



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Estudio de los Procesos de Obtención,
Almacenamiento y Control de Calidad
del Etileno en México.

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
Blanca Gabriela Cuevas González



México, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROF. ADRIAN JAVIER MANRIQUEZ GONZALEZ

VOCAL: PROF. SELMA SONIA SOSA SEVILLA

SECRETARIO: PROF. MARIA DEL CARMEN PEREZ VAZQUEZ

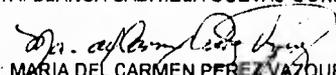
SUPLENTE: PROF. MARIA DEL RAYO SALINAS VAZQUEZ

SUPLENTE: PROF. MARIO ALBERTO MALDONADO TAPIA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

PETROLEOS MEXICANOS, BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA Y
BIBLIOTECA DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.


SUSTENTA: BLANCA GABRIELA CUEVAS GONZALEZ


ASESOR: MARIA DEL CARMEN PEREZ VAZQUEZ

AGRADECIMIENTOS

A mis padres:
Margarita González Encizo
Gabriel Cuevas Zea

Dedico especialmente esta tesis **A mis padres** que me han apoyado toda la vida que con su amor y esfuerzo lograron hacer de mí la persona que soy y con sus principios me dan fuerza para seguir y alcanzar las metas propuestas
ETERNAMENTE AGRADECIDA.

- A mis hermanos:** Por el gran amor que les tengo
Que esta sea una pequeña muestra de agradecimiento y respeto
GRACIAS POR SU CARIÑO
- A mi esposo:** Con el cual he compartido quebrantos, alegrías y reconciliaciones y sobre todo eso que estamos cultivando que se llama "AMOR". GRACIAS POR TU APOYO AL LOGRO DE ESTA META.
- A mis hijos:** Porque sus vidas son la razón de la mía, sus alegrías son mi alegría y su amor es el motivo de superación como madre amiga y ser humano. LOS AMO
- A Dios:** Por darme la fé y la fuerza para seguir la vida.

A Instituciones;

IMP (Instituto Mexicano del Petróleo) por la beca económica otorgada SG-TRP 188/90

TERMINAL MARITIMA "PAJARITOS" por su invaluable apoyo a la realización de este trabajo y la plaza otorgada

U N A M (Universidad Nacional Autónoma de México) en especial a la Facultad de Química por brindarme la oportunidad de incrementar mis conocimientos

A Personas;

M.C. Martia del Carmen Pérez por la gran dedicación y paciencia para la revisión del presente trabajo dándome su apoyo como maestra y amiga

A todas aquellas personas que laboraron en la Terminal Maritima "Pajaritos" para apoyarme en el desarrollo de este tema

Superintendente de Operación: Ing. Miguel Días Morán.
Superintendente General: Ing. Q. Arturo Nuño Jiménez.
Jefe de Laboratorio: Ing. Patraca

A las Ingenieros de laboratorio.

A los empleados de operación y laboratorio

Maestra Rosa Luz Cornejo y su esposo Ing. Q. Rodolfo del Rosal, por su fina atención y disponibilidad para orientarme en la tesis

Y a todas aquellas personas que colaboraron para la realización de esta tesis y que involuntariamente fueron omitidas

EL CONOCIMIENTO.
DESTINO DE LA PATRIA

(Blanca Cuevas)

INDICE GENERAL

INDICE DE TABLAS	i
INDICE DE FIGURAS	ii
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
ANTECEDENTES, GENERALIDADES Y PROCESOS DE OBTENCION	4
1.0. ANTECEDENTES	5
1.1. ETILENO PROPIEDADES Y USOS	6
1.2. PROCESOS DE OBTENCION	9
1.2.1. Hornos de pirólisis	15
1.2.2. Torre con lavadora con sosa	17
1.2.3. Convertidor de acetileno	18
1.2.4. Secadores	18
CAPITULO II	
SISTEMA DE ALMACENAMIENTO	25
2.0. SISTEMA DE ALMACENAMIENTO DEL ETILENO EN MEXICO	26
2.1. CONDICIONES DEL SUMINISTRO Y/O DESCARGA A TANQUES CILINDRICOS, HORIZONTALES Y BUQUETANQUES	29
CAPITULO III	
FORMACION DE HIDRATOS	31
3.0. NATURALEZA DE LOS HIDRATOS	32
3.1. CONDICIONES QUE PROMUEVEN LA FORMACION DE HIDRATOS	34
3.1.1. Condiciones primarias	34
3.1.2. Condiciones secundarias	35
3.2. FORMACION DE HIDRATOS EN EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO Y OBTENCION DEL ETILENO	35
3.3. TRATAMIENTO CON DIFERENTES AGENTES QUIMICOS PARA EVITAR LA FORMACION DE HIDRATOS	38
3.3.1. Alternativa al sistema de bombeo de glicoles, para evitar la formación de hidratos en sistemas criogénicos del etileno	38
3.3.2. Tratamiento de etileno con metanol para evitar la formación de hidratos en el suministro de carga y descarga a tanques y buquetanques	40
3.4. DESCRIPCION Y ESTUDIO TERMODINAMICO TEORICO DE LA PREDICCION DE HIDRATOS.	43

3.5. DETERMINACION TEORICA DE LAS CONDICIONES DE PRESION Y TEMPERATURA PARA EL CONTROL DE FORMACION DE HIDRATOS	49
3.6. PROGRAMA DE COMPUTO PARA DETERMINAR LAS CONDICIONES DE FORMACION DE HIDRATOS	54
CAPITULO IV	
CONTROL DE CALIDAD DEL ETILENO	60
4.0. CONTROL DE CALIDAD DEL ETILENO	61
4.1. MUESTREO DEL ETILENO PARA ANALISIS QUIMICO	61
4.1.1. Procedimiento para muestreo de Etileno líquido a presión atmosférica	62
4.1.2. Procedimiento para muestreo de etileno gaseoso a presión atmosférica	63
4.1.3. Condiciones de seguridad del sistema de muestreo por cilindros, "Balas"	64
4.2. METODOS DE ANALISIS DE ETILENO	65
4.3. CROMATOGRAMAS DE ETILENO	67
4.3.1. Determinación de Metano, Etano y Acetileno	67
4.3.2. Determinación de Monóxido y Dióxido de Carbono	72
4.3.3. Determinación de Propileno, Metanol, Acetona	77
4.4. INFORME DE ANALISIS DE ETILENO COMO PRODUCTO FINAL	81
CONCLUSIONES	83
BIBLIOGRAFIA	86
CITAS BIBLIOGRAFICAS	87

INDICE DE TABLAS

TABLA		Pág.
I.-	Cadena productiva del Etileno	10
II.-	Capacidad de producción del etileno en México	24
III.-	Gases en que se presentan la formación de hidratos	34
IV.-	Propiedades físicas de hidratos	45
V.-	Parametros de Kihara para interacciones gas-hidratos	47
VI.-	Referencias del origen de los hidratos	48
VII.-	Métodos de análisis durante el proceso de obtención del etileno	66
VIII.-	Métodos de Análisis y Especificaciones de etileno en PEMEX	67

INDICE DE FIGURAS

FIGURA		Pág.
1	Proceso de producción de Etileno en el Complejo Petroquímico Pajaritos	12
2	Diagrama de flujo simplificado de las plantas de Etileno en Escolin y Pajaritos II	20
3	Diagrama de flujo simplificado de las plantas de Etileno en Escolin V	21
4	Diagrama de flujo simplificado de la planta de Etileno en La Cangrejera	22
5	Sistema de recibo y almacenamiento del Etileno en la Terminal Marítima Pajaritos	28
6	Recibo de Etileno en la red de interconexiones Pajaritos-Cangrejera-Terminal Marítima	42
7	Representación gráfica de la estructura teórica del gas hidratado	44
8	Constantes de equilibrio sólido-vapor del Metano	51
9	Constantes de equilibrio sólido-vapor del Etano	51
10	Curva de presión-temperatura para la predicción de formación de hidrato	53
11	Programa en lenguaje BASIC para la estimación de P y T en la formación de hidratos	57
12	Cromatograma de estándares de Acetileno y Metano	68
13	Cromatograma de Etileno con impurezas de Acetileno y Metano	69
14	Cromatograma de estándar de Etano	70
15	Cromatograma de Etano y Etileno	71

INTRODUCCION

El presente trabajo nace por el interés que existe en desarrollar una investigación bibliográfica actualizada de los procesos de obtención, almacenamiento y control de calidad en México del producto más importante de la petroquímica básica el etileno, en particular se trata uno de los problemas más comunes del almacenamiento que es la formación de hidratos.

El período de recopilación bibliográfica comprende de 1940 a 1994 apoyándose en diferentes fuentes bibliográficas, publicaciones, simposios y un estudio de campo dentro de La Terminal Marítima Pajaritos, La Cangrejera, Complejo Petroquímico Pajaritos y El Morelos, todas éstas pertenecientes a la empresa PEMEX (Petróleos Mexicanos).

Dentro de la revisión bibliográfica realizada hasta la fecha se han obtenido informes en donde se estiman condiciones específicas de ingeniería, procesos industriales, datos estadísticos y otros, siendo escasa la información de los procesos químicos que se dan en cada etapa y el análisis químico que se lleva a cabo, los cuales son importantes de conocer ya que son estos los parámetros que nos ayudan a tener el criterio y conocimiento de lo que se está realizando químicamente, apoyándose en el análisis de laboratorio y así estimar su calidad

La importancia de esta tesis es la de dar un enfoque químico a los procesos de obtención ya que generalmente un "Químico" debe conocer los aspectos y dominar el proceso químico que tiene cada etapa de los procesos de obtención y su análisis químico para dar así su interpretación de calidad del etileno.

La aportación de este trabajo es la de proporcionar una solución a un problema en el almacenamiento del etileno que es la formación de hidratos la cual consiste en introducir una metodología de relaciones matemáticas y fisicoquímicas que se aplican a un programa de cómputo muy sencillo el cual pretende que al utilizarse en el sistema operativo de almacenamiento, se de una prevención así como un mecanismo de mantenimiento para que estos hidratos estén controlados y no ocasionen problemas más severos que su cuidado preventivo y de control. Sustituyendo el método tradicional en que por medios físicos como es el de detección de cambios en los niveles de flujo, bloqueo de líneas o variaciones de presión los cuales además de ser lentos no dan una prevención sino que al detectarse los hidratos éstos ya están formados y generan el problema de bloqueo de líneas principalmente.

El desarrollo de estos temas está contemplado en cuatro etapas:

La primera etapa es la selección de todos los procesos de obtención del etileno que operan en el país actualmente.

La segunda consiste en el estudio sobre el almacenamiento del etileno orientándose al sistema criogénico.

La tercera propone un programa computacional para el control y predicción de formación de hidratos en el almacenamiento del etileno.

Una cuarta etapa complementaria a este trabajo es el de dar a conocer el control de calidad que se lleva en el etileno durante el proceso, almacenamiento y venta.

Así mismo se presentan las conclusiones del presente trabajo.

CAPITULO I
ANTECEDENTES, GENERALIDADES Y PROCESOS
DE OBTENCION

ANTECEDENTES

1.0. ANTECEDENTES

El etileno es el producto petroquímico cuyo advenimiento revolucionó la industria química. Constituye el producto de partida de un número de derivados, cuyos ingresos globales por ventas superan a los obtenidos por cualquiera de las otras familias de la química, por ende la espina dorsal de la industria petroquímica, está catalogado propiamente como producto petroquímico básico o primario y el más importante, considerado como indicador económico.

El uso del etileno, en escala industrial genera una transformación en los procesos productivos al hacerlas menos dependientes de los suministros de insumo natural, tales como: la madera, fibras naturales y minerales además de que el etileno es más versátil.

El etileno es un derivado de la síntesis química del cual se obtienen volúmenes y rendimientos altos durante su proceso de obtención lo que contribuye al abaratamiento de este producto. El etileno es en muchos procesos industriales un compuesto petroquímico básico, principalmente es usado como material de polimerización en el área de los plásticos, resinas, fibras sintéticas y elastómeros; otras aplicaciones importantes son en solventes, surfactantes, revestimientos, etc.

Hay varios métodos industriales de obtener etileno, el proceso que usa PEMEX (Petróleos Mexicanos), está basado en la pirólisis del petróleo a partir del cracking (desintegración térmica) de etano y propano ya que son materiales de carga, siendo de éstos el etano la que da mejor rendimiento y pureza. PEMEX (Petróleos Mexicanos) posee cinco plantas de etileno en la República Mexicana como son: Reynosa, Pajaritos, Poza Rica, La Cangrejera y El Morelos. Todas ellas con una capacidad de 1'391,000 toneladas de producción de etileno por año en promedio.

El etileno como producto terminado es almacenado y uno de los problemas comunes es la formación de hidratos, los cuales se presentan en el sistema criogénico de almacenamiento donde hay temperaturas menores a las del punto de congelación del agua, estos hidratos se manifiestan en taponamientos que se observan por el descontrol de variables como niveles de presión y temperatura alteradas que se van dando a través del tiempo.

1.1. ETILENO PROPIEDADES Y USOS

Nombre químico: Etileno, eteno, etarén o etail.

Fórmula química: C_2H_4

Peso molecular: 28.032 gr/mol

Punto de fusión: $-169.4^{\circ}C$

Punto de ebullición: $-103.8^{\circ}C$ a 760 mmHg

Densidad: 0.599 (-103.8 C)

Indice de refracción: 1.363 (-100.0°C)

Presión crítica: 28.03 gr/mol

Densidad de vapor: 0.9852 gr/mol a T

Viscosidad: 9.3×10^{-6}

Temperatura crítica: 9.90°C

Calor de vaporización: 118.5 cal/gr

Conductividad térmica: 1.2

Densidad con respecto al aire: 0.985 gm/ml a T.A.

(N.B. Varga Ftrik 1975)

El etileno, a presión y temperatura ambiente, es un gas incoloro de olor débil y agradable (dulzón), menos pesado que el aire por lo cual al escapar a la atmósfera tiende a elevarse.

Es inflamable y los límites de explosividad de sus vapores en mezclas con el aire tiene un amplio rango de explosividad, su temperatura de autoignición es de 450°C (842°F). No produce efectos tóxicos, pero a altas concentraciones es anestésico, puede causar asfixia por la ausencia de oxígeno.

Por sus propiedades físicas, la única forma por la que puede entrar en el organismo es por vía respiratoria. El síntoma de una exposición prolongada en un ambiente con etileno es la somnolencia causada por su efecto anestésico.

En las plantas de producción del etileno, éste se maneja tanto en una forma líquida como gaseosa, pero se almacena generalmente licuado (en estado líquido), presentándose en este caso las siguientes condiciones de almacenamiento:

- a) Alta presión (40 kg/cm^2) y temperatura ambiente.

Cuando se presentan fugas en este sistema de almacenamiento, el etileno se evapora rápidamente al escapar de los equipos y dada su baja densidad, tiende a elevarse el gas, es por ello importante evitar el contacto con los ojos.

- b) Baja temperatura (-100°C y baja presión 0.3 kg/cm^2).

Estas condiciones se aplican tanto para el caso de almacenamiento terrestre como para el de buquetanques en este caso, si se llegaran a presentar fugas es necesario tomar las precauciones anteriormente señaladas, debiéndose considerar el hecho que si se produce una fuga, el etileno primero escapa en forma líquida, pudiendo encharcar momentáneamente la superficie donde se acumule antes de evaporarse. En estas circunstancias, debe tenerse un especial cuidado con las quemaduras por congelamiento que se producen al entrar en contacto el etileno con la piel, siendo también inflamable.

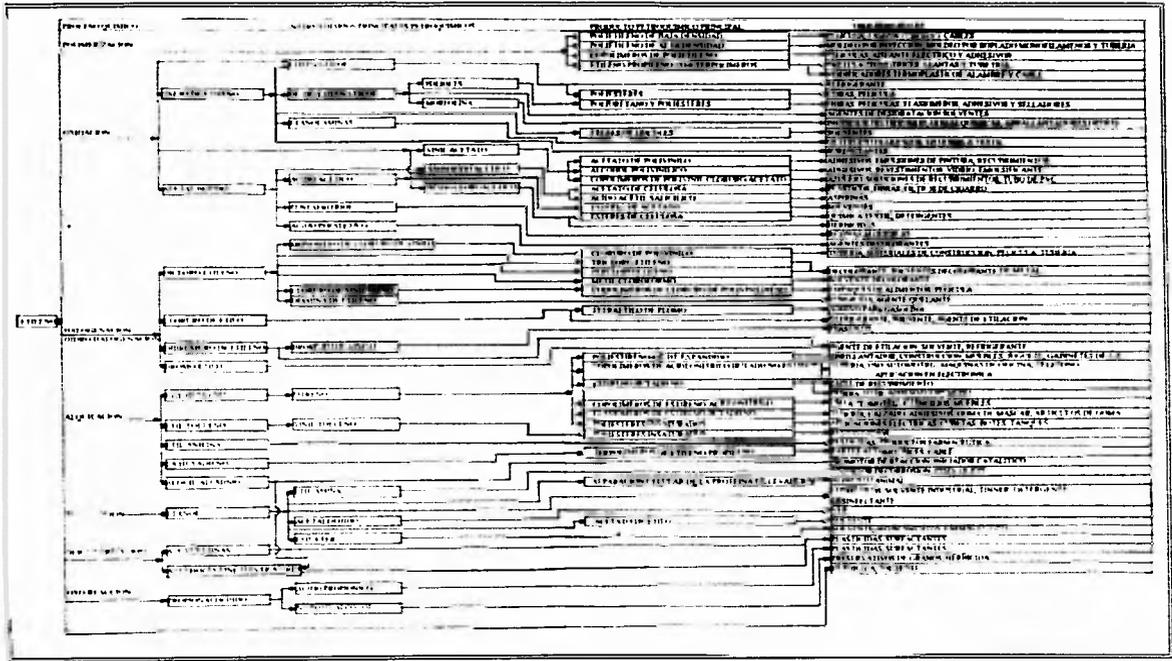
El etileno es el compuesto más importante de la petroquímica básica y sirve de base para la elaboración de una gama muy amplia de productos. El siguiente Cuadro muestra la mayor parte de las cadenas productivas del etileno **Tabla No. 1, pág. (10)**.

1.2. PROCESOS DE OBTENCION

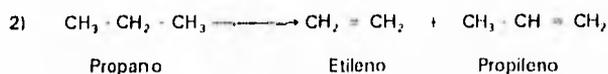
El etileno es el primer hidrocarburo insaturado de cadena lineal conocido técnicamente como olefina, al igual que éstas, se produce principalmente por pirólisis de etano, pirólisis de propano, pirólisis de nafta, de fracciones intermedias como kerosina, e inclusive de fracciones pesadas como gasóleo. Dentro de la industria petroquímica, cada vez se avanza más en el dominio de las tecnologías de producción de etileno de diferentes hidrocarburos.

Los estudios económicos indican que el etano y el propano, son las materias primas de carga más costeables cuando se desea producir solamente etileno. La molécula de etano tiene la ventaja de dar un fuerte rendimiento, pues su conversión a etileno requiere de la deshidrogenación de la molécula. Cuando se separa etano de fracciones de refinería, es también posible separar simultáneamente el etileno y así obtener grandes rendimientos y pureza.

Tabla No. 1 Cadena productiva del Etileno.



Las reacciones son:



La pirólisis de diversas fracciones de hidrocarburos para producir etileno se puede efectuar a presiones ligeramente superiores a la atmosférica y a temperaturas de 700 °C a 815 °C. Las temperaturas menores se aplican a aceites crudos y gasoleo, las mayores a etano y propano. A estas temperaturas por lo general se emplean técnicas que tienen principalmente por objeto obtener las condiciones más ventajosas de tiempo de residencia y temperatura, así como evitar problemas de contaminación.

El cracking de etano y propano por medio de serpientes a altas temperaturas es con mucho, el método más importante de producción primaria de etileno. Si se usa etano como carga se sigue el siguiente proceso:

Al etano de carga Fig. No. 1, pág. (12), tanto fresco como recirculado, a +70 °C, se le adiciona vapor de dilución a 250 °C y se envía a la zona de convección del horno de pirólisis, donde recorre las diferentes zonas, llegando a alcanzar una temperatura de 860 °C, produciéndose en estas condiciones una

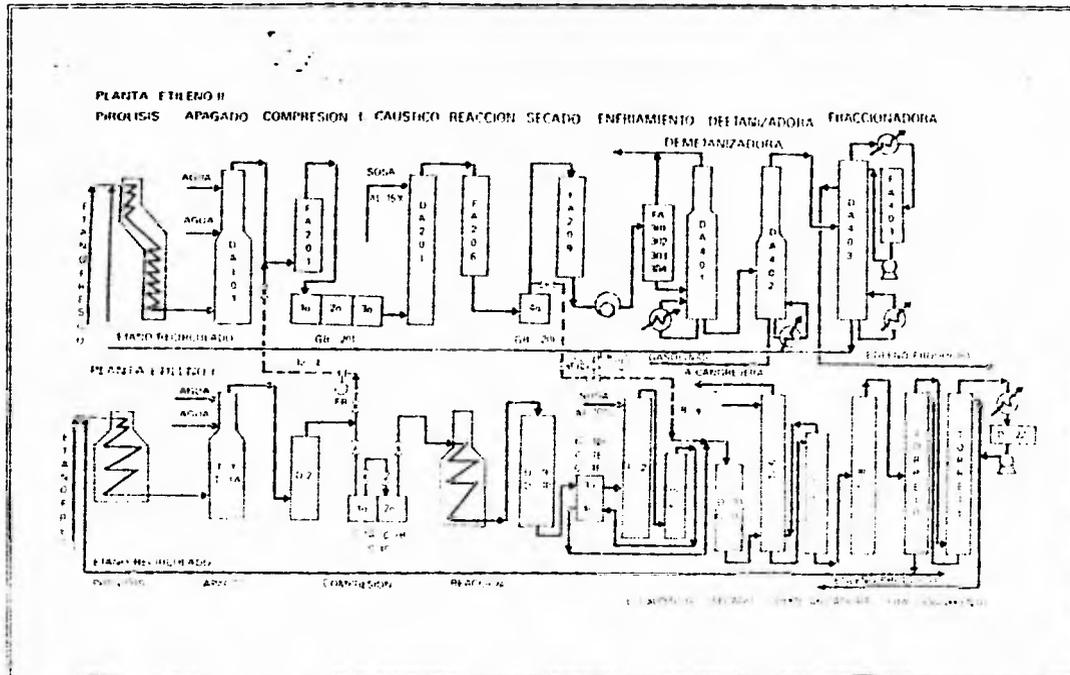


Fig. No. 1. Interconexión de las Plantas de Etileno I y II para el proceso de obtención de Etileno en el Complejo Petroquímico Pararitos.

corriente rica de etileno, la cual se enfría hasta una temperatura de 315 °C aproximadamente, aprovechando ese calor para generar vapor de 42 kg/cm², posteriormente se enfría hasta 142 °C a través de una torre de lavado caústico para la eliminación, de dióxido de carbono, ácido sulfúrico y mercaptanos. De aquí los gases son enviados al reactor de acetileno para su eliminación, conteniendo a través del sistema de deshidratación para la eliminación de humedad.

La mezcla gaseosa se enfría hasta una temperatura de 120 °C para separar y enviar al sistema de gas combustible el hidrógeno residual, continuando a la torre desmetanizadora donde es separado el metano, la corriente del fondo de esta torre es alimentada a la torre desentanizadora, en donde por el domo (parte superior) se obtiene una corriente rica en etileno-etano, y el fondo se recircula a los hornos.

Finalmente la corriente de etileno-etano se envía a la torre fraccionadora en por domo se obtiene etileno con un 99% de pureza mínima y por el fondo etano de 99% de pureza que forma la corriente de etano recirculado que se envía como carga a los hornos de pirólisis.

La reacción química que ocurre, cuando los hidrocarburos son descompuestos bajo la influencia del calor, es altamente compleja y su grado de complejidad aumenta con el incremento de peso molecular de los hidrocarburos

Este tipo de reacciones presenta también algunos problemas de operación, como ensuciamiento, polimerización, etc.

En seguida se da una breve descripción de los puntos críticos del proceso de obtención del etileno, por craking más importantes.

1.2.1. Hornos de pirólisis

El rompimiento del etano se produce en los hornos de pirólisis, esto en un horno con serpentines tubulares. Los hornos poseen quemadores en sus paredes laterales, los cuales suministran el calor necesario para el proceso antes descrito.

Los serpentines tubulares de radiación en la sección baja, generalmente están a temperaturas de pared del orden de 1800°F (982°C) a 1900°F (1038°C) y durante su trabajo, sufren un cambio dentro de su estructura metalúrgica, el cual va en deterioro de sus condiciones mecánicas.

Debido a estas condiciones de operación, los diseñadores de equipo escogen aleaciones resistentes de altas temperaturas para evitar severa fluencia y corrosión, ya que éstos son los principales problemas que las afectan. Las aleaciones más importantes son las denominadas HK-40 cuyas especificaciones da el Instituto de aleaciones (ACI), donde la letra "H" significa resistente al calor

"heat", la segunda letra es el indicativo de cromo níquel, ejemplo: k 25%, Cr = 20%. Los números siguientes indican el porcentaje de carbón, multiplicados por 0.01.

Los tubos se fabrican por el método de centrifugado, también se les da un maquinado interior para evitar estancamiento de carbón en superficies rugosas y en microporosidades.

Los hornos de pirólisis de una planta de etileno, por ejemplo en el complejo petroquímico Pajaritos, cuentan básicamente con tres secciones:

- Sección de convección: La sección de convección es una recuperadora de calor, en ella se tienen tres serpentines horizontales, cuyas funciones son precalentar agua que entra a la caldera para producir y sobrecalentar el vapor y calentar la carga que entra a los serpentines de radiación.

- Sección de radiación: En la sección de radiación, se cuenta con serpentines verticales donde se llevan a cabo la mayoría de las reacciones de cracking, estos serpentines tienen dos salidas comunes, cuentan con 168 quemadores, 84 por pared.

- Sección de apagado: Esta sección consta de dos partes:

Cámara de apagado: sirve para bajar la temperatura del gas de

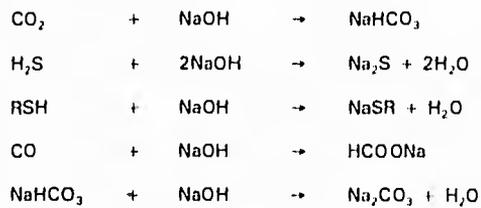
1580°F (860°C). El enfriamiento se hace por medio de intercambiadores de calor.

Cambiadores de calor; sirven para generar vapor, mediante el intercambio de calor y de esta forma reducir aún más la temperatura del gas de 1,202 °F (650°C) a 572 °F (300°C).

Además tiene integrado un sistema de generación de vapor.

1.2.2. Torre lavadora con sosa

Esta torre tiene la función de eliminar los gases ácidos como dióxido de carbono, ácido sulfúrico, mercaptanos y parcialmente monóxido de carbono, los cuales son absorbidos por la solución de sosa al 5-6% en peso.



Donde se requiere que el efluente tenga un contenido no mayor de 3 ppm, de CO_2 y menor de CO , sulfuro de hidrógeno y mercaptanos no deben estar presentes.

Para lo cual se controla que la solución de sosa de repuesto tenga una concentración de 11 a 12% en peso, y la sosa gastada o de desecho de 2% en peso.

1.2.3. Convertidor de acetileno

Se tiene un analizador de campo que determina cada 20 minutos la concentración de acetileno debiendo no ser mayor de 3-4 ppm, si se superan estos valores, el producto queda fuera de especificación. Además del analizador de campo, se tienen indicadores de temperatura que señalan de manera relativa el grado de hidrogenación que se tiene. El laboratorio participa confirmando los datos cuando es necesario y a solicitud de operación, sin embargo en el producto final se puede observar este control.

1.2.4. Secadores

La función de estos equipos es muy importante para evitar problemas en la sección de destilación, ya que la presencia de agua en estas unidades forma

taponamientos conocidos operacionalmente como "hidratos", los cuales se disuelven agregando metanol, siendo éste un parámetro de control de calidad que debe analizarse inmediatamente después de la adición.

Hablando en términos generales, PEMEX cuenta con dos tipos diferentes de proceso para la obtención de etileno usando el etano como carga. Se explica brevemente las diferencias relevantes entre los dos procesos en las cinco plantas que cuenta el país, Fig. No. 2, 3 y 4 págs. (20, 21, 22).

- En las plantas de Reynosa y Pajaritos, el convertidor de acetileno crudo a etileno, está instalado en la planta para recuperar etileno crudo, antes del tratamiento caústico. El convertidor es un hidrogenador del tipo "front end". Usa catalizador C-36, el cual consiste de esferas al alúmina-silice, al que se le ha depositado Ni, Co y Cr.

La exclusión del hidrógeno y metano de la corriente del proceso es por medio de absorción en la corriente del flujo principal.

- En la planta de Pajaritos II y Escolín, el convertidor de acetileno, está instalado en la planta para recuperar el etileno crudo, después del tratamiento caústico. El convertidor también es del tipo "front end", usa el mismo catalizador C-36 mencionado antes.

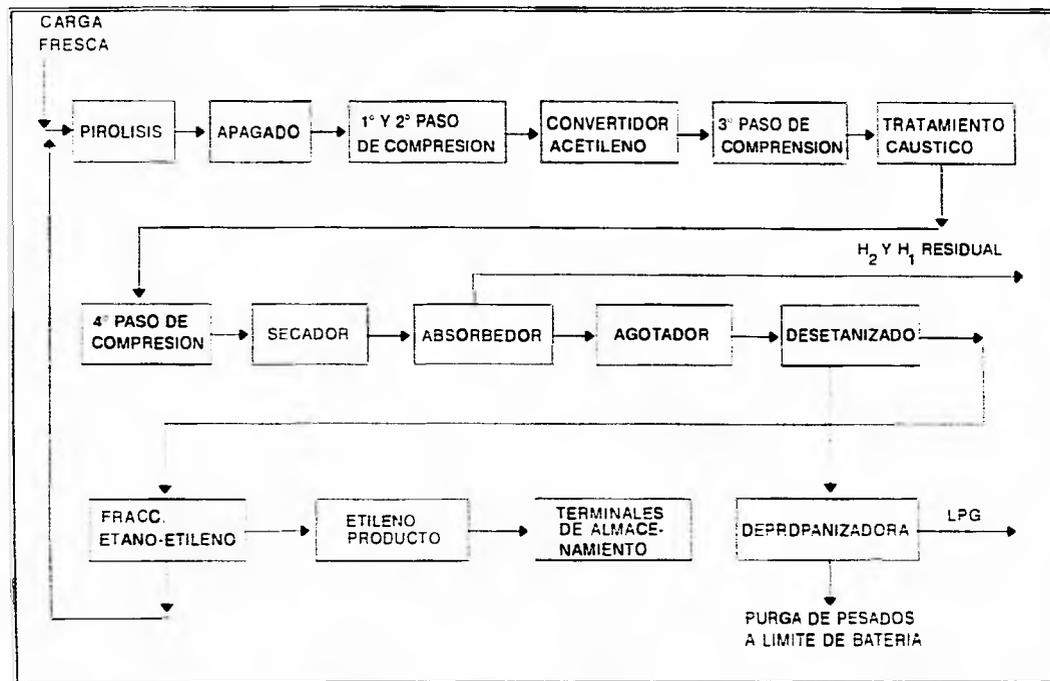


Fig. No. 2. Diagrama de flujo simplificado de las plantas de etileno de Reynosa y Pajaritos.

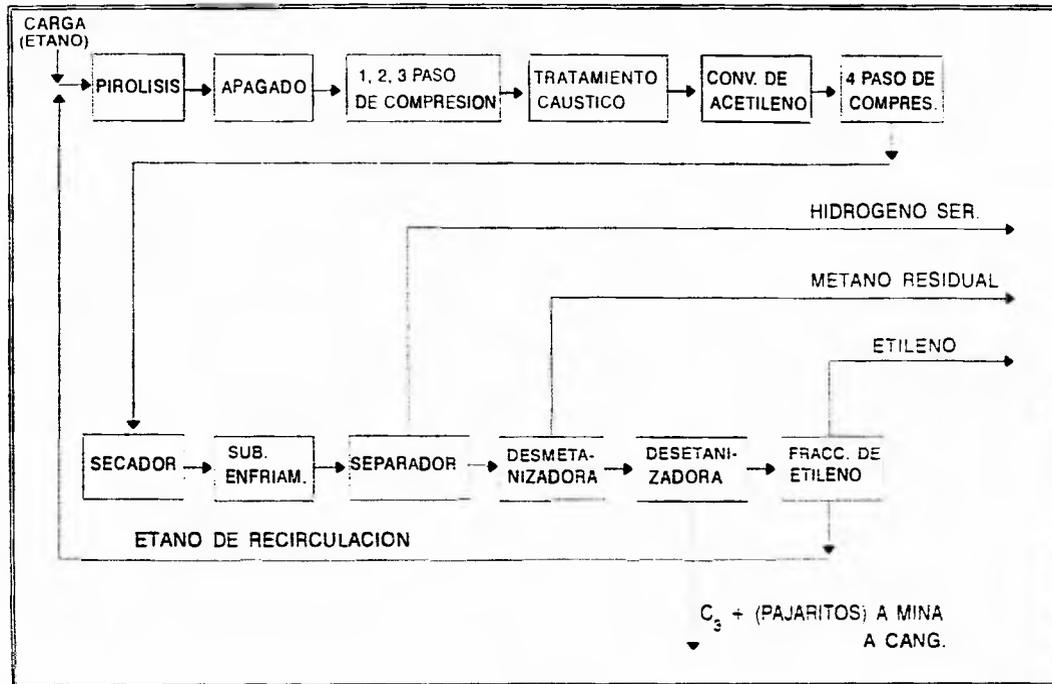


Fig. No. 3. Diagrama de flujo simplificado de las plantas de etileno de Escolin y Pajaritos II.

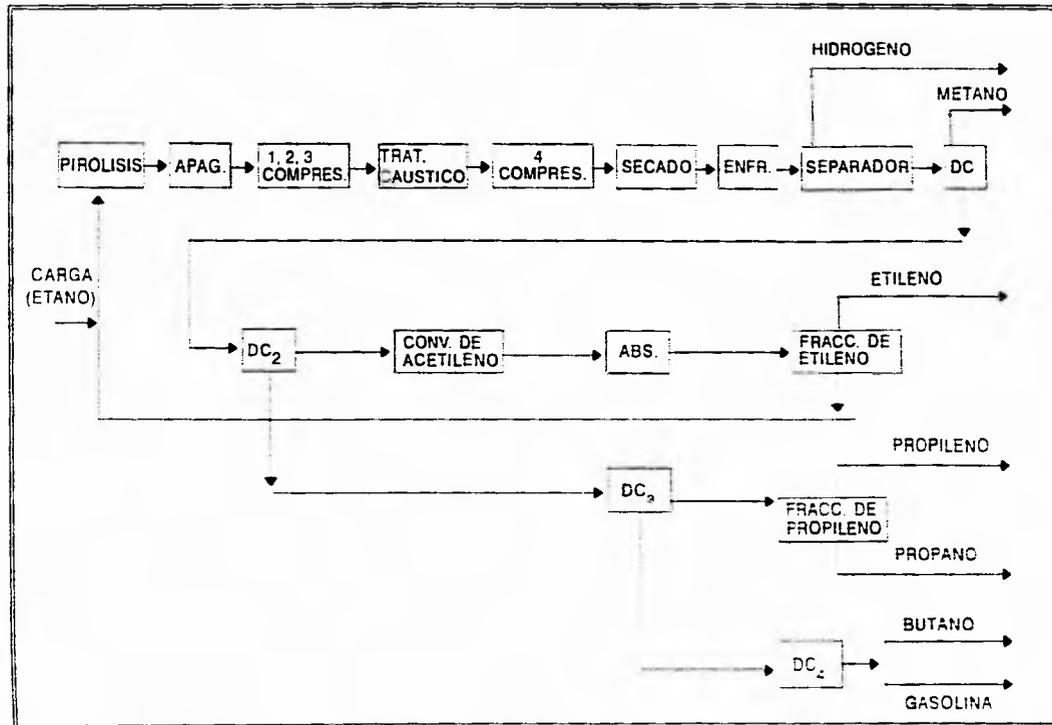


Fig. No. 4. Diagrama de flujo simplificado de la planta de etileno en La Cangrejera.

A diferencia de la planta de Reynosa y Pajaritos el hidrógeno no sale junto con el metano, el primero sale del domo del separador después del subenfriamiento, en tanto que el metano se recupera por desblación por medio de una torre desmetanizadora.

En la planta de La Cangrejera, el convertidor de acetileno en etileno está instalada en una corriente pura de etano-etileno, después de la desetanizadora. El convertidor es de tipo "tail end" y el catalizador es G-58B que consiste de paladio sobre alumina.

De acuerdo a lo anterior PEMEX posee cinco plantas de etileno, Reynosa, Pajaritos, Poza Rica, La Cangrejera y Morelos, todas ellas ubicadas en Veracruz, con una capacidad total de etileno de 1'366,000 toneladas por año **Tabla No. II, pág. (24).**

Actualmente el IMP (Instituto Mexicano del Petróleo) ha desarrollado la tecnología de producción de etileno por pirólisis de hidrocarburos a partir de líquidos tales como nafta y gasoleo.

Tabla No. II. Capacidad de producción del etileno en México.

Producto	Capacidad (miles tpa)	Planta	Año de arranque
Etileno	27.2	Reynosa	1966
	182.0	Pajaritos	1972
	182.0	Poza Rica	1978
	500.0	La Cangreja	1982
	500.0	Morelos	1989

(Montaño Aubert 1992).

Esta última opción tiene además el interés de ser una vía alternativa para obtener olefinas cuando la disponibilidad de hidrocarburos gaseosos, principalmente etano, es escasa y no satisface la demanda de estos petroquímicos.

Si se quiere obtener etileno lo ideal es usar etano como materia prima, el etano que se somete a la desintegración térmica se transforma en un 75% o más en etileno. En cambio, si se desintegra nafta (gasolina) o gasoil el rendimiento de etileno es del 25 a 30% los subproductos del 70 y 75% restante de esta nafta son hidrocarburos valiosos pero es difícil aprovecharlos en forma óptima dada su variedad y complejidad.

CAPITULO II
SISTEMA DE ALMACENAMIENTO

2.0. SISTEMA DE ALMACENAMIENTO DEL ETILENO EN MEXICO

Debido a que el etileno se maneja a temperaturas bajas, éste debe ser debidamente aislado y conservado a bajas temperaturas (Sistemas Criogénicos). Existen dos formas de almacenar productos criogénicos. Una de las formas es a temperatura ambiente y a altas presiones en tanques esféricos, la otra forma es manteniendo el producto a muy bajas temperaturas y presión atmosférica.

La terminal refrigerada Pajaritos funciona con la segunda opción, por ser la más conveniente. Para ello, el etileno llega de los centros productores por líneas de acero al carbón sin aislamiento, en estado líquido y caliente en un rango de temperatura promedio de 35°C y a presiones de 15 a 30 kg/cm² por lo que para almacenar este producto hay que abatir la presión hasta una atmósfera (1.033 kg/cm²) y expandir el gas para lograr su enfriamiento, aplicando el efecto "Joule-Thompson".

Este proceso está basado en cambios físicos y fundamentalmente consiste en la eliminación del calor a base de enfriamiento, por lo que se tienen dos sistemas, uno destinado a enfriar el producto almacenado y el otro a enfriar el producto que llega.

El etileno se almacena en estado líquido a una temperatura de -120°C y a una presión de vapor de 0.281 kg/cm².

El etileno a bajas temperaturas se almacena en tanques denominados criogénicos con capacidad de 4000 toneladas métricas.

Estos tanques cilíndricos verticales con cúpula elipsoidal están contruidos con doble pared, en el espacio anular se empacan con una resina que puede ser "perlita" o "poliuretano". En este espacio, circula nitrógeno para evitar que en caso de ruptura del recipiente interior se forme en éste un anillo de mezclas explosivas. El recipiente exterior se construye con acero al carbón y el interior con un acero que consiste 9% de níquel.

Se utiliza el tanque criogénico porque almacena grandes volúmenes, lo que equivale a ahorrar acero; también consta de una línea de 4 pulgadas de acero al carbón para el entorno de los vapores de etileno que se generan en los tanques de almacenamiento.

Cuando se llenan por vez primera estos tanques, debe eliminarse el oxígeno y el aire de todo el sistema mediante la inyección de gas inerte, que es generalmente nitrógeno.

La producción del etileno de la planta Cangrejera, Pajaritos la recibe en estado gaseoso y es enviado por gaseoductos a la Terminal Marítima Pajaritos donde se enfría a -102°C y se almacena en estado líquido en los diferentes tanques de almacenamiento; además de recibir etileno en esta terminal también se recibe propano, butano, amoníaco y LPG (Gas licuado propano butano).

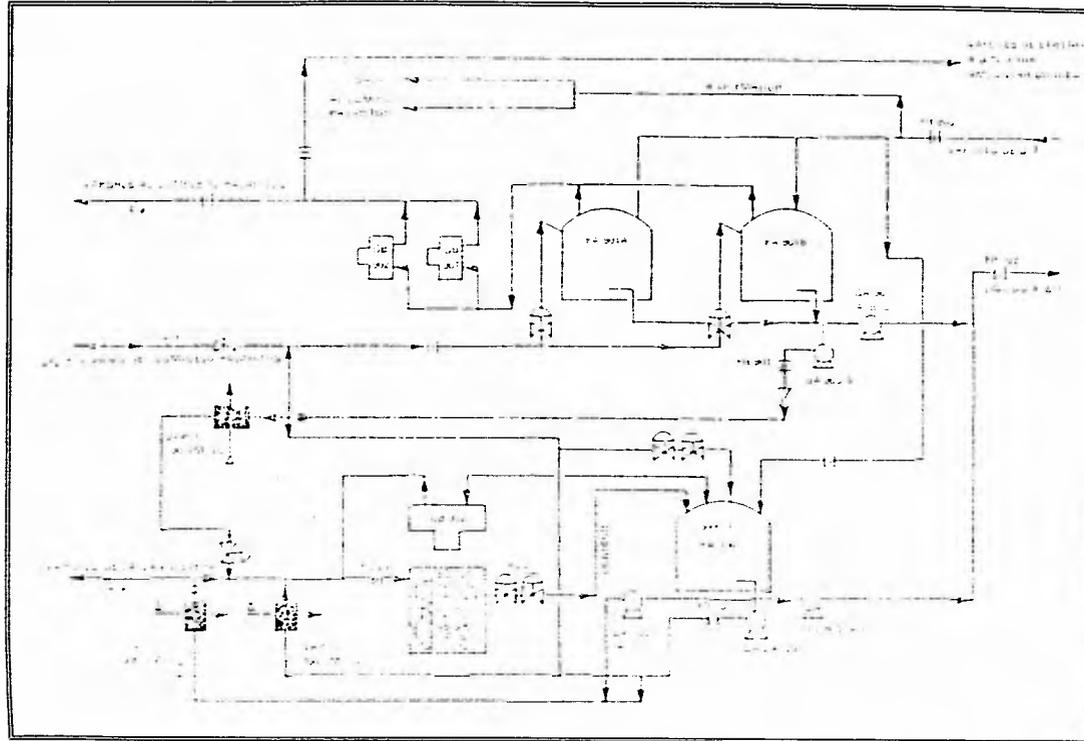


Fig. No. 5. Sistema de recibo y almacenamiento del Etileno en la Terminal Marítima Pajaritos.

FALLA DE ORIGEN

La **Figura No. 5 Pág. (28)**, corresponde al diagrama de flujo del sistema de recibo y almacenamiento del etileno que usa PEMEX en la Terminal Marítima Refrigerada Pajaritos, de los diferentes centros de producción de etileno, la Cangrejera y Complejo Petroquímico Pajaritos.

2.1. CONDICIONES DEL SUMINISTRO Y/O DESCARGA A TANQUES CILINDRICOS, HORIZONTALES Y BUQUETANQUES.

Las condiciones del suministro y/o descarga a tanques cilíndricos, horizontales y buquetanques son las siguientes:

No deben usarse en las instalaciones de carga y descarga materiales que contenga cobre o sus aleaciones, ya que generalmente el etileno tiene como impureza el acetileno, el cual en contacto con el cobre forma compuestos explosivos.

El material de los tanques de suministro son iguales a los que se usan en los tanques de almacenamiento.

El máximo tiempo que un carro tanque puede permanecer cargado con etileno líquido a bajas temperaturas es de 30 días.

Los tanques cilíndricos horizontales cuentan con un aislamiento térmico exterior de aluminio. La línea de carga y descarga cuenta con un material que se funde a 75°C o sea que de presentarse un incendio los tapones al fundirse cierran automáticamente la línea.

El recibo y entrega de etileno líquido a buquetanques se hace mediante un sistema de líneas de 8" y 12" respectivamente, al muelle con un calado máximo de 33 pies (10 metros) con una escala de 160 a 170 metros y con un peso total de 33,000 TM (Toneladas métricas).

CAPITULO III
FORMACION DE HIDRATOS

3.0. NATURALEZA DE LOS HIDRATOS

Hace muchos años en forma general era cosa sabida que las tuberías de gas natural se obstruían en ocasiones y sufrían roturas durante la temporada de frío. El examen de ruptura revela la existencia de una masa blanca cristalina que durante largo tiempo se supuso era hielo. Sin embargo, estudios detallados permitieron ver que estos cristales son una combinación de metano predominantemente, u otros gases con agua, como es el caso del etileno el cual es el producto de interés en este trabajo. Se sabe que estos cristales son compuestos de inclusión de jaula, con hielo como incluyente y el gas como sustancia incluida que en forma resumida se le denomina hidratos. Los puntos de fusión de estos hidrocarburos de inclusión varían con la presión y según datos publicados llegan a ser de 25°C a 285 kg/cm².

Los gases de hidrocarburos, entre los que se encuentran el etileno. **Tabla No. III, pág. (34)**, forman hidratos estables a presión atmosférica y temperaturas bajas. En la mayoría de los casos la estabilidad guarda relación con el punto de congelación en que se generan hidratos ya que estos no forman enlaces de hidrógeno, sólo se sabe con certeza que existe una razón molar entre la cantidad del agua y el compuesto.

Los hidratos de gases cristalizan en el sistema cúbico, la longitud de la molécula de posible inclusión varía de 4 a 7 Angstroms, aunque no se incluyen

necesariamente todas las moléculas cuyas dimensiones estén en este intervalo. Entre las moléculas de tamaño apropiado que no forman estos compuestos de inclusión están por ejemplo CCl_4 , C_2H_2 , CS_2 , y las moléculas demasiado pequeñas, He , Ne , N_2 , I_2 , CO_2 , etc.

Se sabía de la existencia de combinaciones de hidrocarburos con agua desde 1810, año en que Davis describió el hidrato de $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El estudio acerca de hidratos en gases, lo mismo que de líquidos de bajo punto de ebullición, se efectúa durante el siglo XIX, aunque de modo intermitente. Sin embargo, hasta la última década de ese siglo no se habían podido descubrir sus verdaderas estructuras, las cuales fueron esclarecidas en gran parte por Stackekberg y colaboradores por RX (Von Stackekberg, 1954).

Tabla No. III. Gases en que se presentan la formación de hidratos.

Compuesto	P. eb. °C	Temperatura descomposición del hidrato a Presión Atmosférica °C	Presión de Disociación a 0° C
Argón	-190	43	105 ATH
Metano	-161	-29	26
Criptón	-152	28	14.5
Tetracloruro de carbono	-130		
Xenón	-107	3.4	1.5
Etileno	-102	-13.4	5.5
Etano	-93	-15.8	5.5
Oxido nitroso	-89	-14.3	10.0
Fosfina	-87	-6.4	1.6
Acetileno	-84	-15.4	5.7
Monóxido de carbono	-79	24	12.3
Cloruro de metileno	-78		2.1
Sulfuro de hidrógeno	-60	0.35	731
Arsina	+55	1.8	613
Propano	-42	0	760

(Hafeman, 1965).

3.1. CONDICIONES QUE PROMUEVEN LA FORMACION DE HIDRATOS

Las condiciones que promueven la formación de hidratos son las siguientes:

3.1.1. Condiciones primarias;

El gas debe estar en o por debajo de su punto de rocío del agua con agua libre presente.

Temperaturas bajas a partir de los 5°C

Sistema con presiones altas.

3.1.2. Condiciones secundarias;

Altas velocidades.

Pulsaciones de presión.

Introducción de un pequeño cristal hidratado.

3.2. FORMACION DE HIDRATOS EN EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO Y OBTENCION DEL ETILENO

Como ya se mencionó en el capítulo anterior en el proceso de obtención del etileno que utiliza PEMEX, principalmente, parte del etano como carga, a este proceso es adicionado vapor de agua. Además de un tratamiento con sosa acuosa para eliminar CO_2 , CO , H_2O , mercaptanos, etc. Durante su obtención, el etileno es tratado por métodos de secado y diferentes tratamientos de separación, pero aún siendo así, queda en el producto final residuos de agua, lo cual nos lleva a uno de los principales problemas que se presentan en el proceso de almacenamiento, ya que el etileno tiene que ser licuado, pasar de gas a líquido bajo sistemas criogénicos (bajas temperaturas), ocasionando que el vapor de agua que lleva el producto como arrastre, al estar a bajas temperaturas en las líneas de procesos forme hidratos.

La aplicación industrial del estudio de la formación de hidratos incluye la separación del gas con el hidrato, Miller Strong (1946). No obstante el principal interés industrial en la formación de hidratos está en la prevención ya que en éstos forman atascamientos y oclusión en las líneas.

Los hidratos tienen algunas propiedades que facilitan la unión a compuestos químicos pero en otros aspectos se comportan como soluciones de gases en sólidos cristalinos. La observación experimental sobre la formación de hidratos es incierta pero si se sabe que no se forman a menos que haya agua líquida presente en el sistema.

Hay estudios en el modo de predicción de formación de hidratos en gas natural pero aún no en el caso del etileno, los estudios en hidrocarburos fueron propuestos primeramente por Katz (1959) en base al uso de una relación de equilibrio sólido - vapor (kvs), con un factor común usando cálculos del comportamiento vapor-líquido. Las relaciones de equilibrio sólido-vapor por un componente determinado en una relación entre la fracción mol de componentes en fase gaseosa, la cual está en equilibrio con la fracción mol del hidrato en fase sólida. En la práctica estas relaciones son usadas para el cálculo de la formación inicial del hidrato.

Este método está basado en la condición de que los gases liberados durante la descomposición de hidratos aumenta en densidad semejándose a soluciones sólidas. Por analogía con el equilibrio líquido-vapor, se han postulado que las condiciones para la formación de hidratos se pueden calcular a partir de las constantes de equilibrio vapor-sólido donde Kv-s es:

$$Kvs = \frac{y_i}{X_s}$$

Determinándose empíricamente, donde y_i es la fracción mol del hidrocarburo en fase gas libre de agua, X_s es la fracción mol del hidrocarburo en fase sólido libre de agua.

Kats y otros determinaron las constantes de equilibrio vapor sólido para mezclas ternarias de metano, ácido sulfhídrico y agua.

Para el nitrógeno e hidrocarburos más pesados que el de n-butano las constantes de equilibrio se toman como infinito porque son mezclas que muy difícilmente forman hidratos. Se supone que estas constantes de equilibrio son solamente función de la presión y la temperatura. Las condiciones para la formación inicial de hidratos que se obtienen satisfacen la siguiente relación:

$$\frac{y}{k_v \cdot s} = 1$$

Este es un cálculo análogo al de puntos de rocío para las mezclas gaseosas de multicomponentes.

La presencia de H_2S no debe ignorarse en la determinación de la susceptibilidad del gas en la formación de hidratos. Las constantes de equilibrio deben ser satisfactorias hasta concentraciones del 15 al 20% mol de H_2S en el gas. En concentraciones del 30% se formarán hidratos alrededor de la misma temperatura y 100% de H_2S .

3.3. TRATAMIENTO CON DIFERENTES AGENTES QUIMICOS PARA EVITAR LA FORMACION DE HIDRATOS

La adición de una sustancia anticongelante al sistema, en determinadas condiciones de operación, puede cambiar su "punto de congelación" disolviendo al hidrato. El metanol es la sustancia más comúnmente usada en la industria para este propósito.

Hay sustancias que al solubilizarse con el agua presente en el proceso, inhiben o suprimen la formación de hidratos, esto es los dipolos del agua pueden atacar la estructura de la sustancia y puede disminuir la actividad del agua para la formación del hidrato.

La supresión de la formación de hidratos se puede dar por la adición de soluciones acosas al 10% de varios inhibidores, como es el caso de los alcoholes, en orden de su volatilidad: el metanol, etanol, isopropanol, o bién de glicoles como etilen glicol.

3.3.1. Alternativa al sistema de bombeo de glicoles, para evitar la formación de hidratos en sistemas criogénicos del etileno.

El efecto inhibitor de una solución antihidrato como sería el caso de algunos glicoles en particular el etilenglicol por ejemplo este, si se utiliza a temperaturas de 5 °C inferior a su punto de congelación no forma cristales de

hielo en el sistema líquido y la mezcla se convierte en una papilla que puede ser arrastrado con más facilidad y no en un material sólido incrustado. A medida que baja la temperatura, se va convirtiendo en una papilla más y más espesa pero nunca en un sólido cristalino. Esto ocurre porque la fase sólida que se separa es agua pura con la que se concentra la solución inhibidora y ésta desciende el punto de congelación del agua. Por consiguiente, puede decirse que las soluciones inhibidoras tienen un intervalo y no un punto de congelación lo que permite su uso como anticongelante y limpiadoras de líneas donde se forman los hidratos.

Se propuso como una alternativa al tratamiento de pasivado anteriormente descrito con glicoles al drenaje de tuberías ya que son excelentes inhibidores no volátiles de los hidratos.

Esta tesis también se presta a una nueva propuesta como sería el bombeo de agentes químicos (glicoles) para evitar y tratar hidratos en sistemas criogénicos y así justificar su eficiencia y grado de inhibición de hidratos.

Se probaron tres glicoles etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol y se llegó a la conclusión de que el etilenglicol nos proporciona mayor eficiencia inhibidora, pero en cuestión de costos y operaciones de proceso el óptimo sigue siendo el metanol.

3.3.2. Tratamiento de etileno con metanol para evitar la formación de hidratos en el suministro de carga y descarga a tanques y buquetanques

En particular para sistemas criogénicos de almacenamiento del etileno PEMEX usa como inhibidor el metanol, el cual se inyecta en forma continua o intermitente en los sistemas de operación.

La velocidad mínima de inyección de metanol se puede aproximar por la ecuación de Hammerschmid.

$$d = \frac{2385 W}{M \cdot MW}$$

Donde d es la disminución del punto de rocío $^{\circ}\text{C}$, M es el peso molecular del alcohol inyectado y W es el porcentaje en peso del alcohol en la fase líquida.

En el sistema de inyección el alcohol no debe inyectarse solamente lo suficiente para prevenir el congelamiento de la fase acuosa de alcohol, sino que debe ser además lo suficiente para suministrar alcohol para la fase vapor y la solubilización del alcohol para cualquier hidrocarburo en estado líquido que se encuentra. Las presiones de vapor de los alcoholes son lo suficientemente grandes como para que vaporicen cantidades significativas de alcohol y sólo se concentren cantidades mínimas.

Como se muestra en la **Figura No. 6 pág. (42)**, el recibo de etileno de los diferentes centros productores, La Cangrejera y Pajaritos, mandan el etileno por líneas que se interconectan a la terminal de almacenamiento Pajaritos.

Debido a que el agua presente en el sistema forma hidratos con algunos hidrocarburos y derivados como el etileno éstos pueden tapar el equipo y las válvulas de control y otros equipos. Para romper cualquier hidrato se recircula metanol, el cual elimina la humedad existente. Este proceso se realiza en la preparación de arranque y en el de proceso de almacenamiento del etileno. Así mismo en el recibo de carga a buquetanques.

El metanol por ejemplo se descarga a la línea de recibo de carga a buquetanques, dicha línea se concentra a un cabezal, donde por un lado se lleva el metanol rumbo a muelles hasta una válvula correspondiente para permitir que el metanol llegue hasta el anillo de aspiración localizado en el interior del tanque de almacenamiento.

Por una línea que sale del tanque de almacenamiento, fluye el metanol hasta inundar todas las líneas de todas las bombas, y por otro extremo descarga metanol de las bombas de carga de los barcos.

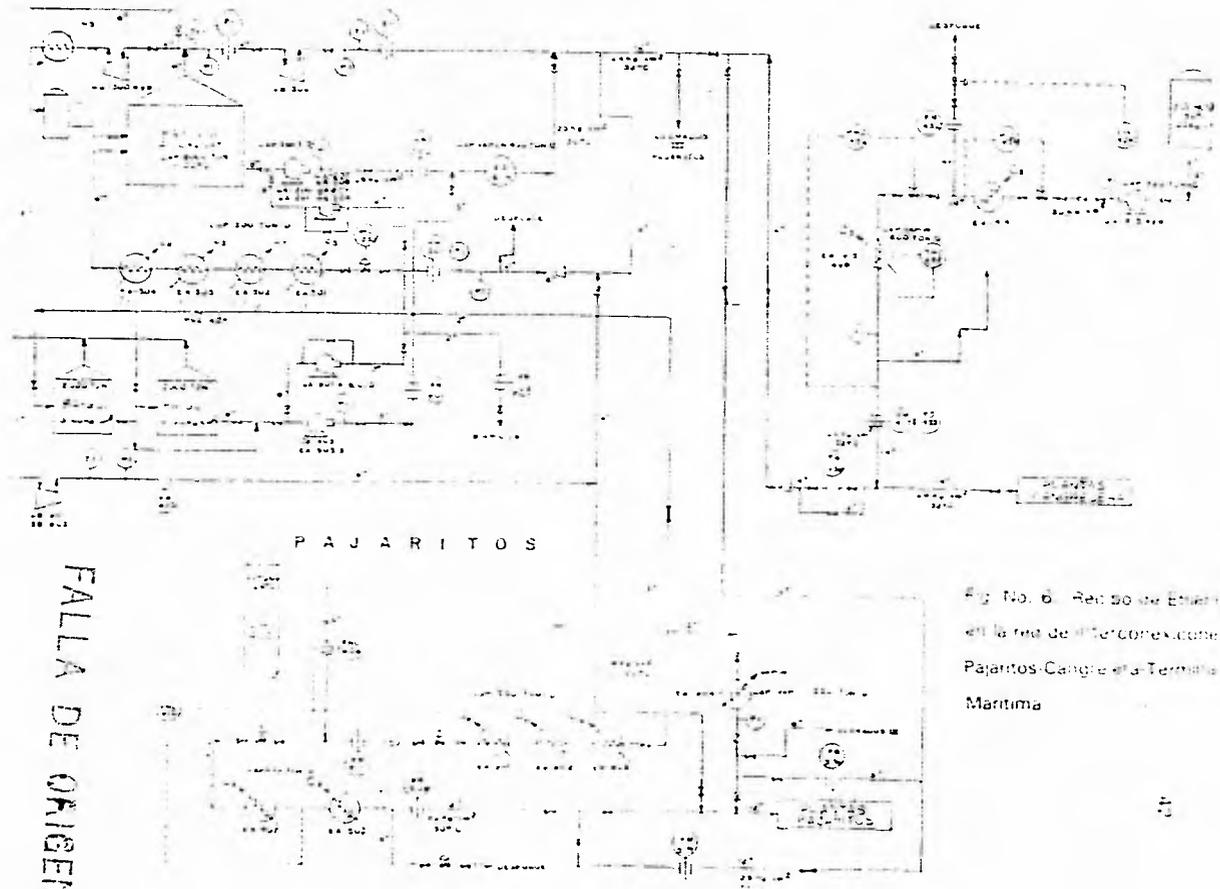


Fig. No. 6 Red de Estructura en la red de Interconexión Pajaritos-Cangre y Terminal Marítima

Cuando se llena el cabezal, se ajustan las bombas a la capacidad deseada y se comprueba que el sistema esté a la presión de operación. Una vez que el metanol se encuentre en el tanque se empieza a hacer el proceso del sistema de bombeo, succionando el metanol por una línea a las bombas de reculación y enviándolo a la línea que forman el sistema de bombeo.

A pesar de que este método es caro, tiene la ventaja de que permite la detección de fugas de líneas y conexiones, además que se prueban con esto el funcionamiento de las bombas, así como el de eliminar los hidratos y consecuentemente el taponamiento de líneas principalmente.

3.4. Descripción y estudio termodinámico teórico de la predicción de hidratos.

Cuando una mezcla de gases conteniendo vapor de agua a alta presión es enfriado a temperaturas cercanas a 0°C podría formarse un precipitado sólido llamado hidrato. Las condiciones de formación de hidrato son de interés en la tecnología química especialmente en la industria del gas natural.

Este trabajo presenta un método estadístico-termodinámico para predecir la formación de hidratos en las mezclas gaseosas.

Los hidratos de los gases son miembros de un grupo de sólidos llamados clatratos, el cual contiene dos componentes, el "huésped" y el "anfitrión". En los hidratos la molécula anfitrión es la molécula de agua que se forma en un enrejado (celosía) que contiene muchas cavidades. Las moléculas gaseosas huésped ocupan las cavidades y de este modo estabilizan los enrejados que no pueden existir sin ser ocupadas por el gas **Figura No. 7**. Se conocen varias estructuras de hidratos, destacando las no polares y los débilmente polares que llamaremos estructuras I y II respectivamente, **Tabla No. IV**, pág. (45).

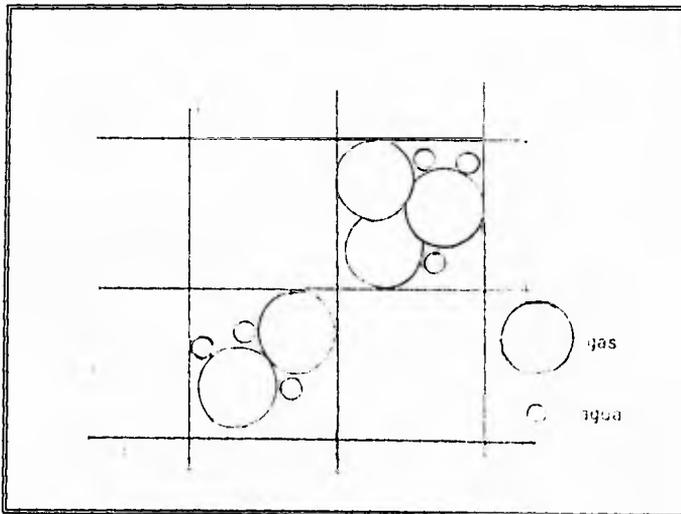


Fig. No. 7. Representación de la estructura teórica del gas hidratado.

La estructura que se forma depende del tamaño y el peso de la molécula. El metano y etano forman una estructura I, propano e isobutano forman hidratos de estructura II. El Etileno tiene la forma de estructura I. En la Tabla No. IV, pág. (45) se muestran las propiedades físicas de hidratos.

Una literatura más extensa de la formación de hidratos está dada por Byk y Fomina (1968).

Tabla IV. Propiedades físicas de hidratos^a

	Estructura I		Estructura II	
	M ₁ •3M ₂ •32H ₂ O		M ₁ •2M ₂ •17H ₂ O	
Composición ideal ^b				
No. de moléculas de agua/ por unidad de celda	46		136	
	Pequeña	larga	Pequeña	larga
No. de cavidades por unidad de celda	2	6	16	8
Diámetro de celda A °C	7.95	8.60	7.82	9.46
No. de Coordinación	20	24	20	28
a)	Data de Stackelberg y Müller (1954)			
b)	Composición de hidratos en moléculas largas M ₁ ocupado todo lo largo de las cavidades y moléculas pequeñas M ₂ ocupando todas las pequeñas cavidades.			
c)	Calculado por Van der Waals y Platteeuw (1959) con datos de von Stackelberg y Müller.			

Un estado termodinámico de la naturaleza de los hidratos lo da Van Der Waals y Platteeuw (1959) los cuales derivaron la ecuación termodinámica estática para hidratos en hidrocarburos por el uso de un modelo simple muy similar a la que propone Langmuir para un gas. Van Der Waals y Platteeuw consideran que el gas molecular se mueve en una cavidad empírica llamada enrejado o celosía en cada cavidad hay más de una molécula gaseosa y éstas no interactúan entre sí. Estas moléculas gaseosas son lo suficientemente pequeñas para evitar la distorsión del hidrato enrejado en estado gaseoso, esto da las condiciones para correlacionar el hidrato en fase de gas ideal.

La presión de disociación de sistemas gas-hidrato pueden calcularse usando la teoría Van Der Waals-Platteeuw con las funciones de Kihara que están reportadas para 15 gases ver la Tabla No. V, pág. (47) estos gases se sabe que forman hidratos; en ésta se dan valores de propiedades termodinámicas de hidratos de acuerdo a su estructura I o II para cada gas en particular, el análisis se extiende a mezclas de formación de hidratos y gases no hidratados, el resultado obtenido entre las presiones de disociación calculadas y las observadas ilustra la utilidad de estos procesos termodinámicos.

Wilcox y *et. al.* en 1941 dieron un factor K hidrográfico característico para cada gas que forma hidratos y predecir la formación de hidratos en mezclas de gases. Sin embargo debido a su base empírica, esta constante K puede dar resultados erróneos o diferentes según las condiciones de uso y de operación.

Las estructuras homogéneas de los gases que forman hidratos tiene propiedades termodinámicas que son cuantificadas estáticamente por Van Der Wals Plateuw (1959) los cuales determinaron una ecuación, usando el modelo de celda Lennard Jones donde calculan la presión de disociación de varios hidratos para nueve gases a 0°C. Mc Koy y Sinanoglu (1963).

Tabla V. Parametros de Kihara para interacción gas-hidrato

Gas	$2a, \text{ \AA}$	$\sigma, \text{ \AA}$	$e/k, ^\circ\text{K}$
Metano	0.600	3.2398	153.17
Etano	0.800	3.3180	174.97
Etileno	0.940	3.2910	172.87
Propano	1.360	3.3030	200.94
Propileno	1.300	3.2304	202.42
Ciclopropano	1.000	3.4559	210.58
Isobutano	1.650	3.1244	220.52
Nitrógeno	0.700	3.6142	127.95
Oxígeno	0.720	2.7673	166.37
Dióxido de carbono	0.720	2.9681	169.09
Sulfuro de hidrógeno	0.720	3.1558	205.85
Argón	0.368	2.9434	170.50
Kriptón	0.460	2.9739	198.34
Xenón	0.560	3.1906	201.34
Hexafluoruro de azufre	1.620	3.1379	220.73

Kobayashi y sus colaboradores Marshall *et. al.* en (1964) obtuvieron el resultado experimental para Metano, Nitrógeno e hidratos de Argón estos mismos parámetros son usados en los cálculos para 5 sistemas de hidratos Saito y Kobayashi (1965), Nagata y Kobayashi (1966).

La Tabla No. VI, pág. (48) muestra las referencias bibliográficas a las que se pueden recurrir para conocer la fuente de hidratos.

Tabla VI. Referencias del origen de los hidratos.

Gas	Referencias	Rango de Temperatura °K	Rango de temperatura °C
Metano	Deaton y Frost, 1946; Jhaveri y Robinson 1965; Marshall y al., 1964; McLeod y Campbell, 1961	262-302	11, 29
Etano	Reamer y al. 1952; Roberts y al., 1941	260-287	13, 14
Etileno	Diepsen y Scheffer, 1940; Snell y al., 1961; Van Cleeff y Diopen, 1962	269-300	4, 27
Propano	Deaton y Frost, 1946; Reamer y al., 1952	261-277	12, 4
Propileno	Clarke y al., 1964; Reamer y al., 1952	273-274	0, 1
Ciclopropano	Hafermann y Miller, 1969a	237-289	36, 16
Isobutano	Schneider y Farrn, 1968; Rouben y Barduhn, 1969	271-275	2, 2
Nitrógeno	Jhaveri y Robinson, 1965; Marshall y al., 1964; Van Cleeff y Diopen, 1960, 1965	268-286	5, 13
Oxígeno	Van Cleeff y Diopen, 1965	268-287	5, 14
Dióxido de carbono	Deaton y Frost, 1946; Unruh y Katz, 1949	273-283	0, 10
Sulfuro de hidrógeno	Korvacek y Scheffer, 1931; Naaker y Katz, 1954; Sellock y al., 1952	252-303	55, 30
Argón	Marshall y al., 1964	273-291	0, 18
Kriptón	Barrer y Edge, 1967; Von Stackelberg y Moller, 1954	203-273	70, 0
Xenón	Barrer y Edge, 1967; Von Stackelberg y Müller, 1954; Hafermann y Miller, 1969b.	211-273	62, 0
Hexafluoruro de azufre	Sorland y Robinson, 1964	265-287	8, 14

3.5. DETERMINACION TEORICA DE LAS CONDICIONES DE PRESION Y TEMPERATURA PARA EL CONTROL DE FORMACION DE HIDRATOS

Para una rápida determinación de la presión de formación de hidratos a una temperatura dada podemos ocupar las curvas de equilibrio en función de la densidad del gas saturado en la fase vapor-agua. La Figura 10, pág. (53) nos da las condiciones de formación de hidratos para gases saturados de diversa densidad entre ellos las del etileno.

Estas relaciones fueron calculadas siguiendo las experiencias de laboratorio para metano-etano, etc. con referencia a una serie de T y P que fueron representados como sigue:

$$X_s = \frac{Y_i}{K_{vs}}$$

donde X_s = Fracción molar HC del sólido (libre de agua)

Y_i = Fracción molar HC del gas (libre de agua)

La constante de equilibrio K_{vs} está en función de la presión y temperatura del sistema.

Para una temperatura dada, por ejemplo, una presión de formación de hidratos será tal que:

La constante de equilibrio K_{vs} está en función de la presión y temperatura del sistema.

Para una temperatura dada, por ejemplo, una presión de formación de hidratos será tal que:

$\sum X_s = 1$, o sea que la suma de la fracción molar de todos los componentes de la fase hidrato debe ser igual a 1.

La Fig. No. 8 y Fig. No. 9, pág. (61) se dan los valores de K_{vs} para metano, etano, que nos sirve para calcular la correlación y establecer un efecto claro de formación de hidratos.

Ejemplo de cálculo de la formación de hidratos en etileno:

Calcular la presión de formación de hidratos al recibir el etileno en la Terminal Marítima Pajaritos el cual proviene de los diferentes centros de producción como es el caso de La Cangrejera si las condiciones de la temperatura y presión son de 67.8°F (19.9°C) 140 kg/cm^2 (2000 psis), y la composición es la siguiente:

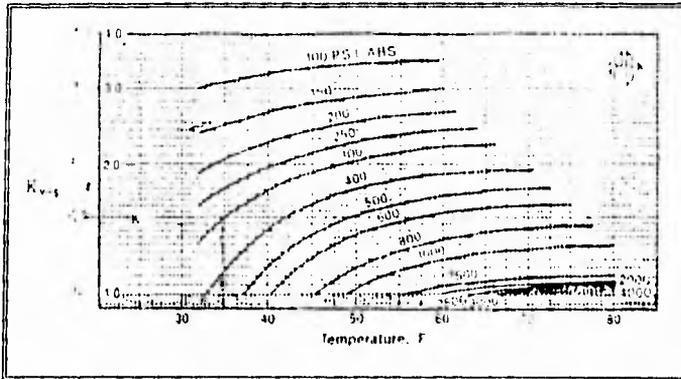


Fig No. 8. Constantes de equilibrio sólido-vapor del Metano

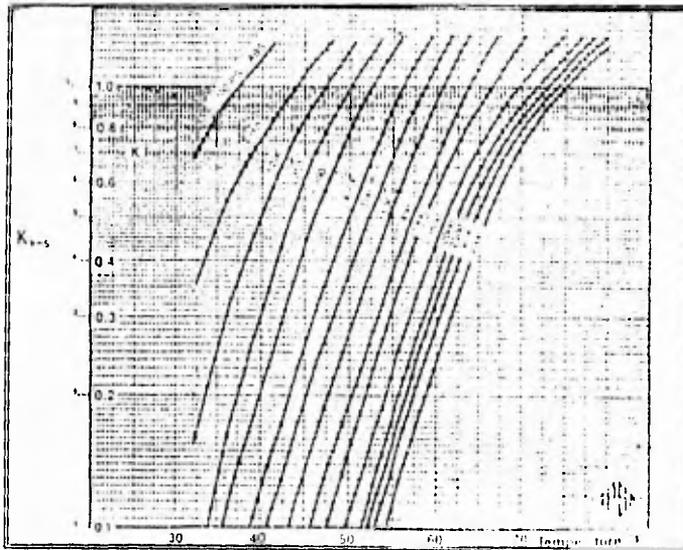


Fig No. 9. Constantes de equilibrio sólido-vapor del Etano

FALLA DE ORIGEN

	Y _i	Kvs 300 psia	Y _i /Kvs
C ₁	0.125	1.500	0.083
C ₂	0.725	1.000	1.379
C ₃	0.020	0.060	0.333
iC ₄	0.020	0.006	3.333
nC ₄	0.020	0.070	0.285
N ₂	0.050	0.000	0.000
CO ₂	0.040	0.065	0.615
Total	Σ1.000		ΣX = 6.025

Se tiene que $X_s = 6.025$ y la temperatura de operación es de 67.82°F (19.9°C) se correlacionan las variables Fig. No. 10, pág. (53) se interpola y a partir de 2000 psia se va a favorecer e incrementar la formación de hidratos por lo que hay que dosificar metanol para abatir un poco la temperatura y controlar presiones en las diferentes líneas.

En este ejemplo se determina que a 67.82°F (19.9°) las posibilidades de formación de hidratos son altas. Por lo que inmediatamente se somete a condiciones criogénicas para abatir la temperatura y con esta medida disminuir la formación de hidratos.

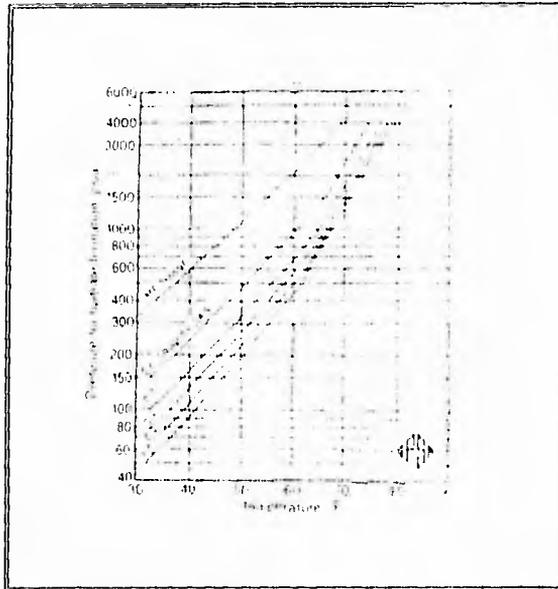


Fig. No. 10. Curva de presión-temperatura para la predicción de formación de hidratos.

Como se observa, ésta es una manera teórica y práctica de las determinaciones de P y T en la formación de hidratos, para el recibo de etileno en la "Terminal Marítima Refrigerada "Pajaritos" para su almacenamiento. Con la curva de presión y temperatura anterior sólo se tienen intervalos de temperatura de 30 a 75 °F, por lo que se recurre a una regresión para extender este intervalo en un programa de cómputo más amplio y fácil.

FALLA DE ORIGEN

En el siguiente inciso hacemos de este ejemplo un programa de cómputo en lenguaje BASIC para estimar estos parámetros y sólo mantener un sistema de control de predicción de las condiciones de formación de hidratos de la manera más simple y rápida para establecer un programa de mantenimiento preventivo de control de formación de hidratos.

3.6. PROGRAMA DE COMPUTO PARA DETERMINAR LAS CONDICIONES DE FORMACION DE HIDRATOS.

Como se muestra a continuación se describe el diagrama de cómputo para determinar condiciones y parámetros que promueven la formación de hidratos como son la temperatura y presión correspondientes. La tendencia de los cálculos están basados en las curvas reportadas por GPSA (1987) que junto con un programa de computación BASIC da los resultados de los cálculos anteriores, éste no requiere mucha memoria y puede ser instalado en una computadora personal (PC).

El programa de cómputo es desarrollado para representar las ecuaciones que muestran las curvas presentadas por GPSA Engineering Data Book (1987).

Se plantea un método de regresión determinando seis coeficientes con una correlación de temperatura, presión y gravedad específica, las ecuaciones son las siguientes:

$$1) \text{Log}_{10}(P) = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 SG + a_5 SG^2 + a_6 (T)(SG)$$

$$2) T = b_1 + b_2 \text{Log}_{10}(P) + b_3 (\text{log}_{10}(P))^2 + b_4 SG + b_5 SG^2 + b_6 (SG) (\text{Log}_{10}(P))$$

donde:

T = Temperatura °F

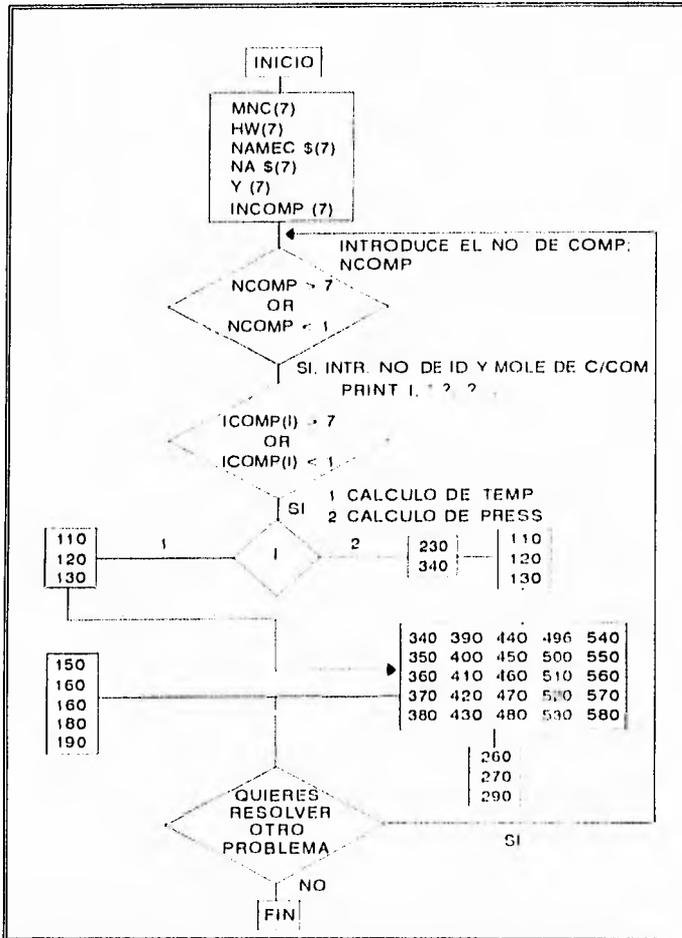
P = presión en psias

SG = Gravedad específica

a_1 a a_6 y b_1 a b_6 = coeficientes obtenidos por regresión

Las ecuaciones 1 y 2 pueden ser resueltas fácilmente por el programa Fig. No 11, pág. (56, 57). Este programa es determinado para siete componentes; C₁, C₂, C₃, iC₄, nC₄, N₂ y CO₂. El programa puede extenderse para más componentes al introducir los anexos a las líneas del programa 10, 340, 370 y 400.

Diagrama de flujo del programa para la estimación de P y Y en la formación del hidratos.



```

10 DIM MWC(7),MW(7),NAME$(7),NA(7),Y(7),ICOMP(7)
20 CLS:INPUT "ENTER NO. OF COMPONENTS (MAX. 7) : " NCOMP
30 IF NCOMP > 7 OR NCOMP < 1 THEN 20
40 PRINT:PRINT "ENTER ID NO. AND MOLE% OF EACH COMPONENT"
50 PRINT:PRINT "NOTE THAT 1:C1 2:C2 3:C3 4:I C4 5:N C4" PRINT
   6:N2 7:N CO2 (EXAMPLE 1,90.5)"
60 FOR I = 1 TO NCOMP
70 PRINT:PRINT I," ? " : INPUT ICOMP(I), Y(I)
80 IF ICOMP(I) > 7 OR ICOMP(I) < 1 THEN 60
90 NEXT I
100 PRINT:INPUT "ENTER      1: CALCULATION OF TEMP.
                   2: CALCULATION OF PRESS. " : J$
110 ON J$ GOTO 120,230
120 CLS:PRINT:INPUT " ENTER PRESSURE (PSIA) : " P
130 CLS:PRINT " ESTIMATION OF PRESSURE OF HYDRATE FORMATION
140 GOSUB 340
150 T = -238.24469# + 78.996674#(LOG(P)/LOG(10)) - 5.352544*(LOG(P)/LOG(10))^2
   + 349.4738
160 PRINT "....."
170 PRINT " GAS WITH SG = " : SG
180 PRINT " PRESS. = : P " : "PSIA"
190 PRINT " THE ESTIMATED TEMP. OF HYDRATE FORMATION = " : T : "DEG. F"
200 PRINT:INPUT " *** DO YOU WANT TO SOLVE ANOTHER PROBLEM *** (Y/N) " : J$
210 IF J$ = "Y" THEN 20
220 CLS:STOP
230 CLS:INPUT " ENTER TEMPERATURE (F) : " T
240 CLS:PRINT " ESTIMATION OF TEMP. OF HYDRATE FORMATION."
250 GOSUB 340
260 AP = 5.23479 - .004243*T + .000218*T^2 - 7.766945*SG + 3.500079*SG^2
   + .019957 * T * SG
270 P = 10*AP:PRINT "....."
280 PRINT " GAS WITH SG = " : SG
290 PRINT " TEMP. = " : T : "DEG. F"
300 PRINT " THE ESTIMATED PRESS. OF HYDRATE FORMATION = " : P : "PSIA"
310 PRINT:INPUT " *** DO YOU WANT TO SOLVE ANOTHER PROBLEM *** (Y/N) " : J$
320 IF J$ = "Y" THEN 20
330 CLS:STOP

```

Continuación siguiente página.

Fig. 11. Programa en lenguaje BASIC para la estimación de P y T en formación de hidratos.

Continuación Figura 11

```
340 FOR I = 1 TO 7
350 READ NAMEC$(I),MWC(I)
360 NEXT I
370 DATA C1 ,16.042, C2 ,30.068, C3 ,44.094, I C4 ,58.12, N C4,
      58.12,N2, 28.016, C02 ,44.01
380 RESTORE
390 FOR I = 1 TO NCOMP
400 FOR J = 1 TO 7
410 IF ICOMP(I) = J THEN 430
420 GOTO 440
430 NA$(I) = NAMEC$(J):MW(I) = MWC(J)
440 NEXT J
450 NEXT I
460 AMW = 0
470 FOR I = 1 TO NCOMP
480 AMW = AMW + MW(I) * Y(I) / 100
490 NEXT I
500 SG = AMW / 28.966
510 PRINT "....."
520 PRINT " NO.          NAME          Y%          MW"
530 PRINT "....."
540 FOR I = 1 TO NCOMP
550 PRINT I,NA$(I),Y(I),MW(I)
560 NEXT I
570 RETURN
580 END
```

Fig. No. 11 Programa en lenguaje BASIC para la estimación de P y T en formación de hidratos

A continuación se hace una corrida del programa con los datos ya mencionados en el ejemplo de cálculo de formación de hidratos del etileno con la siguiente composición.

NO. COMPONENTE	NAME	Y %	MW
1	C ₁	0.125	16.042
2	C ₂	0.725	30.068
3	C ₃	0.020	44.094
4	1-C ₄	0.020	58.12
5	N-C ₄	0.020	58.12
6	N ₂	0.050	28.016
7	CO ₂	0.040	44.01

GAS WITH SG = 0.6934

PRESS = 2000 PSIA

THE ESTIMATED TEMPERATURE OF HYDRATE

FORMATION = 70.32 DEG. F (I)

70.32 °F (20.6°C) es la temperatura en que se presenta la formación de hidratos a una presión de 2000 PSIAS.

CAPITULO IV

CONTROL DE CALIDAD DEL ETILENO

4.0. CONTROL DE CALIDAD DEL ETILENO

El control de calidad es la acción de verificación de las condiciones de proceso y las características del producto, el que se aplica en cualquier paso de la operación de su fabricación, para saber si cumple con las especificaciones que se establecen en el mercado.

Para garantizar la calidad del producto, debe realizarse un análisis correcto o un control de variables estándares, por lo que se establecen técnicas comunes, que den resultados reproducibles, repetivos, precisos y lineales mundialmente aceptados para el uso determinado del producto, en este caso del etileno.

De no cumplirse estas condiciones de calidad se obtienen pérdidas económicas y de prestigio. Para el control químico del etileno, se usa el equipo más avanzado en cromatografía de gases, así como personal altamente capacitado.

4.1. MUESTREO DEL ETILENO PARA ANALISIS QUIMICO

Uno de los pasos más importantes para que se realice un buen análisis, es el muestreo del producto en sus diferentes etapas del proceso, almacenamiento y distribución.

Para el etileno se establecen los siguientes puntos de muestreo:

En el proceso;

Límites de batería

Corrientes de flujo

En el almacenamiento;

Tanques de almacenamiento

Límites de batería

En la distribución;

Pie de carga

Final de carga

4.1.1. Procedimiento para muestreo de Etileno líquido a presión atmosférica

Usar guantes revestidos de goma debido a que se trabaja con bajas temperaturas y pueden ocurrir quemaduras durante la toma de muestra. El recipiente de la muestra "Bala" nunca debe ser llenado completamente. La temperatura de muestreo debe ser mayor en la línea que en la "Baia", ya que este incremento desarrolla una presión que puede ser capaz de romper las paredes del cilindro "Bala".

La presión de llenado del cilindro depende de la presión específica límite del cilindro, de las válvulas y de las líneas donde se toma la muestra. Este cilindro "Bala" está provisto de dos "dip-pipes" los cuales poseen sus propias válvulas. El cilindro "Bala", la válvula y los tubos son de acero inoxidable, este cilindro tiene un pie y un par de manijas, para que se maneje sin riesgos.

La conexión del punto de muestreo es un tubo de acero inoxidable lo suficientemente largo para evitar esfuerzos o tensiones. La toma de muestra debe ser provista con una válvula de venteo donde es conectada la "Bala" o cilindro, el cual es previamente purgado con gas inerte Helio, Argón, Neón o Nitrógeno llenado el cilindro a una presión de 100 atm. y purgándolo tres veces.

4.1.2. Procedimiento para muestreo de etileno gaseoso a presión atmosférica

Se debe tener cuidado que el rango de presión del cilindro "Bala" sea el adecuado para la presión de la línea de muestreo.

Se toman todas las precauciones en el manejo de gases inflamables, por ejemplo, cuando es usado un tubo de material aislado entre el cilindro "Bala" y la línea de etileno, ésta debe ponerse a tierra para evitar cargas estáticas.

4.1.3. Condiciones de seguridad del sistema de muestreo por cilindros, "Balas"

Deben de usarse cilindros "Balas" de acero inoxidable, de una superficie de presión con dos válvulas.

Usar espesores de tubo de 1/16", de acero inoxidable preferentemente para este propósito debe de conectarse el cilindro "Bala" que sea de 1 metro de longitud para que no se provoque un "flacheo" violento al abrir la válvula entre el cilindro y la línea que permite que llegue gradualmente la presión de la línea al cilindro "Bala". Después de esto cerrar la válvula y gradualmente abrir la otra válvula permitiendo que el etileno escape lentamente a la atmósfera.

Una expansión excesivamente rápida del etileno puede hacer que se cubran las válvulas y la conexión con una capa gruesa de hielo.

El cilindro "Bala" debe ser llenado a la presión de la línea y hacia abajo. Antes de tomar una muestra del cilindro debe permitirse que esta llegue a la temperatura ambiente; las conexiones deben limpiarse y cerrarse. Por el uso, los cilindros "Balas" que se contaminan con aceite, agua y otros materiales, puede causar resultados erróneos en el análisis, especialmente cuando las muestras son usadas para determinar el contenido de metanol. El cilindro "Bala" debe de limpiarse periódicamente con vapor sobrecalentado, después con nitrógeno seco mientras el cilindro esté caliente, para asegurar la calidad en el análisis químico

4.2. METODOS DE ANALISIS DE ETILENO

El control químico está basado en técnicas de análisis rápidas y precisas para ello la química analítica ha desarrollado tecnologías que permiten la medición constante y confiables como es el análisis por cromatografía de gases.

Estas técnicas se establecen por asociaciones internacionales como son la:

American Society for Testing and Materials ASTM

Especificación Petroleum Standar EPS

y otras que son validadas para cualquier parte del mundo para sujetarse a normas o técnicas comunes las cuales se pretende sean invariables y garanticen la calidad y pureza del producto final.

En la **Tabla No. VII, pág. (66)** se muestran los parámetros de control de calidad que sigue PEMEX en el proceso de obtención del etileno, determinados por los métodos cromatográficos en las diferentes plantas de producción.

Los métodos de análisis y especificaciones del etileno como producto final que sigue PEMEX se presentan en la **Tabla No VIII, pág. (67)**

Tabla VII. Método de análisis durante el proceso de obtención del etileno.

Corriente	Componentes	Métodos de Analisis			
		Reynosa	Pajaritos	Escolin	Cangrejera
Carga fresca	CO ₂ , HC	Porapak Q	Porapak Q	Porapak Q	Porapak Q, DV-101
Carga combinada	CO ₂ , HC	Porapak Q	Porapak Q	Porapak Q	Porapak Q
Efluente de hornos	CO ₂ , H ₂ , HC	Porapak Q	Porapak Q	Porapak Q	Porapak Q
Sistema de apagado	CO ₂ , H ₂ , C ₂ , HC	Porapak Q, Malla Mol.	Malla Mol. 13X	Malla Mol. 13X	Malla Mol. 13X
Tratamiento cáustico	CO ₂ , NaOH, Na ₂ CO ₃	Porapak Q	---	---	---
Salida convertidor acetileno	C ₂ , C ₂ , C ₂ , H ₂ S	Tit. Elect. Porapak Q	Tit. Elect. Porapak Q	Tit. Elect.	Tit. Elect. Porapak Q
Secador	H ₂ S	Fotomet	Fotomet	---	Carbosphere
Hidrógeno residual	C ₂ , C ₂ , H ₂ , C ₂ , C ₂	Porapak Q	Higrómetro Porapak Q	Higrómetro Porapak Q	Higrómetro Porapak Q
Metano Res. (DC)	C ₂	---	Malla Mol.	Carbón act. Porapak Q	---
Fondo DCI	H ₂ , C ₂ , C ₂ , C ₂	---	Porapak Q	Malla Mol.	---
Domo DC ₂	H ₂ , C ₂ , C ₂	---	Malla Mol.	---	---
Fondo DC ₂	C ₂ , S	---	---	Porapak Q	Porapak Q
Carga fraccionadora	HC	---	---	---	Sebaconitrilo
Etileno producto	CO, CO ₂ , C ₂ , C ₂ , H ₂ GH	Porapak Q Porapak Q Alúmina de act. Columétrico	Porapak Q Porapak Q Silica gel Carbosphere	Porapak Q Porapak Q Silica gel Carbosphere	Porapak Q Porapak Q Silica gel Carbosphere Carbowax 1000
Etano recirculado	HC	Porapak Q	Porapak Q	Porapak Q	Porapak Q
Acete absorbente	HC	Porapak Q	---	---	Porapak Q
Vapores D-21	HC	Porapak Q	---	---	---
Salida metanador	HC	---	---	---	Sebaconitrilo
Propano producto	HC	---	---	---	Sebaconitrilo
Propeno producto	---	---	---	---	Sebaconitrilo
Butanos	---	---	---	---	Sebaconitrilo

Tabla VIII. Métodos de Análisis y Especificaciones de etileno en PEMEX.

Pruebas	Métodos	Unidades	Especificaciones
Pureza	Dif. de impurezas	% V	99.8 mín.
Metano	EPS 592-76	PPM (V)	1000.0 máx.
Etano	ASTM-D-2505	PPM (V)	700.0 máx.
Propano más pesados	ASTM-D-2505	PPM (V)	20.0 máx.
Acetileno	EPS 592-76	PPM (V)	5.0 máx.
Monóxido de Carbono	EPS 531-71	PPM (V)	5.0 máx.
	EPS 536-76		
Dióxido de Carbono	EPS 536-76	PPM (V)	10.0 máx.
	EPS 537-71		
Oxígeno	Analizador de O ₂	PPM (V)	5.0 máx.
Hidrógeno	ASTM-D-2505	PPM (V)	5.0 máx.
Nitrógeno	ASTM-D-2504	PPM (V)	50.0 máx.
Metanol	EPS 560-71	PPM (V)	10.0 máx.
Azúfre total	UOP 212	PPM (V)	5.0 máx.
Agua	Hidrómetro	PPM (V)	5.0 máx.

4.3. CROMATOGRAMAS DE ETILENO

4.3.1. Determinación de Metano, Etano y Acetileno

Condiciones Cromatograficas de Acetileno y metano.

Columna; Acero inoxidable 1 m. largo 0.5 a 0.3 mm de ϕ

Soporte; Carbonsfere (adsorción) ó Silica Gel.

Detector; Ionización de flama

Gas de arrastre; Helio

Flujo de gas de arrastre; 40 ml/min.

Temp. Columna; 75 °C.

Temp. Inyector; 150 °C.

Temp. Detector; 200 °C.

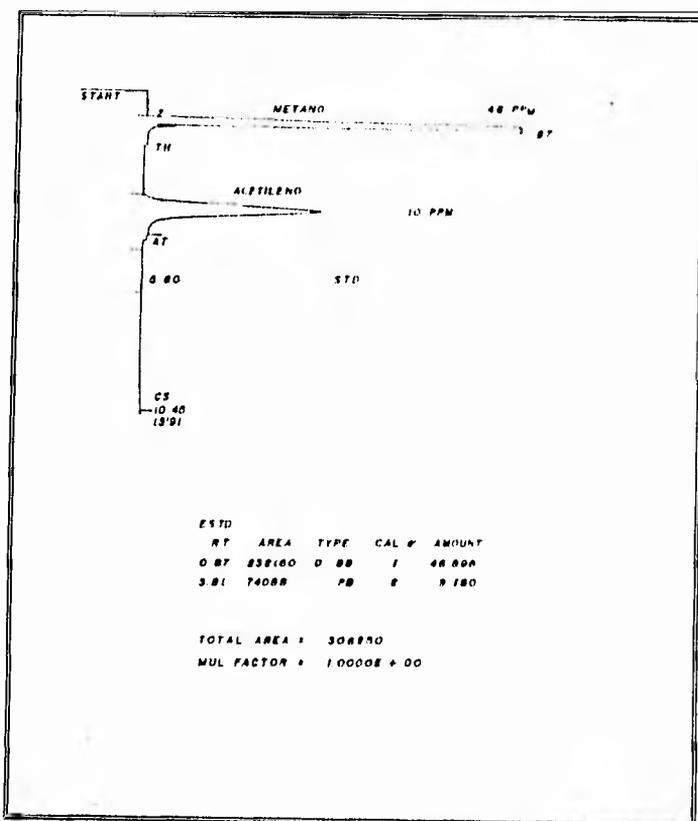


Fig. No. 12. Cromatograma de estándares de Acetileno y Metano.

FALLA DE ORIGEN

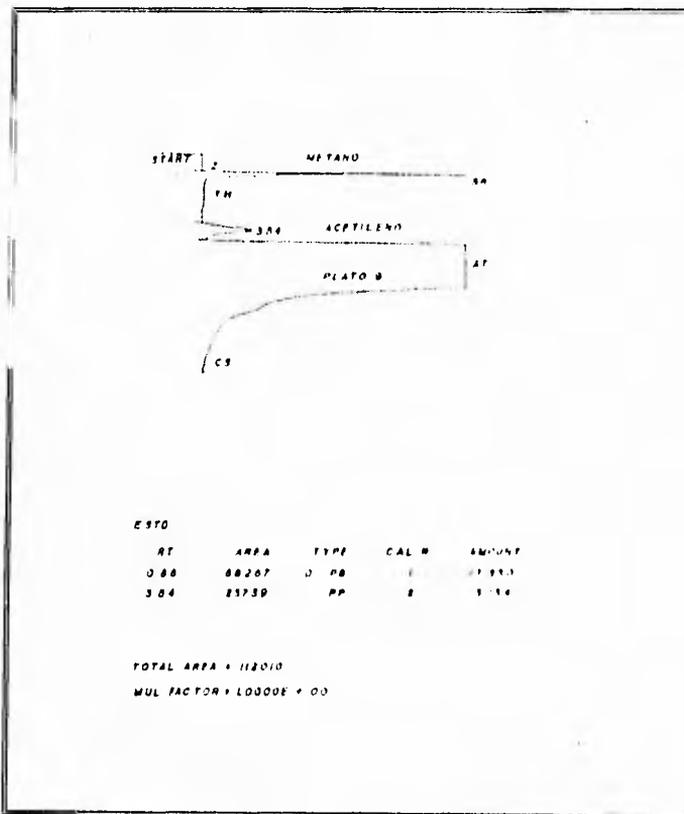


Fig. No. 13. Cromatograma de Eileno e impurezza de Metano y Acetileno.

FALLA DE ORIGEN

Condiciones Cromatográficas para el Etano

Columna: Acero inoxidable

Soporte: Porapak.

Detector: Ionización de flama

Gas de arrastre: Helio

Flujo de gas de arrastre: 30 ó 40 ml/min

Temp. Columna: 75 °C

Temp. Inyector: 150 °C

Temp. Detector: 150 °C

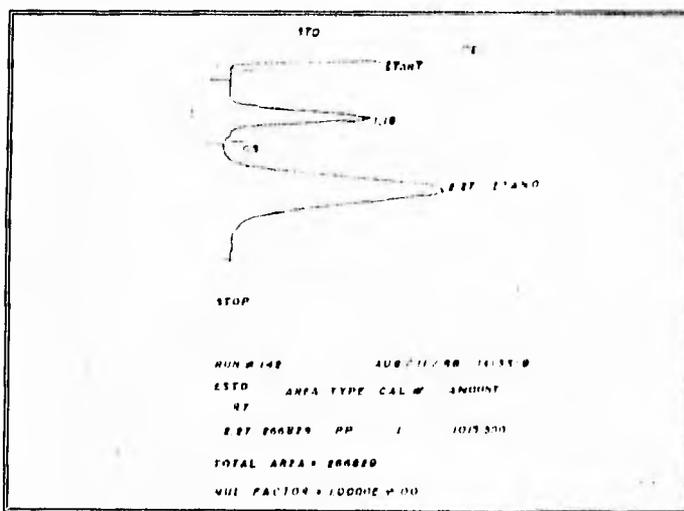


Fig. No. 14. Cromatograma del estándar de Etano.

FALLA DE ORIGEN

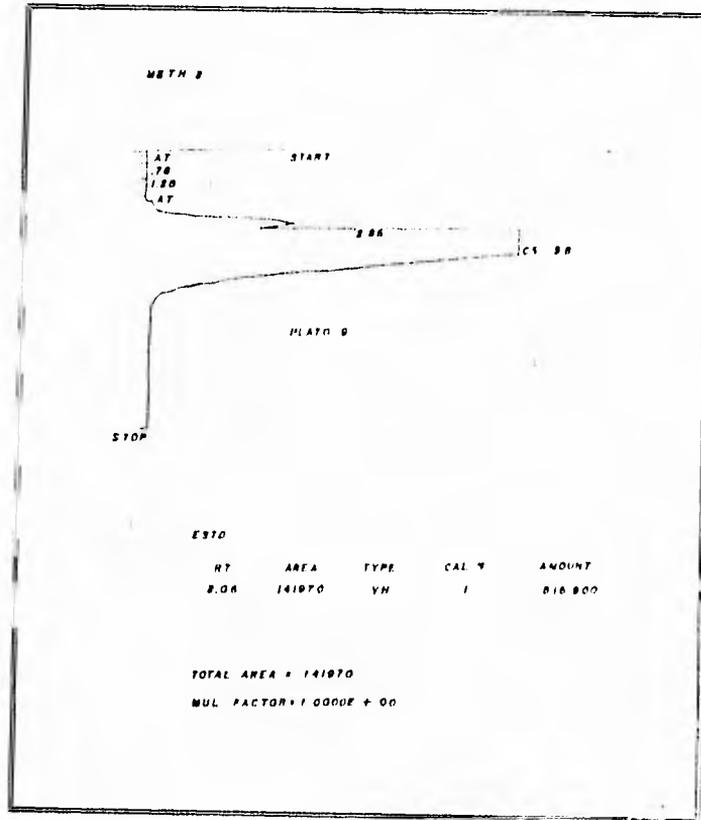


Fig. No. 15. Cromatograma de Etano y Etileno.

FALLA DE ORIGEN

4.3.2. Determinación de monóxido y dióxido de Carbono.

La determinación de monóxido y dióxido de carbono se efectúa con la más avanzada tecnología, esto es, se emplea un cromatógrafo que tiene integrado un metanizador (dispositivo que contiene un catalizador de hidrogenación), donde al pasar el monóxido o el dióxido de carbono en presencia de hidrógeno, que a su vez sirve de gas de arrastre, se hidrogena hasta metano.



Siendo capaz de determinarse concentraciones tan pequeñas como trazas aunque prácticamente sólo se vea como menor a 1 ppm, figuras 16, 17, 18 y 19, págs. (73 a la 76).

Condiciones Cromatográficas para el monóxido y dióxido de carbono.

Columna: Acero inoxidable, con 2 mts de longitud y un diámetro de 8 pul.

Soporte: Porapalo.

Detector: Conductividad Térmica o Ionización de Flama. Para más exactitud el de Ionización de Flama con el metanizador.

Gas de arrastre: Hidrógeno.

Flujo de gas de arrastre: 30 ml/min.

Temp. Columna: 35 °C.

Temp. Inyector: 106 °C.

Temp. Detector: 150 °C.

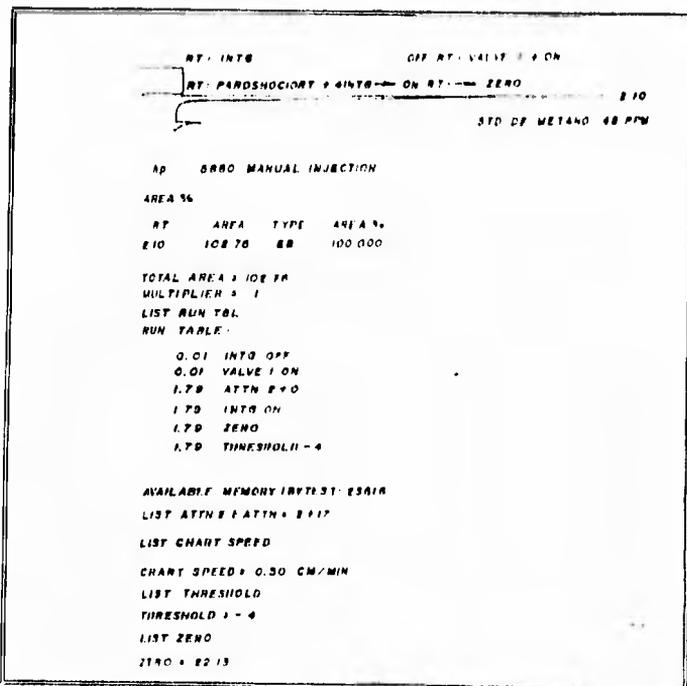


Fig. No. 16. Cromatograma del estandar de Metano.

FALLA DE ORIGEN

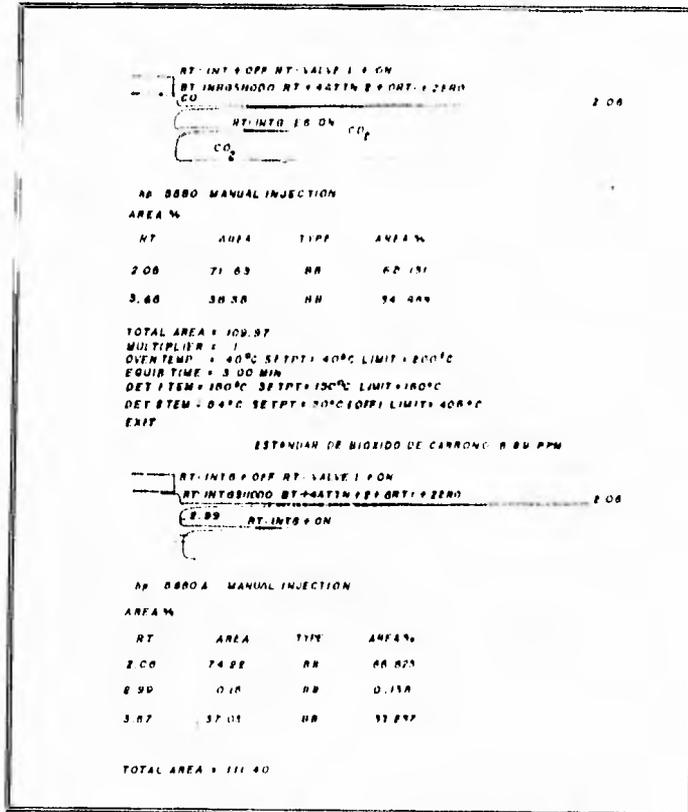


Fig. No. 17. Cromatograma del estandar de Dióxido de Carbono.

FALLA DE ORIGEN

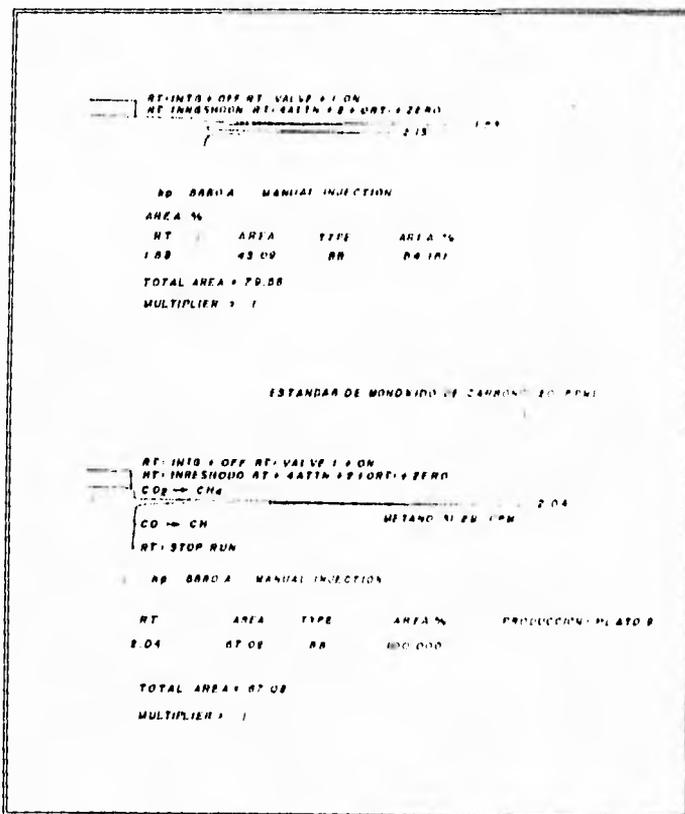


Fig. No. 18. Cromatograma del estandar de Monóxido de Carbono.

FALLA DE ORIGEN

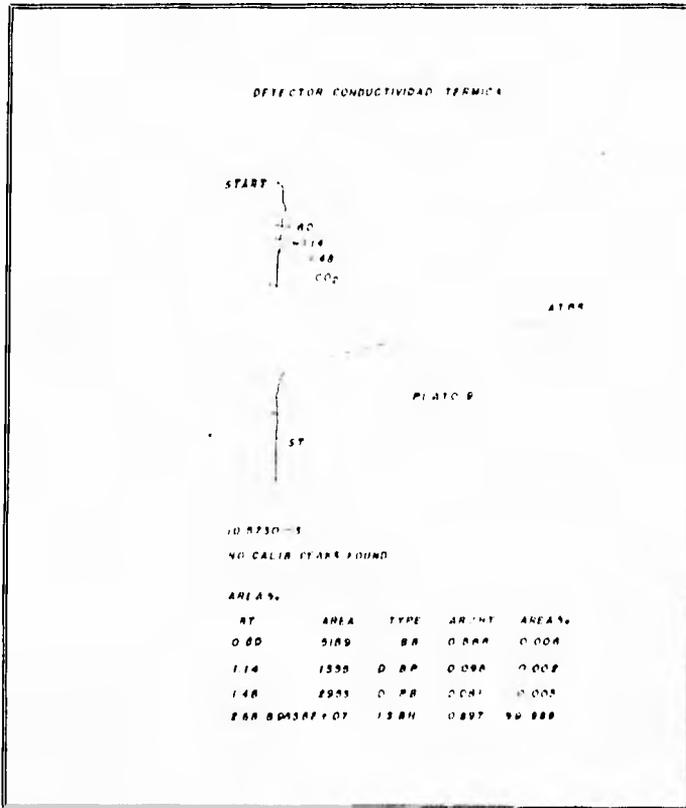


Fig. No. 19. Cromatograma de Etileno con impurezas del Monóxido y Dióxido de Carbono.

FALLA DE ORIGEN

4.3.3. Determinación de Propileno, Metanol, Acetona

La determinación de propileno se realiza con un cromatógrafo con detector de ionización de flama, una columna empacadora de porapak de 3 mts. de longitud, con un diámetro de 1/8", de acero inoxidable. Figuras 20 y 21, págs. (78 y 79).

La determinación de los compuestos oxigenados como metanol y acetona, se verifica con el método Dow Chemical, empleando un cromatógrafo con ionización de flama y una columna empacada con porapak T Figura No. 22, pág. (80).

Condiciones Cromatográficas de metanol, isopropanol, acetona.

Columna: Acero inoxidable.

Soporte: carbowax y cromosorb.

Detector: Ionización de Flama.

Gas de arrastre: Helio.

Flujo de gas de arrastre: 30-40 ml/min.

Temp. Columna: 110 °C.

Temp. Inyector: 220 °C.

Temp. Detector: 110 °C.

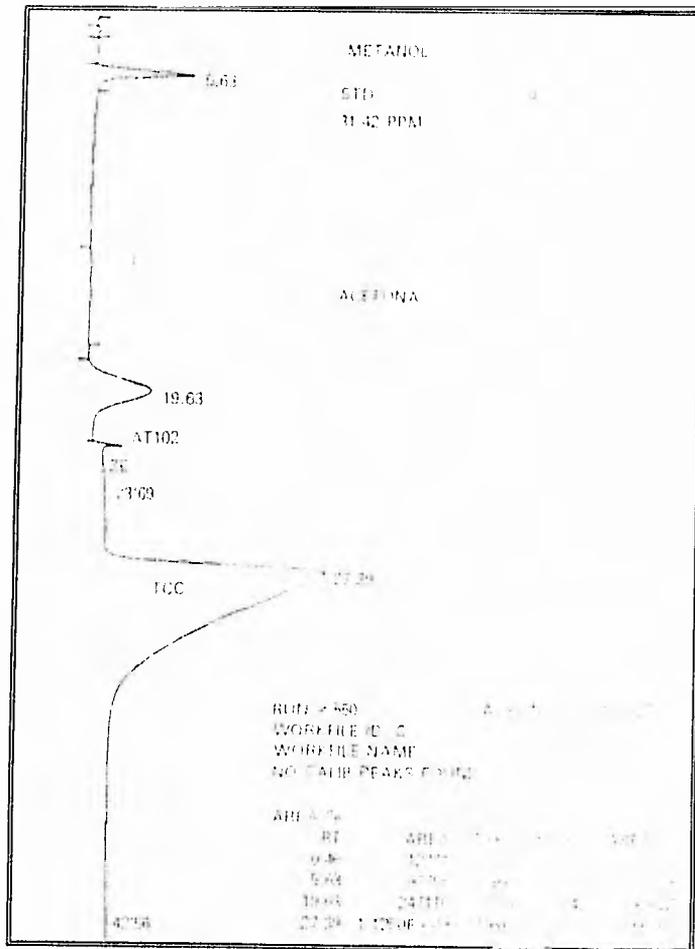


Fig. No. 20. Cromatograma de estándares de Metano/Acetona.

FALLA DE ORIGEN

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

79

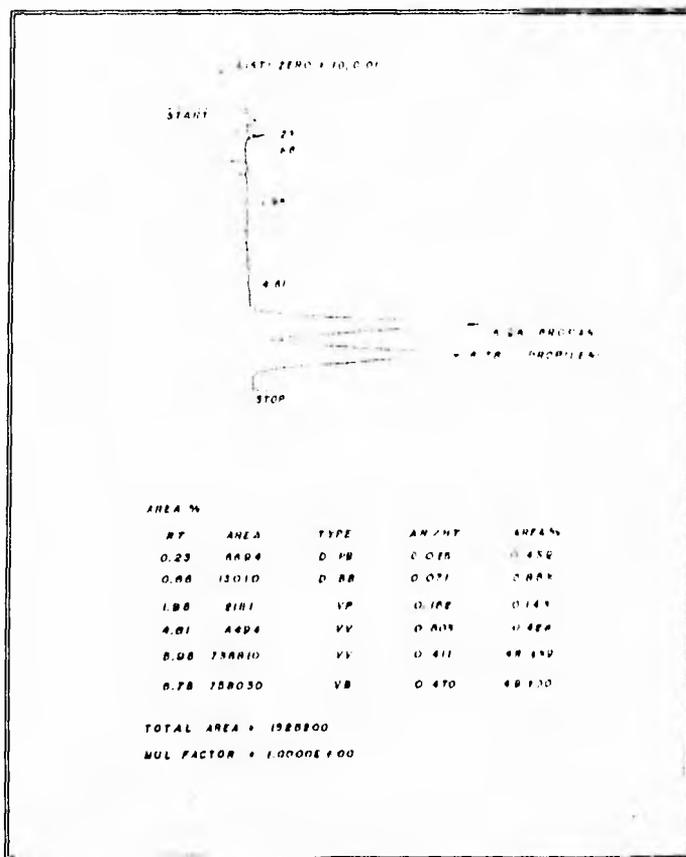


Fig. No. 21. Cromatograma de estándares de Propano y Propileno.

FALLA DE ORIGEN

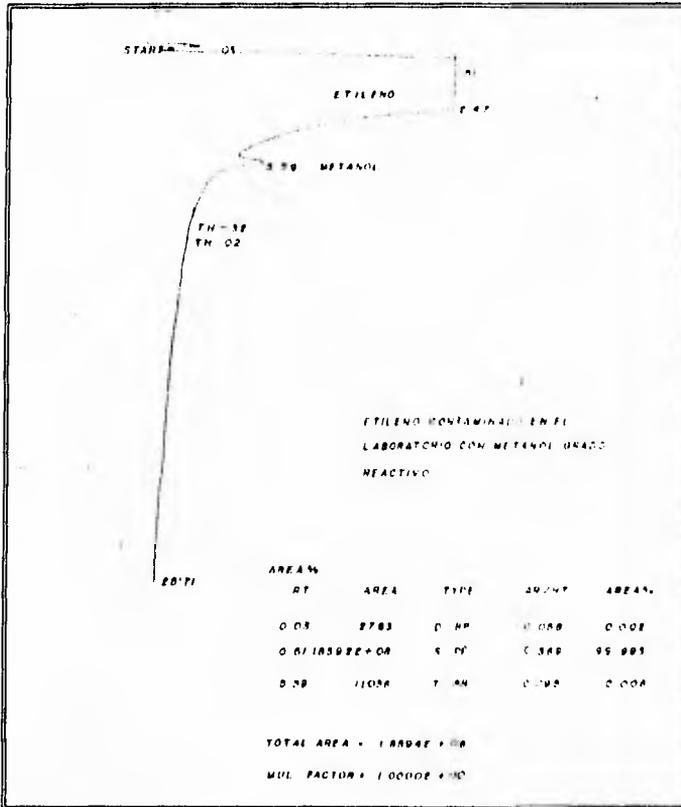


Fig. No. 22. Cromatograma de Etileno con impurezas de MeOH.

FALLA DE ORIGEN

4.4. INFORME DE ANALISIS DEL ETILENO COMO PRODUCTO FINAL.

Terminado el análisis cromatográfico de las impurezas del etileno se obtiene por diferencia la pureza del etileno, este resultado se da en un informe diario de laboratorio donde los diferentes productos petroquímicos que almacena la Terminal Marítima "Pajaritos" como son: Butano, Etileno, Amoníaco y LPG (gas licuado Propano) son reportados en un informe en el cual se incluyen las especificaciones de análisis para cada impureza así como el % de pureza de cada producto establecido como máximo y el que se determina en laboratorio.

A continuación se presenta la forma oficial del informe de resultados de análisis de los diferentes productos petroquímicos.

CONCLUSIONES

5.0. CONCLUSIONES

- En este trabajo se recopiló información para dar forma a un estudio actualizado y completo integrando procesos de obtención, almacenamiento y control de calidad del etileno en México.
- El proceso de obtención del etileno más conveniente es el de etano como materia prima o de carga, ya que el rendimiento es del 75% o más, con una pureza del 99% en promedio, en casos como aquellos donde se use nafta como carga, el rendimiento es del 25 al 30%.
- La formación de hidratos tanto en el proceso de producción como en el almacenamiento se considera un problema por ocasionar bloqueos de líneas y equipos.
- Los hidratos son cristales de hidrocarburos incluidos con agua, los cuales con una dosificación de metanol cambian de sólidos a masas blandas que pueden ser removidas y eliminadas fácilmente.
- La presión y temperatura son variables determinantes para que estos hidratos se formen, para estimarlas se elaboró un programa de cómputo con el cual se puede predecir la temperatura °F y presión (Psia) en donde se formen dichos hidratos.

- Se puede tener el control y la prevención de la formación de hidratos en el sistema de almacenamiento del etileno, aplicando el programa desarrollado en este estudio en el que se utilizó lenguaje BASIC y una computadora personal (P.C.).
- El control de calidad del etileno que realiza PEMEX (Petróleos Mexicanos) es riguroso y utiliza tecnología de avanzada. Los resultados obtenidos en el análisis se toman como base para alimentar los datos al programa de predicción y formación de hidratos del etileno en los complejos petroquímicos nacionales y terminales de almacenamiento.
- El desarrollo de este trabajo es una aportación al control y prevención de la formación de hidratos en procesos de almacenamiento de Etileno en México, considerando que hasta la fecha sólo se controla por la presencia física del hidrato y por el efecto de variación del flujo de las líneas.

BIBLIOGRAFIA

- Alves Santos José. **Los hidratos en industria de gas natural**. 1ª ed Petrobras. Rio de Janeiro, Brasil. (1967).
- Byk., S.S., Fomina, V. I. *Russ. Chim. Rev.*, (1968), 37 (6), 469.
- GPSA Engineering Data Book, 10 Ed., Gas Processors Suppliers Association, Tulsa, Oklahoma, Table. 15.1 y 15.2, 1987.
- Kats, Dul. in "Handbook of Natural Gas Engineering". Mc Graw Hill, New York, N.Y. U.S.A. (1959). Pag. 209.
- **Memorias del primer Simposium de operación, mantenimiento y control de calidad de plantas de etileno, Complejo Petroquímico "Pajaritos" Petróleos Mexicanos**. México, del 26 al 28 de Octubre de 1988.
- Montañó Aubert. **Petroquímica en México**. 1ª edición UNAM, F. Química, México (1992).
- Nagata, I., Kobayashi, R., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, (1966), 5, 344.
- N. B. Varga Ftik, **Handbook of physical properties of liquid and gases**. 2ª edición. New York. USA. (1975).
- Parrish R. Williams y Prausnitz M. Tohn, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.* (1972) (11) 1.

CITAS BIBLIOGRAFICAS

- Barre, R.M., Edge, A.V.J., *Proc. Roy Soc* (London) (1967), 4, 300
- Clarke, E.C., Ford, R.W., Glew, D.N. *J. Chem.*, (1964), 42, 2027
- Davis, J.E., Mc. Ketta, J.J., *J. Chem. Eng. Data* (1960), 5, 374
- Deaton, W.H. Frost, E.M., U.S. *Dept. of the Interior, Bureau of Mines*. (1946), Monograph B.
- Dipen, G.A.M. Scheffer, F.E.C., *Rec. Trav. Chim* (1950), 69, 593
- Hafemann, D.R., Miller, S.L., *J. Phys. Chem.* (1969), 73, 1392
- Hafemann, D.R., Miller, S.L., *J. Phys. Chem.* (1969), 1398
- Jhaveri, J., Robinson, D.B., *Can J. Chem. Eng.*, (1965), 43, 75.
- Korvezee, A.E., Scheffer, F.E.C., *Rec. Trav. Chim.*, (1931), 50, 256
- Marshall, D. R., Saito, S., Kobayashi, R., *AICHE J* (1964), 10, 202
- Mc. Koy, V., Sina noğlu, O., *J. Chem. Phy S.*, (1963), 38, 2946.
- McLeod, H.O., Campbell, J.H., *Petrol Trans.*, (1961), 222, 590.
- Miller, B., Strong, E. K., *Amer. Gas Assoc. Monthly*, (1946), 28 (2), 63.
- Nagata, I., Kobayashi, R., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* (1966a), 5, 344.
- Noaker, L.J., Katz, D.L. *Trans. AIME*, (1954), 201, 237
- Reamer, H.H., Selleck, F.T., Sage B.H., *Petrol. Trans. AIME*, (1952), 195, 197.
- Roberts, O.L., Brownscombe, E.R., Howe, L.S. Ramser, H., *Petro. Eng.*, (1941), 12(6), 56.
- Rouher, O.S., Bar(uhn, A.J., *Desalination*, (1969), 6, 57.
- Saito, S., Kobayashi, R., *AICHE J.*, (1965), 11, 96

- Selleck, F.T., Carmichael, L.T., Sage, B.H., *Ind. Eng. Chem.* (1952), **44**, 2219.
- Snell, L.E., Otto, F.D., Robinson, D.B., *AIChE J.*, (1961), **7**, 483.
- Sorthand, L.D., Robinson, D.B., *Can J. Chem. Eng.*, (1964), **42**, 38
- Unruh, C.H. Katz, D.L., *Trans. AIME.*, (1949), 186, 83.
- Van Cleeff, A., Diepen, G.A.M., *Rec. Trav. Chim.* (1960), **79**, 582.
- Van Cleeff, A., Diepen, G.A.M., *Rec. Trav. Chim.* (1965), **84**, 1085
- Van der Waals, J.H., Platteeuw, J.C., *Advan. Chem. Phys.* (1959), **2**, 1
- Von Stackelberg, M., Müller, H.R., *Z. Elektrochem.* (1954), **58**, 25
- Wilcox, W.L., Carson D.B. Katz, D.Z., *Ind. Eng. Chem.*, (1941), **33**, 262.

7

7

L

1