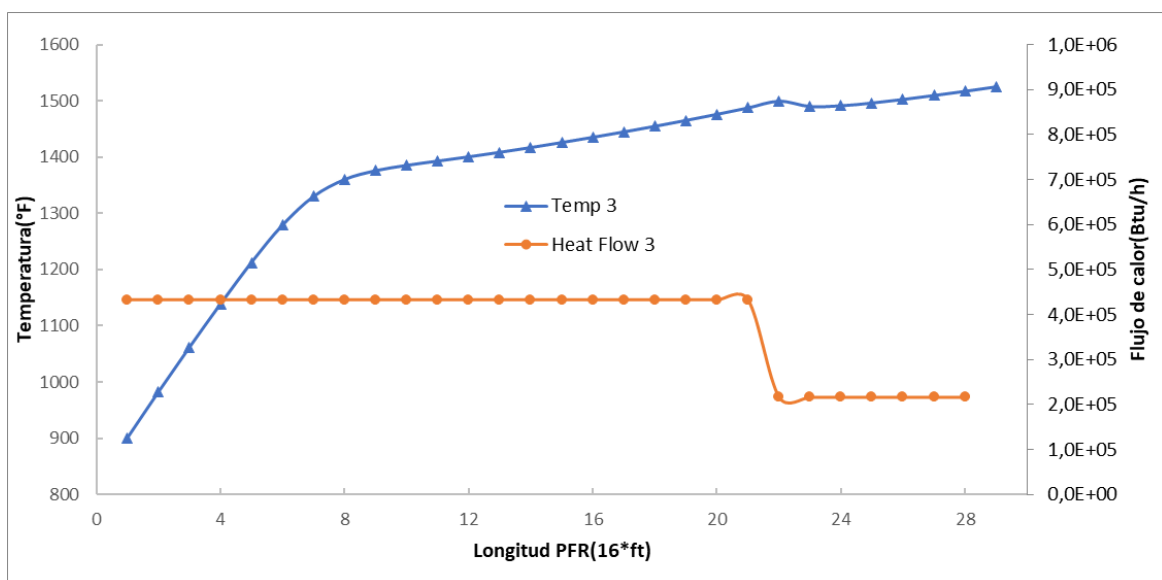
Simulación 1 (Sim1) - *Temperatura, Flujo de calor Vs Longitud PFR.*



La simulación 3 (Sim3) demostró el mejor comportamiento en el aumento del rendimiento a etileno. Esta simulación pretende representar la disminución al mínimo del suministro de calor en las últimas 7 secciones longitudinales del horno reactor PFR, lo que en términos prácticos o de campo, es apagar o restringir al mínimo la válvula de suministro de gas combustible en los 7 quemadores de la última columna en el horno reactor en planta. Ver Figura 20.

Figura 20

Simulación 3 (Sim3) - *Temperatura, Flujo de calor Vs Longitud PFR.*



La simulación 8 (Sim8) es una variación de la simulación 3 (sim3), con resultados significativos y positivos, sin embargo, menos intensos. Ver Figura 21.

Figura 21

Simulación 8 (Sim8) - *Temperatura, Flujo de calor Vs Longitud PFR*

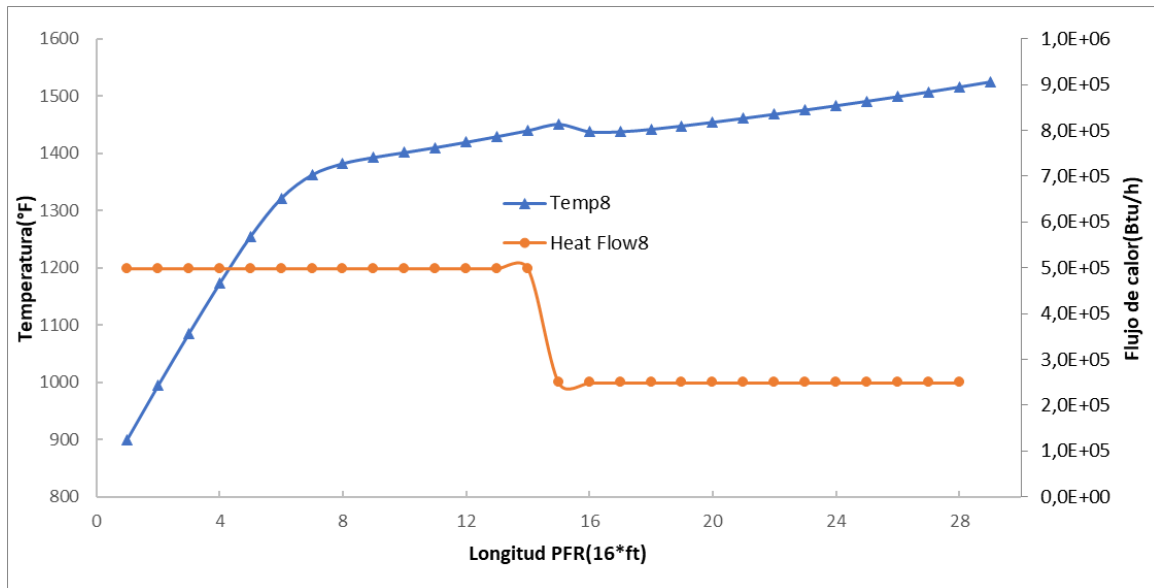
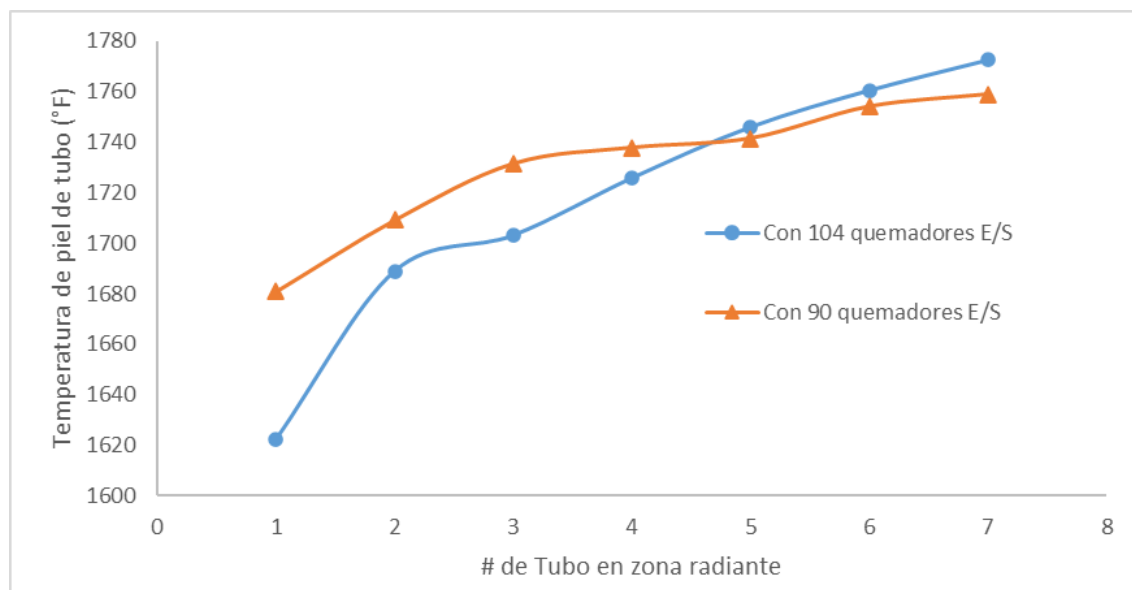


Figura 22

Temperaturas de piel de tubos tomadas en una de las corridas de planta, notese la disminucion de temperaturas en los tubos 5, 6 y 7.



5. Conclusiones

Las simulaciones en el software de Aspen Hysys y las corridas en el horno reactor de planta guardan correlación y similitud aceptable, por lo cual es posible recurrir previamente a las simulaciones para anticipar resultados en el momento de la implementación de nuevas estrategia de operación del horno reactor en planta.

En las simulaciones fue posible observar la variación en el comportamiento de los rendimientos de la reacción de pirolisis, y en esa medida es viable diseñar y optimizar la configuración de suministro de calor y a su vez maximizar el rendimiento a etileno.

Sin embargo, se observa en las simulaciones que las condiciones simuladas ya están cerca de encontrar el máximo valor por optimización.

Las corridas en el horno reactor en planta evidenciaron resultados positivos respecto de los rendimientos de la reacción de pirolisis.

De forma colateral, con las nuevas propuestas se logran encontrar hallazgos positivos respecto al mejoramiento de la integridad mecánica de los tubos centrales de la zona radiante.

6. Recomendaciones

La simulación 0 (sim0) del horno reactor PFR de una 1 sola sección longitudinal, demostró que sigue un camino termodinámico diferente al que se recorre en el horno reactor en planta; por los tanto no se recomiendan si lo que se quiere es realizar seguimiento a los perfiles de temperatura y suministro de calor a lo largo del tubo cuando se trabaje con reactores tipo PFR.

Continuar evaluando diferentes simulaciones con el objetivo de encontrar nuevas configuraciones que permitan optimizar el rendimiento de etileno en el proceso de pirolisis de etano.

Incluir en los estudios futuros otras variables de proceso, influyentes en los rendimientos a etileno, como lo son la temperatura de precaliente, la longitud y forma del tubo del PRF, el flujo turbulento al interior del PFR, la relación Vapor de agua - hidrocarburo, el material de los tubos de zona radiante, entre otros.

Referencias Bibliográficas

- Chirino G. Evelyn, (2016). Producción y aplicación del etileno y sus derivados en el desarrollo de la industria petroquímica mexicana. Obtenido de <https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/22923/1/25-1-16990.pdf>
- DE Jager, Jan A. (2015) Technip's Swirl Flow Tube (SFT®) Technology. Obtenido de <https://www.linkedin.com/pulse/technips-swirl-flow-tube-sft-technology-jan-a-de-jager>.
- Ecopetrol, GRB, Etileno II, (2012), MDPU, Manual de procesos de la Unidad de etileno II, capítulo 2.
- Froment, G. F.; Van de Steene, B. O.; Van Damme, P. S.; Narayanan, S.; Goossens, A. G. Thermal Cracking of Ethane and Ethane-Propane Mixtures, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1976, 1, 495.
- Goethem, Marco & Zhang, G. & Guillaume, J. (2014). Enhanced heat transfer in radiant coils by swirl flow tubes. AIChE Ethylene Producers Conference Proceedings. 406-421.
- Lopez C, Antonio. (1984). El proceso de pirólisis con vapor, modelos Cinéticos. Universidad de Murcia.
- Pavone, A. (2014) Ethylene via Ethane Steam Cracking By December. Obtenido de <https://ihsmarkit.com/products/chemical-technology-pep-ethylene-ethane-steam-cracking-29h.html>
- Pemex. (2006). Obtenido de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/6970/Petroquimica_final.pdf
- Saavedra R, Jacqueline. (2010), Evaluación Del Daño Por Carburización De Un Tubo Retirado De Servicio De Un Horno De Pirólisis. ICP. Ecopetrol. Obtenido de <https://revistas.unimilitar.edu.co/index.php/rcin/article/view/1481/1915>
- Van Goethem, Marco. (2019). TechnipFMC's SFT® Radiant Coil Technology. Obtenido de <https://www.ethylene-me.com/4@4115>.

Apéndices

Apéndice A. MDPU, Manual de procesos de la Unidad de etileno II, capítulo 2

Los apéndices están adjuntos y puede visualizarlos en la base de datos de la biblioteca UIS