

**EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS DE LA PIRÓLISIS DE MEZCLAS ETANO-
PROPANO DISPONIBLES COMO CARGA HACIA LOS HORNOS REACTORES
TÉRMICOS EN LA UNIDAD ETILENO II DE LA GERENCIA REFINERÍA
BARRANCABERMEJA.**

PEDRO DAVID VILLABONA GUERRERO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2020

**EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS DE LA PIRÓLISIS DE MEZCLAS ETANO-
PROPANO DISPONIBLES COMO CARGA HACIA LOS HORNOS REACTORES
TÉRMICOS EN LA UNIDAD ETILENO II DE LA GERENCIA REFINERÍA
BARRANCABERMEJA.**

PEDRO DAVID VILLABONA GUERRERO

Trabajo de grado para optar el título de magister en Ingeniería Química

Director

FREDY AVELLANEDA VARGAS

Doctor en Ingeniería Química

Codirector

CARLOS MAURICIO CELIS CORNEJO

Doctor Ingeniería Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2020

DEDICATORIA

A mi madre por ser ejemplo de esfuerzo y perseverancia

A mi familia por brindarme su apoyo en todo momento

A la memoria de mi padre

AGRADECIMIENTOS

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

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

A Ecopetrol S.A. por la oportunidad de realizar mis estudios de Maestría en Ingeniería Química.

A la Unión Sindical Obrera (USO) por brindar la oportunidad de tener acceso a las becas para estudios de Posgrado en la compañía.

A la planta Etileno II y sus ingenieros, operadores y tableristas, por compartir sus experiencias y conocimientos.

A mi director y codirector, PH.D. Fredy Avellaneda Vargas y PH.D. Carlos Mauricio Celis Cornejo, por su apoyo constante y dedicación.

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

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	16
2. OBJETIVOS.....	40
2.1 OBJETIVO GENERAL	40
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	40
3. METODOLOGÍA	41
3.1 RECOPIACIÓN DE DATOS DE VARIABLES OPERATIVAS Y DE DISEÑO	41
3.2 LISIS ESTADÍSTICO DEL HISTÓRICO DE DATOS	43
3.3 ENSAYOS Y MODELAMIENTOS PRELIMINARES Y VALIDACIÓN DE LOS MODELOS TERMODINÁMICOS Y SUPUESTOS TEÓRICOS.....	44
3.4 SIMULACIÓN DE LOS CASOS ESTUDIO DE DISTINTAS MEZCLAS DE GAS DE CARGA	47
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
4.1 ANÁLISIS DE CONDICIONES OPERATIVAS DE LOS HORNOS REACTORES TÉRMICOS (HRT).....	49
4.1.1 Condiciones Operacionales de los HRT: H-4100ABC.	50
4.1.2 Composición del Gas de Carga Producto de Turboexpander.....	53
4.2 MODELAMIENTO PRELIMINAR DE LA PIROLISIS DE MEZCLAS ETANO- PROPANO.....	58
4.3 SIMULACIÓN DE MEZCLAS ETANO-PROPANO	60
4.4 EFECTO DE COMPUESTOS PESADOS EN LA PIROLISIS.....	65
5. CONCLUSIONES	70
BIBLIOGRAFÍA.....	72
ANEXOS.....	77

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de bloques de flujos de proceso relacionados con la Unidad de Etileno II de la Gerencia Refinería Barrancabermeja.	18
Figura 2. Diagrama Grande de Control (DGC) del sistema Horno Reactor Térmico H-4100A de pirólisis de la Unidad de Etileno II de la GRB	23
Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de producción de etileno de la Unidad de Etileno II de la GRB, según configuración Front-End del proceso.	24
Figura 4. Diagrama de bloques de la metodología propuesta para el estudio del efecto de la pirólisis de mezclas de etano-propano en las etapas de la Unidad de Etileno II de la GRB.	41
Figura 5. Modelamiento en Aspen HYSYS de un Horno Reactor Térmico (HRT) de <i>Steam Cracking</i> como un reactor PFR (ver Anexo B).....	43
Figura 6. Diagramas de cajas y bigotes para el flujo de carga hacia los Hornos Reactores Térmicos a) H-4100A, b) H-4100B, c) H-4100C.	51
Figura 7. Diagramas de caja y bigotes para temperatura a la salida de la zona radiante de los HRT a) H-4100A, b) H-4100B y c) H-4100C.	52
Figura 8. Diagramas de Cajas y Bigotes para la presión de operación y temperatura de fondo de la torre deetanizadora de Turboexpander, T-2452.	54
Figura 9. Cálculo de las fracciones másicas en el gas de pirólisis del modelo modificado en este trabajo para mezcla de etano-propano modeladas en los reactores PFR para distintos porcentajes en peso de propano en la carga, de 5%wt, 15%wt, 30%wt y 50%wt.	60
Figura 10. Efecto de la temperatura a la salida de los HRT en la composición del gas de pirólisis obtenido de una mezcla de etano-propano a una relación de 80/20, a valores de temperatura de 1450, 1470, 1490 y 1510°F.	64

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Resumen de variables de proceso principales del HRT, H-4100A.	22
Tabla 2. Parámetros cinéticos del modelo de Froment et al. [4] para la pirolisis de etano.....	32
Tabla 3. Parámetros cinéticos del modelo de Froment et al. [4, 22] para la pirolisis de mezclas etano-propano.	37
Tabla 4. Parámetros cinéticos adicionales del modelo de Froment et al. [24] para la pirolisis de mezclas etano-propano-butano (EPB) para complementar los parámetros de la tabla 3.	38
Tabla 5. Datos de diseño de los HRT recopilados para el modelamiento.....	42
Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas del C ₆ hipotético, basadas en las propiedades del benceno.	45
Tabla 7. Composiciones y variables operacionales del etano producto proveniente de la T-2452.....	55
Tabla 8. Composición molar de etano y propano para un diseño experimental 2 ² con 3 réplicas, de los factores presión y temperatura, con rango bajo de presión entre 434 y 435 psig, y rango alto entre 445 y 446 psig, y con rango bajo de temperatura de fondo entre 176-178°F y rango alto entre 185 y 187°F.....	56
Tabla 9. Resultados de la simulación en Aspen HYSYS del modelo propuesto por Froment et al. [4], en comparación del trabajo original.	59
Tabla 10. Resultados de la simulación en Aspen HYSYS del modelo de mezclas etano-propano-butano propuesto por Froment et al. [23], en comparación del trabajo original para una conversión de butano del 84%.	65

Tabla 11. Resultados de la simulación en Aspen HYSYS del modelo de mezclas etano-propano (EP), en comparación del modelo de mezclas etano-propano-butano (EPB) implementados en este trabajo.....68

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Datos de análisis de muestras de composición de Torre Deetanizadora de Turboexpander T-2452	77
ANEXO B. Simulación en ASPEN HYSYS	83

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS DE LA PIRÓLISIS DE MEZCLAS ETANO-PROPANO DISPONIBLES COMO CARGA HACIA LOS HORNOS REACTORES TÉRMICOS EN LA UNIDAD ETILENO II DE LA GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA*

AUTOR: Pedro David Villabona Guerrero**

PALABRAS CLAVE: Pírolisis, Simulación, HYSYS, Green Oil, Steam Cracking, Cinética, Butano, Hidrógeno, Acetileno, Butadieno.

DESCRIPCIÓN: El etileno, monómero empleado en la producción de polietileno, es producido mediante pírolisis o craqueo térmico de parafinas. En la literatura existen algunos modelos cinéticos con esquemas moleculares basados en diseños experimentales para predecir el comportamiento o distribución de los productos de dicha reacción. En este trabajo se tomaron de la literatura algunos modelos cinéticos moleculares para el modelamiento de mezclas de etano-propano en el simulador Aspen HYSYS de un Horno Reactor Térmico, con el propósito de plantear un escenario para aumentar la productividad de la refinería de Barrancabermeja; y estudiar el impacto de esta práctica en el proceso de la Unidad de Etileno II. Inicialmente se recopilaron datos históricos y variables de proceso reales, como temperaturas de operación, presiones, flujos de carga, composiciones de la carga, esenciales para el modelamiento de los reactores. Paso a seguir, se realizaron ensayos y modelamientos preliminares con el fin de escoger los modelos y validar los supuestos teóricos a utilizar, ante lo cual se proponen diferentes escenarios de mezclas etano-propano (proporción 95/5, 85/15, 70/30 y 50/50) y operación de los hornos a diferentes temperaturas de reacción (1450°F a 1510°F). Con el propósito de evaluar el efecto de compuestos pesados que son arrastrados a las cargas cuando se producen las mezclas reales de etano-propano, en este trabajo se validó y utilizó un modelo cinético molecular para mezclas etano-propano-butano (n-butano en menor proporción, 4%wt). El modelamiento propuesto en este trabajo predice de forma acertada la composición de las especies químicas del gas de pírolisis para cargas de mezclas etano-propano, sobrestimando la composición de propileno, por causa de las suposiciones planteadas. Los resultados de este trabajo son de gran interés ya que a partir de ellos, puede estudiarse la factibilidad de varios escenarios de producción en la refinería.

* Proyecto de Grado de Maestría

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director Prof. Fredy Avellaneda; Codirector Ing. Carlos Mauricio Celis Cornejo.

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF ETHANE-PROPANE MIXTURES AVAILABLE AS FEED TO THE THERMAL REACTOR FURNACES OF THE ETHYLENE II UNIT OF THE GRENECIA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA.*

AUTHOR: Pedro David Villabona Guerrero**

KEYWORDS: Pyrolysis, Simulation, HYSYS, Green Oil, Steam Cracking, Kinetics, Butane, Hydrogen, Acetylene, Butadiene.

DESCRIPTION: Ethylene, monomer used in polyethylene production, is made through pyrolysis also known as paraffin thermal cracking. Kinetics models with molecular schemes found in literature are based on experimental design to predict product distribution from the reaction. Some of them were gathered and used in this work for ethane-propane mixtures modeling in a Thermal Reactor Furnace in Aspen HYSYS simulator, in order to set a scenario to increase productivity in the Refinery of Barrancabermeja and assess the impact of conducting this practice in the Ethylene II process. Historical data and real time process variables were gathered initially such as operating temperatures, pressures, feedstock, and chemical composition essential to reactor modeling process. Subsequently, preliminary trials and tests were held with the aim of seeking the most accurate model and validate other theoretical assumptions, which leads to alternative suggested ethane-propane mixtures scenarios (in the proportion of 95/5, 85/15, 70/30, and 50/50 % wt.) and the operation of the furnaces at several reaction temperatures (1450°F to 1510°F). For the purpose of evaluate the heavy hydrocarbons effect entrained to the feedstock when ethane-propane mixtures are generated, a molecular kinetic model for ethane-propane-butane (n-butane in less proportion, 4% wt.) is used in this work. The proposed simulation predicts in a very accurate way pyrolysis gas chemical species composition for ethane-propane furnace feedstock, but overestimating the propylene concentration due to the theoretical assumptions. The results shown in this paper are of great interest since many several production scenarios studies in the Refinery of Barrancabermeja can be assessed.

* Master Degree Project

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Advisor Prof. Fredy Avellaneda; Co-advisor Ing. Carlos Mauricio Celis Cornejo.

INTRODUCCIÓN

• Unidad de Etileno II

La planta de proceso Etileno II de la refinería de Ecopetrol S.A. de Barrancabermeja tiene como función principal producir etileno grado polimérico de un 99.9% de pureza para ser cargado a las unidades de Polietileno I y II de esta refinería. La unidad utiliza como carga una mezcla de etano-etileno proveniente de las unidades de ruptura catalítica (URC's) como son la UOP I y UOP II (que llevan este nombre debido a la tecnología de proceso que utilizan), así como una corriente de etileno puro remanente de las Plantas de Polietileno I y II que no reacciona en esta unidad (ver Figura 1). El flujo de carga promedio de la UOP I es de $3628 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ y el de la UOP II es de $5443 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, el flujo de etileno reciclo de las unidades de polietileno es de $1815 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, en promedio. Con este escenario de recibo de cargas externas se tiene una producción promedio de etileno puro de 150 a 160 toneladas métricas por día (t/d).

Las unidades de ruptura catalítica tienen entre sus productos valiosos una mezcla de etano-etileno con una composición de 55 %mol de etano – 45 %mol de etileno para la UOP I y 63 %mol de etano – 37% de etileno para la UOP II aproximadamente. Estos productos valiosos son obtenidos mediante Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC), el cual es utilizado con el fin de convertir fracciones pesadas de hidrocarburos en productos más livianos y de mayor valor comercial¹. Este proceso utiliza un catalizador en forma de *pellets* esféricos de diámetros entre 10 y 150 μm compuesto de una zeolita y una matriz de silicio, que se comporta como un fluido cuando esta aireado con vapor o aire^{2,3}. La acidez que proporciona la

¹ SPEIGHT, J.G. Chapter 3 - Catalytic Cracking, in: J.G. Speight (Ed.) Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies, Gulf Professional Publishing, Boston, 2013, pp. 39-67

² Ibid.

³ NAGAMATSU, S. Present and future heavy oil upgrading technology in petroleum refining, Journal of the Japan Institute of Energy, 85. 2006. 271-276

zeolita actúa sobre las moléculas de los hidrocarburos, rompiendo los enlaces covalentes para generar moléculas de menor tamaño que componen las fracciones líquidas deseadas^{4,5}. No obstante, el craqueo molecular de pequeños grupos alquílicos, genera una corriente de gases de cola compuestos por metano, etano, etileno, propano, propileno, butano, buteno. Estos gases de cola son tratados y refinados para generar una corriente de etano-etileno que es enviada a la unidad Etileno II.

La mezcla de etano-etileno producto de las unidades UOP I y UOP II es separada en la sección de fraccionamiento, *Splitter* de Etileno, donde la fracción de etileno grado

⁴ SPEIGHT, Óp. Cit.

⁵ GRAÇA, I.; LOPES, J.M.; RIBEIRO, M.F.; BADAWI, M.; LAFORGE, S.; MAGNOUX, P.; RAMÔA RIBEIRO, F. n-Heptane cracking over mixtures of HY and HZSM-5 zeolites: Influence of the presence of phenol, *Fuel*, 94 (2012) 571-577

1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

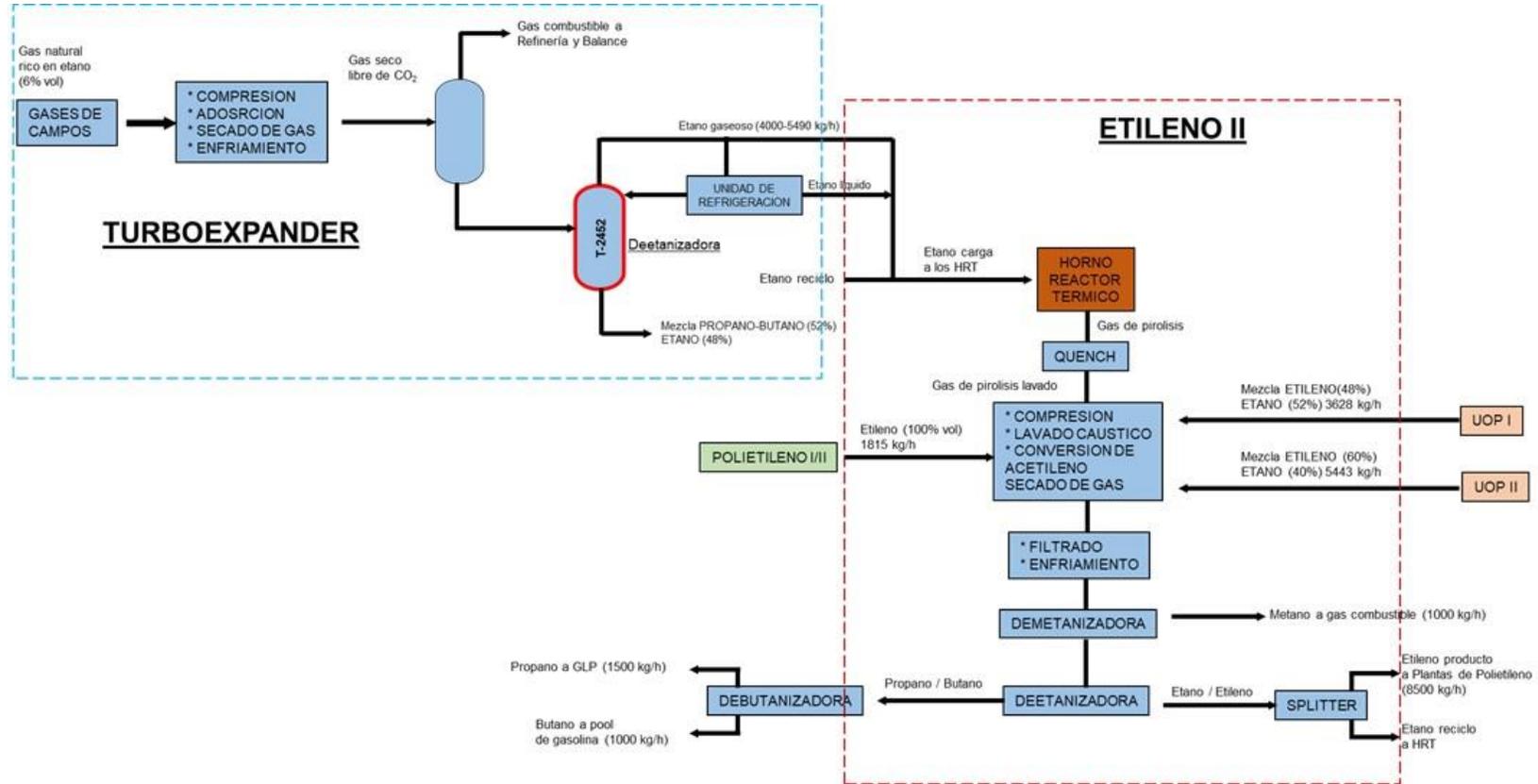
En la Refinería de Barrancabermeja se encuentra la planta Etileno II cuyo propósito es producir etileno grado polimérico de un 99.9%, materia prima para la producción de polietileno en las plantas de Polietileno I y II. Este proceso se lleva a cabo en diferentes etapas por medio de operaciones unitarias, reacciones químicas y el acondicionamiento de la carga. Una de las etapas más importante es la pirolisis de etano, donde en un Horno Reactor Térmico se deshidrogena la molécula para obtener etileno y otros productos valiosos como metano e hidrógeno. La carga a la unidad es aportada por las unidades de craqueo catalítico, Turboexpander y un reciclaje de las plantas de Polietileno I y II.

En Turboexpander se procesa el gas petroquímico proveniente de los campos con una composición molar aproximada de 6% de etano; éste gas es un insumo esencial en la unidad Etileno II para el cumplimiento de los planes de producción del departamento. La unidad permaneció fuera de servicio desde el año 2002 hasta el año 2015 donde se recuperó su funcionalidad en casi su totalidad, exceptuando la unidad de refrigeración con propano. Una de las etapas más importantes de la unidad de Turboexpander es la Torre Deetanizadora (T-2452) donde se obtiene el etano producto. En esta etapa, la unidad de refrigeración con propano brinda el medio refrigerante para condensar la corriente de cima logrando un producto en especificaciones de calidad con mayores contenidos de etano y menores contenidos de hidrocarburos pesados.

Dada la alta demanda de etileno grado polimérico se ha planteado la necesidad de recuperar la unidad de refrigeración con propano de Turboexpander para aumentar la producción, pureza y la calidad de etano hacia Etileno II.

Teniendo como premisa del departamento el cumplimiento del programa de producción de etileno y partiendo de la posibilidad de poder pirolisar mezclas de etano-propano en los Hornos Reactores Térmicos de Etileno II surge la siguiente pregunta: ¿Qué efectos tiene en las variables operacionales de la unidad de Etileno II el procesar un gas obtenido de la pirólisis de mezclas de etano-propano en los hornos reactores térmicos y en sus equipos corriente abajo?

Figura 1. Diagrama de bloques de flujos de proceso relacionados con la Unidad de Etileno II de la Gerencia Refinería Barrancabermeja.



Polimérico es obtenido por la cima de la torre, y por el fondo el etano es enviado hacia una sección de ruptura térmica o pirólisis por *Steam Cracking* del etano en presencia de vapor de agua (vapor de dilución) en los Hornos Reactores Térmicos (HRT). De la pirólisis de etano se produce una mezcla de hidrocarburos llamada gas de pirólisis que se compone principalmente de Hidrógeno, Metano, Etano, Acetileno, Propano, Propileno, Butano y por supuesto Etileno siendo este el producto más valioso de la unidad^{6,7}. Las proporciones en porcentaje peso seco en que se encuentran los compuestos en la mezcla producto de los HRT son: hidrógeno 3%, metano 2%, etileno 44%, etano 48%, acetileno 0.22%, propano 0.11%, butano 0.05%⁸. El vapor de dilución empleado se encuentra presente en el efluente de los HRT. El proceso de producción de Etileno se compone de varias secciones, siendo la pirólisis del etano en los HRT la primera de múltiples etapas que componen el proceso.

Hornos Reactores Térmicos

Las Ecuaciones 1 a 5 esquematizan las reacciones principales que ocurren durante la pirólisis por *Steam Cracking* del etano puro en los HRT⁹. Como puede observarse ocurren simultáneamente varias reacciones que generan compuestos no deseados como el acetileno y los butadienos (reacciones 3 y 4 respectivamente). El acetileno por ejemplo, actúa envenenando los catalizadores de Ziegler-Natta usados en la polimerización de etileno de baja densidad.¹⁰

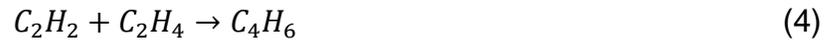
⁶ FROMENT, G. F., VAN DE STEENE, B. O., VAN DAMME, P. S., NARAYANAN, S., & GOOSSENS, A. G. 1976. Thermal Cracking of Ethane and Ethane-Propane Mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 15(4), 495–504. <https://doi.org/10.1021/i260060a004>

⁷ GRUPO DE EXCELENCIA OPERACIONAL & RWD Technologies. 2007. Manual de Descripción del Proceso de la Unidad URC/URU/UREE

⁸ Ibid.

⁹ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS. Óp. Cit.

¹⁰ EISCH, J. J. Correction to Fifty Years of Ziegler–Natta Polymerization: From Serendipity to Science. A Personal Account. *Organometallics*, 31(17), 4917–4932. 2012. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/om300728h>



La corriente de etano líquido que se separa en la T-4105 fluye por el fondo de la misma y se une con la corriente rica en etano obtenida en la planta Turboexpander para ser cargada hacia los Hornos Reactores Térmicos (HRT) cuya nomenclatura es H-4100ABC, para efectos de practicidad se estudiará un solo horno y se asumirá igual comportamiento para sus pares (ver figura 2). La corriente fluye a través de un sistema de intercambiadores (E-4165) donde se vaporiza el líquido para cargar a los hornos en fase gaseosa. Los valores de las variables de proceso principales se resumen en la tabla 1.

El flujo de carga al H-4100 es permitido a través de la válvula HIC-41015 (ver Figura 2). En este punto se inyecta a la carga una corriente de dimetil disulfuro, con el fin de formar una película de azufre en las paredes internas de los tubos del reactor reduciendo la formación de *coke*. La corriente total con un flujo aproximado de 8500 kg·h⁻¹ medido en el FI-002, a una presión de 80 psig (551 kpa) medida en el Indicador de Presión de Etano Carga PI-001 y a una temperatura de 110°F (43°C) medida en el Indicador de Temperatura de Etano Carga TI-001, ingresa por la parte superior de la zona de convección del Horno Reactor Térmico H-4100A. Algunas corrientes de vapor y de aire mostradas en la figura 2 son empleadas únicamente en procedimientos de arrancada y *decoking* (procedimiento de eliminación de depósitos de coque con vapor).

El etano se distribuye por medio de cinco pasos con el objetivo de absorber calor de los humos en la zona de convección y se unen nuevamente a una temperatura de 500°F (260°C) medida en el Indicador de Temperatura Etano a Mezcla con Vapor

de Dilución TI-003. La corriente de salida se mezcla con vapor de dilución de 150 psig (1 Mpa) con un flujo aproximado de $8000 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ ($3600 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$) regulado por el Control de Flujo de Vapor de Dilución FIC-003, con el cual se ajusta una relación en masa de vapor y etano de aproximadamente $0.4 \text{ kg vapor/kg de carga}$. El vapor de dilución tiene la función de reducir el tiempo de residencia en los serpentines del horno y evitar el desarrollo de reacciones secundarias al disminuir la presión parcial de los hidrocarburos.

La mezcla etano carga/vapor de dilución, a una presión de 75 psig (517 kpa) medida en el Indicador de Presión Etano/Vapor PI-004 y a una temperatura de 450°F (232°C) medida en el Indicador de Temperatura Etano/Vapor TI-005, se distribuye en cuatro corrientes. Los flujos de cada corriente pueden variar de 4500 y $7000 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ (2000 y $3000 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$) se regulan a través del Control de Flujo Etano/Vapor FIC-006A-D y se alimentan a cuatro pasos paralelos, situados en la parte inferior de la zona de convección del Horno de pirolisis H-4100A. A la salida de la zona de convección inferior, las cuatro corrientes paralelas de la mezcla etano/vapor, a una temperatura entre 900 y 1200°F (480 a 650°C) medida en los Indicadores de Temperatura Mezcla Etano/Vapor TI-017B/018B/019B/020B para cada serpentín respectivamente, se alimentan a las cuatro secciones de tubos paralelos en la zona radiante del horno. En la zona radiante se encuentran las temperaturas más altas debido a que los serpentines se encuentran expuestos a la llama directa de los quemadores. El Horno Reactor Térmico es un reactor de tipo PFR (Plug Flow Reactor) utilizado para operaciones de flujo continuo.

El ingreso de la carga a la zona de radiación da lugar al inicio de la reacción de pirolisis o craqueo térmico del etano, reactivo que se va consumiendo a su paso por el reactor generando productos como etileno, etano e hidrógeno y subproductos como: metano, propano, butano, y acetileno entre otros. Cada paso de la sección radiante consiste de un serpentín vertical de 10 tubos soldados en serie y suspendidos al techo de la cámara de combustión. En cada paso, a la salida del

tercer tubo, el gas de pirolisis se encuentra a una temperatura entre 1250-1300°F (680 a 700°C) medida en los Indicadores Temperatura Gas de pirolisis Zona Superior Radiante TI-017/18/19/20. Las cuatro corrientes paralelas del gas de pirolisis salen por la parte superior de la cámara de combustión y se unen en una línea única de transferencia a una temperatura que oscila entre 1420°F y 1540°F (700 a 840°C) controlada por el Control de Temperatura Gas de pirolisis TIC-001, que es la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción. El gas producto se envía a enfriamiento inmediato, pasando por una caldera para aprovechar el calor residual, y enseguida es enviado a la etapa de enfriamiento con agua; Quench.

Tabla 1. Resumen de variables de proceso principales del HRT, H-4100A.

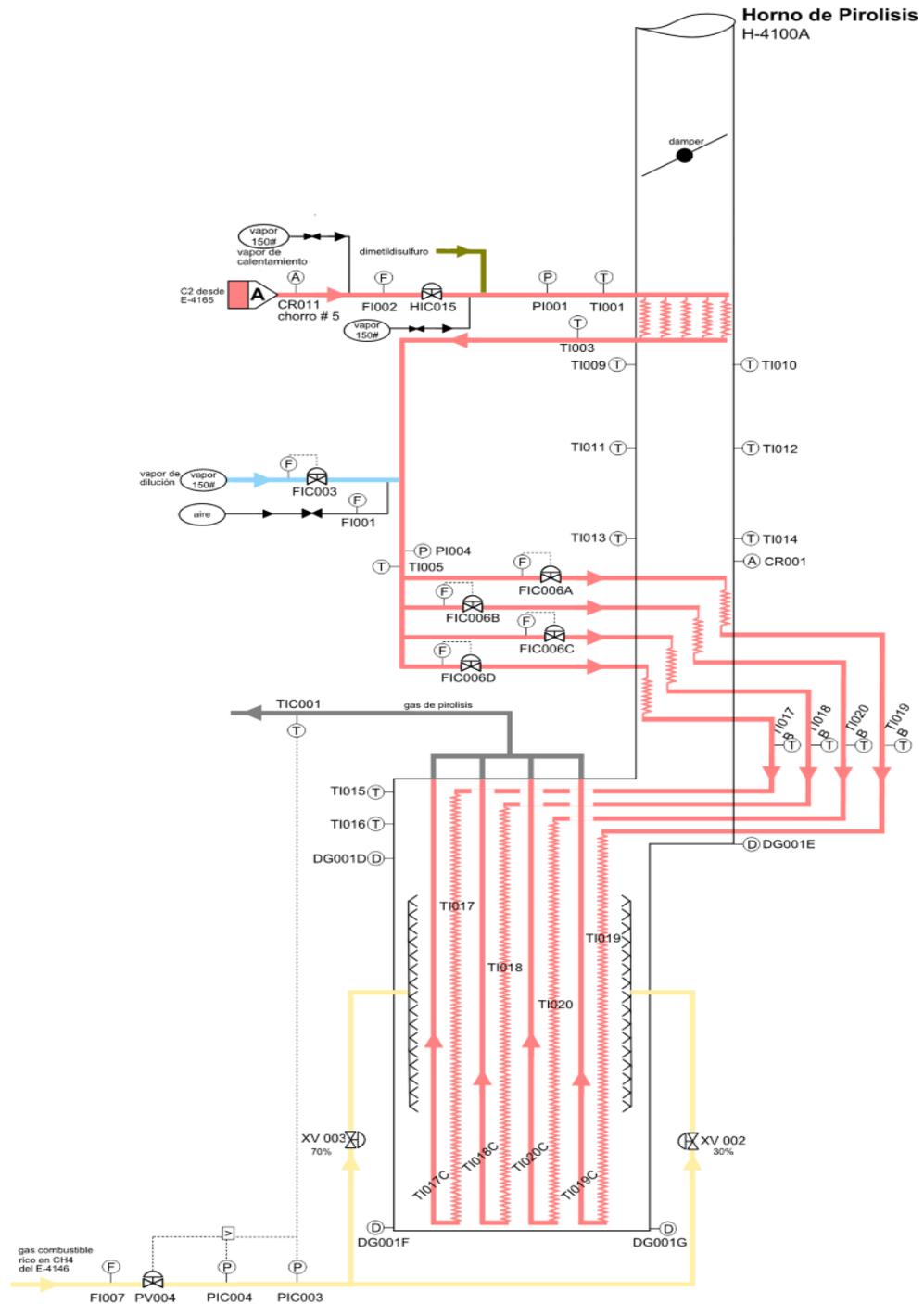
FI002 (kg/h)	PI001 (kpa)	TI001 (°C)	FIC003 (kg/h)	PI004 (kpa)	TI004 (°C)	TI017B- 20B (°C)	TI017-20 (°C)	TIC-001 (°C)
8500	551	43	3600	517	232	480-650	680-700	700-840

Etapas del proceso de la Unidad de Etileno II

En orden, las secciones del proceso se pueden enunciar así, pirolisis, quench, compresión, lavado caustico, hidrogenación de acetileno, secado, enfriamiento, fraccionamiento y almacenamiento intermedio y final (ver esquema de Figura 3). La etapa de quench, que procede la sección de pirólisis, se utiliza para disminuir la temperatura de la mezcla de gas de pirólisis condensando el vapor de dilución utilizado en la reacción, así como los hidrocarburos más pesados. Para ello se utiliza un flujo de condensado que se recircula por la torre, lavando el gas al ponerse en contacto con éste en los platos internos de la torre. ¹¹

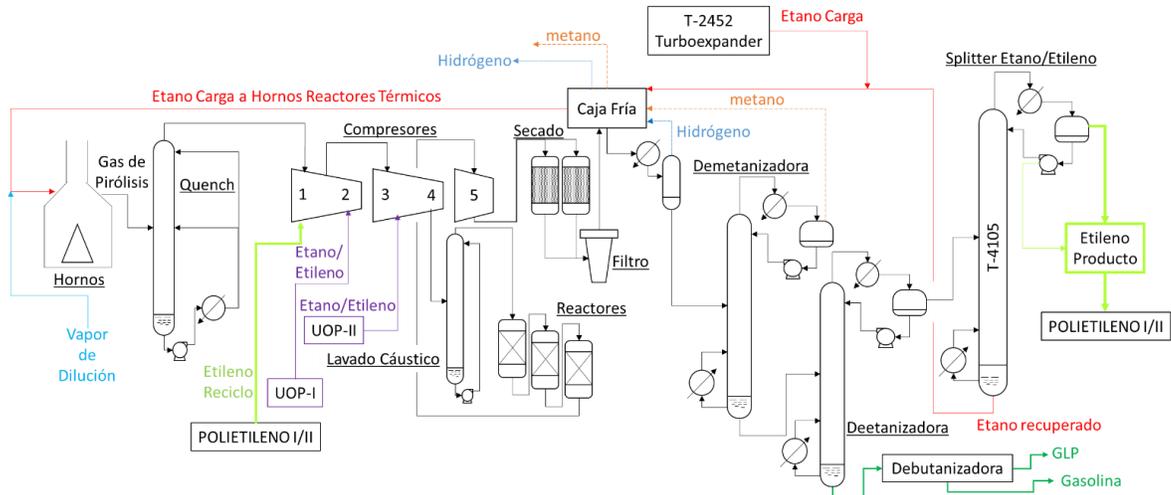
¹¹ GRUPO DE EXCELENCIA OPERACIONAL & RWD TECHNOLOGIES, Óp. Cit.

Figura 2. Diagrama Grande de Control (DGC) del sistema Horno Reactor Térmico H-4100A de pirolisis de la Unidad de Etileno II de la GRB



Fuente: Grupo de Excelencia Operacional & RWD Technologies. Manual de Descripción del Proceso de la Unidad URC/URU/UREE. 2007

Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de producción de etileno de la Unidad de Etileno II de la GRB, según configuración Front-End del proceso.



Compresión es una de las etapas más importantes del proceso ya que en esta se acondiciona la presión de la mezcla de gas pirólisis así como las corrientes de la UOP I y UOP II y el reciclo de etileno de las unidades de Polietileno I y II; con el propósito de poder licuar esta mezcla de gases más adelante en la etapa de enfriamiento. Al acondicionar la presión del gas aproximadamente a 3.3 MPa, los componentes de éste podrán separarse mediante destilación basados en sus diferentes puntos de ebullición a las condiciones de presión y temperatura de cada tambor flash y torre fraccionadora.¹²

El gas de pirólisis proveniente de la etapa de conversión contiene contaminantes como el Ácido Sulfhídrico (H_2S) y Dióxido de Carbono (CO_2) que se generan durante la pirólisis en los hornos, por la presencia de dimetil disulfuro y reacciones de decoking¹³. Dichos compuestos no son deseados por los efectos de inhibición del catalizador de hidrogenación de acetileno, y corrosión que pueden causar aguas

¹² Ibid.

¹³ Ibid.

abajo del proceso; son retirados en la sección de lavado cáustico empleando una solución de NaOH al 20%p que se recircula y entra en contacto con el gas de pirólisis en los platos de válvulas de la torre¹⁴.

La etapa de reacción se refiere más específicamente a la utilización de reactores de lecho fijo, cargado con un catalizador heterogéneo de Pd/ γ -Al₂O₃ con adición de algunos metales como Ag y Pt^{15,16}, cuya función es la de hidrogenar selectivamente el acetileno a etileno. Por consiguiente, en esta etapa se busca que la concentración de acetileno a la salida de los reactores sea entre 0 y 5 ppm ya que es un compuesto no deseado en el producto final.¹⁷

Las etapas de secado y filtración remueven la humedad y las partículas que puedan llegar hacia la etapa de enfriamiento, que debido a las bajas temperaturas pueden ocasionar obstrucción de las líneas de proceso¹⁸.

La etapa de enfriamiento consta una red de intercambio de calor, o Caja Fría, que optimiza energéticamente el sistema aprovechando la temperatura de otras corrientes de proceso para lograr llevar el gas de pirólisis a las bajas temperaturas (alrededor de -96°C) requeridas en la etapa de fraccionamiento¹⁹. Fraccionamiento consta de un sistema de torres de destilación que vienen dispuestas en el siguiente orden: torre demetanizadora, torre deetanizadora, splitter de etano/etileno y torre debutanizadora. La torre demetanizadora, elimina el metano y el hidrógeno remanentes que no fueron despojados en la sección de enfriamiento. La torre deetanizadora retira el etano y el etileno por la cima, y por el fondo envía los pesados (propano, butanos, pentanos, etc.) hacia la torre debutanizadora, que a su vez

¹⁴ Ibid.

¹⁵ Ibid.

¹⁶ SCHBIB, N.S.; GARCÍA, M.A.; GÍGOLA, C.E.; ERRAZU, A.F. Kinetics of Front-End Acetylene Hydrogenation in Ethylene Production, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35. 1996. 1496-1505

¹⁷ EISCH, Óp. Cit.

¹⁸ GRUPO DE EXCELENCIA OPERACIONAL & RWD TECHNOLOGIES, Óp. Cit.

¹⁹ Ibid.

separa los propanos (GLP) de las gasolinas (C4+). La mezcla de etano/etileno es separada en la torre de splitter, donde se recupera etano para pirolisar nuevamente en los hornos, y el etileno producto con una pureza del 99.9%²⁰.

Etano Carga de Turboexpander

En el año 2015, después de 14 años de inactividad²¹, entra en servicio otra corriente rica en etano proveniente de la Unidad de Turboexpander para ser empleada como carga a la unidad Etileno II. Esta corriente, cuya capacidad de producción de etano es de 5500 kg·h⁻¹, tiene como función recuperar el etano del gas petroquímico proveniente de los campos de producción para su posterior envío a la planta Etileno II. De esta manera, se cumple con las entregas de gas combustible que se requieren en las diferentes unidades de la refinería, supliendo así con los requerimientos de calor, no sólo de los generadores de vapor, hornos y calderas, sino también de las unidades de generación de hidrógeno y operación del Turbogás²². Bajo este escenario, la unidad Etileno II cuenta con un promedio de carga de 5500 kg·h⁻¹, de etano-etileno proveniente de la UOP II, 3600 kg·h⁻¹ de la UOP I, 1815 kg·h⁻¹ de etileno de Polietileno I y II y 5500 kg·h⁻¹ de etano de la unidad de Turboexpander; aumentando este último la producción de etileno de 165 t/día a 220 t/día. Este nuevo esquema de producción permite cumplir no sólo con la demanda de las plantas de polietileno de la refinería de 180 t/día, sino que también generar un excedente de etileno de 40 t/día aproximadamente. Este excedente de etileno se envía a un tanque criogénico con una capacidad de almacenamiento de 2500 t, el cual también se emplea como reserva ante eventuales disturbios operacionales que dificultan el normal cumplimiento de los planes de producción.

²⁰ Ibid

²¹ Esta unidad estaba fuera de servicio desde el año 2001 debido a la disminución en el rendimiento de los campos de producción de El Llanito, Catagallo, El Centro, Provincia y Payoa.

²² GRUPO DE EXCELENCIA OPERACIONAL & RWD TECHNOLOGIES, Óp. Cit.

El etano que se envía a la Unidad de Etileno II proveniente de Turboexpander, es recuperado por destilación en la Torre Deetanizadora, T-2452 (ver figura 1). Esta torre cuenta con una unidad de refrigeración con propano, la cual brinda las condiciones para mantener el reflujo de la torre y poder obtener una corriente de etano con bajo contenido de pesados. Sin embargo, desde que la planta Turboexpander inició operaciones la unidad de refrigeración con propano se encuentra fuera de servicio, obligando a operar la T-2452 a una temperatura de fondo menor a la óptima (por la ausencia de reflujo), viéndose muy limitada la recuperación de etano debido a la presencia de pesados (propano, i-butano, n-butano, n-pentano) en el producto de cima de la torre. Dichos compuestos, considerados pesados para la pirólisis en los HRT representan un inconveniente pues son precursores en la formación de coque y butadieno, que respectivamente disminuyen el tiempo de operación de los HRT por coquización de los tubos. También, estos compuestos son responsables de generar *green oil* (oligómeros insaturados), compuestos que ocasionan problemas de eficiencia de operación de los equipos y disminuye la capacidad instalada del proceso de etileno.^{23,24}.

Hasta este punto, la unidad de Etileno II opera cerca de su capacidad límite de diseño, por limitaciones de flujo en las etapas de compresión^{25,26} y transferencia de energía en los circuitos de refrigeración con propileno y etileno que normalmente utilizan estas unidades²⁷. A pesar de esto, disturbios operacionales y cambios en las cargas de las URCs pueden limitar la disponibilidad de las cargas hacia la unidad

²³ MILLER, G. H., & COLLEGE, S. B. Oxidation of Butadiene Popcorn Polymer. *Journal of Polymer Science*, XI(3), 1953. 269–276.

²⁴ YANG, B., BURCH, R., HARDACRE, C., HU, P., & HUGHES, P. Mechanistic study of 1,3-butadiene formation in acetylene hydrogenation over the Pd-based catalysts using density functional calculations. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(3), 1560–1567. 2014. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/jp408807c>

²⁵ GRUPO DE EXCELENCIA OPERACIONAL & RWD TECHNOLOGIES, Op. Cit.

²⁶ BOHÓRQUEZ PÉREZ, Álvaro; CELIS-CORNEJO, Hernando Guerrero, Carlos M. Análisis operacional para aumentar la producción de etileno de la planta de Etileno II de la Refinería de Barrancabermeja. Trabajo de Grado en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Ecopetrol S.A., 2019

²⁷ DE SANTANA, D.M.; DE OLIVEIRA, A.L.C.; Kraneck, E.; DE CAMARGO, T.H.A.B.; CARDOSO, R.A. Energy efficiency improvement in an ethylene plant propylene refrigeration cycle (C3R), *Applied Petrochemical Research*, 7. 2017. 79-83

de Etileno, disminuyendo el cumplimiento del programa de producción. Un objetivo para la unidad Etileno II desde 2019 y para el departamento de Cracking I, al cual pertenece la unidad de Etileno II, es el de producir excedentes de etileno para su venta a compradores externos. Dicho objetivo puede verse comprometido por la falta de disponibilidad de carga hacia la unidad. Bajo este escenario, se ha propuesto la recuperación de la unidad de refrigeración con propano de turboexpanders para maximizar la producción de etano cumpliendo con el plan de calidad de la carga. Adicionalmente, con la puesta en servicio de la unidad de refrigeración, podrían aumentarse los envíos de mezclas etano-propano refinadas, con concentraciones bajas de pesados (C_{4+})²⁸. En este punto vale la pena plantear una pregunta: ¿Es posible suplir la demanda de carga en la unidad de Etileno II empleando mezclas de etano con contenido de propano para la pirolisis en HRTs? Y bajo el panorama actual, dichas mezclas de etano-propano llevarían cierto contenido de compuestos pesados (C_{4+}), cuyo efecto en el proceso, después de ser pirolizados, no ha sido aún correlacionado.

Efecto de Compuestos Pesados en el Etano Carga hacia los Hornos Reactores Térmicos.

Un estudio preliminar desarrollado en Ecopetrol por Galán et al. (2016),²⁹ determinó la viabilidad de pirolizar mezclas de etano-propano en los HRT basados en modelos teóricos de formación de una capa unidimensional de coque en los tubos, y mediante el modelamiento cinético de las reacciones que más contribuyen en la formación de productos. Los resultados de este modelamiento teórico arrojan que en cuanto aumenta la proporción de propano, se forma mayor propileno, que es precursor en la formación de coque³⁰. Lo anterior se evidencia en la disminución del tiempo de operación de los HRT, por la incrustación de coque en las paredes de los

²⁸ GRUPO DE EXCELENCIA OPERACIONAL & RWD TECHNOLOGIES, Óp. Cit.

²⁹ GALÁN, J. A. Definición de condiciones operacionales para aumentar la producción de etano-etileno a partir de la pirólisis de mezclas de propano en la planta de Etileno II de la GRB. Universidad Industrial de Santander. 2017

³⁰ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS, Óp. Cit.

tubos, obligando a realizar procedimientos de *decoking* con mayor frecuencia, empleando hasta cuatro días para ello³¹. La deposición de coque en los HRT representa un problema por varios factores; entre ellos, disminuye la transferencia de calor de la pared del tubo hacia el gas de pirólisis, lo que obliga al sistema a elevar las temperaturas del hogar del horno (donde ocurre la combustión) y de piel de tubo (temperatura en la pared de los tubos, expuesta al calor radiante del hogar) para poder lograr las temperaturas requeridas por el sistema de control³². Sin embargo, esto no representa una limitante para cargar dichas mezclas ricas en propano. La pregunta que surge es ¿Qué ocurre en los HRT cuando cambia la composición del gas de pirólisis y cómo esto afecta el proceso aguas abajo?

Estudios de pirólisis de mezclas de etano-propano, y parafinas de bajo peso molecular para producir olefinas (etileno, C₂H₄, y propileno, C₃H₆)^{33, 34, 35} arrojan evidencia para entender los cambios composicionales del gas de pirólisis en función de la cantidad de propano y pesados (C₄+). Se ha observado que la concentración de butadieno (C₄H₆) y propileno incrementa, conforme aumenta la composición de propano y pesados^{36, 37, 38, 39, 40, 41}. Existe evidencia que el butadieno es precursor en la formación de *green oil* (un oligómero) en los lechos del catalizador de hidrogenación de acetileno⁴², adicionalmente el butadieno compite con el acetileno por los sitios activos del catalizador inhibiendo las reacciones de hidrogenación,

³¹ HEYNDERICKX, G.J.; SCHOOLS, E.M.; MARIN, G.B. Optimization of the Decoking Procedure of an Ethane Cracker with a Steam/Air Mixture, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 7520-7529

³² Ibid.

³³ Ibid.

³⁴ SUNDARAM, K.M.; FROMENT, G.F. Modeling of Thermal Cracking Kinetics. III. Radical Mechanisms for the Pyrolysis of Simple Paraffins, Olefins, and Their Mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 17 (1978) 174-182

³⁵ FROMENT, G.F. Kinetics and reactor design in the thermal cracking for olefins production, *Chemical Engineering Science*, 47 (1992) 2163-2177

³⁶ Ibid

³⁷ SCHBIB, GARCÍA, GÍGOLA, ERRAZU, Óp. Cit.

³⁸ BOHÓRQUEZ PÉREZ, CELIS-CORNEJO, GUERRERO. Óp. Cit.

³⁹ HEYNDERICKX, SCHOOLS, MARIN. Óp. Cit.

⁴⁰ SUNDARAM, FROMENT. Óp. Cit.

⁴¹ FROMENT. Óp. Cit.

⁴² YANG, BURCH, HARDACRE, HU, & HUGHES, Óp. Cit.

ocasionando contaminación del producto final⁴³. El *green oil* representa una dificultad en el proceso de etileno, pues se adhiere a las partículas de catalizador de hidrogenación, disminuyendo el área de contacto con el gas, haciendo necesario implementar protocolos de regeneración del catalizador^{44,45}, que en costos se traduciría en pérdidas de hasta 10 días de producción por parada de planta. Otra consecuencia que genera la presencia de *green oil* en el proceso es la formación de gomas en las etapas de compresión, y la formación de polímeros tipo *pop-corn*, que se adhieren a las paredes de los rehervidores de las torres desetanizadoras y debutanizadoras, disminuyendo la transferencia de calor, y reduciendo la recuperación de productos valiosos en la sección de fraccionamiento⁴⁶, cuyo mantenimiento y recuperación solo es posible en una parada de planta general.

Cinética Química de la Pirólisis de Alcanos

Existen numerosos modelos sobre la pirólisis de alcanos, principalmente por su interés comercial en la producción de olefinas para la síntesis de productos petroquímicos. De hecho, hoy en día el proceso de *Steam Cracking* (o pirólisis con vapor en HRT) para producir olefinas es ampliamente utilizado en las refinerías del mundo, estimándose para el 2016 que existió una demanda mundial de etileno de 143 millones de toneladas anuales⁴⁷. Como se ha mencionado, distintas fuentes de hidrocarburos parafínicos suelen emplearse para la producción de etileno por *Steam Cracking* como: etano, propano, butano y naftas, siendo el etano el recurso más empleado⁴⁸. Los modelos cinéticos de pirólisis con Naftas son un campo de estudio amplio, entre los cuales el modelo propuesto por Kumar y Kunzru⁴⁹ ha sido citado

⁴³ SARKANY & REVAY. Some features of acetylene and 1,3-butadiene hydrogenation on Ag/SiO₂ and Ag/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 243. 2003. 347–355

⁴⁴ RAHIMPOUR et al. *Chemical Engineering Journal* 198–199. 2012. 491–502

⁴⁵ MOSAFER et al. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 34 (2016) 1382-1391

⁴⁶ MILLER, & COLLEGE, Óp. Cit.

⁴⁷ PLOTKIN, Jeffrey S. Beyond the Ethylene Steam Cracker. *Cutting Edge Chemistry (ACS). Ind. Chem. Eng.* 2016. Disponible en: <https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/cutting-edge-chemistry/beyond-the-ethylene-steam-cracker.html>

⁴⁸ Ibid.

⁴⁹ KUMAR, P.; KUNZRU. *D. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24. 1985. 774–782

frecuentemente en la bibliografía revisada. Por otro lado, debido a la importancia del etano como recurso para la producción de etileno varios modelos cinéticos y modelamientos de HRT han sido propuestos en la literatura^{50,51,52}. Modelos cinéticos moleculares como los planteados por Sundaram y Froment^{53,54} se encuentran dentro de los más empleados en la literatura para la simulación y diseño de HRT, incluso se han empleado modelos combinados con parámetros termoquímicos reportados por Sundaram y Froment^{55,56} y por Kumar y Kunzru⁵⁷ en numerosas publicaciones sobre craqueo térmico de etano y mezclas etano-propano^{58,59,60}. Por otro lado, los modelos cinéticos para el cracking térmico basados en radicales libres han mostrado ser más precisos para el diseño de HRT^{61,62}, no obstante, el planteamiento matemático de estos modelos lleva a sistemas de ecuaciones diferenciales muy complejos que requieren de sistemas de supercómputo y algoritmos determinísticos o estocásticos para su resolución⁶³. Por la gran importancia que representa para Ecopetrol S.A., y para el objetivo de este trabajo, se estudiarán en detalle los modelos moleculares vigentes en la literatura para el craqueo térmico de etano y sus mezclas.

⁵⁰ Ibid

⁵¹ SUNDARAM, K. M. & FROMENT, G. F. Modeling of Thermal Cracking Kinetics – I Thermal Cracking of Ethane, Propane and Their Mixtures. *Chem. Eng. Sci.* 32. 1977. 601 – 608

⁵² RANJAN, P.; KANNAN, P.; Shoaibi, A.A.; SRINIVASAKANNAN, C. Modeling of ethane thermal cracking kinetics in a pyrocracker. *Chem. Eng. Technol.* 35. 2012. 1 -6

⁵³ Ibid

⁵⁴ MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C.A. Applied Statistics and Probability for Engineers, 6th Edition., 2013

⁵⁵ SUNDARAM & FROMENT. Óp. Cit.

⁵⁶ SUNDARAM, K. M. & FROMENT, G. F. Modeling of Thermal Cracking Kinetics – II Cracking of iso-Butane, of n-Butane and of Mixtures Ethane-Propane-Butane. *Chem. Eng. Sci.* 32. 1977. 609 – 617

⁵⁷ KUMAR, KUNZRU. IND. ENG. Óp. Cit.

⁵⁸ GAO, G.-Y.; WANG, M.; RAMSHAW, C.; LI, X.-G.; YEUNG, H. Optimal operation of tubular reactors for naphtha cracking by numerical simulation. *Asia-Pac J Chem Eng.* 4. 2009, 6.

⁵⁹ SHOKROLLAHI YANCHESHMEH, M.S.; SEIFZADEH HAGHIGHI, S.; GHOLIPOUR, M.R.; DEGHANI, O.; RAHIMPOUR, M.R.; RAEISSI, S. Modeling of ethane pyrolysis process: A study on effects of steam and carbon dioxide on ethylene and hydrogen productions. *Chem Eng J.* 215-216. 2013. 550-560

⁶⁰ RANJAN, KANNAN, SHOAIBI, SRINIVASAKANNAN. Óp. Cit.

⁶¹ FROMENT, Óp. Cit.

⁶² SARKANY & REVAY, Óp. Cit.

⁶³ FROMENT, Óp. Cit.

Pirólisis de Etano

La cinética de las reacciones de craqueo térmico del etano ha sido estudiada por Froment y colaboradores⁶⁴, quienes plantearon un mecanismo basado en 5 reacciones. Dado que el modelo cinético es molecular, la aplicabilidad de dicho modelo para el diseño de sistemas de reacción es independiente del tipo de reactor y sus dimensiones. Las ecuaciones 1 a 5 (escritas anteriormente) ilustran las reacciones consideradas por el modelo de pirólisis de etano, para las cuales la tabla 2 relaciona los parámetros cinéticos de Arrhenius del modelo experimental (energías de activación, E, factores de frecuencia, A, y constantes de equilibrio, K_{Ci}).

Tabla 2. Parámetros cinéticos del modelo de Froment et al. para la pirolisis de etano.

k_i	A (s^{-1} o $\dagger m^{-3} \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$)	E ($kJ \cdot mol^{-1}$)
k_1	4.652×10^{13}	272.8
k_2	3.850×10^{11}	273.0
k_3	9.814×10^8	154.5
k_4	$1.026 \times 10^{12\dagger}$	172.6
k_5	$7.083 \times 10^{13\dagger}$	252.8
K_{C1}	5.48×10^4	136.3
K_{C3}	1.91×10^4	126.2

Fuente: 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. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 15(4), 495–504. 1976. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/i260060a004>

Los parámetros cinéticos de Arrhenius (A y E) y constantes de equilibrio (K) expresados en la tabla 2 se obtienen de las expresiones de velocidad deducidas para las ecuaciones 1 a 5 como se representa a continuación para la ecuación 1:

⁶⁴ Ibid

$$r_1 = k_1 [C_2H_6] - k_{-1} [C_2H_4] [H_2]$$

$$r_1 = k_1 \frac{P_{C_2H_6}}{RT} - k_{-1} \frac{P_{C_2H_4}}{RT} * \frac{P_{H_2}}{RT}$$

$$r_1 = k_1 \frac{y_{C_2H_6} * P_t}{RT} - k_{-1} \frac{y_{C_2H_4} * P_t}{RT} * \frac{y_{H_2} * P_t}{RT}; \text{ con } K_{C1} = k_1/k_{-1}$$

$$r_1 = k_1 \left[\frac{F_{C_2H_6}}{F_t} * \frac{P_t}{RT} - \frac{F_{C_2H_4} * F_{H_2}}{K_{C1}} \left(\frac{P_t}{F_t RT} \right)^2 \right]$$

Obteniéndose del mismo modo las expresiones de velocidad restantes:

$$r_2 = k_2 \left[\frac{F_{C_2H_6}}{F_t} * \frac{P_t}{RT} \right]$$

$$r_3 = k_3 \left[\frac{F_{C_3H_6}}{F_t} * \frac{P_t}{RT} - \frac{F_{C_2H_2} * F_{CH_4}}{K_{C3}} \left(\frac{P_t}{F_t RT} \right)^2 \right]$$

$$r_4 = k_4 \left[\frac{F_{C_2H_2} * F_{C_2H_4}}{F_t^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$r_5 = k_5 \left[\frac{F_{C_2H_4} * F_{C_2H_6}}{F_t^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

Como puede analizarse, este modelo desprecia la formación de compuestos pesados y precursores de coque (C₆+). Debido a que no existe una expresión que calcule este factor, dicho modelo resulta poco preciso para evaluar la coquización de los tubos. Esto no necesariamente afirma que el modelo no sea valioso, sino que se encuentra limitado para realizar análisis de sensibilidad cuando existen variables de proceso más complejas. Como se discutió previamente, Galán et al.⁶⁵ emplearon

⁶⁵ GALÁN, Óp. Cit.

un modelo cinético basado en los parámetros de Froment para pirolisis de mezclas etano-propano⁶⁶ que incluía la formación de carbono para predecir el grosor de la capa de coque que se deposita en los tubos para un modelo bidimensional desarrollando los balances de momento, materia y energía a lo largo de los serpentines de los HRT. Este trabajo es similar al propuesto por otros autores^{67,68} quienes utilizan parámetros combinados de varios modelos de Froment y Sundaram^{69,70,71} y Kumar y Kunzru⁷². Otra limitante de este modelo de 5 ecuaciones es la alta desviación para predecir la distribución de productos respecto a los datos experimentales cuando se incluye un porcentaje de propano en la carga a los HRT, cuanto mayor es la composición de propano adicionada peor es la predicción^{73,74}, en tanto que dicho modelo ha sido parametrizado para el craqueo de etano puro, y no considera algunas reacción paralelas esenciales que normalmente ocurren cuando la concentración inicial de propano en la carga no es despreciable.

Pirólisis de mezclas etano-propano

Froment y colaboradores⁷⁵ parametrizaron un modelo molecular basado en 10 reacciones químicas ilustradas en las ecuaciones 6 a 15.



⁶⁶ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS, Óp. Cit.

⁶⁷ FELI, Z.; DARVISHI, A.; BAKHTYARI, A.; RAHIMPOUR, M. R.; RAEISSI, S. Investigation of propane addition to the feed stream of a commercial ethane thermal cracker as supplementary feedstock. J. Tai. Ins. Chem. Eng. 81 (2017), 1-13.

⁶⁸ SHOKROLLAHI YANCHESHMEH, SEIFZADEH HAGHIGHI, GHOLIPOUR, DEGHANI, RAHIMPOUR, RAEISSI. Óp. Cit.

⁶⁹ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS, Óp. Cit.

⁷⁰ SUNDARAM & FROMENT. Óp. Cit.

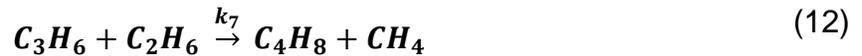
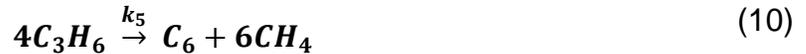
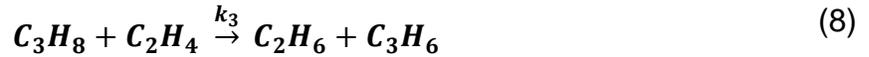
⁷¹ Ibid.

⁷² KUMAR, KUNZRU, Óp. Cit.

⁷³ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS, Óp. Cit.

⁷⁴ BOHÓRQUEZ PÉREZ, CELIS-CORNEJO, GUERRERO, Óp. Cit.

⁷⁵ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS, Óp. Cit.



La ecuación 10 representa una dificultad para modelarse en software de simulación de procesos como Aspen HYSYS, dado que la entalpía de reacción para la ecuación propuesta por Froment et al.⁷⁶ es estimada incorrectamente y solo puede modelarse mediante la inclusión de compuestos hipotéticos (como el C₆, compuesto molecular de carbono deshidrogenado), restándole sentido fisicoquímico al modelo. Cabe mencionar que los autores aclaran que este compuesto hace referencia al benceno, el cual es detectado por cromatografía de las corridas experimentales en HRT. Del mismo modo se deducen las ecuaciones de velocidad para cada ecuación:

⁷⁶ Ibid.

$$r_1 = k_1 \left[\frac{F_{C_3H_8}}{F_t} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]$$

$$r_2 = k_2 \left[\frac{F_{C_3H_8}}{F_t} * \frac{P_t}{RT} - \frac{F_{C_3H_6} F_{H_2}}{K_{C_2}} \left(\frac{P_t}{F_t RT} \right)^2 \right]$$

$$r_3 = k_3 \left[\frac{F_{C_3H_8} * F_{C_2H_4}}{F_t^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$r_4 = k_4 \left[\frac{F_{C_3H_6}}{F_t} * \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]$$

$$r_5 = k_5 \left[\frac{F_{C_3H_6}}{F_t} * \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]$$

$$r_6 = k_6 \left[\frac{F_{C_3H_6}}{F_t} * \frac{P_t}{R_t} - \frac{F_{C_2H_2} * F_{CH_4}}{K_{C_6}} \left(\frac{P_t}{F_t RT} \right)^2 \right]$$

$$r_7 = k_7 \left[\frac{F_{C_3H_6} * F_{C_2H_6}}{F_t^2} * \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$r_8 = k_8 \left[\frac{F_{C_2H_6}}{F_t} * \frac{P_t}{RT} - \frac{F_{C_2H_4} * F_{H_2}}{K_{C_8}} \left(\frac{P_t}{F_t RT} \right)^2 \right]$$

$$r_9 = k_9 \left[\frac{F_{C_2H_4} * F_{C_2H_2}}{F_t^2} * \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$r_{10} = k_{10} \left[\frac{F_{C_2H_4} * F_{C_2H_6}}{F_t^2} * \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

La tabla 3 lista los parámetros cinéticos y termodinámicos reportados para este modelo⁷⁷. Los parámetros de tipo Arrhenius para las constantes de equilibrio se obtienen a partir de datos experimentales reportados a valores entre 775°C y 825°C linealizando los valores de la constante de equilibrio en función de la temperatura, para la forma de las ecuaciones de velocidad expresadas anteriormente, con la constante de equilibrio en el denominador.

Tabla 3. Parámetros cinéticos del modelo de Froment et al. para la pirólisis de mezclas etano-propano.

k_i	A (s^{-1} o $\dagger m^{-3} \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$)	E ($kJ \cdot mol^{-1}$)
k_1	4.692×10^{10}	211.7
k_2	5.888×10^{10}	214.6
k_3	$2.536 \times 10^{13}\dagger$	247.1
k_4	1.514×10^{11}	233.5
k_5	7.120×10^8	190.4
k_6	3.794×10^{11}	249.0
k_7	$1.0 \times 10^{14}\dagger$	251.1
k_8	4.652×10^{13}	272.8
k_9	$1.026 \times 10^{12}\dagger$	172.6
k_{10}	$7.083 \times 10^{13}\dagger$	252.8
K_{C2}	6.52×10^4	121.2
K_{C6}	1.91×10^4	126.2
K_{C8}	5.48×10^4	136.3

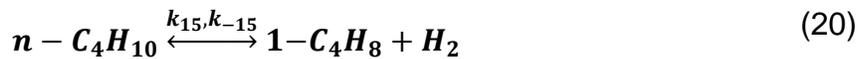
Fuente: FROMENT, G. F., VAN DE STEENE, B. O., VAN DAMME, P. S., NARAYANAN, S., & GOOSSENS, A. G. Thermal Cracking of Ethane and Ethane-Propane Mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 15(4), 495–504. 1976. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/i260060a004>, SUNDARAM, K. M. & FROMENT, G. F. Modeling of Thermal Cracking Kinetics – I Thermal Cracking of Ethane, Propane and Their Mixtures. *Chem. Eng. Sci.* 32 (1977) 601 – 608

Pirólisis de mezclas Etano-Propano-Butano

Froment y Sundaram plantean un modelo basado en el propuesto anteriormente para mezclas etano-propano (EP), ecuaciones 6 a 15 y parámetros de la tabla 3,

⁷⁷ Ibid.

pero adicionando 5 reacciones más, ecuaciones 16 a 21, relacionadas con la pirolisis del butano y una ecuación considerada para el modelo inicial de pirolisis de etano que no fue tomada en cuenta para el modelo de mezclas de etano-propano:



La tabla 4 muestra los parámetros cinéticos y termodinámicos que deben adicionarse al modelo de mezclas etano-propano (EP) cuando se consideran mezclas etano-propano-butano (EPB).

Tabla 4. Parámetros cinéticos adicionales del modelo de Froment et al. para la pirolisis de mezclas etano-propano-butano (EPB) para complementar los parámetros de la tabla 3.

k_i	A (s ⁻¹)	E (kJ·mol ⁻¹)
k_{11}	3.75×10^{12}	273.0
k_{12}	7.0×10^{13}	273.0
k_{13}	7.0×10^{14}	154.5
k_{14}	4.099×10^{12}	172.6
k_{15}	1.637×10^{12}	252.8
k_{16}	7.685×10^6	124.8
K_{C15}	9.19×10^4	125.7

Fuente: FELI, Z.; DARVISHI, A.; BAKHTYARI, A.; RAHIMPOUR, M. R.; RAEISSI, S. Investigation of propane addition to the feed stream of a commercial ethane thermal cracker as supplementary feedstock. J. Tai. Ins. Chem. Eng. 81 (2017), 1-13

Perspectiva de Este Trabajo

En este orden de ideas, con la posibilidad de aumentar los envíos de carga de mezclas etano-propano refinadas provenientes de turboexpander, en este trabajo de grado se desarrolla un estudio teórico para evaluar el efecto de la pirólisis de dichas mezclas de etano-propano mediante un modelamiento cinético de la sección de los hornos de pirolisis (HRT), permitiendo hallar la factibilidad de cargar estos hornos con dichas mezclas y evaluar su impacto. Para este fin se utilizó el software de simulación de procesos de Aspen HYSYS, para modelar el Horno Reactor Térmico teniendo en cuenta el diseño del horno industrial, las ecuaciones de cinética que serán tomadas de los modelamientos existentes en la bibliografía, así como la evaluación de los cambios en las propiedades fisicoquímicas (composición, presión, temperatura, puntos de rocío, entalpías, flujos) del gas de pirólisis obtenido a partir de distintas concentraciones de propano y pesados (C_4+). Se escogió Aspen HYSYS como simulador por la practicidad que representa para efectuar estudios de sensibilidad bajo varios escenarios, y por la disponibilidad de software en la empresa. Las variables de operación del proceso se recopilarán mediante Pi DataBase, datos de laboratorio, tableros de operación (DCS, por sus siglas en inglés Sistemas de Control Distribuido), y la selección de dichas variables se filtrará mediante un análisis estadístico de los mismos. El modelamiento de los HRT permitirá obtener información referente a composición e impacto en el proceso, así mismo, información referente a la eficiencia de transferencia de energía, rendimientos y conversión de las diferentes mezclas a cargar.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

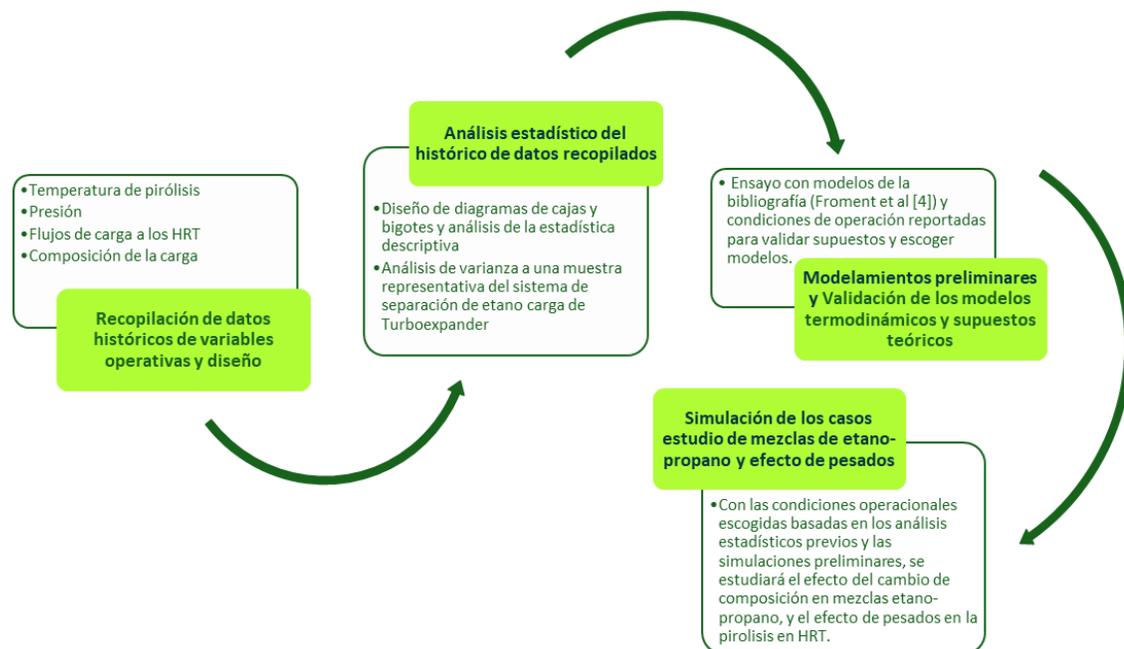
Determinar los efectos de la pirólisis de mezclas de etano-propano en Hornos Reactores Térmicos al variar la composición de esta carga, sobre la composición del gas de pirolisis y como afecta el cambio en sus propiedades aguas abajo de esta etapa en el proceso de producción de etileno grado polimérico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Efectuar una recopilación de datos que contengan información de variables de proceso y propiedades fisicoquímicas de las cargas y el gas de proceso para definir las variables de entrada de las simulaciones.
- Implementar en ASPEN HYSYS una simulación de la cinética de pirólisis de mezclas etano-propano, que incluya el efecto de hidrocarburos pesados en la composición de la carga alimentada a los hornos reactores térmicos, para determinar los cambios composicionales del gas de pirólisis y los efectos modelados de las variables de proceso y propiedades de esta etapa de reacción.

3. METODOLOGÍA

Figura 4. Diagrama de bloques de la metodología propuesta para el estudio del efecto de la pirólisis de mezclas de etano-propano en las etapas de la Unidad de Etileno II de la GRB.



3.1 RECOPIACIÓN DE DATOS DE VARIABLES OPERATIVAS Y DE DISEÑO

La *data* histórica de variables de operación en las distintas etapas del proceso de producción de etileno, se obtuvo empleando la herramienta *Pi DataLink*⁷⁸ con los ‘tags’ de los instrumentos que controlan las variables de flujo, presión, temperatura y nivel (volumen de materia acumulada en los equipos). Los datos de

⁷⁸ Pi es una base de datos de la empresa OSIsoft donde se recopila el historial de datos que migran electrónicamente desde los distintos procesos y unidades de las dependencias de Ecopetrol S.A.

concentraciones de las corrientes del proceso del proceso se tomaron con cromatografía en línea, manualmente, otros capturados digitalmente mediante las pantallas del Sistema de Control Distribuido (que emplean cromatografía en línea), y mediante el análisis de laboratorio (con la herramienta *LabViewer* de Ecopetrol S.A., donde se reportan historiales de las composiciones de datos obtenidos en cromatógrafos de gases aplicando el estándar ASTM D1945-14, ver Anexo A). La información de balances de masa y dimensiones de los equipos fue extraída de las fuentes tecnológicas de la planta (manuales de diseño). El craqueo térmico es comúnmente modelado por medio de reactores PFR (*Plug Flow Reactor*) en donde se simplifica el modelo de diseño dado que se desprecia la difusión radial, bajo esta premisa y la previa revisión bibliográfica, se simuló la zona radiante de los HRT por medio de reactores PFR de Aspen HYSYS v10. La tabla 5 resume los datos de diseño de los HRT (longitud, diámetro y número de tubos, el tipo de perfil térmico que se va a asumir y el número de segmentos para resolver el cálculo integral de un PFR) de la unidad de Etileno II.

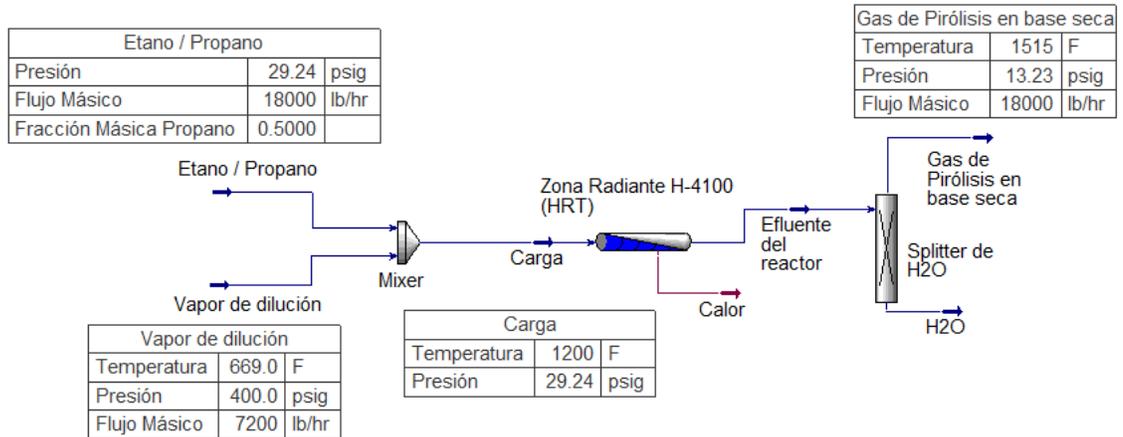
Tabla 5. Datos de diseño de los HRT recopilados para el modelamiento.

Longitud de tubos (m)	8.2
Diámetro de tubería (m)	0.108
Número de tubos	40
Tipo de perfil térmico	Lineal
Número de segmentos	20
Caída de presión (kpa)	110

La figura 5 ilustra el esquema base del modelamiento de la zona radiante de un HRT en Aspen HYSYS como un reactor tubular PFR, donde es posible apreciar algunas condiciones estándar consideradas en el modelamiento, de las corrientes de carga de etano (o mezclas etano/propano), de vapor de dilución, el efluente del reactor y

una etapa hipotética donde se retira el agua de la corriente de productos para poder realizar un análisis en base seca de los productos de la reacción modelada.

Figura 5. Modelamiento en Aspen HYSYS de un Horno Reactor Térmico (HRT) de *Steam Cracking* como un reactor PFR (ver Anexo B).



3.2 LISIS ESTADÍSTICO DEL HISTÓRICO DE DATOS

Para la escogencia de los rangos de operación y variables de proceso de la simulación, se realizó un análisis de cuartiles empleando la metodología de los Diagramas de Cajas y Bigotes, utilizando los históricos recopilados con *Pi Datalink*⁷⁹. En el caso de los datos de composición de etano producto de la torre desetanizadora de turboexpander como función de las variables operativas, se implementó un análisis de varianza de 2 factores (2-way ANOVA), temperatura de fondo de la torre y presión de operación, que permitió establecer el grado de correlación entre las características del producto y estas variables operacionales⁸⁰.

⁷⁹ MONTGOMERY, RUNGER, Óp. Cit.

⁸⁰ Ibid

Se consideraron estas dos variables de operación ya que son las variables cuyo *set-point* es modificado con mayor frecuencia por los operadores de consola para controlar la composición del producto de cima (etano). Los intervalos de las variables escogidas fueron seleccionados de acuerdo a la estadística aportada por diagramas de cajas y bigotes de la temperatura de fondo de la torre y la presión de operación, excluyendo los datos atípicos por disturbios, paradas o puesta en servicio. Una vez elegidos los intervalos, se escogieron datos de cromatografía de fechas aleatoriamente pero que cumplieran las restricciones de valores altos o bajos de cada factor. Lo anterior sirve como insumo para validar el modelamiento de dicho sistema, y ayuda a entender y establecer los rangos de interés para los casos de estudio propuestos en este trabajo. Estos análisis fueron llevados a cabo utilizando la herramienta de análisis de datos disponible en Excel 2013.

3.3 ENSAYOS Y MODELAMIENTOS PRELIMINARES Y VALIDACIÓN DE LOS MODELOS TERMODINÁMICOS Y SUPUESTOS TEÓRICOS

En esta etapa se llevó a cabo un modelamiento inicial de los HRT con el fin de establecer los modelos cinéticos más propicios en ASPEN HYSYS V.10 para observar tendencias y establecer las condiciones de modelamiento (ver figura 5 y Anexo B). En este paso se optó por elegir el modelo puro de Froment et al.⁸¹ para mezclas de etano-propano con el propósito de determinar las mejoras que se implementarían en los modelos que se adoptaron en los casos de estudio de este trabajo con el fin de obtener la mejor representación fisicoquímica del proceso. Los parámetros cinéticos de este modelo se listan en la tabla 3 (p.17). Las variables de proceso escogidas son las mismas que las propuestas por Froment et al.⁸², temperatura de salida de los HRT 1200 a 1600°F (650 a 870°C), relación de vapor

⁸¹ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS, Óp. Cit.

⁸² Ibid.

de dilución/carga de 0.4 y presión de 1.2 a 2.3 bar a la salida, con el propósito de efectuar comparaciones del modelo simulado en Aspen.

Dado que las reacciones de pirólisis ocurren en fase vapor, a altas temperaturas y presiones moderadamente bajas, la implementación de una ecuación de estado tipo Peng-Robinson para modelar hidrocarburos y vapor de agua resulta confiable^{83, 84}. Un factor crucial que permite la escogencia de Peng-Robinson como ecuación de estado del paquete de fluidos dentro del simulador de Aspen HYSYS, es que en el modelamiento se considera una mezcla bastante sencilla de hidrocarburos y la ausencia de electrolitos como el H₂S (ver Anexo B, figura 2B). Por lo tanto, los parámetros de interacciones moleculares de la ecuación de Peng-Robinson se encuentran bien definidos para las sustancias trabajadas en el modelo, con excepción de un compuesto hipotético, el C₆, carbono molecular deshidrogenado (ecuación 10). Este compuesto hipotético es definido a partir del benceno, basándose en las recomendaciones sugeridas por los autores⁸⁵ para el modelo cinético implementado en los ensayos preliminares de este trabajo. Las propiedades fisicoquímicas de este compuesto hipotético se listan en la tabla 6.

Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas del C₆ hipotético, basadas en las propiedades del benceno.

Fórmula molecular	C ₆
Peso Molecular	72.062
Punto de ebullición normal [K]	353.15
Densidad ideal líquida [kg·m ⁻³]	882.19
Entalpía de formación [kJ·kmol ⁻¹]	82977
T _c [K]	562

⁸³ LIN, H., & DUAN, Y. Y. Empirical correction to the Peng-Robinson equation of state for the saturated region. *Fluid Phase Equilibria*, 233(2), 194–203. 2005. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.05.008>

⁸⁴ AL-MATAR, A. Selecting Fluid Packages for HYSYS Process Simulator. *ResearchGate*. October. 2015. Disponible en: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3461.4487>

⁸⁵ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS, Óp. Cit.

Pc (Mpa)	4.81
Vc [m ³ ·kgmole ⁻¹]	0.25999
Acentricidad	0.215
Estructura UNIFAC	(ACH)6

La validación de las variables de operación basada en la estadística y la bibliografía, permite escoger los rangos de estudio apropiados que tengan relevancia no solo académica sino aplicada a la operación real de los HRT de la Unidad de Etileno II de la Refinería de Barrancabermeja. Las variables de proceso que pueden influir principalmente son: temperatura de entrada a los HRT, relación vapor de dilución/carga, presión de entrada, temperatura de salida, perfil de temperatura en el HRT, flujo de carga y composición de la carga. La relación de vapor de dilución por diseño de la planta está definida en 0.4 kg de vapor/kg de carga⁸⁶, y es el valor normalmente utilizado por Froment y colaboradores en las corridas experimentales^{87, 88, 89, 90}, dicho valor corresponde a un hallazgo heurístico para garantizar un tiempo de residencia y un espaciamiento molecular apropiados para mejorar el craqueo térmico a determinados rangos de operación de presión y temperatura. La temperatura de entrada a la zona de radiación de los HRT en la literatura es modelada a 600°C^{91, 92} aunque experimentalmente la carga es precalentada hasta 550°C^{93, 94}. En la Unidad de Etileno II este valor usualmente varía dependiendo del flujo y severidad (conversión deseada) que se manejen en los sistemas HRT, aunque el valor promedio al que este gas de carga es precalentado oscila entre 550°C a baja carga y baja severidad y 650°C (1200°F) a alta carga y alta severidad.

⁸⁶ GRUPO DE EXCELENCIA OPERACIONAL & RWD TECHNOLOGIES. Óp. Cit.

⁸⁷ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS, Óp. Cit.

⁸⁸ FROMENT, Óp. Cit.

⁸⁹ SARKANY & REVAY, Óp. Cit.

⁹⁰ SUNDARAM & FROMENT, Óp. Cit.

⁹¹ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS, Óp. Cit.

⁹² FROMENT, Óp. Cit.

⁹³ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS, Óp. Cit.

⁹⁴ SUNDARAM & FROMENT. Óp. Cit.

3.4 SIMULACIÓN DE LOS CASOS ESTUDIO DE DISTINTAS MEZCLAS DE GAS DE CARGA

Basado en los resultados del análisis de varianza (ANOVA) de la presión y temperatura de operación del sistema que provee la carga de etano a la unidad, en la composición del gas de carga obtenidos de los datos estadísticos de la torre desetanizadora de Turboexpander (T-2452), y las variaciones de composición observadas en este sistema (ver tabla 7); se plantearon varios escenarios como casos de estudio en los HRT simulados en ASPEN HYSYS. El primer escenario corresponde al estudio en la variación de la composición de mezclas etano-propano como carga a los HRT, y el efecto de la temperatura de craqueo sobre una carga convencional de gas de pirolisis. En este punto hay que aclarar, como se discutió en el texto introductorio, que el gas de carga a los HRT usualmente consta de una porción entre 4000-5500 kg/h de flujo que es aportado por la unidad de Turboexpander como una mezcla de compuestos ilustrados en la tabla 7, más una cantidad aproximada de 7000-9000 kg/h de etano (con trazas de etileno) recuperado del fondo de la columna separadora Splitter de Etano-Etileno (T-4105) de la sección de fraccionamiento del proceso de Etileno II. Esta carga se divide normalmente en dos corrientes para cada horno. La mezcla de la corriente de turboexpander con la de etano recuperado, diluye el contenido molar de propano proveniente en el gas de carga producido en la unidad de Turboexpander, por lo que la composición real del gas de carga a los HRT está influenciada por la combinación de estas dos corrientes. Por cuestiones de metrología en el proceso no hay medición de flujo de fondo de la T-4105, y no hay manera de monitorear en línea la composición del gas a la entrada de un HRT, por lo que determinar la proporción de etano recuperado de la T-4105 y la composición real del gas de carga puede estimarse solamente realizando balances de masa asumiendo que el fondo de la torre T-4105 es etano puro. De esta manera se determinó que el porcentaje en peso real de propano puede variar entre 4 y 9%wt con un valor medio aproximado de 5.6%wt. Por lo que

se tomó como carga modelo un flujo de 18000 lb/h ($8165 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$) de una mezcla de etano/propano al 5%wt. Para analizar el efecto de la composición de propano en la carga se analizaron entonces relaciones etano/propano de: 95/5, 85/15, 70/30 y 50/50 a una temperatura de salida de 1515°F (824°C), determinada con base en los estadísticos que se discutirán en la sección de Resultados. Para analizar el efecto de la temperatura sobre el craqueo de una mezcla de etano-propano, se escogió como composición una mezcla de relación etano/propano de 80/20, y valores de temperatura de 1450, 1470, 1490 y 1510°F, con el fin de estudiar la viabilidad de pirolizar mezclas con alto contenido de propano.

El segundo escenario de estudio corresponde a la evaluación del efecto de pesados (C_4+ , n-butano) en la carga. Como puede evidenciarse en la tabla 7, el contenido de butanos aunque no es muy variable, puede alterarse considerablemente si la temperatura de fondo de la torre deetanizadora T-2452 aumenta considerablemente, provocando el arrastre de pesados debido al incremento de vapores despojados desde el rehervidor. Esto es de interés debido a la ausencia de reflujo en la torre (por la no disponibilidad de la unidad de refrigeración con propano), condición que empobrece la calidad del gas de carga a la unidad de Etileno II. Por lo tanto, si se despoja más contenido de propano del sistema bajo estas condiciones, obligadamente llevará a que ocurra arrastre de butanos principalmente y pentanos en menor proporción hacia la cima de la torre. Para responder a la pregunta ¿Qué efecto tienen estos compuestos pesados en las propiedades fisicoquímicas del gas de pirolisis y sobre el proceso? Es necesario incluir en los modelos cinéticos el efecto de butano, principalmente n-butano. Por lo que en este escenario se estudiarán mezclas Etano-Propano-Butano (EPB) para entender el efecto de estos compuestos pesados en los HRT y correlacionar las propiedades fisicoquímicas del gas de pirolisis obtenido del modelo con posibles efectos que pueden impactar el proceso aguas abajo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La sección de resultados se divide en cuatro secciones de acuerdo con la metodología propuesta. En la primera sección se analizarán los históricos de datos recolectados de algunas condiciones operativas importantes de los HRT y la torre deetanizadora de turboexpander (T-2452, que provee parte de la carga de etano a los HRT) mediante la estadística descriptiva, diagramas de cajas y bigotes y la implementación de un ANOVA. La segunda sección se enfoca en el modelamiento preliminar de los HRT en Aspen HYSYS con el propósito de mostrar las mejores condiciones y suposiciones que fueron adoptadas para la simulación de los casos de estudio. Y las últimas dos secciones corresponden a los dos escenarios de estudio como se discutió en la metodología. La tercera sección busca responder si ¿Es factible pirolizar mezcla etano-propano? Con el fin de saber si la demanda de carga a la unidad de Etileno II pueda suplirse con propano. Y la última sección busca entender qué efecto tienen los compuestos pesados en la operación de los HRT y en el proceso aguas abajo.

4.1 ANÁLISIS DE CONDICIONES OPERATIVAS DE LOS HORNOS REACTORES TÉRMICOS (HRT)

Las variables que más influyen en la pirolisis con vapor de mezclas de etano son: la temperatura de *Steam Cracking* (medida a la salida de la zona radiante de los hornos), la composición del gas de carga y flujo de carga (tiempo de residencia)^{95, 96, 97}. Para entender el efecto de la composición es necesario estudiar

⁹⁵ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, S & GOOSSENS, Óp. Cit.

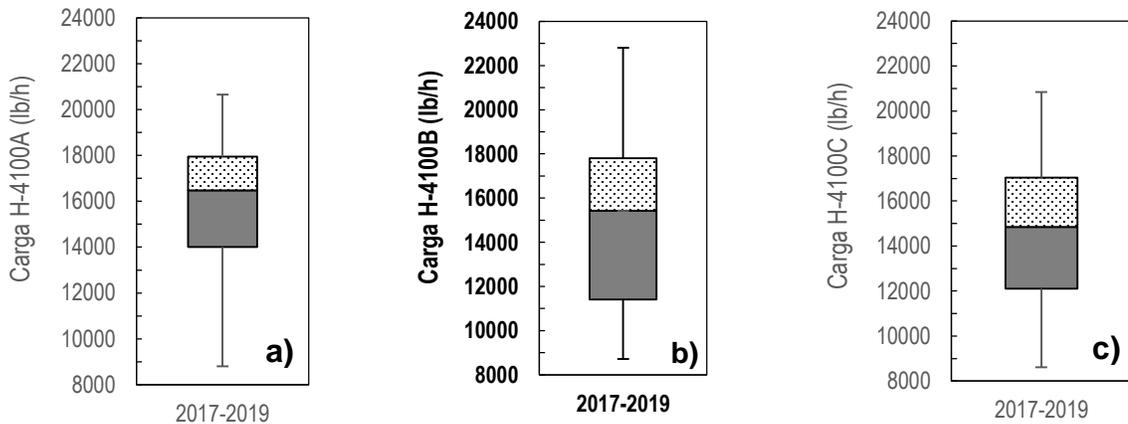
⁹⁶ GRUPO DE EXCELENCIA OPERACIONAL & RWD TECHNOLOGIES, Óp. Cit.

⁹⁷ SUNDARAM & FROMENT, Óp. Cit.

el sistema de la torre deetanizadora de Turboexpander que provee parte de la carga a los HRT, tema que será analizado al final de esta sección.

4.1.1 Condiciones Operacionales de los HRT: H-4100ABC. Los HRT de la Unidad de Etileno II tienen el 'tag' H-4100, y son tres en total, cada uno diferenciado con una letra, A, B y C; los cuales operan en paralelo. Los tres hornos por diseño son similares, sin embargo, han sido intervenidos numerosas veces y los tiempos de operación de cada sistema es distinto ya que normalmente se relevan en operación dependiendo de la disponibilidad de carga o el ciclo de operación en el que se encuentren. Por lo tanto, los tres hornos pueden verse como sistemas únicos y para determinar las condiciones de operación más apropiadas para el modelamiento de estos sistemas, deben analizarse los históricos de datos de los tres hornos. Las figuras 6 (a-c) ilustran los diagramas de cajas y bigotes para los históricos de datos desde 2017 hasta 2019 (excluyendo valores atípicos relacionados con puestas en servicio, paradas y disturbios) del flujo de carga a cada horno. En la figura 6 Se observa la distribución de la variable "Carga" a los H-4100 ABC. Se puede evidenciar que, aunque los tres hornos pertenecen a la misma unidad de proceso se tiene una distribución levemente desigual como se observa en el H-4100A donde se tiene una mayor tendencia a operar a altos flujos de carga con una mediana de 16483 lb/h, valor superior a la mediana de los H-4100BC, los cuales se sitúan en 15424 lb/h y 14842 lb/h, respectivamente. Este dato permite inferir que el H-4100A permite ser operado a mayores condiciones de severidad, debido a que fue el último de los HRT que fue actualizado tecnológicamente.

Figura 6. Diagramas de cajas y bigotes para el flujo de carga hacia los Hornos Reactores Térmicos a) H-4100A, b) H-4100B, c) H-4100C.

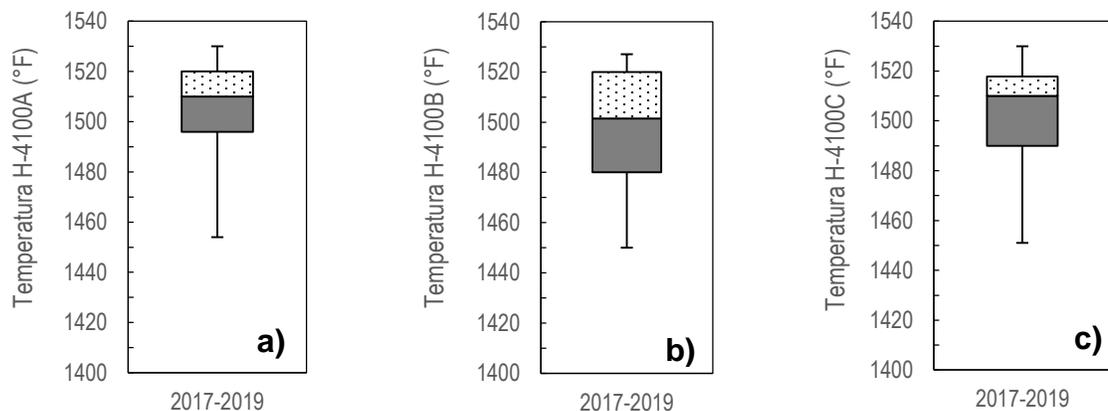


Otro aspecto relevante que muestra el diagrama es el desempeño de los tres hornos con respecto a la severidad en términos de operatividad a alta carga en mayores rangos de tiempo. La figura 6(a) revela la operación del H-4100A a más altos flujos de carga por rangos de tiempo más prolongados que en los H-4100BC y esto se evidencia en la distribución de los valores por encima del primer cuartil (caja gris en los diagramas) en el H-4100A ($14000 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$) en contraste con los 11403 y $12100 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ en los H-4100BC indicando que estos últimos operan en un rango de carga menor por periodos de tiempos más extensos a diferencia del H-4100A que opera a mayores valores de carga. Por lo tanto, si se contara con suficiente disponibilidad de carga, de poder cargar un horno al máximo, éste sería el H-4100A, con un rango de operación redondeando las $18000 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ de carga, con la probabilidad que pueda operar de manera confiable a mayores valores.

Las figuras 7 (a-c) ilustran los diagramas de cajas y bigotes para los históricos de datos desde 2017 hasta 2019 (excluyendo valores atípicos relacionados con puestas en servicio, paradas y disturbios) de temperatura a la salida de la zona radiante de los H-4100ABC, la cual controla la temperatura de operación de los HRT (TIC-001, ver Figura 2 en introducción). Ésta marcada tendencia de operar el H-

4100A bajo un mayor esfuerzo se ve también reflejada en la temperatura de reacción de los HRT. En la Figura 7 se analiza el comportamiento de esta variable operacional permitiendo notar un desempeño del mismo en valores de temperatura principalmente entre 1496°F (primer cuartil) y 1510°F (segundo cuartil) comparado con los valores del H-4100B el cual opera entre 1480°F y 1501°F (primero y segundo cuartil) y el H-4100C con valores de 1490°F y 1509°F (primero y segundo cuartil). Realizando una comparación similar para los valores del segundo cuartil (caja punteada) en cada horno se puede notar que los H-4100A y C mantienen una gran similitud con valores entre 1510 y 1520°F para el A y 1510 y 1517°F para el C en contraste con el H-4100B que muestra valores de 1501 y 1520°F para los cuartiles anteriormente citados.

Figura 7. Diagramas de caja y bigotes para temperatura a la salida de la zona radiante de los HRT a) H-4100A, b) H-4100B y c) H-4100C.



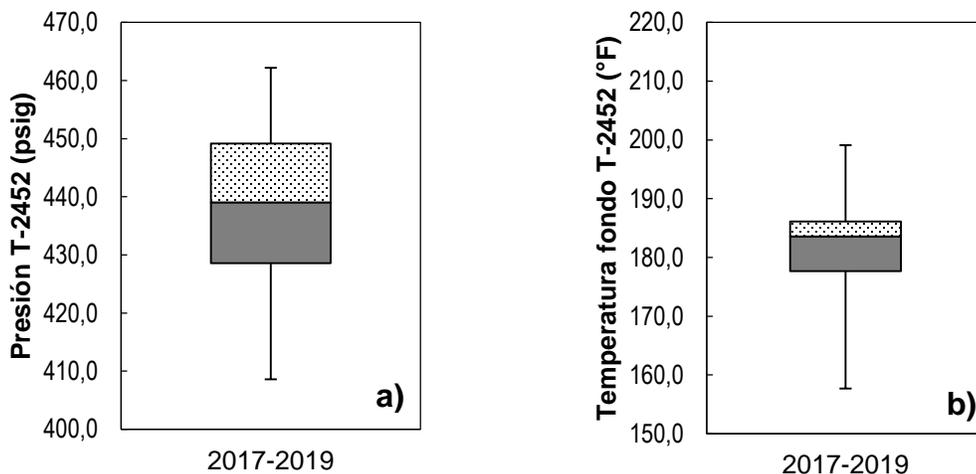
Es posible concluir que los hornos H-4100 A y C operan generalmente a mayor temperatura por los cuartiles 2 a 3 (caja gris y punteada respectivamente); sin embargo, se diferencian en que el H-4100C opera durante mayores periodos de tiempo por debajo de su valor de mediana (1509.9°F) comparado con el A donde se observa una mayor simetría de los valores de operación. En los tres casos se tienen

valores de temperatura de reacción máximos entre 1527°F (b) y 1530°F (a y c). El bigote inferior de todos los diagramas desciende a un valor de 1450°F. Por debajo de este valor normalmente los hornos se sacan de servicio o quedan en *stand-by*, por lo que los datos recuperados de los históricos fueron filtrados con un valor mínimo de 1450°F restando importancia conceptual al bigote inferior.

Con base en esta información puede resumirse que, el HRT H-4100-A opera a mayores condiciones de severidad, operando a cargas cercanas a las 18000 lb-h⁻¹, y temperaturas entre 1510 y 1520°F, condiciones de operación cercanas a las máximas de diseño establecidas. Sin embargo, los valores de mediana para el H-4100A de carga de 16483 lb-h⁻¹, y de temperatura de 1510°F por debajo de las condiciones de diseño máximas, permite observar que hay oportunidades en la disponibilidad de carga en la unidad, hacia los HRT, y esto es más crítico en los otros dos hornos, los H-4100B y C. Por consiguiente, para interés de este estudio, se escogieron como flujo de carga y temperatura de salida, los valores de 18000 lb-h⁻¹, y 1515°F, respectivamente.

4.1.2 Composición del Gas de Carga Producto de Turboexpander. Las figuras 8 a y b muestran respectivamente los diagramas de cajas y bigotes para el histórico de datos de 2017 a 2019 de la presión de operación y la temperatura de fondo de la torre deetanizadora T-2452 (ver Figura 1, p.3).

Figura 8. Diagramas de Cajas y Bigotes para la presión de operación y temperatura de fondo de la torre deetanizadora de Turboexpander, T-2452.



Es posible observar en la figura 8(a) que los datos de presión están uniformemente distribuidos y dado que el bigote inferior carece de sentido práctico, podría afirmarse incluso que aparentemente los datos tienen una distribución simétrica, con un valor de segundo cuartil en 429 psig (caja gris), mediana en 439 psig y tercer cuartil en 449 psig (caja punteada). Cada cuartil tiene un espaciamiento uniforme de 10 psig de presión, que realmente es un valor de variabilidad alto (por heurística del proceso). Ya que el sistema no cuenta con el servicio de reflujo habilitado, por la incapacidad de condensación en la cima (unidad de refrigeración con propano inoperable desde que se colocó en servicio la unidad), es necesario modificar el *set-point* de presión de la torre para despojar mayor contenido de etano cuando las condiciones de cromatografía (calidad) lo permiten. A menor presión, aumenta la volatilidad relativa de los hidrocarburos, mejorando la recuperación de livianos en la cima⁹⁸. Por otro lado, analizando la temperatura de fondo (ver figura 8b), ésta es menos simétrica que la presión; con valor del primer cuartil en 177.7°F, mediana en

⁹⁸ MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. 4ª Edición, McGraw Hill, Capítulo 18, Destilación, 1998

183.6°F y tercer cuartil en 186.1°F. Al ser más pequeño el espaciamiento de la caja superior, se puede evidenciar un control de temperatura que tiende a ser por lo general superior a 180°F. Sin embargo, la variabilidad es pequeña, lo que indica que posiblemente los operadores de consola no tienden a modificar mucho el *set-point* de temperatura, pues la temperatura de fondo afecta de modo considerable la composición de productos en la cima de la torre, y más operando el sistema sin reflujo. Para validar que esta hipótesis es cierta, se efectuó un análisis de varianza con estos dos factores, con el fin de descartar que estas dos variables operacionales (presión y temperatura de fondo) afecten de modo considerable la composición de la carga.

La tabla 7 muestra un set aleatorio de escenarios composicionales que son actualmente enviados a la unidad de Etileno II provenientes de Turboexpander basados en la analítica de laboratorio disponible en *LabViewer*, en ausencia de la unidad de refrigeración con propano. Como puede evidenciarse, la concentración de propanos y pesados llega ser elevada, alcanzando concentraciones molares cercanas al 15 %mol (la suma de propano y butanos aun permaneciendo dentro del plan de calidad establecido). Aun así, los efectos de pirolizar dichas mezclas no han sido realmente cuantificados, ni estudiados en la unidad.

Tabla 7. Composiciones y variables operacionales del etano producto proveniente de la T-2452

Compuesto	Composición %mol		
	Caso 1	Caso 2	Caso 3
CO ₂	0.043	0.020	0.099
CO	0.000	0.000	0.041
Oxígeno	0.217	0.820	0.780
Nitrógeno	0.020	3.440	3.120
Hidrógeno	0.000	6.382	3.219
Metano	8.257	8.100	6.262
Etano	79.503	67.712	69.92
Etileno	0.000	0.790	0.419

Compuesto	Composición %mol		
	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Propano	9.876	10.150	13.05
Propileno	0.000	0.000	0.584
Iso-Butano	0.950	1.006	0.990
n-Butano	0.841	0.808	0.960
Iso-Pentano	0.278	0.386	0.444
TOTAL	99.985	99.614	99.888
FI-41125 (lb/h)	9129.6	12091.0	9254.4
TI-24512 (°F)	201.0	201.2	199.8

La tabla 8 ilustra los datos recopilados de composición molar de etano y propano, según corresponde, para un análisis de varianza de un diseño experimental 2² con 3 réplicas, de los factores presión y temperatura de fondo de la torre deetanizadora de turboexpander, T-2452, entre los intervalos escogidos basándose en los análisis previos de los diagramas de cajas y bigotes.

Tabla 8. Composición molar de etano y propano para un diseño experimental 2² con 3 réplicas, de los factores presión y temperatura, con rango bajo de presión entre 434 y 435 psig, y rango alto entre 445 y 446 psig, y con rango bajo de temperatura de fondo entre 176-178°F y rango alto entre 185 y 187°F.

T _{FONDO} (°F)	Etano (%mol)		Propano (%mol)	
	P (psig)		P (psig)	
	434-435	445-446	434-435	445-446
176-178	78.99	73.56	10.65	11.67
	79.35	72.05	10.54	8.27
	78.80	81.27	10.28	8.22
	71.70	85.52	11.61	6.96
185-187	67.35	70.64	9.69	7.45
	76.28	80.68	10.22	8.01
	78.94	81.96	9.22	8.235
	65.26	80.78	14.61	8.91

El análisis de varianza de la composición molar de etano para los factores presión y temperatura de fondo de la T-2452 arroja valores de probabilidad de 0.210 y 0.407, respectivamente, para un valor de significancia $\alpha=0.05$. Por lo tanto, puede inferirse que ni la presión, ni la temperatura influyen en la composición de etano en el gas de cima de la T-2452. Tampoco existe interacción entre estas dos variables, pues el valor de probabilidad es de 0.334. Para la composición molar de propano el ANOVA de los factores presión y temperatura de fondo de la T-2452 arroja valores de probabilidad de 0.013 y 0.782, para un valor de significancia $\alpha=0.05$. Se comprueba nuevamente que no existe interacción entre las variables ya que su valor de probabilidad es de 0.642. Sin embargo, en este caso pareciera que la presión jugase un papel distinto en lo que respecta a la composición molar de propano. Sin embargo, si se analiza el valor F, que es 8.36 es apenas el doble del F crítico de 4.74 y su valor p se encuentra por el mismo orden del valor de significancia. Si se analiza teóricamente la columna de destilación, un incremento en la presión haría que fuera necesario un calor mayor en el rehervidor; y ya que el punto de burbuja de la mezcla aumenta, la volatilidad relativa disminuiría y se requerirían más platos teóricos en el sistema, lo que equivale a decir que se requeriría un mayor reflujo para poder obtener la misma pureza⁹⁹. Sin embargo, lo que se observa es que a mayor presión hay mayor pureza (menos propanos en la cima), en una torre que opera sin reflujo. Conclusión que físicamente carecería de sentido. Esto habla de ciertas variables ocultas que el ANOVA no está teniendo en cuenta. Por ejemplo, en algunas muestras se observa un porcentaje molar de hidrógeno entre 1 y 3%mol y en otros no se detecta, al igual que variaciones en la composición del metano (ver Anexo A). Por lo tanto, a pesar que el ANOVA muestre que la presión puede influir sobre la composición de propano en el gas de carga a la unidad de Etileno II, por lo anterior y por tener un valor p no muy alejado del valor de significancia, no se rechaza la hipótesis nula. Esto prácticamente sugiere que la composición del gas de cima de la torre deetanizadora depende más de la composición del alimento, que

⁹⁹ Ibid.

ciertamente de las variables operacionales. Esto quiere decir que los operadores de consola a pesar de modificar la presión y temperatura de fondo para poder obtener un producto de calidad, sin reflujo en la torre, no logran controlar tan fácilmente la composición de propano en la cima, la cual a estas condiciones parece estar más ligada con la calidad de la carga suministrada a la T-2452.

4.2 MODELAMIENTO PRELIMINAR DE LA PIROLISIS DE MEZCLAS ETANO-PROPANO

En esta etapa se implementó en Aspen HYSYS el modelo cinético propuesto por Froment *et al.*¹⁰⁰ para la pirolisis con vapor de mezclas etano-propano. Las ecuaciones 6 a 15 describen las reacciones moleculares del modelo, donde 7, 11 y 13 se encuentran en equilibrio. Los parámetros termoquímicos de este modelo se listan en la tabla 3 (p.17). Para modelar el compuesto C₆, se crea un compuesto hipotético con los datos contenidos en la tabla 6 (p.23). La tabla 9 muestra los resultados del modelamiento comparado con los datos reportados por Froment *et al.*¹⁰¹ para la pirolisis de una mezcla 50/50 de etano-propano a una conversión de propano de 66%. Como puede observarse el modelo predice bastante bien las composiciones de los hidrocarburos reportados. Las pequeñas discrepancias observadas pueden explicarse en tanto el cálculo del benceno* hipotético (C₆) o carbono deshidrogenado está bastante alejado de lo esperado. Igualmente, el porcentaje molar de propileno presenta una desviación comparativamente grande. Esto puede explicarse ya que, según el modelo cinético, dicho benceno* hipotético es producido esencialmente a partir de propileno. Por lo tanto, la diferencia calculada para el propileno es casi la diferencia obtenida para el compuesto hipotético. El cálculo del calor de reacción que el software de Aspen HYSYS está

¹⁰⁰ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS, Óp. Cit.

¹⁰¹ Ibid.

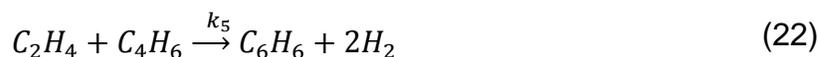
estimando con base en los datos del compuesto hipotético de esta reacción en el software es de -111 kJ/mol, mientras que el valor reportado para esta reacción es de 124 kJ/mol.¹⁰²

Tabla 9. Resultados de la simulación en Aspen HYSYS del modelo propuesto por Froment et al., en comparación del trabajo original.

Conversión de propano (%)	Fracción (%wt)	
	66	66
Compuesto	Este Trabajo	Froment et al [4]
Propano (C ₃ H ₈)	0.170	0.170
Etileno (C ₂ H ₄)	0.289	0.279
Metano (CH ₄)	0.076	0.071
Propileno (C ₃ H ₆)	0.126	0.092
Hidrógeno (H ₂)	0.020	0.019
Etano (C ₂ H ₆)	0.301	0.337
Acetileno (C ₂ H ₂)	0.001	N.R.
1,3-Butadieno (C ₄ H ₆)	0.004	N.R.
1-Buteno (1-C ₄ H ₈)	0.008	N.R.
Benceno* (C ₆)	0.004	0.030

Fuente: 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. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 15(4), 495–504. 1976. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/i260060a004>

Con el propósito de dar mayor sentido físico al modelo, se procede a eliminar la ecuación 10 del modelo cinético propuesto por Froment et al.¹⁰³ y sustituirla por la ecuación 22, del modelo cinético de pirolisis de naftas planteado por Kumar y Kunzru¹⁰⁴. Los parámetros cinéticos del modelo de Arrhenius para esta ecuación son $A = 8.3 \times 10^{12} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $E = 144.6 \text{ kJ/mol}$.



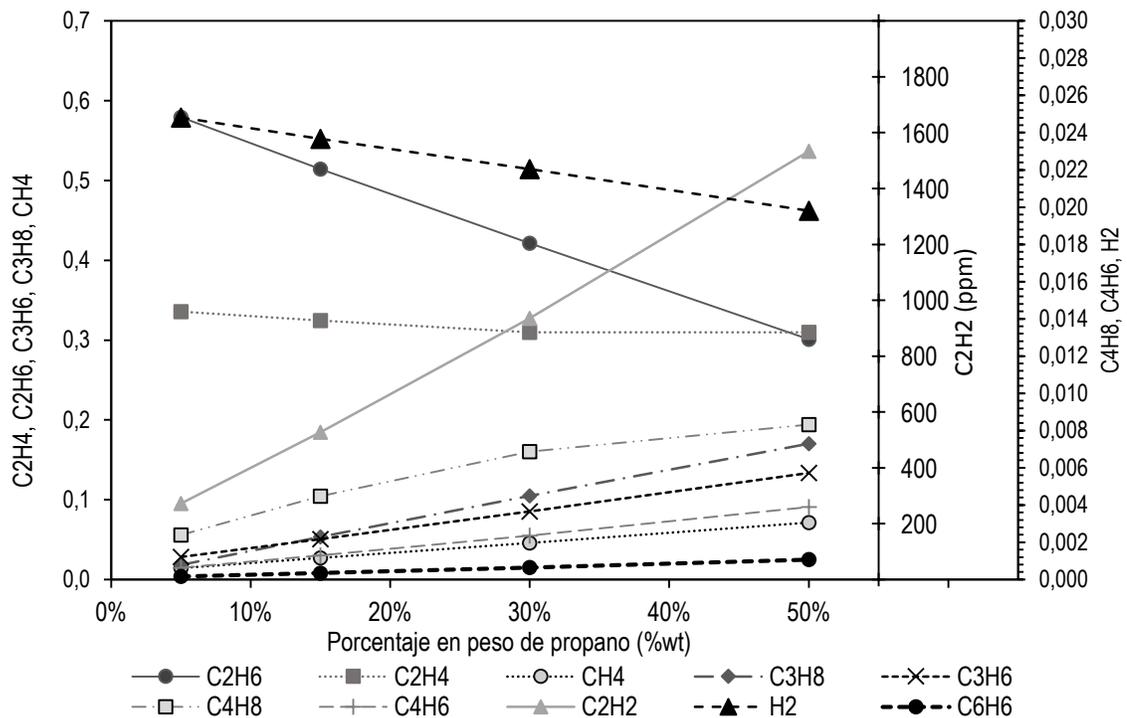
¹⁰² FELI, DARVISHI, BAKHTYARI, RAHIMPOUR, RAEISSI, Óp. Cit.

¹⁰³ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS, Óp. Cit.

¹⁰⁴ KUMAR, KUNZRU, IND. Óp. Cit.

4.3 SIMULACIÓN DE MEZCLAS ETANO-PROPANO

Figura 9. Cálculo de las fracciones másicas en el gas de pirólisis del modelo modificado en este trabajo para mezcla de etano-propano modeladas en los reactores PFR para distintos porcentajes en peso de propano en la carga, de 5%wt, 15%wt, 30%wt y 50%wt.



Una vez validada la aplicabilidad de los modelos de Froment et al.¹⁰⁵ en Aspen HYSYS, se procedió a realizar en esta sección la implementación del modelo modificado cambiando la ecuación 10 por la 22, así como sus parámetros cinéticos. La implementación de este modelo se llevó a cabo teniendo en cuenta las consideraciones de diseño listadas en la tabla 5 (p.21), y las condiciones operativas descritas en la metodología, y las obtenidas a partir del análisis estadístico del

¹⁰⁵ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS, Óp. Cit.

capítulo 3.1. Los detalles de la simulación en Aspen HYSYS se encuentran disponibles en el Anexo B. Para evaluar el efecto de distintas mezclas de etano-propano, se probaron relaciones de etano/propano de 95/5, 85/15, 70/30 y 50/50, a una temperatura de 1515°F, un flujo de 18000 lb-h⁻¹, y una presión a la salida de los HRT de 1.9 bar. Los resultados de composición del gas de pirólisis en base seca, resultado del modelamiento se muestran en la figura 9, para todos los compuestos considerados.

Para la mezcla convencional de carga de la Unidad de Etileno II, cuyo contenido normal de propano suele estar alrededor del 5%wt (relación etano/propano de 95/5), la fracción en peso de etileno (C₂H₄) en el gas de pirólisis es de 0.335 y la de etano (C₂H₆) es de 0.579, a una temperatura de 1515°F y un flujo de 18000 lb/h, lo cual relativamente coincide con datos de corrida en planta a baja severidad (0.38 para el etileno y 0.52 para el etano), ya que normalmente con un flujo de 18000 lb-h⁻¹ los hornos estarían operando a tope de carga, por lo que se requeriría una temperatura más alta para convertir la mayor cantidad de etileno posible. El hidrógeno calculado se encuentra en un valor de 0.0248 que es bastante cercano a lo reportado en corrida de planta 0.0239. Por otro lado, la fracción de propano (C₃H₈) calculado por el modelo es de 0.018 versus 0.013 reportado en corrida de planta, lo que equivale a una diferencia relativa en conversión de propano de un 10%. Implementar la reacción 22 sustituyendo a la ecuación 10 no genera un cambio considerable frente a la cantidad de benceno (C₆H₆) producido, pues de todos los compuestos, este es el que posee la menor proporción. Igualmente, la cantidad de acetileno (C₂H₂) calculada por el modelo de 270 ppm es consistente con la observada por cromatografía en línea a baja severidad, donde por cada horno se espera una cantidad de acetileno entre 200 y 300 ppm. Hay que resaltar que una carga de acetileno a los Reactores de Hidrogenación superior a 3000 ppm puede representar un riesgo de operación en la Unidad ya que puede causar contaminación del producto final, al sobrepasar el límite máximo de velocidad espacial que los reactores tienen por diseño. A este punto es importante mencionar que el modelo

predice una cantidad de butadieno (C_4H_6) de casi el doble que el acetileno, 620 ppm, lo cual coincide con lo predicho en otros trabajos^{106, 107, 108}. El butadieno, como se ha discutido, es un compuesto no deseado ya que compite con el acetileno en los catalizadores de los reactores de hidrogenación de la unidad y además es un precursor en la formación de oligómeros^{109, 110}. Para el etileno puede verse que a medida que se incrementa el contenido de propano en la carga, pero manteniendo el flujo constante en $18000 \text{ lb}\cdot\text{h}^{-1}$ su fracción en peso permanece casi constante alrededor de 0.3, lo validando que el propano es un buen sustituto del etano para sostener la producción de etileno. Por otro lado, el hidrógeno producido que calcula el modelo disminuye progresivamente a medida que aumenta el porcentaje en peso de propano^{111, 112}. Suministrar propano para sostener la producción de la unidad conllevaría a una leve disminución en la producción de hidrógeno, el cual es esencial para la refinería ya que éste es utilizado por la unidad de hidrotratamiento para producir diésel de bajo contenido de azufre. Por otro lado, el contenido de contaminantes, acetileno y butadieno se incrementan notoriamente. Mientras que a una relación 70/30 de etano/propano la cantidad producida de acetileno es de aproximadamente 900 ppm por HRT, la cantidad estimada de butadieno es aproximadamente de 2400 ppm. Esta cantidad elevada de butadieno es casi 3 veces la observada normalmente, por lo que sí es considerado suministrar propano como fuente para el Steam Cracking en HRT es necesario tener en cuenta el efecto que pueda tener esta alta carga de contaminantes sobre el ciclo de vida del catalizador^{113, 114}, y sobre los efectos inhibitorios que pueda ocasionar el butadieno al competir con el acetileno por los sitios activos del catalizador. Inclusive, considerar rutinas de regeneración del catalizador con mayor frecuencia,

¹⁰⁶ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS, Óp. Cit.

¹⁰⁷ SUNDARAM & FROMENT, Óp. Cit.

¹⁰⁸ FELI, DARVISHI, BAKHTYARI, RAHIMPOUR, RAEISSI, Óp. Cit.

¹⁰⁹ MILLER, & COLLEGE, Óp. Cit.

¹¹⁰ YANG, BURCH, HARDACRE, HU, & HUGHES, Óp. Cit.

¹¹¹ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS, Óp. Cit.

¹¹² SUNDARAM & FROMENT, Óp. Cit.

¹¹³ MILLER, & COLLEGE, Óp. Cit.

¹¹⁴ YANG, BURCH, HARDACRE, HU, & HUGHES, Óp. Cit.

disminuyendo los ciclos de vida del mismo^{115, 116, 117}. Otra alternativa a este problema puede ser el cambio de tecnología en los lechos de los reactores de hidrogenación de acetileno. Sin embargo, la alta presencia de butadieno puede incrementar la presencia de oligómeros, por lo que sería necesaria la inyección en mayor cantidad de inhibidor comercial de gomas en los sistemas de compresión y de antipolimerizante en las torres fraccionadoras de la unidad (los cuales ya se utilizan actualmente).

Los efectos de la temperatura en la pirolisis con vapor de una mezcla 80/20 de etano/propano son ilustrados en la figura 10. Puede verse que la cantidad de etileno e hidrógeno crecen con el incremento en la temperatura. 1510°F parece una temperatura moderada para la pirolisis de esta mezcla, por un lado, la fracción másica de hidrógeno ha alcanzado un valor superior al 0.02, y la fracción de etileno se encuentra alrededor de 0.3. Por otro lado, la concentración de acetileno es moderadamente alta, 620 ppm. Mientras que la concentración de butadieno se dispara exponencialmente con los incrementos de temperatura, de estar en 1000 ppm a 1490°F pasó a 1500 ppm a 1510°F. Con el catalizador en buenas condiciones, dicha carga de acetileno y de butadieno puede ser asumida por éste. Sin embargo, los valores a 1490°F pueden ser de interés también dado que la conversión de etileno no es muy baja en comparación con 1510°F, y tiene la ventaja que la concentración de butadieno es inferior a 1000 ppm y la de acetileno se encuentra cerca de 500 ppm, que podría ser una carga más fácil de asumir para los reactores de hidrogenación de acetileno. La factibilidad de emplear mezclas de etano propano al 20%wt de propano parece viable siempre y cuando la temperatura de craqueo sea moderadamente baja, de lo contrario los sistemas aguas abajo del proceso podrían verse afectados a largo plazo por la presencia de *Green Oil* y

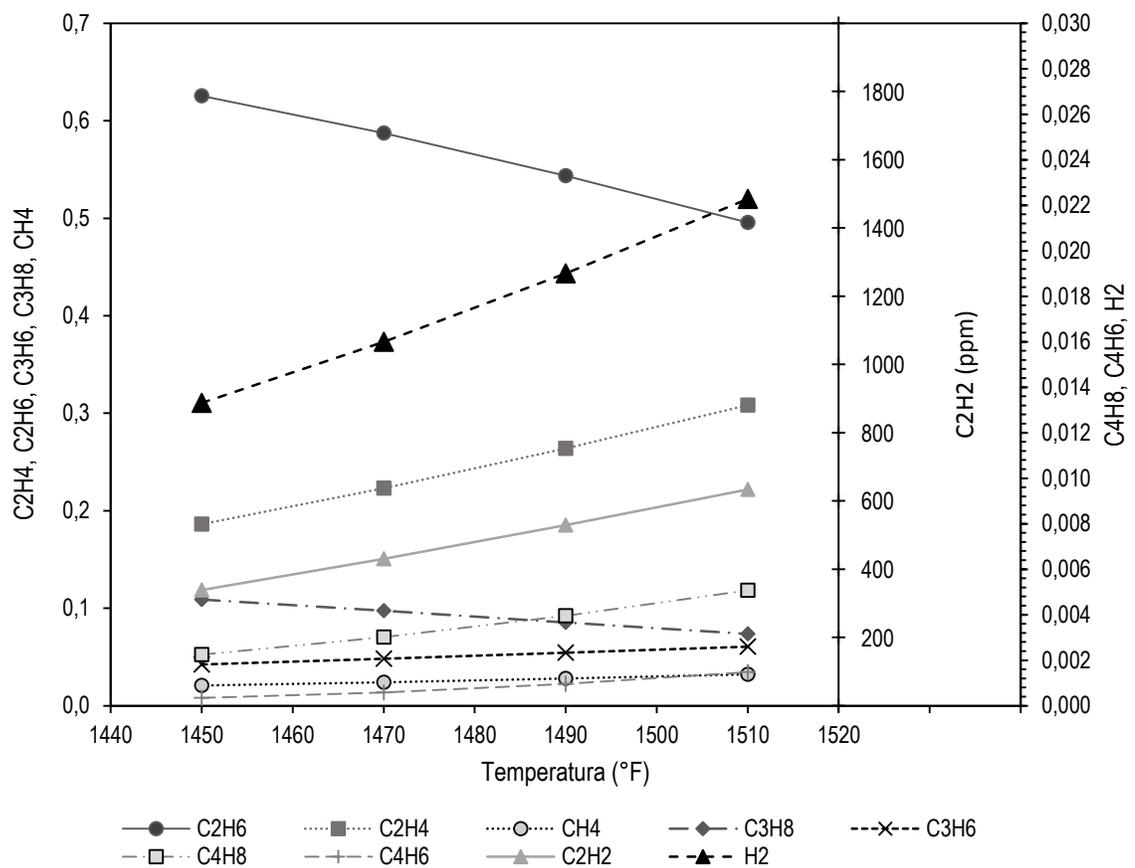
¹¹⁵ RAHIMPOUR et al., Óp. Cit.

¹¹⁶ MOSAFER et al., Óp. Cit.

¹¹⁷ ALMANZA, L. & MARTINEZ, I. Regeneration of Supported Palladium Catalyst for Selective Hydrogenation of Acetylene. Studies in Surface Science and Catalysis - STUD SURF SCI CATAL. 2001. 139. 311-318. 10.1016/S0167-2991(01)80212-3

gomas, disminuyendo la eficiencia de compresión, poniendo en riesgo la calidad del producto por inhibición de los reactores de hidrogenación, o disminuyendo el factor de aprovechamiento en las columnas de destilación¹¹⁸.

Figura 10. Efecto de la temperatura a la salida de los HRT en la composición del gas de pirolisis obtenido de una mezcla de etano-propano a una relación de 80/20, a valores de temperatura de 1450, 1470, 1490 y 1510°F.



¹¹⁸ MILLER, & COLLEGE, Óp. Cit.

4.4 EFECTO DE COMPUESTOS PESADOS EN LA PIROLISIS

Como puede observarse en la tabla 7 (p.31), la cantidad de butanos en %mol no suele superar el 2%, aún con esto y debido al elevado peso molecular del butano, el porcentaje en peso una vez se ha diluido el gas de carga de turboexpander con el etano recuperado de la T-4105 como carga hacia los HRT de la unidad, permanece en un valor muy cercano, 2 %wt. Es normal que este valor llegue a alcanzar composiciones del 3 y el 4 %mol debido al arrastre que ocurre en la Torre Deetanizadora de Turboexpander, por la condición de ausencia de reflujo, suministrándose entre 3 a 4%wt de butanos directamente a los hornos. Para simplificar un poco el modelamiento del efecto de pesados se tomó como suposición que la suma de iso-Butano y n-Butano corresponde a la concentración total de n-Butano en el modelo. Adicionalmente no se incluirá en el modelo el efecto de pirolisis de pentano, ya que su concentración es poco variable. El modelo cinético utilizado para este modelamiento corresponde al modelo de Froment et al.¹¹⁹ descrito en las ecuaciones 6 a la 15, modificando la ecuación 10 por la 22, y adicionando las ecuaciones 17 a 21, junto con los parámetros termoquímicos descritos en la tabla 4, p.18).

Tabla 10. Resultados de la simulación en Aspen HYSYS del modelo de mezclas etano-propano-butano propuesto por Froment et al., en comparación del trabajo original para una conversión de butano del 84%.

Conversión de butano (%)	Fracción (%wt)	
	Este Trabajo	Froment y Sundaram [23]
Propano (C ₃ H ₈)	0.1256	0.1340
Etileno (C ₂ H ₄)	0.3195	0.3000
Metano (CH ₄)	0.0815	0.0900

¹¹⁹ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, GOOSSENS, Óp. Cit.

Conversión de butano (%)	Fracción (%wt)	
	84	84
Compuesto	Este Trabajo	Froment y Sundaram [23]
Propileno (C ₃ H ₆)	0.1558	0.1180
Hidrógeno (H ₂)	0.0194	N.R.
Etano (C ₂ H ₆)	0.2414	0.2890
Acetileno (C ₂ H ₂)	0.0019	N.R.
Butano	0.0329	0.0329
1,3-Butadieno (C ₄ H ₆)	0.0053	N.R.
1-Buteno (1-C ₄ H ₈)	0.0150	N.R.
Benceno (C ₆ H ₆)	0.0017	N.R.

Fuente: SUNDARAM, K. M. & G. FROMENT, F. Modeling of Thermal Cracking Kinetics – II Cracking of iso-Butane, of n-Butane and of Mixtures Ethane-Propane-Butane. *Chem. Eng. Sci.* 32 (1977) 609 – 617

La tabla 10 recopila las fracciones másicas calculadas por el modelo implementado en este trabajo, en comparación de los datos reportados por Froment y Sundaram¹²⁰ para el modelo que incluye n-Butano, con una mezcla de carga de 41.5%wt de etano, 37.5%wt de propano y 21%wt de butano. Para comparar los datos se asumió una conversión del 84% de butano. Los autores no reportan datos de acetileno, buteno, butadieno, benceno e hidrógeno. No obstante, afirman que el valor de benceno puede oscilar entre 3 y 6%wt¹²¹. Como puede evidenciarse en la tabla 10, el modelo implementado en Aspen HYSYS predice de forma similar la fracción másica del etileno, propano y metano (0.3195, 0.1256 y 0.0815, respectivamente). El etano presenta una leve desviación (0.2414 y 0.2890), pero es más marcada en el caso del propileno (0.1558 y 0.1180). Para el propileno se conoce la respuesta dado que la ecuación que modela la formación de benceno ha sido sustituida del modelo original y la fuente de benceno en el modelo original de Froment y Sundaram¹²² es el propileno. Debido a que la concentración reportada de benceno es entre 3 y 6%wt la desviación del valor observado de propileno correspondería con la masa de benceno que reportan los autores. Luego puede interpretarse que

¹²⁰ SUNDARAM & FROMENT, Óp. Cit.

¹²¹ FROMENT, VAN DE STEENE, VAN DAMME, NARAYANAN, & GOOSSENS, Óp. Cit.

¹²² SUNDARAM & FROMENT, Óp. Cit.

la masa de propileno que calcula el modelo es una masa combinada de benceno y propileno. O podría entenderse que el propileno es un precursor en la formación de benceno, y que el benceno a su vez es precursor en la formación de coque^{123,124,125}. Lo anterior permite sugerir que se tome la tendencia de la concentración de propileno que este modelo predice para establecer límites de operabilidad en concentración de propanos y butanos, para evitar una coquización temprana de los HRT.

En la tabla 11 se presenta un análisis comparativo de los modelos de mezclas etano-propano (EP), y mezclas etano-propano-butano (EPB) implementados en este trabajo, para una mezcla de etano al 76%wt, propano al 20%wt y butano al 4%wt, y una temperatura de salida de la zona radiante de los HRT de 1515°F, bajo las condiciones y suposiciones asumidas en los modelamientos previos (ver Anexo B).

La tabla 11 permite evidenciar diferencias claras. La más importante es que el modelo de mezclas EPB muestra una mayor severidad no solo convirtiendo gran parte del butano en etileno, sino promoviendo una leve conversión mayor en el etano, por ende, la fracción de etileno es 4%wt mayor en el modelo de mezclas EPB que en el de mezclas de EP. Se esperaría que la presencia de butanos contribuyera al aumento de la concentración de acetileno y butadienos en la carga, lo cual es consistente, y parece tener sentido que el incremento no sea tan exagerado, pues con 4% en peso de butano se obtiene un incremento en la predicción de butadienos de 1700 ppm para el modelo de mezclas EP a 2200 ppm para el modelo de mezclas EPB. Para el acetileno el incremento es únicamente en 100 ppm de un modelo al otro.

¹²³ GALÁN, Óp. Cit.

¹²⁴ FELI, DARVISHI, BAKHTYARI, RAHIMPOUR, RAEISSI, Óp. Cit.

¹²⁵ SHOKROLLAHI YANCHESHMEH, SEIFZADEH HAGHIGHI, GHOLIPOUR, DEGHANI, RAHIMPOUR, RAEISSI, Óp. Cit.

Tabla 11. Resultados de la simulación en Aspen HYSYS del modelo de mezclas etano-propano (EP), en comparación del modelo de mezclas etano-propano-butano (EPB) implementados en este trabajo.

Temperatura (°F)	Fracción (%wt)	
	1515	1515
Compuesto	Modelo EP	Modelo EPB
Propano (C ₃ H ₈)	0.0698	0.0707
Etileno (C ₂ H ₄)	0.3093	0.3382
Metano (CH ₄)	0.0330	0.0383
Propileno (C ₃ H ₆)	0.0615	0.0715
Hidrógeno (H ₂)	0.0223	0.0239
Etano (C ₂ H ₆)	0.4560	0.4399
Acetileno (C ₂ H ₂)	0.0007	0.0008
Butano	0.0400	0.0068
1,3-Butadieno (C ₄ H ₆)	0.0017	0.0022
1-Buteno (1-C ₄ H ₈)	0.0052	0.0072
Benceno (C ₆ H ₆)	0.0004	0.0006

El modelo EPB influye a que una pequeña parte del butano se convierta hacia propileno, por tal razón la cantidad de propileno en el modelo EPB se encuentra aún más sobreestimada. Sin embargo, teniendo en cuenta que esta cantidad en masa representa un aporte de benceno intrínsecamente contenido en este dato, podría afirmarse que en presencia de butanos la tendencia hacia la formación de bencenos, y luego coque, sería mayor. Respecto al efecto de los contaminantes y compuestos no deseados en el proceso, el modelo de mezclas EPB para una mezcla con 20%wt de propano y 4%wt de butano a 1515°F predice un 1700 ppm de butadieno y 800 ppm de acetileno. Como se discutió previamente, estas cantidades son elevadas y podrían representar un riesgo para la operación de los reactores de hidrogenación de acetileno. Por lo tanto, de no contar con la unidad de refrigeración con propano que habilite el servicio de reflujo en el sistema de la Torre Deetanizadora de Turboexpander, la posibilidad de enviar cargas con mayor

contenido de propano podría acarrear riesgos operativos de no controlarse la concentración de butanos en la cima de la torre por causa del arrastre; y como se mostró en el análisis de varianza, controlar estos parámetros modificando presiones y temperaturas resulta complejo, pues al parecer el sistema responde con mayor sensibilidad a los cambios composicionales del gas de carga a la torre.

En resumen, el modelo EPB predice de forma consistente los efectos que podrían esperarse cuando se craquean compuestos pesados del tipo butano en los HRT. El modelamiento de la pirolisis de mezclas etano-propano-butano, tomando un 76%wt de etano, 20%wt de propano y 4%wt de n-butano, muestra que, bajo esta condición de concentración eventual de arrastre de pesados, la carga de contaminantes, acetileno y butadieno, es respectivamente de 800 y 2200 ppm. La suma de esta carga da 3000 ppm, valor de velocidad espacial máxima determinada por el proveedor para la operación segura de los reactores catalíticos de hidrogenación de acetileno¹²⁶. Esto permite inferir que incrementos porcentuales de una unidad en peso de butanos, puede afectar considerablemente la selectividad y por ende eficiencia de los catalizadores de hidrogenación de acetileno. Recalcando que lo anterior tiene implicaciones importantes en cuanto a la seguridad de proceso.

¹²⁶ GRUPO DE EXCELENCIA OPERACIONAL & RWD TECHNOLOGIES

5. CONCLUSIONES

- Este trabajo permitió determinar la validez del modelo modificado empleado en el software de simulación de procesos Aspen HYSYS para el modelamiento cinético de Hornos Reactores Térmicos, hasta el momento modelado empleando sistemas de cómputo numéricos con lenguajes de programación como MATLAB, o en FORTRAN.
- Los análisis estadísticos de los HRT y la torre deetanizadora de Turboexpander permitieron determinar que el HRT H-4100A de la unidad de Etileno II opera a condiciones de severidad más elevadas que los otros dos hornos, y cuáles son los rangos de operabilidad más frecuentes. Adicionalmente el ANOVA aplicado a la torre deetanizadora, T-2452, permitió entender la baja variabilidad de la composición de la carga en función de la presión y la temperatura de fondo de la torre; que puede estar más relacionada con la composición de entrada del alimento a la torre.
- Si bien se discute positivamente que los modelos implementados en este trabajo simulan de forma fiable las tendencias de los compuestos del gas de pirolisis, hay ciertas inconsistencias en las predicciones, principalmente en lo que respecta al cálculo de la fracción de propileno la cual se encuentra sobreestimada. Esta cantidad adicional de propileno calculada corresponde a una fracción que Froment y colaboradores atribuyen al benceno. Por lo tanto, esta inconsistencia es causada por la dificultad de modelar la reacción de formación de benceno propuesta por Froment y colaboradores, principalmente debido a la carencia de sentido fisicoquímico para representarla en Aspen HYSYS. Como complemento a esto, se estimó que el valor calculado de propileno respondería a la suma del propileno y el benceno esperados.

- Como se sugirió para la pirolisis de mezclas etano-propano, si fuese a suministrarse una carga que contengan butanos y propanos, debe garantizarse una concentración inferior a 2%mol de butano en la corriente de carga de turboexpander, y una cantidad de propano inferior al 20%wt. Adicionalmente la temperatura a la salida de la zona radiante debería ser menor a 1500°F con el fin de minimizar la generación de acetileno y butadieno, y que esto no llegue a representar una carga excesiva para los reactores catalíticos de hidrogenación de acetileno.
- Finalmente, el modelamiento de mezclas etano-propano es también válido y de gran utilidad si se contase con el reflujo en la torre deetanizadora de turboexpander, que permitiera obtener propano por la cima de la torre, disminuyendo el arrastre de butanos. Esto ayudaría a mejorar la calidad de los envíos y reduciría el impacto en el proceso de la Unidad de Etileno II ocasionado a largo plazo por la presencia de butadieno.

BIBLIOGRAFÍA

ALMANZA, O.L. & MARTINEZ, I.O. Regeneration of Supported Palladium Catalyst for Selective Hydrogenation of Acetylene. *Studies in Surface Science and Catalysis - STUD SURF SCI CATAL.* 2001. 139. 311-318. Disponible en: [10.1016/S0167-2991\(01\)80212-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80212-3).

AL-MATAR, A. Selecting Fluid Packages for HYSYS Process Simulator. *ResearchGate*, October 2015. Disponible en: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3461.4487>

BOHÓRQUEZ PÉREZ, Álvaro; CELIS-CORNEJO, Carlos M.; GUERRERO, Hernando. Análisis operacional para aumentar la producción de etileno de la planta de Etileno II de la Refinería de Barrancabermeja. Trabajo de Grado en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Ecopetrol S.A., 2019.

DE SANTANA, D.M.; DE OLIVEIRA, A.L.C.; KRANECK, E.; DE CAMARGO, T.H.A.B.; CARDOSO, R.A. Energy efficiency improvement in an ethylene plant propylene refrigeration cycle (C3R), *Applied Petrochemical Research*, 7. 2017. 79-83.

EISCH, J. J. Correction to Fifty Years of Ziegler–Natta Polymerization: From Serendipity to Science. A Personal Account. *Organometallics*, 31(17), 4917–4932. 2012. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/om300728h>

FELI, Z.; DARVISHI, A.; BAKHTYARI, A.; RAHIMPOUR, M. R.; RAEISSI, S. Investigation of propane addition to the feed stream of a commercial ethane thermal cracker as supplementary feedstock. *J. Tai. Ins. Chem. Eng.* 81. 2017. 1-13.

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. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 15(4), 495–504. 1976. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/i260060a004>

FROMENT, G.F. Kinetics and reactor design in the thermal cracking for olefins production, *Chemical Engineering Science*, 47. 1992. 2163-2177.

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

GAO, G.-Y.; WANG, M.; RAMSHAW, C.; LI, X.-G.; YEUNG, H. Optimal operation of tubular reactors for naphtha cracking by numerical simulation. *Asia-Pac J Chem Eng.* 4. 2009. 6.

GRAÇA, I.; LOPES, J.M.; RIBEIRO, M.F.; BADAWI, M.; LAFORGE, S.; MAGNOUX, P.; RAMÔA RIBEIRO, F. n-Heptane cracking over mixtures of HY and HZSM-5 zeolites: Influence of the presence of phenol, *Fuel*, 94. 2012. 571-577.

GRUPO DE EXCELENCIA OPERACIONAL & RWD TECHNOLOGIES. Manual de Descripción del Proceso de la Unidad URC/URU/UREE. 2007

HEYNDERICKX, G.J.; SCHOOLS, E.M.; MARIN, G.B. Optimization of the Decoking Procedure of an Ethane Cracker with a Steam/Air Mixture, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45. 2006. 7520-7529.

KUMAR, P.; KUNZRU, D. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24. 1985. 774–782.

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

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. 4ª Edición, McGraw Hill, Capítulo 18, Destilación, 1998.

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

MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C.A. Applied Statistics and Probability for Engineers, 6th Edition. 2013

MOSAFER et al. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 34. 2016. 1382-1391

NAGAMATSU, S. Present and future heavy oil upgrading technology in petroleum refining, *Journal of the Japan Institute of Energy*, 85. 2006. 271-276.

PLOTKIN, Jeffrey S. Beyond the Ethylene Steam Cracker. *Cutting Edge Chemistry (ACS). Ind. Chem. Eng.* Disponible en: <https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/cutting-edge-chemistry/beyond-the-ethylene-steam-cracker.html>], (2016).

RAHIMPOUR et al. *Chemical Engineering Journal* 198–199. 2012. 491–502

RANJAN, P.; KANNAN, P.; SHOAIBI, A.A.; SRINIVASAKANNAN, C. Modeling of ethane thermal cracking kinetics in a pyrocracker. *Chem. Eng. Technol.* 35. 2012. 1-6.

SANTAMARÍA, A. del P. D. Simulación de un horno reactor tubular para la pirólisis del etano. Universidad Industrial de Santander. 1978. Disponible en: <https://bibliotecavirtual.uis.edu.co/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cat00066a&AN=BUIS.1-51920&lang=es&site=eds-live>

SARKANY & REVAY. Some features of acetylene and 1,3-butadiene hydrogenation on Ag/SiO₂ and Ag/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 243. 2003. 347–355.

SCHBIB, N.S.; GARCÍA, M.A.; GÍGOLA, C.E.; ERRAZU, A.F. Kinetics of Front-End Acetylene Hydrogenation in Ethylene Production, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35. 1996. 1496-1505.

SHOKROLLAHI YANCHESHMEH, M.S.; SEIFZADEH HAGHIGHI, S.; GHOLIPOUR, M.R.; DEGHANI, O.; RAHIMPOUR, M.R.; RAEISSI, S. Modeling of ethane pyrolysis process: A study on effects of steam and carbon dioxide on ethylene and hydrogen productions. *Chem Eng J.* 215-216. 2013. 550-560.

SPEIGHT, J.G. Chapter 3 - Catalytic Cracking, in: J.G. Speight (Ed.) *Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies*, Gulf Professional Publishing, Boston, 2013. 39-67.

SUNDARAM, K. M. & FROMENT, G. F. Modeling of Thermal Cracking Kinetics – I Thermal Cracking of Ethane, Propane and Their Mixtures. *Chem. Eng. Sci.* 32. 1977. 601 – 608.

_____. Modeling of Thermal Cracking Kinetics – II Cracking of iso-Butane, of n-Butane and of Mixtures Ethane-Propane-Butane. *Chem. Eng. Sci.* 32. 1977. 609 – 617.

_____. Modeling of Thermal Cracking Kinetics. III. Radical Mechanisms for the Pyrolysis of Simple Paraffins, Olefins, and Their Mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 17. 1978. 174-182.

Technol. 35(6) 1093–1097

YANG, B.; BURCH, R.; HARDACRE, C.; HU, P., & HUGHES, P. Mechanistic study of 1,3-butadiene formation in acetylene hydrogenation over the Pd-based catalysts using density functional calculations. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(3), 2014. 1560–1567. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/jp408807c>

ANEXOS

ANEXO A. Datos de análisis de muestras de composición de Torre Deetanizadora de Turboexpander T-2452

A continuación, se presentan los datos de cromatografía (Estándar ASTM 1945D-14) reportados por laboratorio para las muestras tomadas en los días seleccionados, según condiciones, para los datos del ANOVA 2² con 3 réplicas, para 16 muestras en total.

ID Muestra: 1903230241, Fecha Creación: 23-03-2019

Componente	Resultado (%mol)
DIOXIDO DE CARBONO	0.010394
ETANO	78.990654
ETILENO	0
H2S	0
HIDROGENO	0
ISOBUTANO	1.146363
ISOPENTANO	0.438273
METANO	7.666163
MONOXIDO DE CARBONO	0
N-BUTANO	1.055389
NITROGENO	0.019223
OXIGENO	0.004749
PROPANO	10.658372
PROPILENO	0.001125
TOTAL OLEFINAS	0.009295

Condiciones: P = 435 psig, T_{FONDO} = 176°F

ID Muestra: 1903260065, Fecha Creación: 26-03-2019

Componente	Resultado (%mol)
DIOXIDO DE CARBONO	0.009579
ETANO	79.355769
ETILENO	0
H2S	0
HIDROGENO	0
ISOBUTANO	0.943482
ISOPENTANO	0.169892
METANO	7.951923
MONOXIDO DE CARBONO	0
N-BUTANO	0.788183
NITROGENO	0.176536
OXIGENO	0.034144
PROPANO	10.547608
PROPILENO	0.021489
TOTAL OLEFINAS	0.001395

Condiciones: P = 435 psig, T_{FONDO} = 178°F

ID Muestra: 1904170301, Fecha Creación: 17-04-2019

Componente	Resultado (%mol)
DIOXIDO DE CARBONO	0.045642
ETANO	78.803286
ETILENO	0
H2S	ND
HIDROGENO	0
ISOBUTANO	1.054768
ISOPENTANO	0.332495
METANO	8.547199
MONOXIDO DE CARBONO	0
N-BUTANO	0.909866
NITROGENO	0.006385
OXIGENO	0.001402
PROPANO	10.287094
PROPILENO	0
TOTAL OLEFINAS	0.011863

Condiciones: P = 436 psig, T_{FONDO} = 174°F

ID Muestra: 1904230331, Fecha Creación: 23-04-2019

Componente	Resultado (%mol)
DIOXIDO DE CARBONO	0.041847
ETANO	71.707455
ETILENO	0
H2S	ND
HIDROGENO	0
ISOBUTANO	1.249945
ISOPENTANO	0.393318
METANO	13.859198
MONOXIDO DE CARBONO	0
N-BUTANO	1.121477
NITROGENO	0.003738
OXIGENO	0.000524
PROPANO	11.607108
PROPILENO	0
TOTAL OLEFINAS	0.01539

Condiciones: P = 436 psig, T_{FONDO} = 174°F

ID Muestra: 1902130259, Fecha Creación: 13-02-2019

Componente	Resultado (%mol)
DIOXIDO DE CARBONO	0.009827
ETANO	73.561287
ETILENO	0
H2S	0
HIDROGENO	0
ISOBUTANO	1.292736
ISOPENTANO	0.437628
METANO	11.541926
MONOXIDO DE CARBONO	0
N-BUTANO	1.209423
NITROGENO	0.029182

ID Muestra: 1902210274, Fecha Creación: 21-02-2019

Componente	Resultado (%mol)
DIOXIDO DE CARBONO	0.151757
ETANO	72.04913
ETILENO	0.235552
H2S	0
HIDROGENO	3.032143
ISOBUTANO	0.957877
ISOPENTANO	0.378887
METANO	11.039474
MONOXIDO DE CARBONO	0.057256
N-BUTANO	0.766476
NITROGENO	2.10078

OXIGENO	0.232084
PROPANO	11.667737
PROPILENO	0.000417
TOTAL OLEFINAS	0.017753

Condiciones: P = 434 psig, T_{FONDO} = 187°F

OXIGENO	0.474844
PROPANO	8.268277
PROPILENO	0.349966
TOTAL OLEFINAS	0.137581

Condiciones: P = 434 psig, T_{FONDO} = 187°F

ID Muestra: 1903980243, Fecha Creación: 02-04-2019

Componente	Resultado (%mol)
DIOXIDO DE CARBONO	0.088784
ETANO	81.276897
ETILENO	0
H2S	ND
HIDROGENO	0
ISOBUTANO	0.670337
ISOPENTANO	0.166879
METANO	8.922878
MONOXIDO DE CARBONO	0
N-BUTANO	0.636783
NITROGENO	0.018231
OXIGENO	0
PROPANO	8.219211
PROPILENO	0
TOTAL OLEFINAS	0

Condiciones: P = 436 psig, T_{FONDO} = 187°F

ID Muestra: 1906010068, Fecha Creación: 01-06-2019

Componente	Resultado (%mol)
DIOXIDO DE CARBONO	0.03007
ETANO	85.520572
ETILENO	0
H2S	ND
HIDROGENO	0
ISOBUTANO	0.659337
ISOPENTANO	0.157968
METANO	6.128678
MONOXIDO DE CARBONO	0
N-BUTANO	0.539389
NITROGENO	0.00447
OXIGENO	0
PROPANO	6.959517
PROPILENO	0
TOTAL OLEFINAS	0

Condiciones: P = 434 psig, T_{FONDO} = 187°F

ID Muestra: 1903100048, Fecha Creación: 10-03-2019

Componente	Resultado (%mol)
DIOXIDO DE CARBONO	0.014875
ETANO	67.359099
ETILENO	0.113106
H2S	0
HIDROGENO	2.535741
ISOBUTANO	1.12302
ISOPENTANO	0.601387
METANO	12.125712
MONOXIDO DE CARBONO	0.036498
N-BUTANO	1.05181
NITROGENO	4.088231
OXIGENO	0.933921
PROPANO	9.697002
PROPILENO	0.249722
TOTAL OLEFINAS	0.069877

Condiciones: P = 446 psig, T_{FONDO} = 174°F

ID Muestra: 1903250064, Fecha Creación: 25-03-2019

Componente	Resultado (%mol)
DIOXIDO DE CARBONO	0.010308
ETANO	76.285364
ETILENO	0
H2S	0
HIDROGENO	0
ISOBUTANO	0
ISOPENTANO	0.177894
METANO	6.883999
MONOXIDO DE CARBONO	0
N-BUTANO	1.031314
NITROGENO	0.010103
OXIGENO	0
PROPANO	10.217395
PROPILENO	0
TOTAL OLEFINAS	0

Condiciones: P = 446 psig, T_{FONDO} = 178°F

ID Muestra: 1904200076, Fecha Creación: 20-04-2019

Componente	Resultado (%mol)
DIOXIDO DE CARBONO	0.043501
ETANO	78.949001
ETILENO	0.003762
H2S	ND
HIDROGENO	0.264623
ISOBUTANO	0.980147
ISOPENTANO	0.328154
METANO	9.271038
MONOXIDO DE CARBONO	0
N-BUTANO	0.870316

ID Muestra: 1905120064, Fecha Creación: 12-05-2019

Componente	Resultado (%mol)
DIOXIDO DE CARBONO	0.050035
ETANO	65.263359
ETILENO	0
H2S	ND
HIDROGENO	0
ISOBUTANO	1.49114
ISOPENTANO	0.302071
METANO	16.63706
MONOXIDO DE CARBONO	0
N-BUTANO	1.242267

NITRÓGENO	0.044856
OXIGENO	0.011452
PROPANO	9.220356
PROPILENO	0.000889
TOTAL OLEFINAS	0.011906

Condiciones: P = 446 psig, T_{FONDO} = 174°F

NITROGENO	0.352986
OXIGENO	0.049993
PROPANO	14.607406
PROPILENO	0
TOTAL OLEFINAS	0.003682

Condiciones: P = 446 psig, T_{FONDO} = 174°F

ID Muestra: 1901180064, Fecha Creación: 18-01-2019

Componente	Resultado (%mol)
DIOXIDO DE CARBONO	0.023489
ETANO	70.644724
ETILENO	0.117664
H2S	0
HIDROGENO	0.226567
ISOBUTANO	0.783145
ISOPENTANO	0.379999
METANO	14.028857
MONOXIDO DE CARBONO	0
N-BUTANO	0.7556
NITROGENO	4.364528
OXIGENO	1.042201
PROPANO	7.445804
PROPILENO	0.131968
TOTAL OLEFINAS	0.055456

Condiciones: P = 446 psig, T_{FONDO} = 185°F

ID Muestra: 1905710146, Fecha Creación: 21-05-2019

Componente	Resultado (%mol)
DIOXIDO DE CARBONO	0.043489
ETANO	80.689829
ETILENO	0.005322
H2S	0
HIDROGENO	0
ISOBUTANO	0.654531
ISOPENTANO	0.258949
METANO	6.9937875
MONOXIDO DE CARBONO	0
N-BUTANO	0.811412
NITROGENO	1.443611
OXIGENO	0.924242
PROPANO	8.01002
PROPILENO	0.119354
TOTAL OLEFINAS	0.045454

Condiciones: P = 446 psig, T_{FONDO} = 185°F

ID Muestra: 1908230446, Fecha Creación: 23-08-2019

Componente	Resultado (%mol)
DIOXIDO DE CARBONO	0.019842
ETANO	81.967705
ETILENO	0.098874
H2S	ND
HIDROGENO	0
ISOBUTANO	0.739161
ISOPENTANO	0.225132
METANO	7.826954
MONOXIDO DE CARBONO	0
N-BUTANO	0.593788
NITROGENO	0.171636
OXIGENO	0.029817
PROPANO	8.234922
PROPILENO	0.086262
TOTAL OLEFINAS	0.005906

Condiciones: P = 446 psig, T_{FONDO} = 185°F

ID Muestra: 1908240426, Fecha Creación: 24-08-2019

Componente	Resultado (%mol)
DIOXIDO DE CARBONO	0.026992
ETANO	80.785379
ETILENO	0.010301
H2S	ND
HIDROGENO	0.103713
ISOBUTANO	0.76842
ISOPENTANO	0.145858
METANO	8.400998
MONOXIDO DE CARBONO	0.006058
N-BUTANO	0.583452
NITROGENO	0.200871
OXIGENO	0.038348
PROPANO	8.913565
PROPILENO	0.007837
TOTAL OLEFINAS	0.008207

Condiciones: P = 445 psig, T_{FONDO} = 186°F

ANEXO B. Simulación en ASPEN HYSYS

Figura 1B. Lista de Componentes

Source Databank: HYSYS

Component	Type	Group
Propane	Pure Component	
Ethylene	Pure Component	
Methane	Pure Component	
Propene	Pure Component	
Hydrogen	Pure Component	
Ethane	Pure Component	
Acetylene	Pure Component	
1,3-Butadiene	Pure Component	
1-Butene	Pure Component	
H ₂ O	Pure Component	
Carbon	Pure Component	
n-Butane	Pure Component	
Benzene	Pure Component	

Figura 2B. Opciones escogidas para el paquete de fluidos con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

Enthalpy	Property Package EOS
Density	Costald
Modify Tc, Pc for H ₂ , He	Modify Tc, Pc for H₂, He
Indexed Viscosity	HYSYS Viscosity
Peng-Robinson Options	HYSYS
EOS Solution Methods	Cubic EOS Analytical Method
Phase Identification	Default
Surface Tension Method	HYSYS Method
Thermal Conductivity	API 12A3.2-1 Method

Figura 3A. Dimensiones del reactor PFR en Aspen HYSYS.

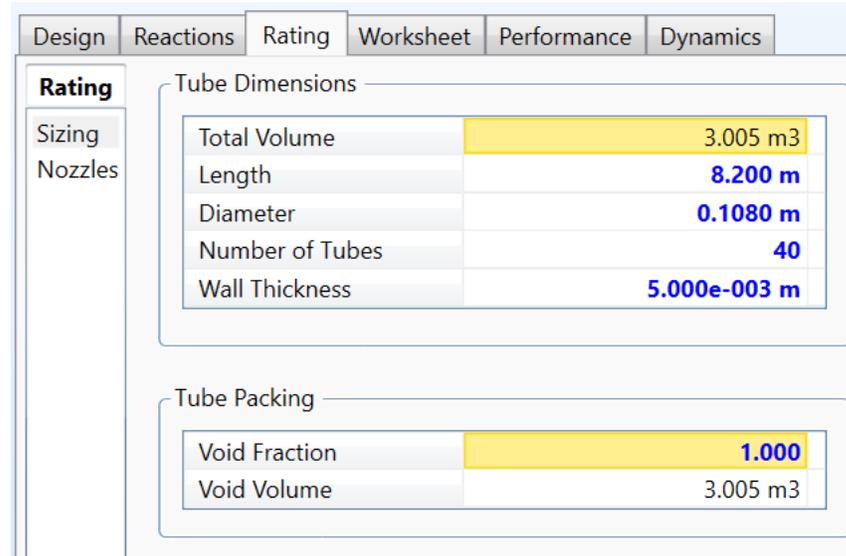


Figura 4A. Diagrama de flujo del modelamiento en Aspen HYSYS de la zona radiante del Horno Reactor Térmico

