

Universidad Nacional de Ingeniería
FACULTAD DE INGENIERIA DE PETROLEO



**“Simulación y Diseño Vía Micro - Computador
de un Reactor de Pirolisis de
Hidrocarburos Ligeros”**

TESIS

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:
INGENIERO PETROQUIMICO**

**Victor Hugo Pretell Huamán
Walter Rojas Olivera**

Lima Perú 1992

Dedicatoria

A nuestros padres

Agradecimientos

A la señora Betty Ward y al señor Aroldo José Pretell Huamán, por la valiosa colaboración prestada en la elaboración del presente trabajo.

LOS AUTORES

INDICE

Capítulo 1	Resumen.....	1
Capítulo 2	Conclusiones y Recomendaciones.....	4
Capítulo 3	Introducción.....	7
3.1	Alcances del presente estudio.....	8
Capítulo 4	El gas natural como materia prima.....	9
4.1	Conceptos generales.....	10
4.2	Acondicionamiento del gas natural.....	13
4.3	Esquema de separación del gas natural.....	16
4.4	Caracterización del gas natural.....	18
Capítulo 5	Obtención de olefinas.....	27
5.1	Conceptos previos.....	28
5.2	Pirólisis de hidrocarburos ligeros.....	29
5.2.1	Generalidades.....	29
5.2.2	Disponibilidad de la carga.....	31
5.2.3	El etileno en el mercado mundial.....	33
5.2.4	Comparación de procesos.....	36
5.2.4.1	Etano.....	38
5.2.4.2	Propano ó etano/propano.....	40
5.2.5	Requerimientos operativos.....	41
5.3	Tratamiento de gases de pirólisis.....	42
5.4	Separación de etileno.....	47
5.5	Sistemas de refrigeración.....	48
5.6	Variables operativas.....	50

Capítulo 6	Modelamiento matemático de la pirólisis.....	67
6.1	Conceptos generales.....	68
6.2	Definiciones.....	69
6.3	Construcción de un modelo.....	71
6.4	Tipos de modelo.....	72
6.4.1	Modelo empírico.....	73
6.4.2	Modelo molecular.....	74
6.4.3	Modelo mecanístico ó de radicales libres.....	75
6.5	Determinación del modelo a desarrollar.....	77
6.5.1	Caso de etano.....	78
6.5.2	Caso de propano.....	83
6.5.3	Caso de etano/propano.....	87
6.6	Formulación del modelo.....	88
6.6.1	Introducción.....	88
6.6.2	Balance de materia.....	89
6.6.3	Balance de energía.....	90
6.6.4	Balance de cantidad de movimiento.....	94
6.6.5	Estudio de la coquificación.....	97
6.6.5.1	Mecanismos de formación.....	97
6.6.5.2	Modelos de coquificación.....	99
6.6.5.2.1	Caso de etano.....	99
6.6.5.2.2	Caso de propano y mezclas etano-propano.....	101
6.7	Determinación del flujo de combustible.....	102
Capítulo 7	Simulación de la pirólisis.....	108
7.1	Conceptos generales.....	109
7.2	Antecedentes.....	110
7.3	Diseño del simulador.....	112
7.3.1	Algoritmo de cálculo.....	112
7.3.1.1	Programa principal.....	112
7.3.1.2	Método de runge-Kutta de IV orden.....	114
7.3.1.3	Método del Predictor-Corrector de Adam-Moulton.....	116
7.3.1.4	Procedure Masa.....	117
7.3.1.5	Procedure Calor.....	118

7.3.1.6	Procedure Momento.....	119
7.3.2	Diagrama de flujo.....	119
7.3.3	Elección del lenguaje de computación.....	119
7.3.4	Descripción del método numerico empleado.....	120
7.3.4.1	Método de Runge-Kutta de IV orden.....	120
7.3.4.2	Método Predictor-Corrector.....	121
7.3.5	Programa fuente.....	122
7.3.6	Rango de validez del modelo.....	125
7.3.6.1	Caso de etano.....	125
7.3.6.2	Caso de propano.....	126
7.3.6.3	Caso de mezcla etano/propano.....	127
7.3.7	Descripción del software: Simulación de un reactor de pirólisis (Simpiro).....	127
Capítulo 8	Evaluación del modelo.....	142
8.1	Criterios de evaluación.....	143
8.2	Casos considerados.....	144
8.2.1	Caso de etano.....	144
8.2.2	Caso de propano.....	146
8.2.3	Caso de mezcla etano/propano.....	147
8.3	Resultados de la evaluación del modelo.....	148
APENDICES		
Apéndice A.	Procedure Masa. (Balance de materia).....	154
Apéndice B.	Procedure Calor. (Balance de energía).....	158
Apéndice C.	Procedure Momento. (Balance de momento).....	162
Apéndice D.	Procedure Runge-Kutta de IV orden.....	167
Apéndice E.	Procedure Predictor-Corrector Adam-Moulton.....	169
Apéndice F.	Programa de Simulación.....	172
Apéndice G.	Tabla de propiedades químicas y termodinámicas...	201
Apéndice H.	Tabla de coeficientes estequiometricos.....	204
Apéndice I.	Ejemplo de funcionamiento de SIMPIRO.....	206
BIBLIOGRAFIA.....		220

CAPITULO N^o 1

RESUMEN

1.- Resumen.

El presente trabajo consta de ocho capítulos. En este capítulo se da una visión general de todo el trabajo, haciendo una breve síntesis de la labor desarrollada.

En el segundo capítulo se enumeran las conclusiones y recomendaciones a las que se ha llegado.

En el tercer capítulo, se hace un comentario introductorio acerca de los alcances del presente estudio.

En el cuarto capítulo, se describe al gas natural como materia prima para la pirólisis, considerando la existencia de abundantes reservas de estos hidrocarburos. Se enfoca su caracterización, acondicionamiento y esquemas de separación usualmente empleados en la industria.

En el quinto capítulo, se hace una amplia descripción de la industria encargada de la obtención de olefinas, resaltándose la pirólisis y los procesos posteriores a ella: tratamiento de gases de pirólisis, separación y purificación de etileno, sistemas de refrigeración; además se analizan las variables operativas relacionadas con la pirólisis (tiempo de residencia, severidad, conversión, relación vapor/hidrocarburo, etc.). También se realiza un estudio del mercado mundial de etileno y una comparación de procesos de acuerdo a la carga empleada.

En el sexto capítulo, se realiza un estudio teórico de las etapas previas al diseño del simulador, describiéndose los pasos para la construcción, tipos y discriminación de modelos matemáticos, para cada caso (etano, propano y mezclas etano-propano). También se realizan los balances de materia, energía y cantidad de movimiento; adicionalmente se efectúa un compendio de las ecuaciones empleadas para la capacidad calorífica, calores de reacción, viscosidad y un estudio de la coquificación, tratando sus mecanismos de formación y modelamiento matemático.

Mediante un balance de energía en la zona radiante del horno, se obtiene una ecuación que determina el flujo de combustible en función de las características del horno y de las variables operativas. Todos estos cálculos están incluidos en el simulador.

En el séptimo capítulo, se hace una descripción del programa de simulación de la pirólisis de hidrocarburos ligeros, incluyéndose el algoritmo de cálculo, diagramas de flujo, descripción de los métodos numéricos empleados, así como los rangos de validez de los valores de las variables que ingresan al reactor. También se explica el manejo del software desarrollado

En el octavo capítulo, se incluyen cuadros comparativos de los valores obtenidos por el programa de simulación y los valores publicados de plantas industriales, los cuales demuestran la confiabilidad de los resultados que se pueden tener con el simulador.

Finalmente en los apéndices se detallan algunos aspectos no considerados en los capítulos anteriores.

CAPITULO N^o 2

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1.- La simulación de procesos tiene que ser una área a la que se le debe dar mayor importancia para la enseñanza de los fenómenos descritos en ella, por estar convirtiéndose cada día, y con mayor fuerza, en una herramienta valiosa para la descripción y análisis de los procesos y su posterior uso en el diseño.

2.- El diseño y su optimización tienen muchas alternativas y posibilidades cuando se trata de un proceso químico. El uso de un simulador nos dá la posibilidad de una iteración planificada que permite conseguir un diseño más fácil y eficiente.

3.- Mediante cambios en los archivos de datos o de matrices específicas, es posible adaptar un simulador (como en el caso de Simpiro) y convertirlo en una herramienta para la simulación de otros procesos análogos (en el caso de Simpiro, se puede adaptar a otro tipo de reacción siempre en un reactor tubular).

4.- Entre los modelos cinéticos presentados, el modelo molecular es el más exacto y preciso, no sólo porque reproduce datos reales, si no que tiene la ventaja de describir el avance de la reacción no sólo en función de la conversión; si no que también es posible dar una distribución de productos que es imprescindible para un diseño industrial.

5.- Es interesante hacer un estudio de la posibilidad de desarrollar proyectos, para la simulación de las unidades previas y posteriores al horno de pirólisis para después simular una planta que podrá predecir el comportamiento de todo un complejo petroquímico de olefinas y productos asociados.

6.- La existencia de grandes reservas de gas natural en nuestro país, puede hacer posible el estudio de un proyecto para la conversión de estos hidrocarburos, en productos de un alto valor agregado, convirtiéndose Simpiro en una herramienta valiosa, para buscar y elegir las mejores condiciones de operación y su

posterior estudio económico.

7.- La simulación de procesos químicos tiene que considerar los problemas operativos que pueden presentarse, para que sea una simulación real del proceso. En el caso de la pirólisis se hace constantemente una evaluación de la coquificación producida por el craqueo y que tiene que ser considerada como función de la severidad del proceso, tiempo de residencia y tiempo de operación desde su última decoquificación.

8.- Todas las funciones tienen un dominio que no necesariamente son todos los reales. Del mismo modo el simulador posee intervalos de ingreso de datos, que son los de mayor ocurrencia industrial y que de no encontrarse el dato dentro de ese intervalo, el programa lo rechaza. Es decir el modelo desarrollado tiene sus limitaciones; pero esto no implica una merma en su eficiencia, ya que justamente este rangeado hace que exista un alto porcentaje de confiabilidad de los resultados.

CAPITULO N^o 3

INTRODUCCION

3.- Introducción.

3.1 Alcances del Presente Estudio.

El presente trabajo busca en primer lugar mostrar las grandes posibilidades del desarrollo de programas aplicados a la simulación de procesos petroquímicos (químicos, petroleros, etc.), orientados al área de investigación y desarrollo de proyectos.

Por otro lado, dar énfasis a la importancia de contar con programas de simulación, ya sea de equipos y/o procesos, que permitan visualizar y aprender la interacción de las variables involucradas en el proceso y/o equipo que se esté simulando.

Teniendo en cuenta que la simulación de procesos es una poderosa herramienta en la formulación y optimización de procesos; se elaboró un programa de aplicación, que nos permite hacer un estudio sistemático de las posibilidades de obtener olefinas a partir de la pirólisis de hidrocarburos ligeros (etano, propano y mezclas etano-propano), simulando el comportamiento en estado estacionario de un reactor de pirólisis.

Considerando que la simulación de la pirólisis es inherente a la producción de olefinas, se ha desarrollado un estudio panorámico que da una visión global de los aspectos involucrados en esta industria.

Para cumplir el objetivo trazado se ha recurrido a estudios realizados en las áreas de modelamiento de reacciones de pirólisis de hidrocarburos. Estos modelos planteados como ecuaciones diferenciales involucran complejos cálculos de cinética química, de propiedades termodinámicas y fisicoquímicas, los cuales son desarrollados con métodos numéricos avanzados, que implican necesariamente el uso de una computadora.

CAPITULO N^o 4

EL GAS NATURAL COMO MATERIA PRIMA

4.1 Conceptos Generales.

Las crisis petroleras recientes han demostrado el peligro que entraña depender de una fuente de energía dominante como el petróleo. En un mundo que está buscando diversificación energética, el gas natural revela una serie de cualidades incuestionables como combustible (energía limpia, fácil de regular) o como materia prima petroquímica (síntesis de amoníaco, metanol y olefinas). El gas natural y el crudo de petróleo tienen unos orígenes muy parecidos, las condiciones de existencia de sus yacimientos son a menudo las mismas y su prospección emplea en general iguales técnicas.

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos, además de otros constituyentes de bajo peso molecular, que forman yacimientos en las cuencas sedimentarias. Los hidrocarburos gaseosos que confieren al yacimiento su primordial interés económico son el metano y, en proporciones menores, los otros hidrocarburos saturados gaseosos: el etano, propano, butanos. Los otros constituyentes son sobre todo, el anhídrido carbónico, el sulfhídrico y el nitrógeno. A veces se encuentra en poca cantidad, helio, argón e hidrógeno.

Un yacimiento de gas ocupa el espacio poroso intergranular o las fisuras de una roca denominada almacén, donde hay igualmente agua, fluido omnipresente en el espacio poroso de los sedimentos. La mayoría de las veces, el gas constituye una fase separada del agua. Debido a su baja densidad, esta fase sufre un empuje de acuerdo al principio de Arquímedes y tiene tendencia a moverse hacia arriba pero es detenida en su camino por una barrera que puede ser una roca poco permeable (arcilla, sal, etc...), que se denomina cobertura, o por una falla. El conjunto zona alta del almacén-barrera constituye una trampa. Por tanto en el almacén, la zona ocupada por el gas está situada debajo de la zona ocupada por el agua, que recibe el nombre de acuífero. Una parte del gas puede también estar también disuelta en el agua, aumentando esta proporción con un incremento de la profundidad del yacimiento,

y por tanto, de la presión. Los hidrocarburos gaseosos son muy poco solubles, si bien este carácter aumenta considerablemente con la presión, por lo que determinados acuíferos profundos pueden llegar a contener hasta 5 Kg de metano por metro cubico. Entre los constituyentes no hidrocarburos, el nitrógeno, el anhídrido carbónico y sobre todo el ácido sulfhídrico, son solubles. Además el anhídrido carbónico y el ácido sulfhídrico pueden combinarse, una vez disueltos, para formar carbonatos o sulfuros. Esto explica que no se les encuentre en cantidades importantes sino en los yacimientos con acuífero poco desarrollado.

El gas se encuentra frecuentemente asociado con hidrocarburos líquidos, que constituyen lo que se denomina crudo. En efecto, crudo y gas tienen modos de parecidos de formación y de presentarse en los yacimientos. Y durante mucho tiempo el descubrimiento de yacimientos de gas ha sido consecuencia de la investigación de yacimientos de crudo, e incluso uno de sus subproductos ya que en el pasado se daba poca importancia al gas.

El gas se encuentra en los yacimientos en tres formas: en fase gaseosa individualizada con crudo disuelto, disuelto en el crudo y disuelto en el agua. La fase gaseosa (gas-cap) se encuentra encima de la fase de crudo, la cual a su vez, está sobre el acuífero. Esta estratificación proviene en primer lugar de la baja solubilidad de las tres fases entre si y de sus diferentes densidades: de 1 a 1.05 para el agua, según la cantidad de sales disueltas ; de 0.65 a 1.05 para el crudo, según la composición molecular, y de 0.1 a 0.4 para la fase gaseosa, según su composición (en especial según la cantidad de crudo disuelto) y las condiciones de temperatura y presión que reinen en el yacimiento.

El inicio de la producción de un yacimiento corriente o convencional consiste en instalar de forma fija una conducción (tubing) que permita la evacuación de los hidrocarburos al exterior. Una vez allí, las fases de crudo o gas son sometidas

a una descompresión hasta alcanzar la presión atmosférica, y enfriadas a la temperatura ambiente en una cámara denominada separador, ya que el gas y el crudo que forman la mezcla se separan en él debido a las nuevas condiciones termodinámicas a que son sometidos. Las cantidades relativas de gas y crudo en las fases iniciales se expresan como G.O.R. (Relación Gas/Crudo: en inglés Gas Oil Ratio), cuya unidad es el metro cubico de gas por metro cubico de crudo recuperado en condiciones normales de temperatura y presión, lo cual corresponde aproximadamente a 1 Kg de gas por tonelada de crudo. Los G.O.R. más normales para la fase gaseosa tienen valores del orden de 10,000. Los G.O.R. de la fase crudo son, evidentemente, mucho más bajos: del orden de la unidad. Es aún frecuente que en los yacimientos ordinarios, donde coexisten el gas y el crudo, la recuperación del gas disuelto en el crudo y el no disuelto no se efectúe por falta de zonas industriales suficientemente próximas, donde pueda ser aprovechado. Es quemado, pues, en el lugar mismo de producción, aun cuando cada vez es más frecuente reinyectarlo en el yacimiento, bien para guardarlo como reserva, bien para mejorar la recuperación del crudo, manteniendo así en el yacimiento la presión necesaria para que éste salga al exterior. Hay que hacer resaltar, sin embargo, que la eficacia de la reinyección puede ser muy variable en yacimientos distintos, y que para determinadas estructuras puede comprobarse que es realmente poco interesante. La importancia relativa de la fase gaseosa y de la fase de crudo es muy variable. Simplificando, encontramos las siguientes posibilidades (ver figura 4-1): crudo sin gas, crudo subsaturado de gas (hay gas disuelto en el crudo pero no gas-cap), crudo y gas, gas y anillo de crudo, gas con condensado o gas húmedo (no hay más que una fase gaseosa con hidrocarburos líquidos disueltos; la distinción entre gas con condensado y gas húmedo corresponde a diferencias de comportamiento frente a la descompresión: el gas con condensado libera crudo, pero el gas húmedo no), gas seco (los hidrocarburos están constituidos en más de 97% por metano).

4.2 Acondicionamiento del Gas Natural

El gas natural proveniente de los pozos perforados para la explotación de un yacimiento tiene características que lo hacen inadecuado para su distribución y consumo. Por esta razón, todo gas cuenta entre sus instalaciones con una planta de tratamiento que convierte el gas proveniente del subsuelo en un gas de emisión comercializable y también en otros casos, se separan otros hidrocarburos de interés. Los procesos que para estos objetivos se utilizan son variados, dependiendo de las características del yacimiento y de los requerimientos de los futuros usuarios.

Todo gas ha de pasar por una serie de etapas que son:

- Secado del gas y condensado.
- Endulzamiento del gas y condensado.
- Control de punto de rocío de los hidrocarburos (LGN).

Secado del Gas: Para evitar todo problema relacionado con la condensación del agua en los gasoductos y la subsiguiente posibilidad de la formación de hidratos, se exige que el gas de emisión esté seco hasta un grado que se expresa mediante la temperatura de rocío. El método más popular para el secado del gas consiste en circular el gas húmedo en contracorriente con trietilenglicol (TEG) en una torre de platos. El TEG circula en circuito cerrado, regerándose en una columna de desorción donde se separa el agua absorbida (figura 4-2). Con éste sistema pueden obtenerse económicamente puntos de rocío de hasta - 30 °C. Sin embargo, hay casos en la que se requiere un secado más severo porque así lo exigen procesos criogénicos a los que se somete el gas en las plantas de tratamiento. Bajo esta opción la alternativa de secado mediante tamices moleculares es la elección más frecuente (figura 4-3).

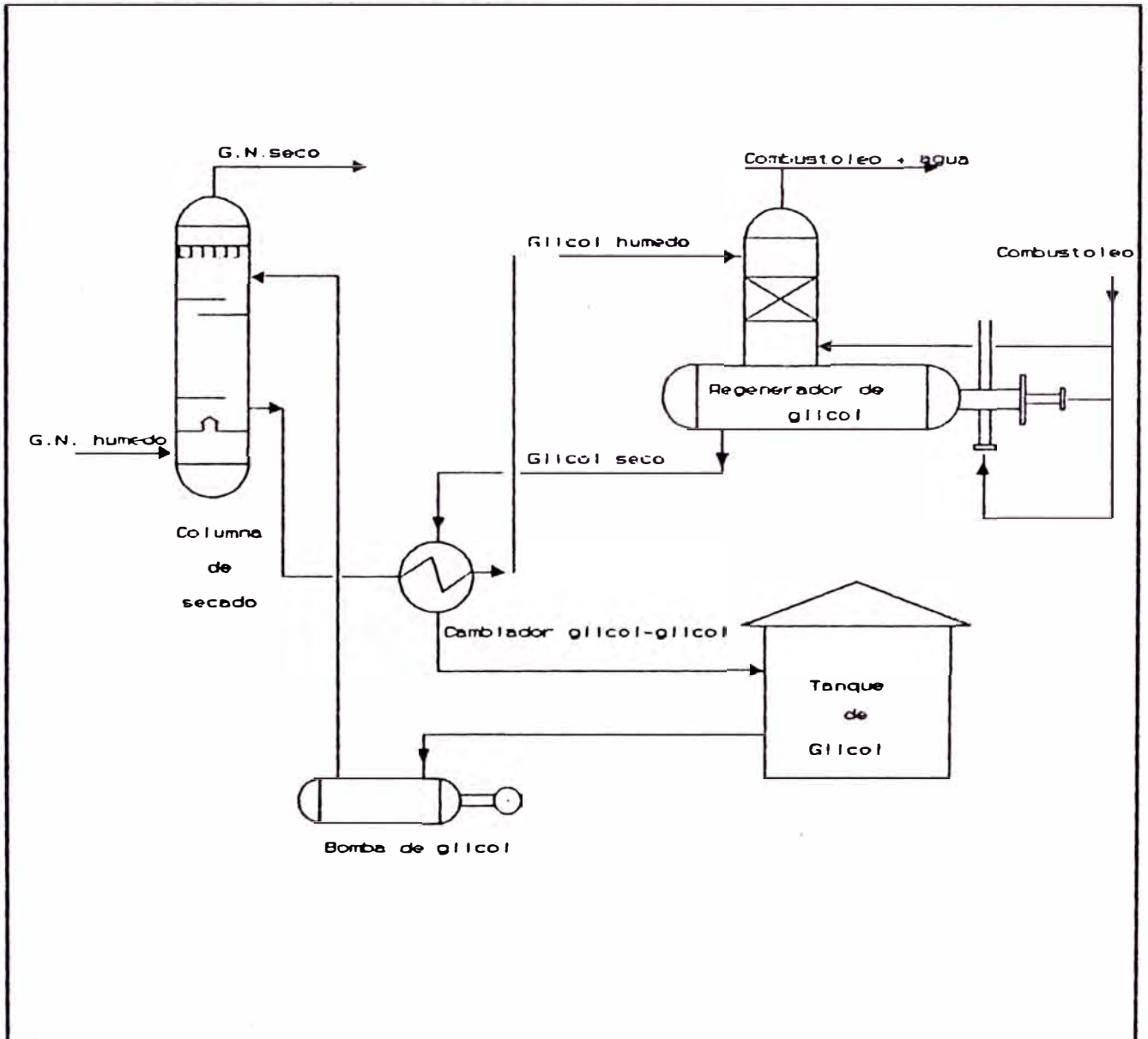


Figura 4-1 : SECADO MEDIANTE TEG

Fuente: Petróleo Internacional, May-Jun de 1984, pag. 38

Endulzamiento: Consiste en la remoción de sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, sulfuro de carbonilo y mercaptanos. Estas impurezas del gas natural son indeseables tanto por el carácter corrosivo, como por sus efectos tóxicos, contaminantes y diluyentes.

Esta tecnología es bien conocida y emplea un sistema de lavado líquido seguida por una absorción (figura 4-4).

Control del punto de rocío: Con el objeto de evitar la condensación de hidrocarburos en la red de gasoductos y ajustar

las propiedades térmicas del gas al rango de valores admisibles. se limita el contenido de los hidrocarburos más pesados. Esta restricción se expresa como la temperatura de rocío máxima del gas de emisión a una presión de referencia.

La temperatura de rocío del gas natural presenta un fenómeno de condensación retrógrada. Esto consiste en que en un cierto intervalo de presiones, dicha temperatura aumenta al disminuir la presión con un máximo que se sitúa alrededor de 30 atm. abs.

En consecuencia, es importante determinar la curva de puntos de rocío del gas que se va a tratar, y analizar cual es la temperatura que se deberá alcanzar en la unidad para que el gas tenga el punto de rocío especificado a la presión a la que ese se refiere.

Un método atractivo es el sistema LTX, donde se separan conjuntamente agua e hidrocarburos (figura 4-5). Una expansión isoentálpica enfría el gas a la temperatura de control, decantándose agua, hidrocarburos y el glicol que se ha adicionado para evitar la formación de hidratos en esta unidad, el cual se regenera y funciona en circuito cerrado.

La principal desventaja de este sistema es que se requiere un salto de presión elevado para producir el enfriamiento. Necesitamos en la práctica presiones en el orden de 175 atm. en la llegada a la planta, por lo que sólo es viable cuando se preveen presiones más altas en todo el momento de la vida del yacimiento.

Un método alternativo consiste en someter el gas a un enfriamiento que se consigue con la ayuda de un ciclo frigorífico cerrado (figura 4-6).

4.3 Esquemas de Separación del Gas Natural.

Varios factores influyen la selección y diseño de una planta criogénica de procesamiento de gas, incluyendo los valores esperados para los productos. Para un mínimo incremento en la inversión, se deberá diseñar la planta con una flexibilidad operativa, es decir, conseguir un amplio rango de recuperación de producto.

La obtención de hidrocarburos ligeros (etano, propano, etc.) como materia prima petroquímica se logra principalmente a partir de plantas de procesamiento de gas de turbo-expansión.

A continuación mostraremos el esquema convencional de una planta de turbo-expansión y una alternativa no convencional. La planta de turbo-expansión convencional (fig 4-7), consta de cinco etapas que son:

- 1.- Eliminación de contaminantes (secado y tratamiento de gases ácidos).
- 2.- Intercambio de calor y licuación.
- 3.- Expansión.
- 4.- Fraccionamiento.
- 5.- Manipuleo de producto.

Los tamices moleculares son comúnmente empleados para el control del punto de rocío. Esto previene problemas asociados con el congelamiento de agua. El dióxido de carbono, además de ser un contaminante en la corriente final de producto, presenta un problema potencial de congelamiento a las bajas temperaturas operativas.

Cuidadas consideraciones de la concentración de CO_2 , temperaturas y presiones operativas en planta son requeridas para evitar problemas de solidificación del CO_2 .

El esquema de intercambio de calor mostrado en la figura 4-7, es convencional; sin embargo, existen varias alternativas al esquema dependiendo de cuan rico o pobre sea el gas, los niveles de recuperación y otros factores asociados al proceso.

El esquema mostrado es empleado típicamente para gases pobres. Para gases ricos, donde una refrigeración externa está económicamente justificada, un subenfriador (chiller) es agregado.

Los expansores utilizan el sistema de caída de presión para extraer trabajo mientras que el gas se expande. Ellos operan con velocidades de 9500● rpm. y con relaciones de expansión mayores de 6 a 1.

Los expansores son flexibles en términos de flujo, y pueden variar entre 60 y 120% de lo estimado en la etapa de diseño, con solamente una pequeña disminución en la eficiencia.

El siguiente esquema de procesamiento (fig 4-8) es empleado por la Randall Corp. para proveer la adecuada flexibilidad operativa, con una inversión mínima para un nivel de recuperación de producto.

Posteriormente se procede a la separación de los productos más pesados del gas natural, en donde se pueden obtener corrientes de etano, propano y butano para los que existen una diversidad de procesos muy utilizados.

Hay numerosos trabajos que realizan un estudio detallado de los procesos y equipos empleados en la separación del gas natural en fracciones (etano, propano, butanos), siendo el más reciente [1], el cual incluye el diseño de los equipos, por lo que no será considerado en la presente obra.

[1] García Cornejo, Luis Alberto "Estudio técnico-económico para la recuperación de etano del gas natural de camisea y su aplicación como materia prima en la industria petroquímica.". Tesis Ing. Petroquímica -U.N.I., 1,991

4.4 Caracterización del gas natural

La caracterización de un gas natural implica fijar una serie de parámetros que en general son:

- Rango de caudales a suministrar a la red de distribución.
Intervalos de presiones y temperaturas permisibles en la entrega.
Intervalos de valores admisibles en las propiedades térmicas (poder calorífico, índice de Wobbe, potencial de combustión) del gas de emisión.
Límites superiores en las temperaturas de rocío de agua y de hidrocarburos a una presión (o intervalos de presiones) de referencia.

Los valores concretos de todos estos parámetros dependen de las reglamentaciones de cada país, y aun dentro de él podrían variar según los imperativos de la red de distribución y de los consumidores finales.

En la mayoría de los casos el componente que más se utiliza es el metano (como gas combustible), normalmente para el caso que se emplee al gas natural como materia prima petroquímica hay que fraccionarlo en etano, propano o n-butano. La tabla 4-1 resume las composiciones típicas de estas fracciones como carga, las impurezas máximas permisibles además de las presiones y temperaturas disponibles en los límites de baterías.

Tabla 4-1 : COMPOSICION TIPICA DE CARGAS

	Etano	70/30 R/P	Propano	n-Butano
Metano	1.6	0.9	0	0
Etano	97.8	69.6	2.0	0
Propano	0.6	28.1	96.7	0
iso-Butano	0	1.0	1.0	2.5
n-Butano	0	0.4	0.3	97.0
iso-Pentano	0	0	0	0.5
Total	100	100	100	100
Dióxido de carbono, ppmw	100	300	0	0
Sulfuros	10	10	180	180
Agua	Sat.	Sat.	Nada	Nada
Disponible en límite de batería				
Temperatura °C	67.2	67.2	82.2	82.2
Presión atm.	55.44	55.44	18.02	5.10

Fuente: Hydrocarbon Processing, May 1984, pag. 83

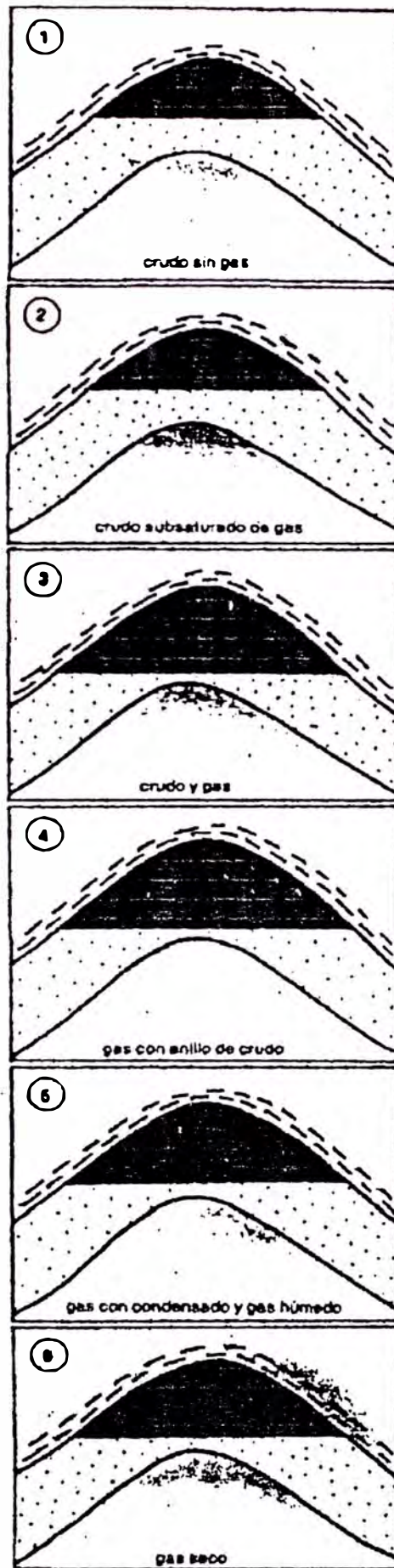


Fig. 4-2 Reservorios de gas

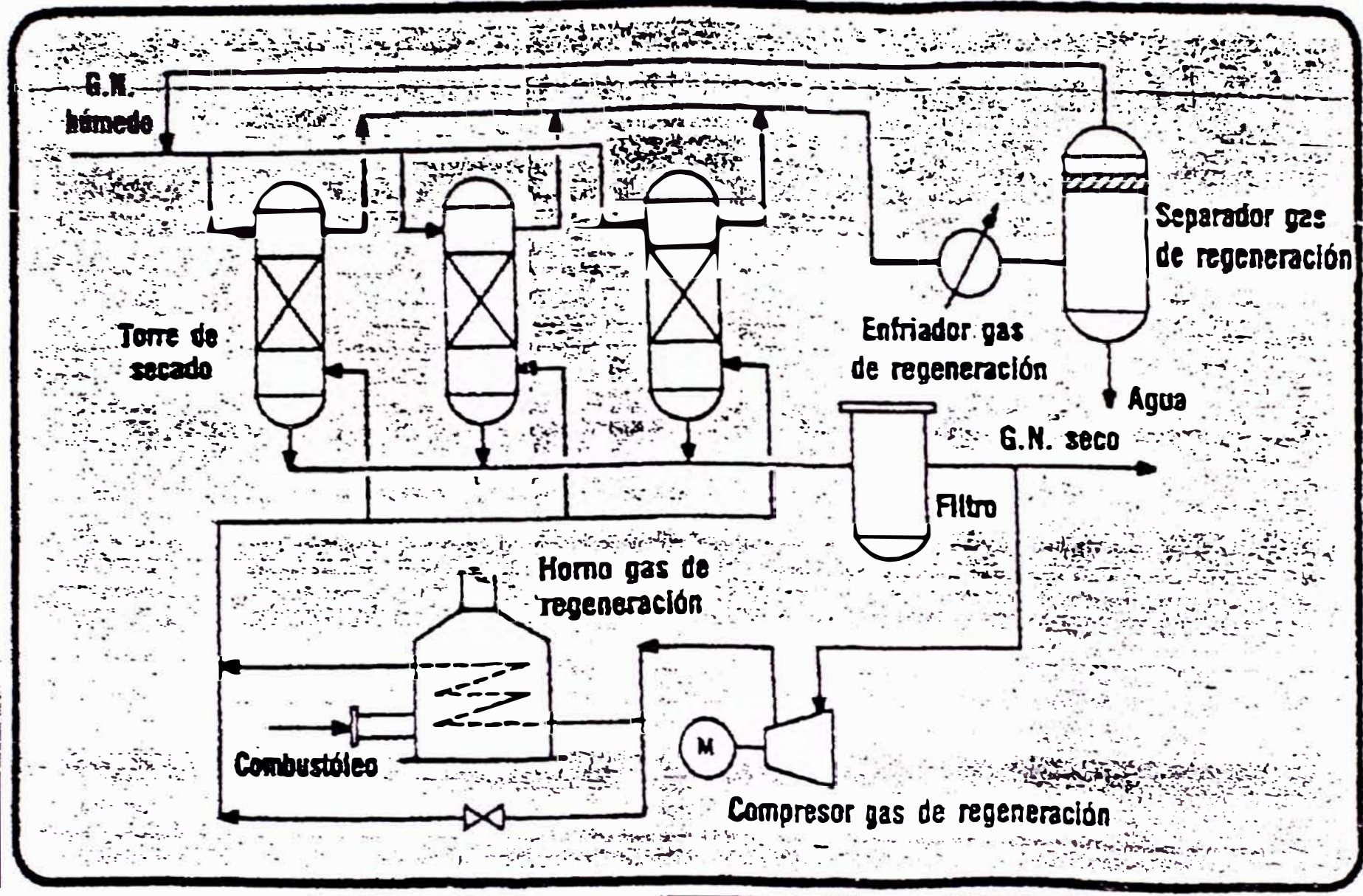


Fig. 4-3 SECADO POR TAMICES MOLECULARES (fuente: PI. May 1984 p. 40)

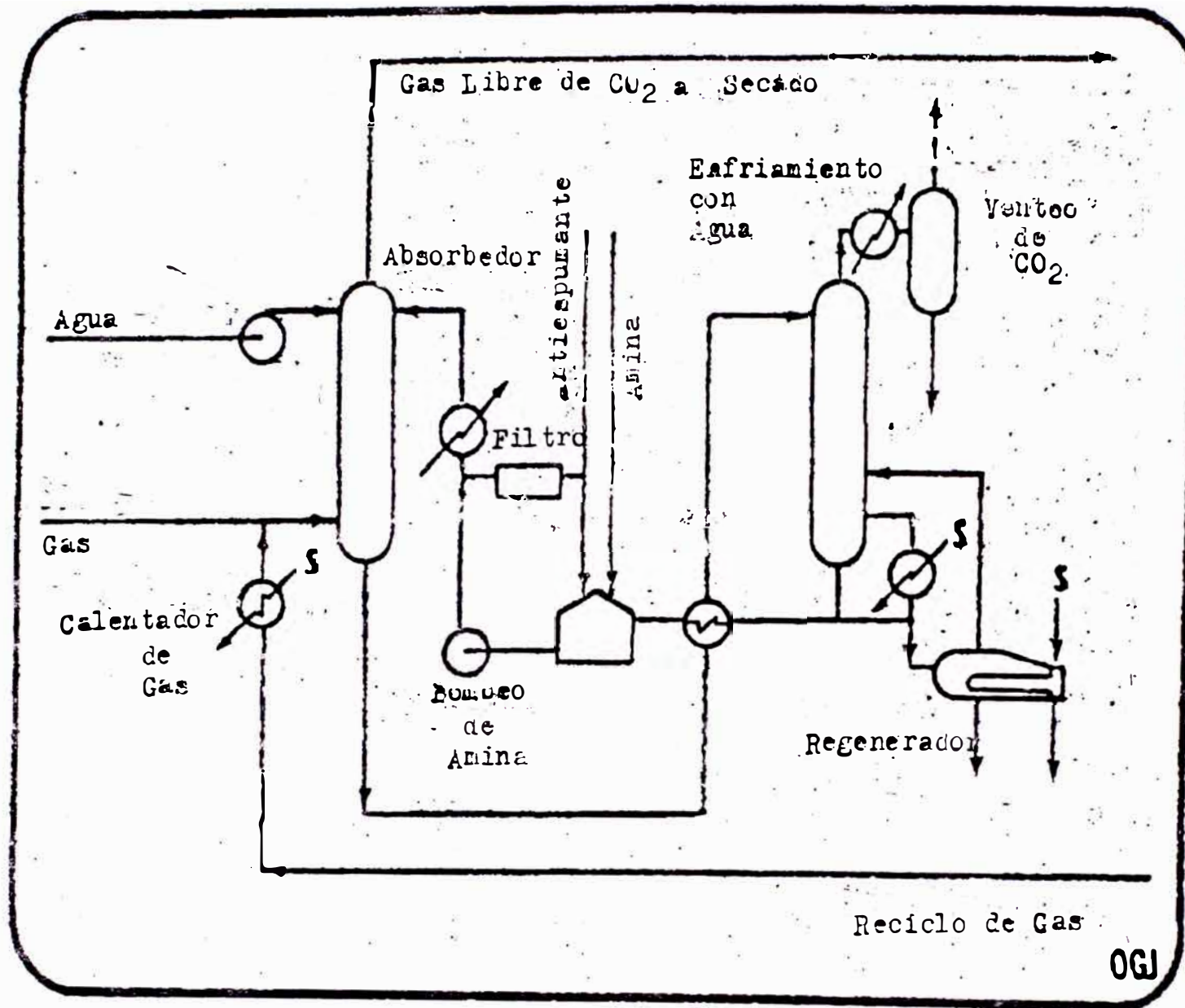


Fig. 4-4 Sistema de extracción de aminas

Fuente: Oil & Gas Journal, 7 Abril, 1980, pag 84.

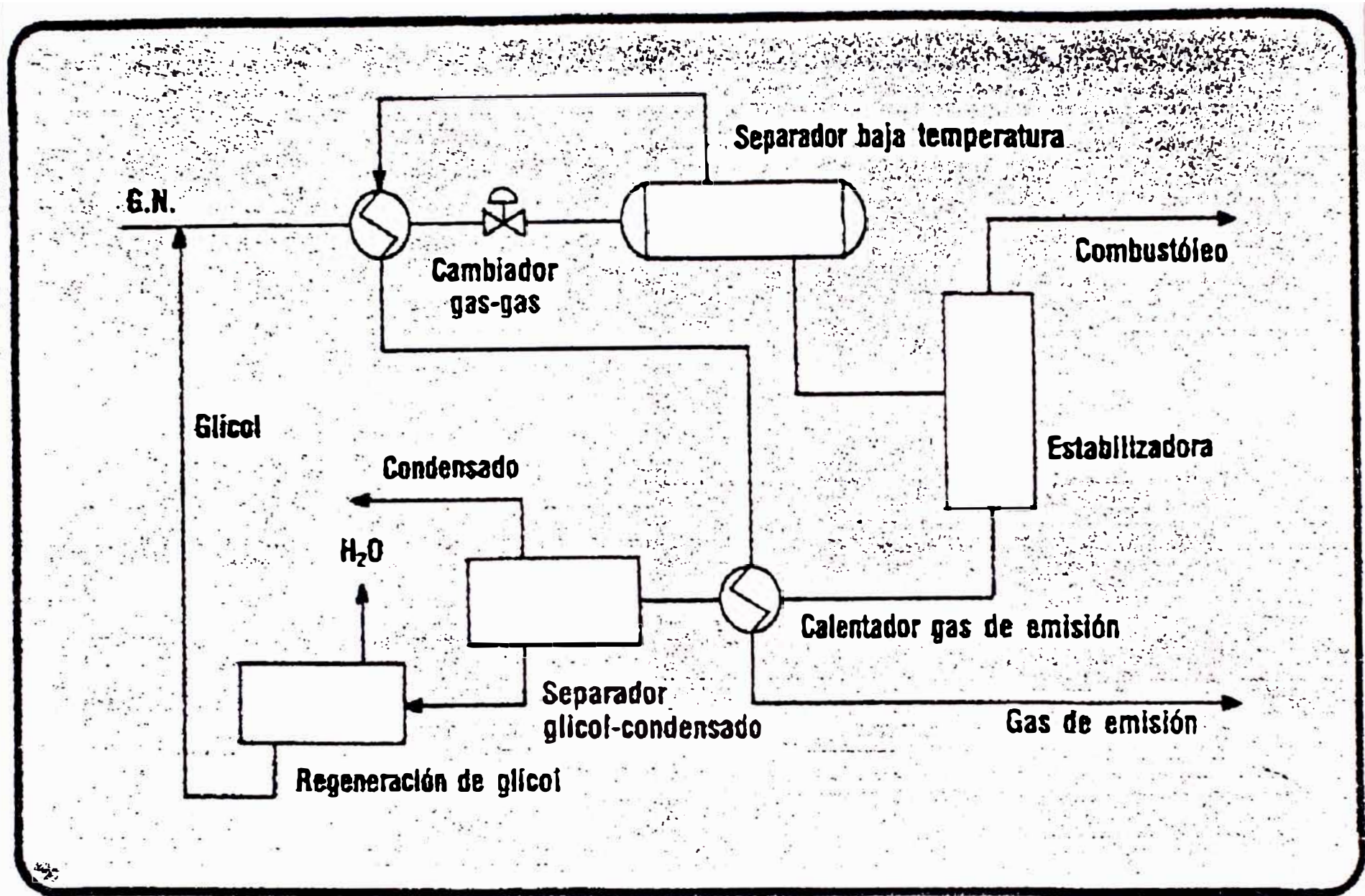


Fig. 4-5 Sistema LTX (Fuente: PI May. 1984, pg. 40)

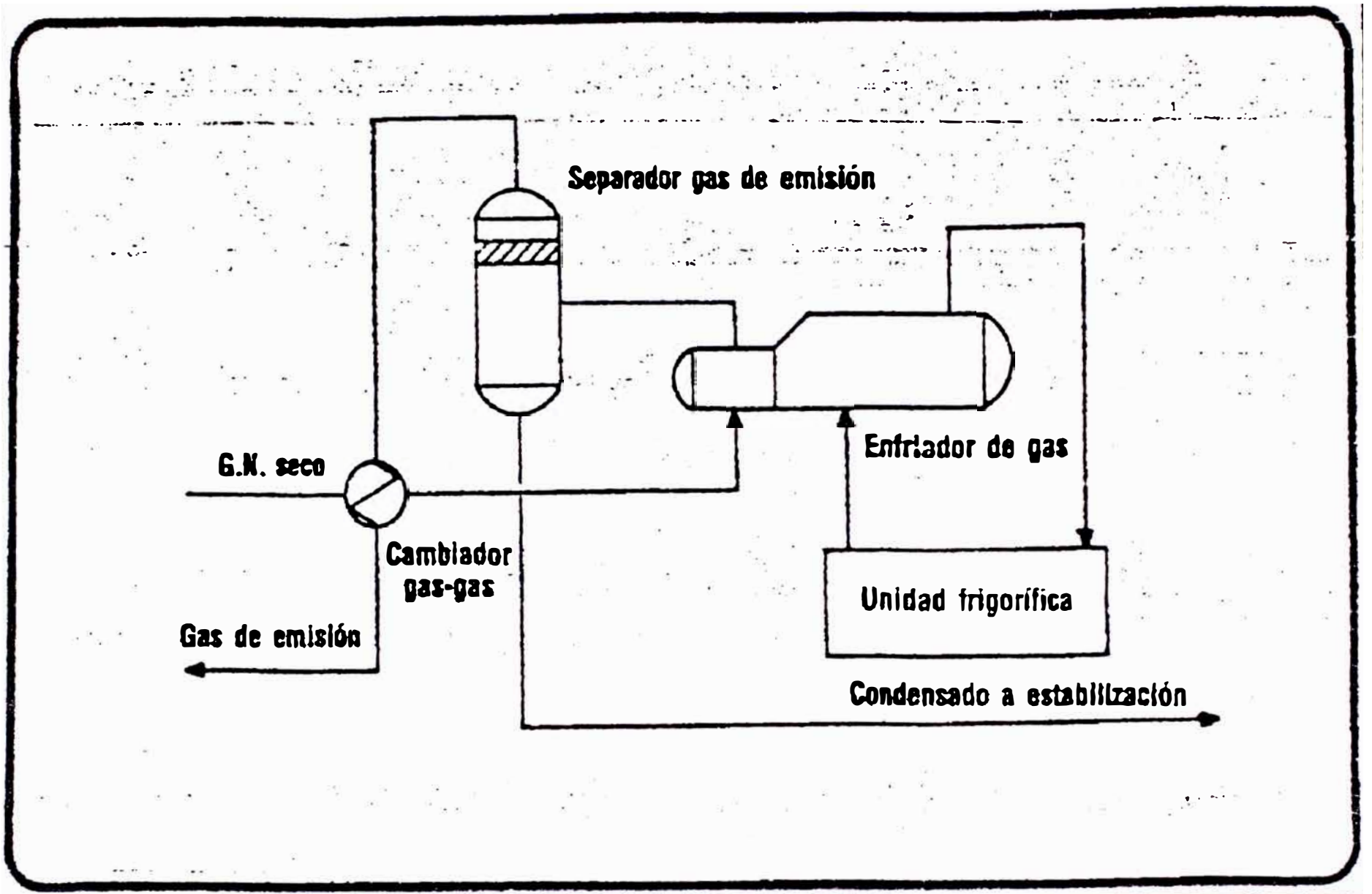


Fig. 4-6 Control del punto de rocío por refrigeración (Fuente: PI May 1984, pg 41)

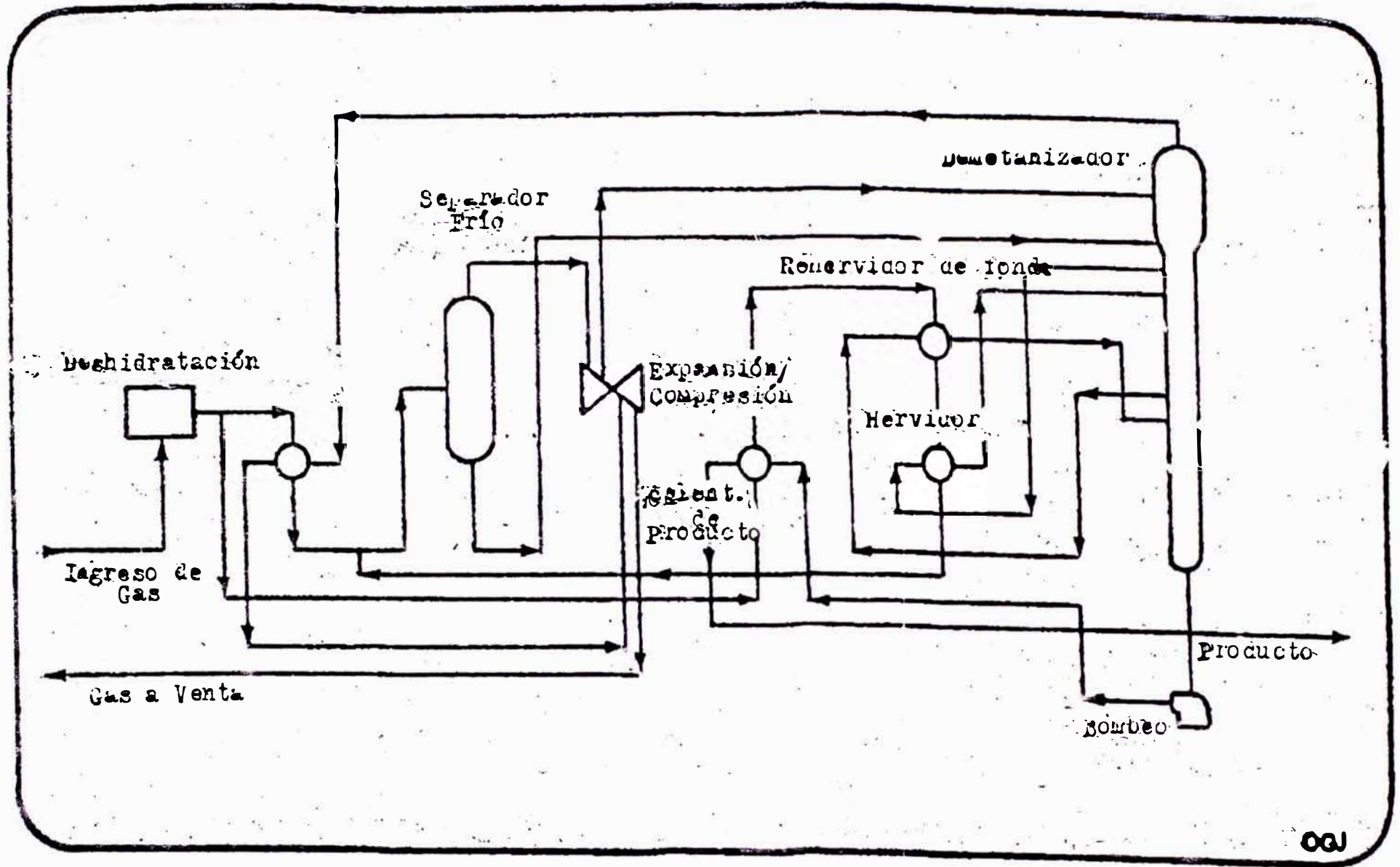


Fig. 4-7 Planta de expansión convencional
Fuente: Oil & Gas Journal, 14 Jul. 1980, pag 81.

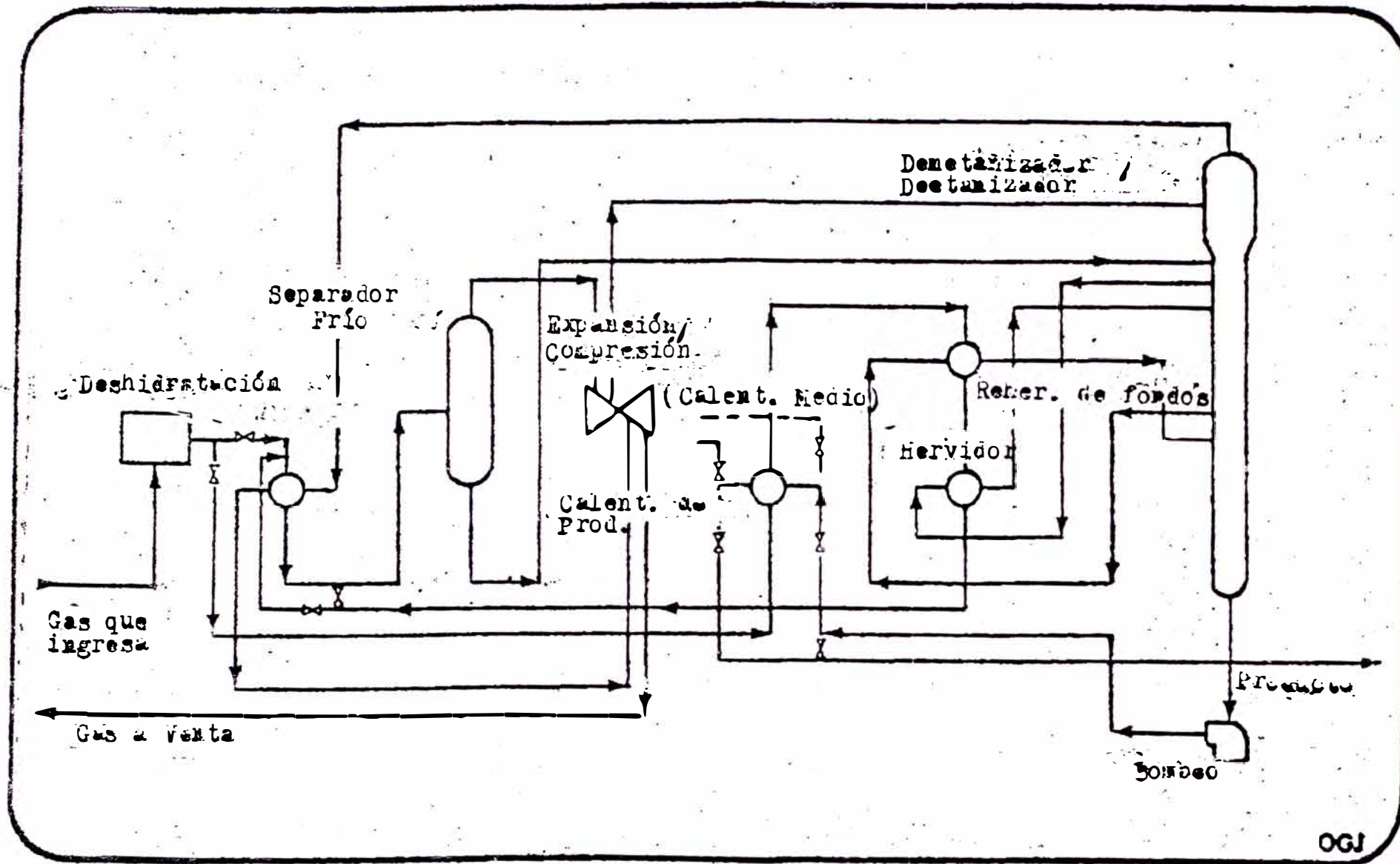


Fig. 4-8. Planta de turbo expansion
 Fuente: Oil & Gas Journal, 14 Jul. 1980, pag. 84.

CAPITULO N^o 5

OBTENCION DE OLEFINAS

5.1 Conceptos Previos.

Las olefinas son una familia de los hidrocarburos que se caracterizan por presentar un doble enlace en su estructura molecular. No se obtienen en la producción de petróleo ni gas natural y es necesario el procesamiento de gas natural o petróleo para su producción. Los procesos industriales más utilizados para su producción se clasifican en:

- a) Convencionales: pirólisis
- b) No convencionales: método sucroquímico (deshidratación de etanol), procesos basados en el gas de síntesis (oxideshidrogenación catalítica, deshidrogenación catalítica, craqueo catalítico, etc.).

El craqueo térmico de hidrocarburos para la producción de olefinas es llevado a cabo en reactores tubulares dentro de un horno. Normalmente el proceso transcurre de la siguiente manera: la carga ingresa a la zona convectiva del horno y es precalentada por los gases de chimenea antes de ingresar a la zona radiante. Vapor de dilución es agregado para inhibir la formación de coque y es también precalentada en la zona convectiva antes de ser mezclada con la carga. La mezcla vapor hidrocarburo es dividida entre serpentines paralelos en la zona radiante. La mezcla ingresa a la sección de radiación con una presión adecuada donde, el hidrocarburo es pirolizado en productos primarios como: hidrógeno, metano, etileno y otros. Los efluentes salen del horno y son enfriados en una línea de transferencia de calor donde el vapor es recobrado. El enfriamiento final de los gases efluentes es llevado a cabo en la torre de enfriamiento rápido.

El gas efluente es luego comprimido. Para evitar el ensuciamiento y la formación de polímeros, la temperatura del gas no deberá exceder una temperatura máxima requerida por el proceso. Usualmente 3 ó 4 etapas de compresión, con etapas intermedias de enfriamiento son provistas para alcanzar los requerimientos de temperatura. Los contaminantes ácidos son

removidos con un lavado cáustico entre las dos etapas finales de compresión. El gas es luego secado en un lecho fijo de desecante (un día) con un punto de rocío determinado por el proceso.

El gas seco es luego enviado a la sección de recuperación de productos. El etileno es recuperado por un fraccionamiento a baja temperatura en la siguiente secuencia de etapas: demetanizado, deetanizado, depropanizado y debutanizado.

El demetanizado remueve hidrógeno y metano de la corriente gaseosa. El gas es preenfriado con etileno y cerca del 100% del hidrógeno es removido por el uso de un separador vapor-líquido. El acetileno es removido de la corriente etileno-hidrocarburo por una hidrogenación catalítica a etileno.

El sistema de refrigeración de una planta de etileno es muy importante por la complejidad e interdependencia de las secciones de proceso (fig 5-1). Un sistema de refrigeración en cascada, usando etileno y propileno como refrigerante es necesario para obtener temperaturas mucho más bajas que las conseguidas por enfriamiento con agua.

5.2 Pirólisis de hidrocarburos ligeros

5.2.1 Generalidades

Desde 1950 la producción de olefinas se ha incrementado considerablemente por la gran abundancia de hidrocarburos alrededor del mundo. Además de la disponibilidad, los precios de las cargas han influido en la construcción de grandes plantas. El desarrollo de la industria en los Estados Unidos a estado basado principalmente en el procesamiento de cargas ligeras recuperadas de las plantas de proceso de gas natural. Las refinerías también han sido fuentes de abastecimiento de estas plantas.

Los reactores de pirólisis han sido diseñados en el pasado para la producción de etileno por medio del craqueo térmico al vapor de hidrocarburos de cargas ligeras flexibles o naftas/gas oil. Las cargas gaseosas son normalmente encontradas como una mezcla de hidrocarburos ligeros conteniendo hidrógeno y metano los cuales han sido identificadas esencialmente como impurezas no reactivas.

Con cargas líquidas la reacción del hidrógeno es responsable de un mayor rendimiento de etileno y una disminución en el rendimiento de productos líquidos; sin embargo en la pirólisis de etano el rendimiento de productos líquidos es muy pequeño (1 ó 2% en peso de la carga).

La pirólisis de hidrocarburos es la mayor fuente de obtención de etileno, propileno, butadieno y aromáticos, cargas principales de la industria petroquímica. Para el diseño del serpentín, una ecuación cinética global de desaparición de la carga no es suficiente debido a la importancia de la distribución de productos en el diseño. Se sabe además que la reacción es vía radicales libres.

El fin principal de la pirólisis es la obtención de etileno y su mayor coproducto, el propileno, que son productos intermedios para la fabricación de otros productos petroquímicos. En Estados Unidos, Canadá, países arabes. la carga principal es el etano y propano; en otros países como Japón y Europa son usadas generalmente cargas líquidas ligeras (naftas), por razones económicas. Con cargas líquidas, se obtienen coproductos adicionales tales como: butadieno y aromáticos BTX que pueden ser considerables.

Las reacciones son endotérmicas, muy rápidas y se ven favorecidas en un rango de temperatura de 1100°F (600°C) a 1600°F (870°C) o más. Estas son conducidas en reactores tubulares, calentados exteriormente con la llama de los

quemadores. Los hornos de pirólisis tienen una serie de tubos conectados en serie y que forman el serpentín.

Una operación satisfactoria de estos hornos requiere un control estricto del flujo de calor que ingresa al proceso para obtener el rendimiento de productos y la continuidad en el servicio. La formación de coque en la pared interior del horno es una característica de la pirólisis, siendo necesario la limpieza después de cierto tiempo por medio de un decoquificado con una mezcla de aire y vapor. Los niveles de temperatura y presión a los cuales operan estos hornos están cerca a los niveles de resistencia del material en que esta construido.

La severidad y selectividad del craqueo es fijada por medio del control del perfil de temperatura, presión de salida, relación vapor a hidrocarburo y flujo de carga. El tiempo de residencia puede estar en el rango de 0.15 a 5 segundos, variando los flujos de carga. Los productos de la pirólisis son enfriados bruscamente para evitar reacciones secundarias de 150 a 200°C.

Los rendimientos de la pirólisis son evaluados principalmente en base a la severidad de craqueo.

5.2.2 Disponibilidad de la Carga.

En general se puede caracterizar la carga para la producción de etileno en dos grandes tipos que vienen a ser:

- 1.- Gas natural licuado (LGN).
- 2.- Los destilados medios y aceites pesados.

La siguiente es una breve descripción de los tipos de carga disponible a nivel mundial.

Nafta Parafínica: Existen dos tendencias bajo consideración para la producción de gasolina. El volumen consumido está disminuyendo, y el porcentaje de gasolina sin plomo está

aumentando. El resultado es que se podría incrementar la dificultad para mezclar la gasolina ligera primaria, gasolina natural y aromáticos hacia el "pool" de gasolinas. Esos productos tienen un número de octano muy bajo y no son aceptables para el mezclado. Su número octano puede ser aumentado por isomerización pero esto no es económico en la mayoría de los casos. Entonces existen grandes corrientes parafínicas, que son una carga excelente para plantas de etileno.

Destilados Medios: Se espera que la demanda de los destilados medios aumente continuamente a una tasa moderada. Al mismo tiempo el consumo de residual está disminuyendo. Los refinadores están construyendo facilidades para convertir el fuel oil a productos ligeros (gasolina y destilados medios). El resultado es una disminución sustancial en el volumen de crudo procesado. Esto hace más difícil para los refinadores cubrir la demanda de destilados medios. Como conclusión los destilados medios pueden ser una carga atractiva para plantas de etileno.

Propano y Butano: El propano y butano son recuperados de plantas de gas natural y refinerías. Las cantidades disponibles de esas fuentes no tienen tendencia a aumentar. Sin embargo, los países productores de crudo alrededor del mundo están construyendo facilidades para procesar el gas asociado. Luego esas corrientes serán cotizadas según su poder calorífico, ello lo convertirá en una carga atractiva para las plantas de etileno.

Etano: No es económico licuar y transportar etano, la oferta disponible en los Estados Unidos depende de la cantidad que puede ser recuperada de las plantas de procesamiento de gas natural. En un período de tiempo dado, la cantidad disponible disminuirá gradualmente. Sin embargo, cantidades apreciables de etano serán recuperadas de gas asociado en el Medio Este, Canadá, México, Indonesia y algunos otros lugares. Esto hará que el etano sea de lejos la carga preferida para las plantas de etileno en esos países.

En los Estados Unidos más del 60% de la carga son obtenidas de LGN. A principios de 1970 cerca de 90% se obtuvieron de LGN. Las carga líquidas ganaron preeminencia en los 70 porque los productores esperaron que los hidrocarburos ligeros escasearan en el futuro. Sin embargo, a finales de los 70, la nafta y gasoil fueron muchos más caras que las cargas ligeras.

Una gran cantidad del etileno producido en el oeste europeo es a partir de nafta importada o refinada localmente. Excepto para los campos del Mar del Norte, ninguna de esas regiones tiene una fuente significativa de GLP ó LGN. Alrededor del 80% del etileno en Europa del Oeste es a partir de la nafta. En el Japón esto es del 90%. Canadá tiene menos del 40% de su capacidad basada en cargas gaseosas.

Para la década del 90 se espera que más del 40% de la producción mundial de etileno se obtendrá a partir de LGN y GLP.

5.2.3 El Etileno en el Mercado Mundial

El etileno es el producto principal de la industria petroquímica. Su uso final mayormente es la conversión a polietilenos (de baja y alta densidad), los cuales son empleados en envases, comunicaciones, construcción y otras industrias. Otros usos incluyen la oxidación a óxido de etileno el cual es un intermediario en la fabricación de fibras poliéster, la clorinación a dicloruro de etileno, empleado para fabricar PVC y la conversión a etilbenceno, un intermediario en la fabricación de poliestireno.

La producción mundial de etileno se muestra en la tabla 5-1. Esta información está basada en plantas existentes y además las que están en fase de diseño y construcción.

Tabla 5-1 CAPACIDAD MUNDIAL DE ETILENO
(MMTM/A al final del año)

	1981	1986	1990	81-86 (1)	86-90 (2)
Canada	1.5	2.5	5.6	10.8	22.3
Mexico	0.9	1.4	2.4	9.2	14.4
USA	18.6	18.2	24.8	-0.4	8.0
Sudamérica	1.5	2.7	3.0	12.5	2.7
Europa del Oeste					
CEE	14.3	13.9	15.0	-0.6	1.9
no CEE	2.5	2.5	2.7	0.0	1.9
Europa del Este	5.1	6.0	8.3	3.3	8.5
Medio Este	0.5	2.8	5.2	41.1	16.7
Japón	6.0	6.1	6.3	0.3	0.8
Otros(lejano este)	2.1	4.2	5.9	14.9	8.9
Australia	0.3	0.5	2.2	10.8	94.8
Africa	0.4	1.3	2.0	26.6	14.4
TOTAL	53.7	62.1	83.4	2.9	7.7

(1),(2) Tasa de crecimiento anual promedio (%).

Fuente: Hydrocarbon Processing Nov. 1983, pag. 187

A nivel mundial los 10 mayores productores de etileno son:

Tabla 5-2:

MAYORES PRODUCTORES DE ETILENO EN EL MUNDO
(final de 1980, % del total de la capacidad mundial)

Royal Deutch/Shell Group	6
Exxon	6
Dow	6
Union Carbide	5
Gulf	3
BP	3
Phillips	2
ARCO	2
ICI	2
BASF	2
Estatales	28

Fuente: Hydrocarbon Processing Nov. 1983, pag. 188

El consumo de etileno por regiones se ve en la tabla 5-3:

Tabla 5-3: CONSUMO DE ETILENO POR REGIONES
(MMT/A)

	1979	1980	1981	1986	79-81 (1)	81-86 (2)
Canadá	0.96	1.15	1.23	2.8	13.2	17.9
México	0.28	0.31	0.39	0.9	18.0	18.2
USA	13.67	12.46	12.61	15.1	-4.0	3.7
Sudamérica	0.79	0.99	0.95	1.6	9.7	11.0
Europa del Oeste						
CEE	10.69	9.57	8.89	10.5	-8.8	3.4
Japón	4.78	4.17	3.70	4.7	-12.0	4.9
Australia	0.28	0.29	0.32	0.4	6.9	4.6

(1),(2) Tasa de crecimiento anual promedio.

Fuente: Hydrocarbon Processing Nov. 1983, pag. 188

Se nota que los Estados Unidos es el mayor consumidor. En los países menos industrializados la tasa de consumo se espera que crezca más rápidamente. Esas regiones están ahora considerando estimular la demanda creando un mercado doméstico para los productos derivados del etileno.

A continuación se muestra la tabla 5-4 en la que se detalla el uso del etileno en un producto final para el año 1980.

Tabla 5-4: USOS DEL ETILENO EN 1980 (%)

PRODUCTOS	USA	CEE	Japón
LDP	28	37	29
HDP	17	16	17
Oxido de Etileno	18	12	12
Dicloruro de Etileno	14	17	17
Etilbenceno y/o	8	8	8
Acetaldehido	5	6	8
Otros *	10	4	9
TOTAL	100	100	100

* Incluye oligomeros de etileno, acetato de vinilo, cloruro de etileno, caucho EP, propionaldehido y dibromuro de etileno.
Fuente: Hydrocarbon Processing Nov. 1983, pag. 189

Las cargas de etileno incluyen líquidos del gas natural, gas licuado de petróleo, nafta y gasoil. El etano, normalmente es extraído del LGN, es la carga preferida porque da el más alto rendimiento final. Las cargas líquidas dan un rendimiento final bajo y además producen una gran proporción de otros productos que requieren un tratamiento adicional.

En la tabla 5-5 se muestra los % de carga para producir etileno en distintos países.

Tabla 5-5 : CARGAS PARA PRODUCIR ETILENO COMO %
DE LA CAPACIDAD DE PLANTA

	GLN/GLP	Nafta	Gas Oil
Canadá	47	43	10
México	100	0	0
USA	61	29	10
Sudamérica *	34	55	9
Europa del Oeste	4	80	16
Europa del Este	12	78	10
Medio Este	72	28	0
Japón	10***	90	0
Lejano Este *	21	72	6
Australia	42	34	24
Africa	27	35	38**
Promedio mundial	31	58	11

* incluido el etanol.

** incluido aceite de carbón.

*** mayormente butano.

Fuente: Hydrocarbon Processing Nov. 1983, pag. 189

5.2.4 Comparación de Procesos.

Las plantas de etileno incorporan las siguientes etapas en su proceso: craqueo, compresión y separación del gas craqueado por un fraccionamiento a baja temperatura. La naturaleza de la carga y el nivel de la severidad de la pirólisis determinan considerablemente las condiciones operativas en la sección de craqueo y enfriamiento (quenching). El diagrama de flujo en esta área es relativamente sencilla o simple. Cualquier variación significativa normalmente involucra el calor recuperado de los gases de craqueo y de los gases de combustión.

Sin embargo, la sección de recuperación de gas craqueado es compleja, y tiene una amplia variedad de posibles diagramas de flujo. En esta sección se necesita separar hidrógeno y metano, etileno de alta pureza y propileno, fracciones de etano y propano, y C₄ y gasolina. El diseño deberá proveer la remoción de gases ácidos, el secado del gas de craqueo antes de su fraccionamiento y la remoción de acetileno. Para el proceso de separación existen límites máximos de temperatura para prevenir el ensuciamiento por polimerización, y límites mínimos de temperatura para prevenir la formación de hidratos y el congelamiento del hidrocarburo.

En el proceso de separación, existen varias posibilidades. El acetileno puede ser removido del gas de craqueo en presencia del hidrógeno producido en los hornos, ó desde una corriente de C₂ concentrada obtenida del demetanizado y depropanizado.

El número de etapas de compresión puede variar de 4 a 6, dependiendo de la razón total de compresión y de los límites de temperatura de cada etapa así como de criterios económicos. La secuencia en la que esas etapas de separación son colocadas tienen una influencia significativa en los requerimientos energéticos y en el costo de la planta.

Se deberá seleccionar un esquema apropiado para cada carga y que cumpla una serie de criterios económicos particulares en cada caso. Un nivel de presión deberá ser seleccionado para cada columna en relación a la secuencia y a las restricciones para una temperatura permisible en los fondos y el nivel de refrigeración en el tope ó temperatura de reflujo. Luego que la secuencia y niveles de presión han sido elegidas, la colocación de los secadores, equipos de remoción de acetileno y otros equipos auxiliares es fácilmente establecida.

Los rendimientos y la distribución de productos son valores cuya comparación son de vital importancia (Tabla 5-6) puesto que nos permitirá efectuar el balance de materia y energía, para el dimensionamiento de las unidades de separación de productos.

Tabla 5-6: DATOS DE RENDIMIENTO TIPICO PARA HIDROCARBUROS LIGEROS

Conversión por paso	Etano		Propano		n-Butano		iso-Butano	
Etano	60%		92%		96%		51%	
Propano							1.54	
n-Butano								
isoButano								
Expansión	1.53		1.91		2.20			
Componente % molar	Car-ga	Prod	Car-ga	Prod	Car-ga	Prod	Car-ga	Prod
Hidrógeno		32.7		13.8		9.0		13.1
Metano		6.3		36.3		37.2		21.6
Acetileno		0.2		0.3		0.5		
Etileno	2.0	33.8		30.0		28.5		2.7
Etano	95.2	24.9	0.4	5.0		6.2		1.5
Propileno	2.2	1.0		7.6		10.8		12.8
Propano	0.6	0.2	98.2	4.2		0.5		3.0
isoButano		0.1		0.2	2.9		95.+	30.2
n-Butano		0.1	1.4	0.2	97.0	1.8		0.7
Buteno		0.1		0.2		1.1		
isoButeno		0.1		0.2				14.0
Butadieno				0.2		0.8		
C5+		0.5		1.6	0.1	3.6		0.4
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

Fuente : Hydrocarbon Processing, Feb. 1,974 pag. 76

5.2.4.1 Etano.

El esquema de proceso para el craqueo de etano se muestra en la figura 5-2. El etano fresco alimentado es combinado con el etano reciclado y craqueado en pasos múltiples, en hornos de pirólisis de tubos verticales. Esos hornos son diseñados para un tiempo de residencia bajo y una presión parcial baja en la sección radiante para obtener una alta selectividad hacia las

olefinas. El efluente del horno es enfriado en una línea de intercambio de calor, la cual genera vapor de alta presión para mover las turbinas del compresor. Después de un enfriamiento final (en el quench, en contacto directo con agua), el gas craqueado se comprime en etapas múltiples y luego se somete a un lavado cáustico para remover el gas ácido. El gas de craqueo es luego secado antes de ingresar a la sección de fraccionamiento.

La secuencia de fraccionamiento es: deetanizado, demetanizado y separador de C₂.

El gas de craqueo seco es subenfriado y enviado al deetanizador para separar los C₂ e hidrocarburos ligeros hasta el C₃ y por los fondos se obtiene hidrocarburos pesados más C₃. El producto de tope del deetanizador se comprime y envía a un reactor para hidrogenarlo y convertir el acetileno en etileno y algo de etano. Un catalizador de paladio es empleado en el reactor a una temperatura relativamente baja y a una alta velocidad espacial. Normalmente no se producen hidrocarburos pesados en el reactor y no se requiere una regeneración periódica del catalizador.

El producto de tope del deetanizador es subenfriado antes de ser enviado al demetanizador. Los gases de tope del demetanizador tienen un alto contenido de hidrógeno. En el proceso son expandidos para generar energía y refrigeración adicional es conseguida de este gas en una serie de intercambiadores.

La corriente etileno/etano proveniente de fondos del demetanizador es enviada a un separador a baja presión, donde se recupera el etileno como producto y se recicla el etano. El separador es mantenido a baja temperatura por un sistema de refrigeración con etileno.

5.2.4.2 Propano ó Etano/Propano.

El diagrama de flujo para plantas con carga de propano ó etano/propano es similar a plantas con cargas de etano, con las siguientes excepciones.

Como se muestra en la figura 5-3, carga fresca de propano ó etano/propano es combinada con el reciclado de etano y propano y co-craqueada en los hornos de pirólisis. El gas craqueado se comprime y es sometido a un lavado cáustico entre la cuarta y quinta etapa de compresión. Después de la compresión, el gas craqueado está parcialmente condensado para producir una corriente de vapor, la cual fluye a un secador primario y a una corriente de hidrocarburo condensado, que va al secador de líquido.

El secador de líquido, reduce el consumo de energía del compresor del gas craqueado mediante una reducción del hidrocarburo líquido reciclado. Este secador no es necesario en una planta cuya carga es etano.

Como en el caso del etano, se emplea la misma secuencia de fraccionamiento. La única diferencia es que el gas de tope del demetanizador rico en hidrógeno, después de ser expandido y usado como refrigerante es enviado a una unidad PSA.(Pressure Swing Adsorption) que produce hidrógeno de alta pureza y una corriente de gas combustible. Este hidrógeno puede ser empleado para el hidrotratamiento de gasolinas.

En plantas cuya carga es etano/propano existe suficiente cantidad de propileno e hidrocarburos pesados en los fondos del deetanizador como para justificar la separación del propileno del propano y mezclas de C₄ hasta gasolinas. Los fondos del deetanizador son enviados a un depropanizador, el cual separa los C₃ hasta C₄ e hidrocarburos pesados. La mezcla de C₃ es enviada a un reactor de hidrogenación, donde el metil acetileno y propadieno (MA/PD) son convertidos a propano y propileno. Los C₃

tratados son luego fraccionados en un separador para obtener propileno de grado químico y un reciclo de propano.

Los C₄ e hidrocarburos pesados provenientes de fondos del depropanizador son enviados al debutanizador, el cual produce una ración rica en butadieno y gasolina. Esta gasolina es hidrotratada para producir una gasolina de alta calidad.

5.2.5 Requerimientos Operativos.

En las modernas plantas productoras de etileno, los equipos auxiliares tienen un requerimiento determinado, de acuerdo al proceso empleado. En la tabla 5-7 se muestra un resumen de esos requerimientos para cargas típicas.

Tabla 5-7 : REQUERIMIENTOS OPERATIVOS TIPICOS

CARGAS	1	2	3	4	5
Combustible (% Base)					
Total producido	100	114	227	188	164
Total Consumido	82	86	103	96	122
Combustible neto prod.	18	28	123	92	42
Reposición Agua (% Base)					
BFW	100	100	120	100	137
Agua de enfriamiento	100	108	167	138	172
Agua/enfriamiento (%Base)					
Elevar temperatura (°F)	23	23	18	23	21
Circulación	100	111	166	141	175
Potencia Eléctrica (%Base)					
Producido/consumido neto	100	117	183	147	223
Total energía consumida (%Base)					
BTU/Lb etileno producido	100	106	127	117	150
BTU/LB C ₂ H ₄ y C ₃ H ₆ producido	100	96	93	82	101

- (1) Etano.
- (2) 70/30 Etano/Propano.
- (3) Propano.
- (4) n-Butano.
- (5) Nafta ligera.

Fuente : Hydrocarbon Processing, Mar. 1,984 pag. 87

5.3 Tratamiento de Gases de Pirólisis.

Las plantas petroquímicas representan grandes complejos industriales que operan con flujos de materiales de proceso medidos en miles de toneladas por día. Proporcionalmente grandes flujos de energía circulan a través de la planta en una compleja red tecnológica que garantiza su optimización económica.

Es característico de estos procesos que en ellos se produzcan transformaciones térmicas a temperatura elevada y en fase gaseosa. El producto fabricado a temperaturas altas, debe ser enfriado normalmente antes de su tratamiento posterior, si éste ha de realizarse a baja temperatura.

Debido a los costos de energía actuales y también a la presión del mercado sobre los precios de los productos, el enfriamiento de los gases de proceso ha de realizarse con elevada recuperación de calor, es decir, con mínimo aumento de entropía.

Los efluentes del gas de craqueo deberán ser enfriados rápida y uniformemente para obtener un alto rendimiento de productos y detener las reacciones secundarias que pueden causar formación de coque y un corto período de operación. El enfriamiento brusco (quenching) es conseguido de dos modos: directamente por agua ó aceite o indirectamente por un enfriador (quench cooler) ó línea de transferencia de calor (TLE).

El enfriamiento brusco directo diluye la corriente de productos e incrementa los costos de separación; el "quenching" indirecto genera vapor de alta presión requerido para las plantas de turbinas.

Los requerimientos básicos para los enfriadores de gases de craqueo son:

Enfriamiento rápido y uniforme: El tiempo de residencia entre la salida del horno hasta la entrada del enfriador

(quench cooler), está limitada a 10 milisegundos. (ver figura 5-4). Es también aparente que la severidad de la operación y la distribución de productos final dependen enormemente del diseño del enfriador (quench cooler).

Pequeña caída de presión: La caída de presión está limitada a unas pocas décimas de atmósfera porque cualquier incremento en la caída de presión del enfriador deteriora la selectividad de craqueo.

Recuperación de calor máxima: La temperatura de la superficie del tubo deberá permanecer arriba de la temperatura de condensación de los gases de craqueo para evitar un rápido ensuciamiento por condensación y polimerización.

Tiempo de operación máxima: Los serpentines de craqueo también se ensucian causando incrementos en la temperatura de superficie del tubo y caída de presión. Los serpentines requieren una decoquificación periódica. Los enfriadores pueden solamente ser usados si ellos no ponen en riesgo la operación. El "criterio de parada de operación" para diferentes cargas se muestra en la tabla 5-8.

Bajo mantenimiento: En los hornos de pirólisis el mantenimiento consiste en la limpieza periódica de los serpentines de craqueo y enfriadores. Los serpentines de craqueo son decoquificados empleando una mezcla de vapor/aire a una temperatura de 900-950°C .

Como se explicó anteriormente la carga a una planta petroquímica se calienta en presencia de un gas inerte de preferencia vapor de agua, a baja presión (aprox. 2 atm. abs.) en hornos tubulares entre 750 a 900 °C aproximadamente, craqueándose el gas térmicamente. El vapor hace descender la presión parcial de los hidrocarburos y reduce la formación de coque.

Tabla 5-8 : CRITERIOS DE PARADA DE OPERACION

CARGA	Sp-gr	Condiciones Operativas	Criterio de parada
Etano/Propano		55 a 60% de conversión de etano por paso.	formación de coque en la entrada del TLE
Nafta ligera	0.67-0.7	Media y alta severidad.	Ensuciamiento del serpentín
Nafta Full-Range	0.7-0.73	Media severidad Alta severidad	Ensuciamiento del serpentín Incremento de la T salida del TLE o formación de coque en la cámara.
Nafta pesada y cargas mas pesadas	> 0.73	Todos los casos	Incremento de la T salida del TLE.

Fuente : Hydrocarbon Processing, Feb. 1,974 pag. 85

La producción de olefinas se consigue en una etapa intermedia químicamente inestable.

Por esta razón, el proceso de craqueo tiene que ser interrumpido y estabilizado después de un tiempo perfectamente definido con la finalidad de conseguir una producción conveniente de olefinas. La estabilización se efectúa por enfriamiento brusco (quenching) del gas de craqueo, una vez fuera de los tubos de reacción y a una temperatura crítica entre 680 y 700 °C. Este enfriamiento extrarápido se produce hoy en cuestión de 5 a 10 milisegundos dentro de los enfriadores de gas de craqueo (quenchers) que aquí se describen.

Una vez realizado un enfriamiento hasta 350-450°C, éste se prosigue por inyección de aceite hasta unos 150°C. Después de la separación de agua y aceite se comprime el gas bruto y se envía a la unidad separadora.

Los enfriadores de gas de craqueo están concebidos hoy en día únicamente como evaporadores para producción de vapor de media y alta presión (entre 50 y 140 atm.). Los humos que salen del horno de craqueo (figura 5-5). se utilizan para precalentar el agua de alimentación y para recalentar el vapor, bien en un equipo central que recoge los humos de varios hornos, ó mediante recalentadores y economizadores individuales integrados en los hornos.

El vapor de alta presión procedente de los recalentadores (frecuentemente a 120 atm. y 540°C) se descargan en turbinas que seguin a la compresión del gas bruto, los cuales son generadores de energía eléctrica. Parte del vapor se extrae de las turbinas a una presión adecuada y se envía al proceso en calidad de vapor de dilución. En una planta grande de 500 mil toneladas métricas/año de capacidad de producción de etileno van instalados de 10 a 15 hornos con 20 a 30 enfriadores de gas de craqueo (quenchers) que producen globalmente aproximadamente 300 a 350 toneladas/hora de vapor a alta presión (figura 5-6).

Se hará una breve descripción de los enfriadores de gas de craqueo. Los gases de craqueo fluyen por la cámara de entrada que va unida por brida a la tubería de transferencia y llegan al enfriador por el fondo, fluyendo desde aquí a los tubos interiores que están rodeados por agua en ebullición, es decir, a la presión de generación de vapor. El enfriamiento de los gases se efectúa en los tubos interiores del sistema de tubos dobles. Una vez fuera de los tubos de enfriamiento, se recoge el gas de craqueo en la cámara de salida y se conduce a la tubería de "quenching" donde se produce un enfriado posterior por inyección de aceite.

El cuerpo del enfriador se compone de elementos individuales de tubos dobles, cada elemento se compone a su vez de un colector oval inferior y un colector oval superior, tubos planos prensados en forma oval a los que se sueldan los tubos interiores y exteriores por sus extremos. El cuerpo a presión del lado de vapor queda formado así por los tubos exteriores que forman una camisa de agua alrededor de cada tubo interior y por los colectores ovalados situados a ambos extremos. Los enfriadores están constituidos por varios tubos dobles cuyos extremos van soldados a los tubos ovalados y éstos se agrupan en la parte inferior en dos colectores de agua y en dos colectores de agua/vapor en la parte superior. Juntamente con el calderín de vapor situado más arriba, en el que se produce la separación de la mezcla vapor/agua y con los tubos de subida y bajada, el conjunto constituye un generador de vapor por circulación natural (figura 5-7).

Los enfriadores (quench cooler) pueden ser colocados en el tope del horno o en un soporte y pueden ser de diseño vertical u horizontal.

Existen dos tipos de disposición de serpentín en un horno de pirólisis: la primera cuando la salida de los gases de craqueo es por el tope de la zona radiante (figura 5-8) y la segunda (figura 5-9) cuando la salida de los gases es por la parte inferior lateral de la zona radiante. Cuando la salida es por el tope cada serpentín de craqueo está suspendido verticalmente y fijado por muelles ó contrapesos al tope del codo de cada tubo de la zona radiante. Cuando son calentados cada tubo se puede expandir libremente hacia abajo. Cuando la salida es por la parte inferior lateral, los tubos deberán ser fijados por una conexión con el enfriador, de este modo la expansión libre hacia abajo no se consigue. Una suspensión deberá ser provista desde el tope y el fondo en los codos de los tubos. Es obvio que para un diseño de serpentín más sofisticado, la salida por el tope es preferida. Las desventajas de este diseño es que el enfriador deberá estar montado sobre el tope de la caja radiante y la accesibilidad para

su mantenimiento es más difícil. La colocación del enfriador al tope se recomienda, solamente para operaciones más severas.

La salida por la parte lateral inferior tiene la ventaja de su fácil accesibilidad, pero la desventaja de su alta caída de presión y un tiempo de residencia largo en la línea de transferencia.

En el caso de enfriadores verticales el flujo es normalmente hacia arriba. Los enfriadores horizontales permiten un diseño más compacto, debido a las altas presiones de vapor alcanzadas. Este diseño es elegido por su excelente accesibilidad.

5.4 Separación de Etileno.

A una temperatura cerca a 5°C los flujos de tope provenientes del deetanizador ingresan a un fraccionador etileno/etano. Este equipo opera a 275 psi.man., la concentración de etileno recuperado está en el rango de 99.8 - 99.95 % molar. Se requieren alrededor de 100 a 120 platos para separar el etileno del etano. La separación entre etileno y etano es un tarea exacta debido a la baja relación entre volatilidades relativas que existen entre esos hidrocarburos. Los razones de reflujo varían desde 4.5 a 5.5 dependiendo de la composición, condición de la carga, especificación de los productos (pureza). El reflujo después de ser condensado con una refrigeración a baja temperatura con propileno, es bombeado hacia la torre. Si la corriente de fondos de etano se recicla para la pirólisis, su contenido de etileno no deberá ser mayor de 2%.

Con una temperatura del hervidor de alrededor de 12-17°C, la condensación del propileno puede ser usada para calentar los fondos, afectando considerablemente la economía en la compresión del refrigerante.

Las corrientes de fondos son vaporizados porque ellas serán enviadas a la sección de pirólisis, y su capacidad de

refrigeración es empleada en diferentes puntos de la sección de refrigeración del proceso.

El etileno producido es enviado a un almacén o a una red, desde la cual es distribuida a los consumidores. En esta línea la presión puede estar alrededor de 500 a 2000 psig.

5.5 Sistemas de Refrigeración.

Una parte importante de una planta de etileno es el sistema de refrigeración. La recuperación del etileno depende de la flexibilidad de este sistema.

El nivel de temperatura al cual el calor está siendo extraído en un proceso de recuperación de etileno varía con el proceso empleado y especialmente con la extensión de la separación de componentes deseado. La refrigeración que es usada en la mayoría de las plantas de recuperación de etileno, emplea el retiro de calor por un sistema capaz de operar a temperatura tan bajas como sea posible con agua de enfriamiento. Sin embargo, este sistema no es siempre posible de ser empleado. Una manera simple de refrigeración es conocida comercialmente como "steam - jet refrigeration". Empleando este sistema, es posible enfriar el agua por una expansión brusca, logrando obtener agua de enfriamiento a temperaturas tan bajas como 1.5 °C. Sin embargo, los requerimientos de vapor para conseguir este nivel de temperatura son relativamente altos.

La refrigeración con agua solamente deberá ser considerada cuando las temperatura de proceso estén en el rango de 10-16°C. Esto requiere una gran cantidad de vapor de baja presión.

Existe una amplia variedad de sistemas de refrigeración empleados en una planta de separación de etileno. Aparte del mencionado anteriormente podemos citar, los sistemas de refrigeración mediante amoníaco, hidrocarburos halogenados (freónes); sistemas de refrigeración mediante propileno, etc.

- Sistema de Refrigeración con Etileno.

A continuación describiremos un sistema típico de refrigeración de etileno: la figura 5-10 muestra, un sistema de refrigeración mediante etileno. Este es empleado como un refrigerante a una temperatura intermedia de -68°C y una temperatura inferior de -101°C en el proceso. Los vapores refrigerantes provenientes del evaporador a baja temperatura fluyen al separador de etileno y luego al compresor a una presión aproximada de 0.5 psig. y el vapor de temperatura intermedia fluye al compresor en un punto apropiado a 65 psig. aproximadamente. Los vapores salen del compresor de etileno a una presión aproximada de 275 psig. La condensación del etileno (refrigerante), es afectada por un bajo nivel de propileno. Enfriamiento convencional no puede ser empleado para la condensación porque el etileno estaría sobre su temperatura crítica.

El empleo de varias etapas de evaporación instantánea (flashing), aumenta la eficiencia del ciclo de refrigeración y resulta en un bajo requerimiento de potencia del compresor. Sin embargo, no es económico emplear más de dos etapas de flashing para el etileno.

- Sistema de Refrigeración con Propileno.

La figura 5-11, muestra el diagrama de flujo de un sistema de refrigeración con propileno.

Tres niveles de refrigeración están indicados. En una unidad de recuperación de etileno a baja temperatura (fraccionadora), la refrigeración con propileno es empleada para enfriar la carga que ingresa al demetinizador, para condensar el reflujo en el deetanizador y en el fraccionador de etileno-etano, y para condensar el etileno empleado como refrigerante.

Los vapores de propileno están a una temperatura aproximada de -40°C y una presión de 5 psig. ingresan a la succión del compresor de propileno refrigerante y son comprimidos hasta aproximadamente 245 psig. dependiendo de la composición de refrigerante y de la temperatura disponible del agua de enfriamiento. El propileno líquido después de la condensación es subenfriado con las corrientes de proceso y luego fluye a los evaporadores de alta temperatura y a la primera etapa del separador instantáneo (flash drum) de propileno. Una parte del vapor de esta primera etapa es empleada para recalentamiento y cualquier flujo extra es enviado al compresor. El líquido de esta primera etapa fluye a un evaporador de temperatura intermedia y a la segunda etapa del separador instantáneo de propileno. Los líquidos de la segunda etapa son enviados a los evaporadores de baja temperatura. Los vapores provenientes de los evaporadores de temperatura intermedia y de la segunda etapa del separador instantáneo ingresan en un punto apropiado al compresor y los vapores de baja temperatura regresan a la succión del compresor.

5.6 Variables Operativas.

Para un diseño cabal del serpentín del horno de pirólisis, se deberá entender las relaciones existentes entre las condiciones operativas del horno y los productos de craqueo.

Para una carga dada las principales variables que afectan al rendimiento de producto son: conversión de la carga, tiempo de residencia en la zona radiante del serpentín y la presión parcial en la zona de reacción.

- Severidad.

Cuando hidrocarburos ligeros son empleados como carga de pirólisis, es conveniente emplear un porcentaje de la conversión del principal reactante como una indicación de la severidad del craqueo. La conversión de un constituyente particular el cual está presente en una concentración razonable en la carga, puede

ser determinado con suficiente precisión por análisis de la carga y de los efluentes. Luego, por ejemplo, cuando mezclas de propano y etano son craqueadas, es más conveniente emplear la conversión de propano como una base. Como el rendimiento de propano a partir de etano es despreciable y la diferencia entre el propano contenido en la carga y en los efluentes representa el cambio neto debido a la reacción. El rendimiento de etano a partir de propano, es por otro lado significativo; así es que, el etano contenido en el efluente no consiste solamente de carga no reaccionada (etano), sino también de etano obtenido a partir de la descomposición del propano.

Matemáticamente la severidad viene definido por la ec. 5.1:

$$KSF = \int_{\theta_1}^{\theta_2} k d\theta$$

donde:

- KSF : Kinetic Severity Function
- K : Cte. de velocidad de reacción
- d θ : Diferencial de tiempo de residencia
- θ_1 : Tiempo de residencia en el punto i

El límite superior máximo posible de severidad que puede ser alcanzado en un horno de craqueo está determinado por dos factores:

- 1.- Temperatura límite del tubo; es decir, la temperatura a la cual el tubo puede sufrir un deterioro mecánico.
- 2.- Deposición de coque sobre las paredes del tubo y/o ensuciamiento de las tuberías y equipos de proceso situados a la salida de los efluentes del horno, a tasas más rápidas que las calculadas, lo que origina frecuentes paradas para limpieza.

Una idea del valor que puede alcanzar la severidad está relacionado con la temperatura de salida del horno que se alcanza y además el tiempo de residencia.

- Tiempo de Residencia.

Este parámetro está definido matemáticamente por la ec. 5.2:

$$\theta = V/Q$$

diferenciando tenemos la ec. 5.3:

$$d\theta = \frac{dV}{Q}$$

expresando el flujo volumetrico como función del volumen nos da la ec. 5.4:

$$Q = f(V)$$

simplificando se obtiene la ec. 5.5:

$$d\theta = \left(\frac{250 * P_r * \Pi * D^2}{R * (T + 273.15) * F} \right) dZ$$

tomando incrementos tenemos la ec. 5.6:

$$\Delta\theta = \left(\frac{250 * P_r * \Pi * D^2}{R * (T + 273.15) * F} \right) \Delta Z$$

donde:

- 250; es un factor de conversión.
- P_r ; presión en atmosferas.
- D ; diámetro interno del serpentín.
- R ; 0.082 atm*lt/mol-gr*°K
- T ; temperatura en °C.
- F ; flujo total en moles/seg.

Para cada incremento de Z se tiene un incremento en el tiempo de residencia expresado por la ec. 5.7:

$$\theta_2 = \theta_1 + \Delta\theta$$

θ_1 : tiempo de residencia hasta el inicio del incremento.

θ_2 : tiempo de residencia al final del incremento.

En un horno operativo, el tiempo de residencia tiene un efecto significativo sobre el rendimiento total de etileno y no puede ser variado en forma apreciable en una operación real.

El tiempo de residencia es una variable que dependiendo del tipo de carga procesada tiene un rango de significancia operativa, el cual determina la severidad del craqueo. No debe ser excedido como para que se produzca la desintegración del etileno en productos de menor importancia económica y en la formación de coque, el cual origina múltiples problemas en la operación del horno y en la eficiencia del mismo.

En la tabla 5-9 se muestra algunos resultados industriales del tiempo de residencia vs. la carga:

Tabla 5-9 : COMPARACION DE TIEMPO DE RESIDENCIA

	1	2	3	4
Carga (%W)				
Metano	1.08	0.01	0.00	0.29
Etileno	0.02	0.00	0.00	0.02
Etano	97.20	1.54	0.00	69.31
Propileno	1.35	0.70	0.00	0.46
Propano	0.35	97.20	1.57	28.96
n-Butano	0.00	0.63	95.33	0.96
i-Butano	0.00	0.00	3.10	0.00
Condiciones Operativas				
Tiempo Residencia(seg)	1.39	1.35	1.07	0.85
Temperatura salida (°C)	829	834	793	849

- Relación Vapor/Hidrocarburo.

En la actualidad todos los hornos comerciales empleados en la producción de olefinas se llevan a cabo en presencia de vapor, el cual cumple tres funciones principales:

- 1.- Bajar la presión parcial de hidrocarburo y conseguir una alta selectividad hacia los productos olefínicos deseados.
- 2.- Reducir la presión parcial de los hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición en la zona de alta conversión, bajando la tendencia a formar coque en los serpentines de craqueo y disminuyendo el depósito de breas sobre las paredes de los intercambiadores y tuberías de los equipos situados corrientes abajo.
- 3.- Conseguir un efecto oxidante sobre la superficie del tubo para disminuir en forma significativa el efecto catalítico del acero y el níquel, que de otra manera podrían promover las reacciones de coquificación.

La cantidad de vapor a emplearse, está normalmente expresada en Kg de vapor/Kg de hidrocarburo; es establecida solamente después de considerar todos los factores involucrados.

Algunos de ellos son: tipo de carga, severidad de craqueo, distribución de productos, características del serpentín, presión total a la salida del serpentín, y el diseño del equipo de enfriamiento brusco (quenching), y el sistema de procesamiento a ser instalado corrientes abajo.

En los reactores que se caracterizan por una baja caída de presión, la curva de presión parcial de hidrocarburos se incrementa gradualmente a medida que la reacción progresa a lo largo del serpentín y alcanza su máximo valor a la salida. En estos casos, las condiciones de salida definen la cantidad de vapor requerido.

La razón vapor/hidrocarburo requerida para conseguir cualquier presión parcial de hidrocarburos específica fuertemente dependiente de la presión parcial a la cual la pirólisis es llevada a cabo, así como, del peso molecular de los hidrocarburos efluentes.

A continuación se muestra la tabla 5-10 en la que se observa la relación vapor/hidrocarburo para diferentes cargas.

Tabla 5-10 : DILUCION DE VAPOR PARA DIFERENTES CARGAS

Carga	Relación vapor/HC (kg/Kg)
Etano	0.35
Butano	0.50
Nafta ligera	0.50 - 0.60
Nafta pesada	0.60 - 0.70
AGO	0.80 - 1.00

Fuente : Hydrocarbon Processing, Jul. 1,974 pag. 117

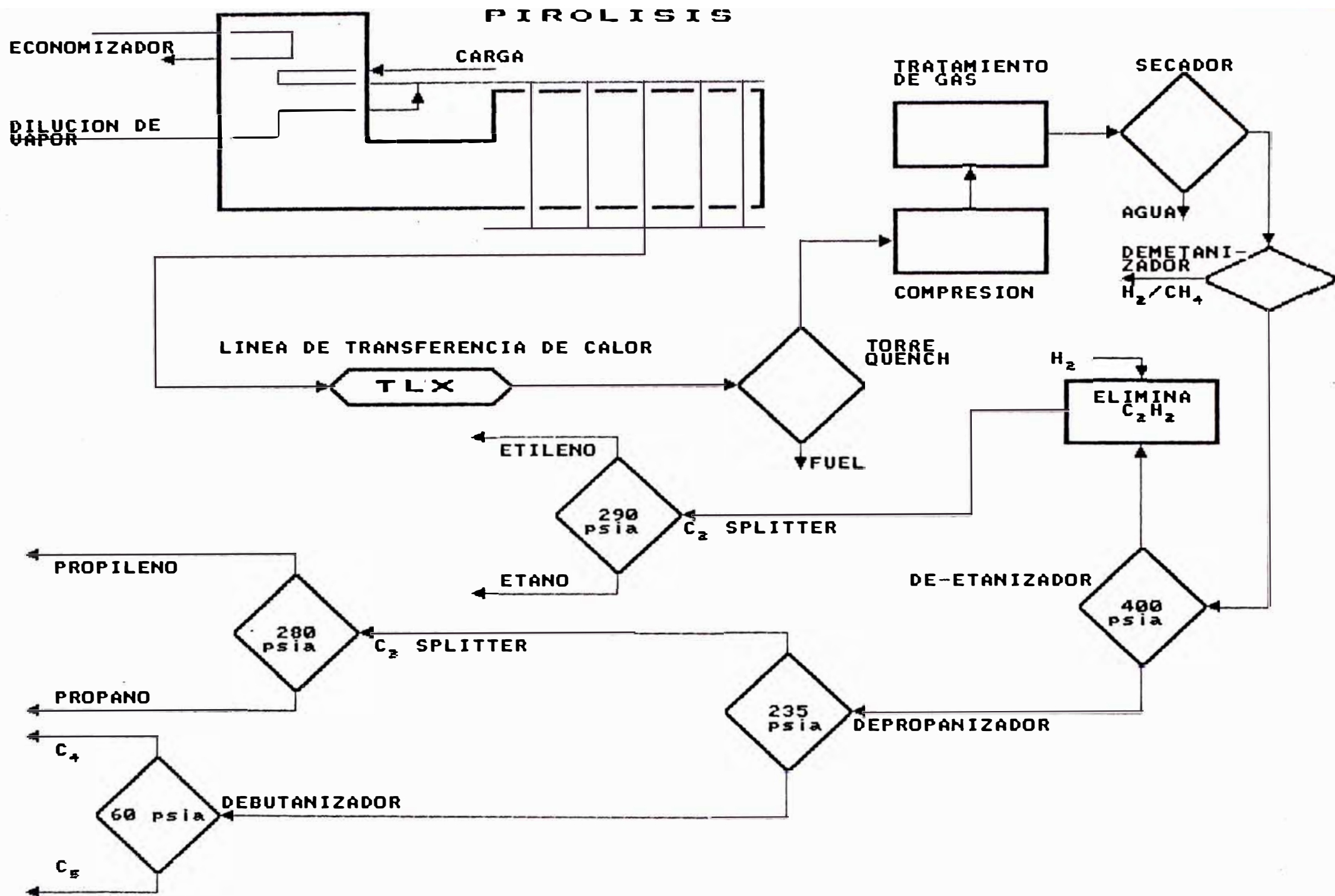


FIG. 5-1 ELABORACION DEL ETILENO

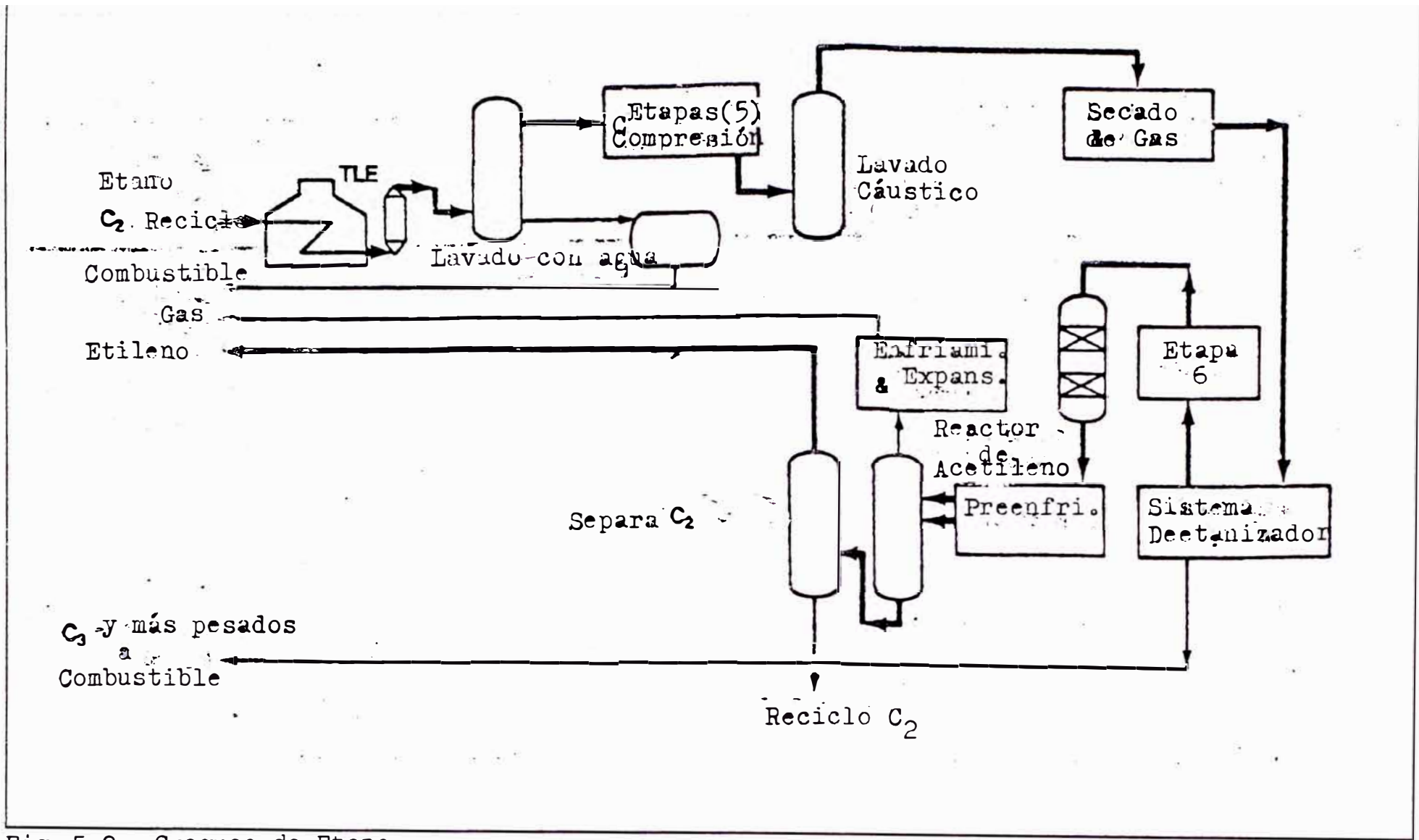


Fig. 5-2 : Craqueo de Etano

Fuente: Hydrocarbon Processing. Mar. 84, pag. 84.

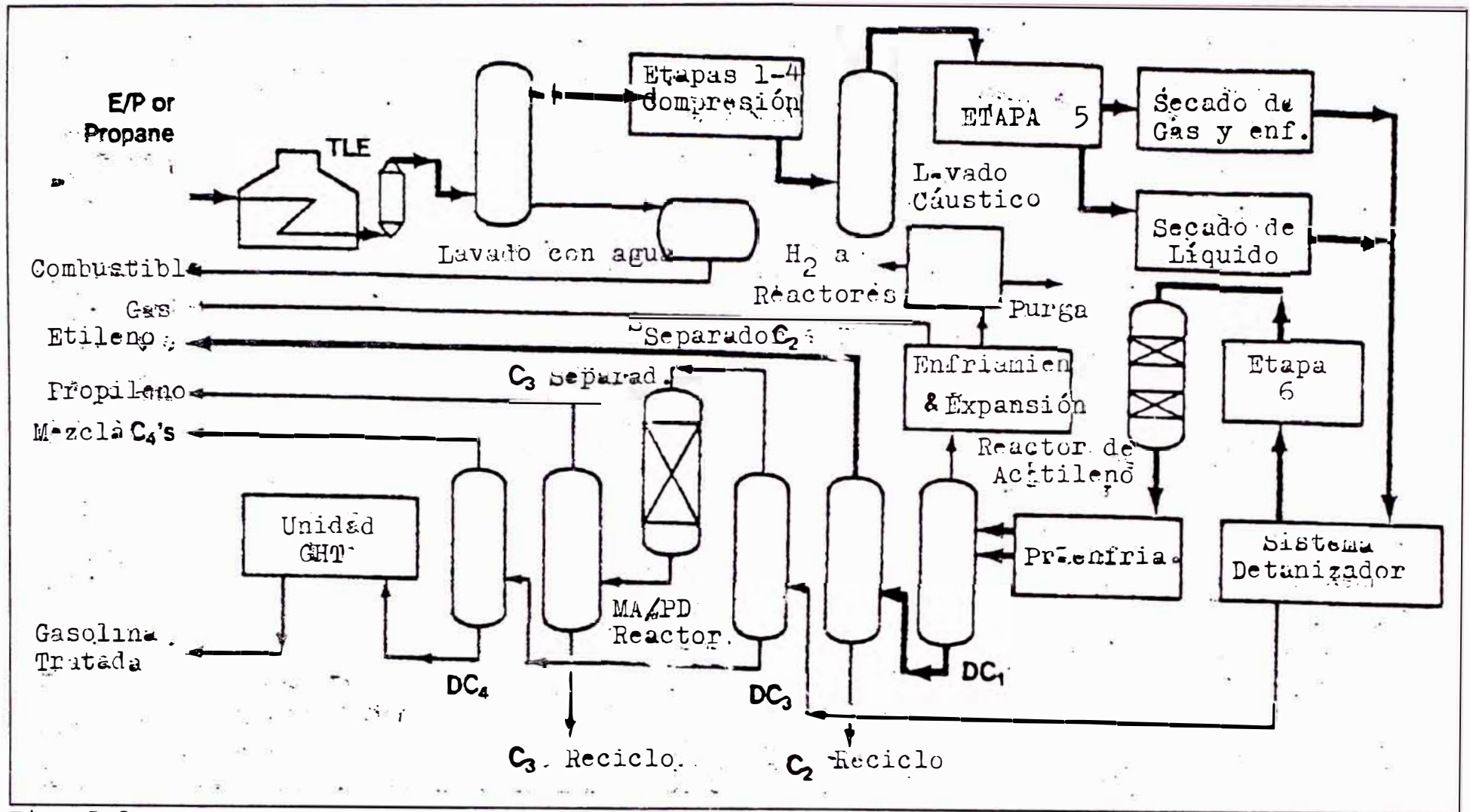


Fig. 5-3 Craqueo de etano/propano
Fuente: Hydrocarbon Processing, Mar.84, pag. 85

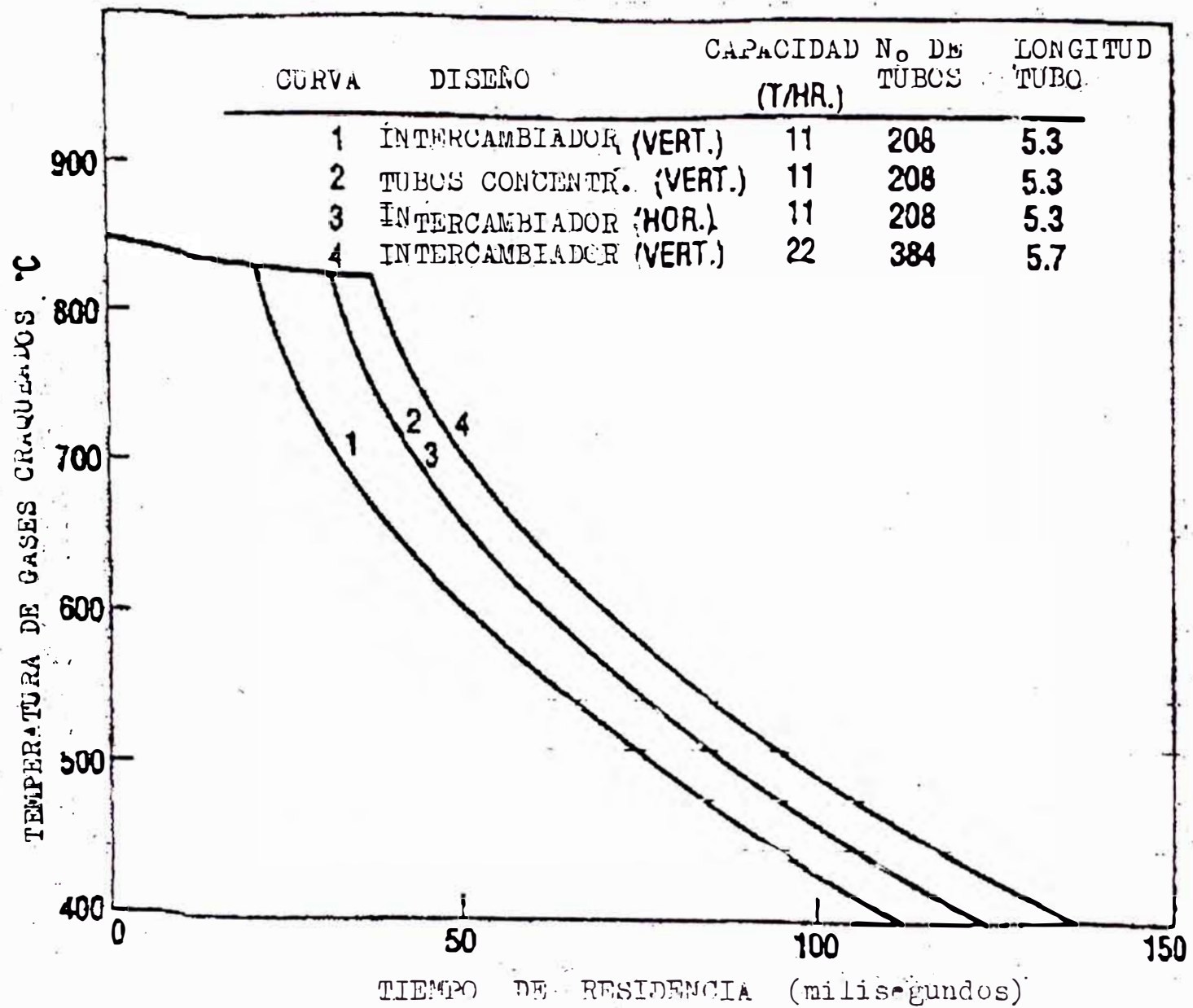


Fig. 5-4 Temperatura de productos craqueados vs. Tiempo de residencia

Fuente: Hydrocarbon Processing, Feb. 1974, pag. 84.

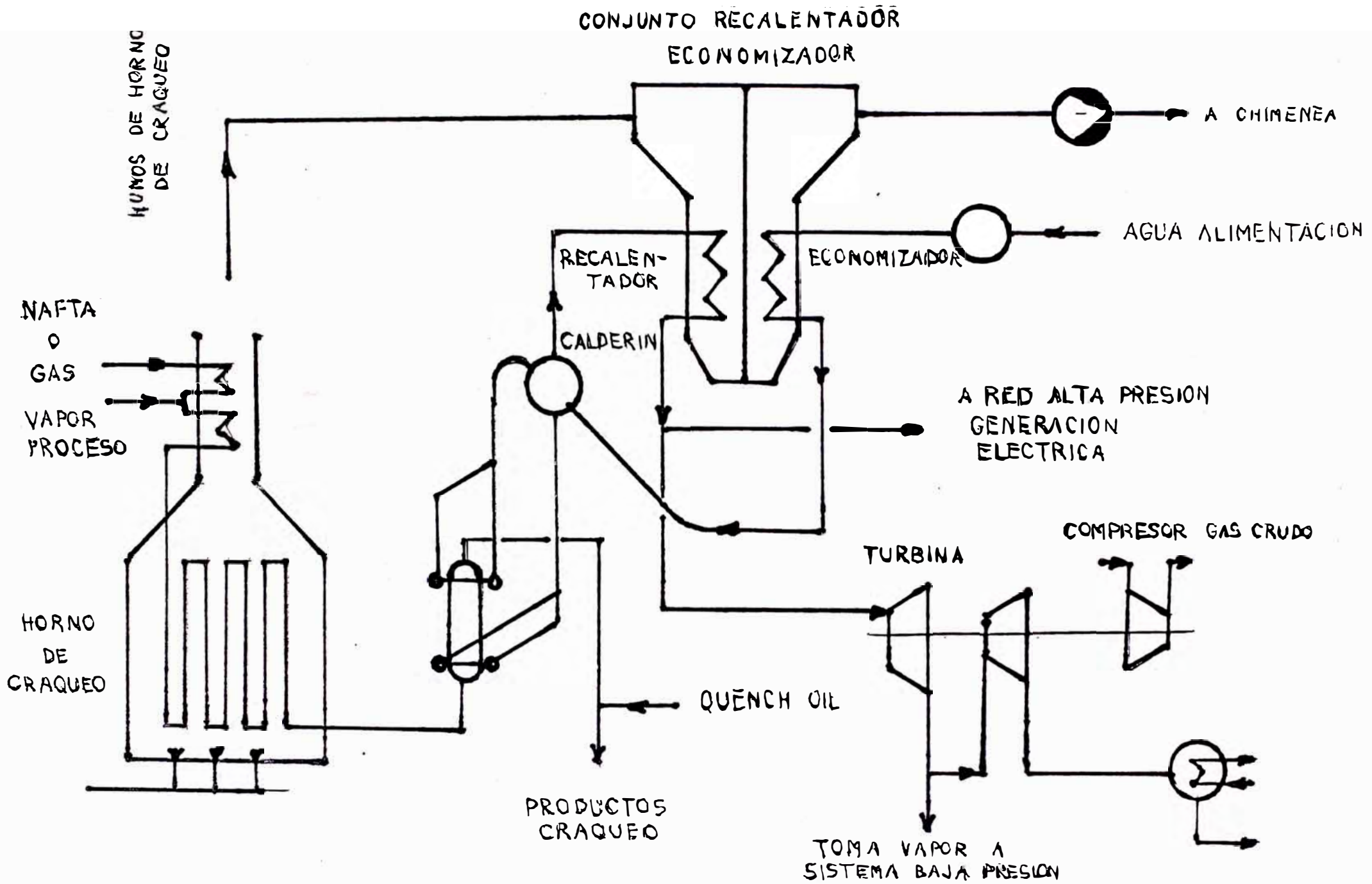


FIG 5-5 : SECCION CALIENTE DE UNA PLANTA DE ETILENO (SIMPLIFICADA)
Fuente: Ingeniería Química, Mayo 1984, pag. 72.

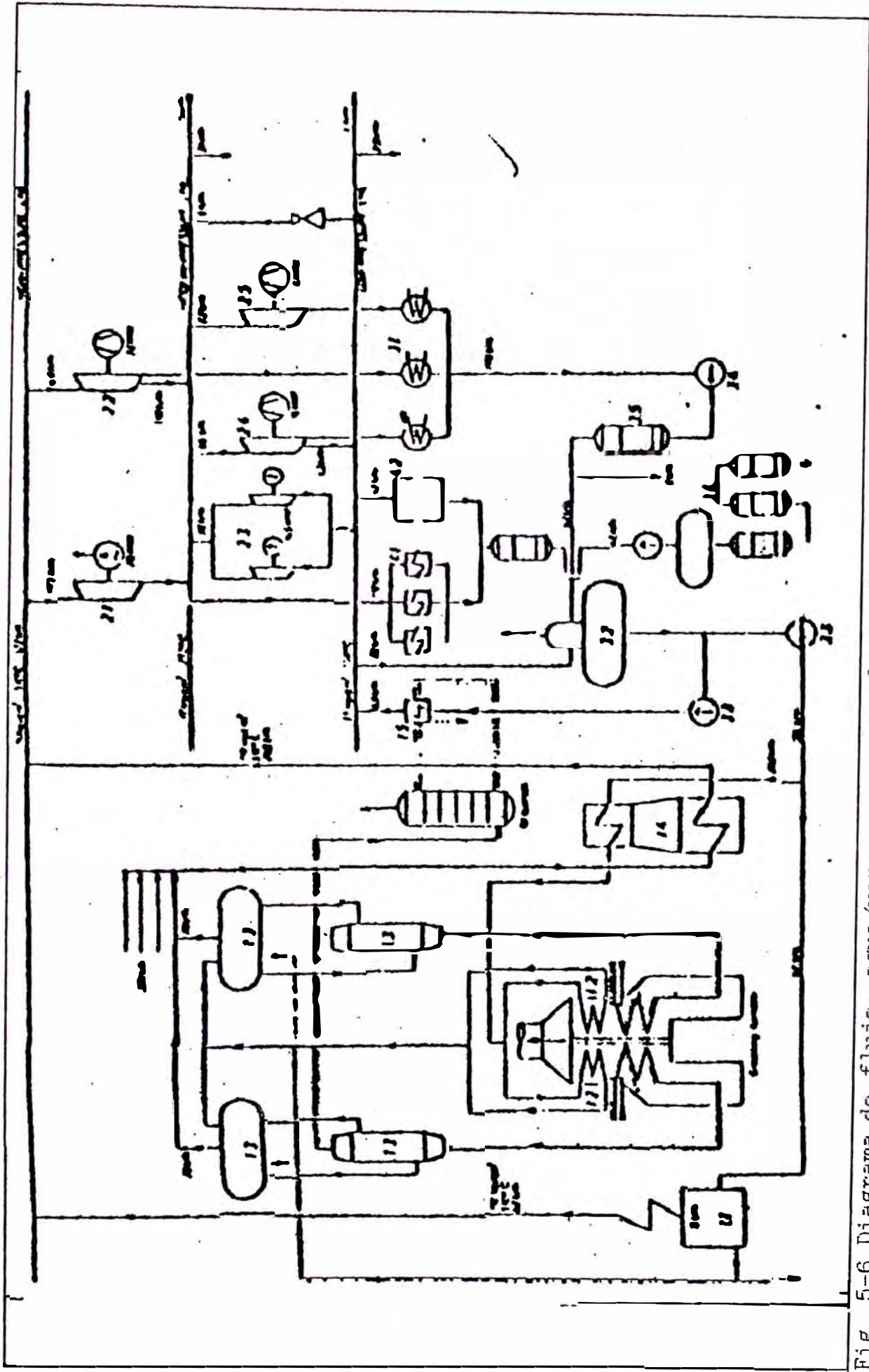


Fig. 5-6 Diagrama de flujo, agua/vapor para una planta de etileno de 400.000 TM/A

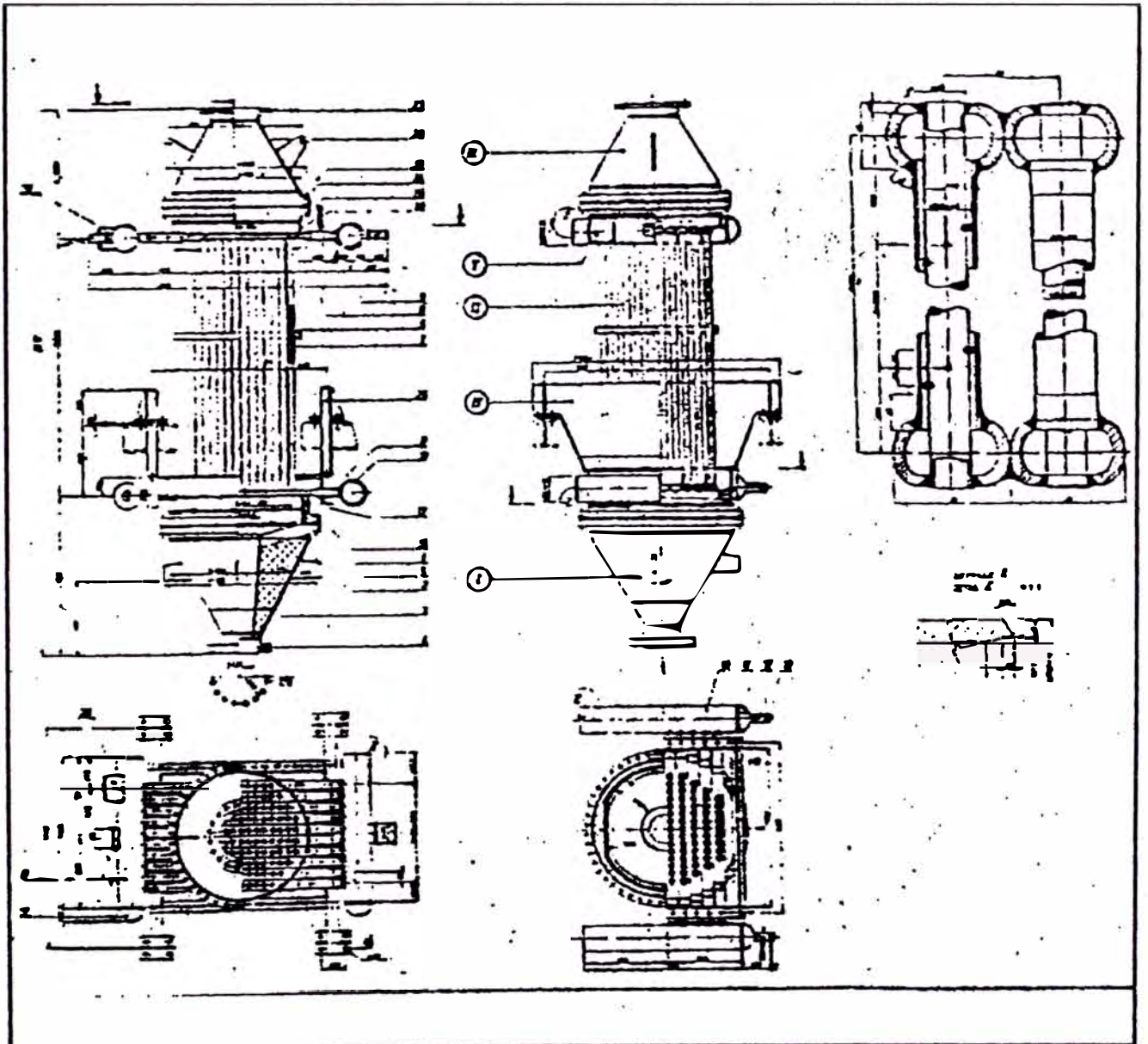


Fig. 5-7 Enfriador Rapido de doble tubo

Fuente: Ingeniería Química, Mayo 1984, pg. 76

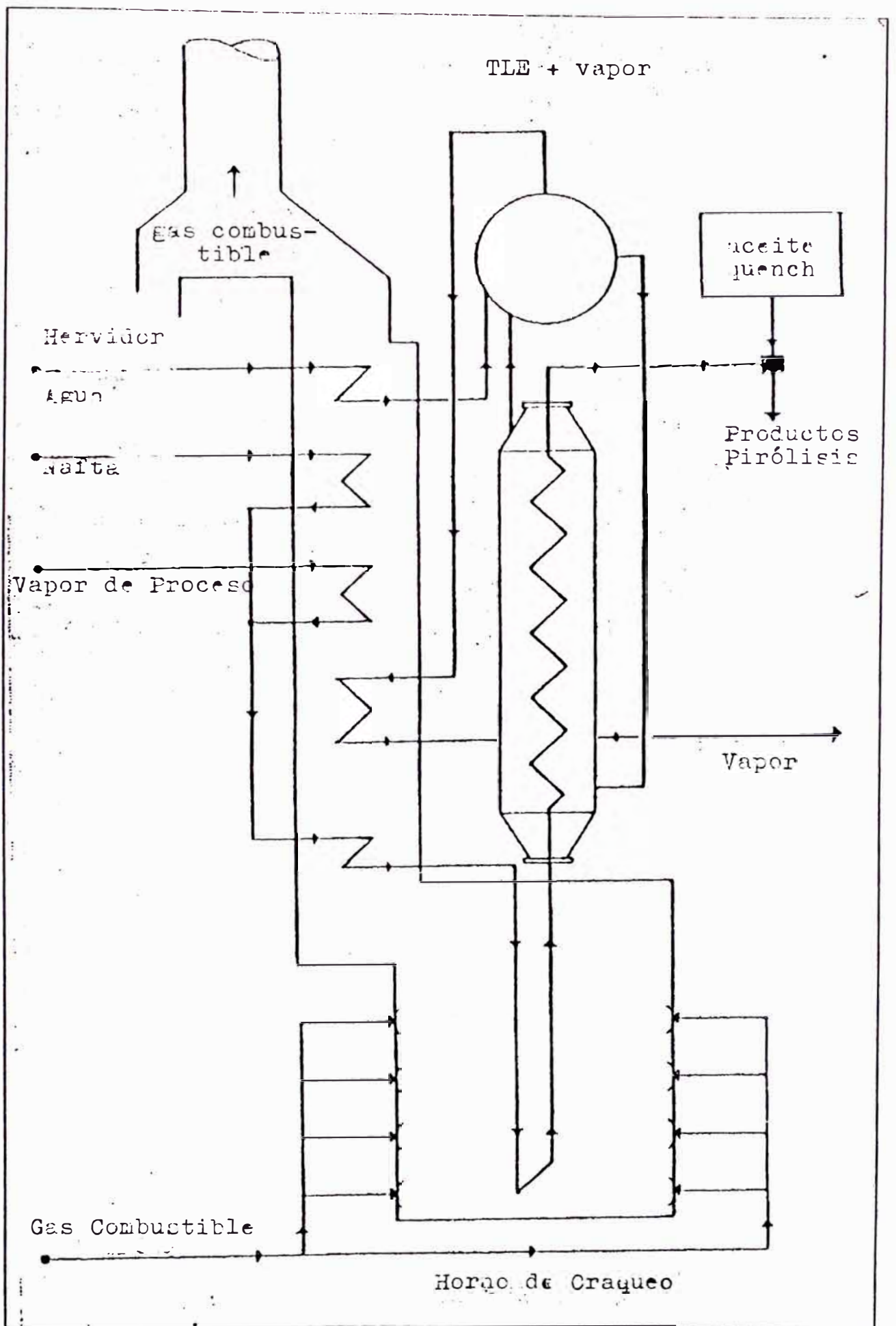


Fig. 5-8 Arreglo de enfriador rapido al tope del horno
Fuente: Hydrocarbon Processing, Feb. 1974, pag.85

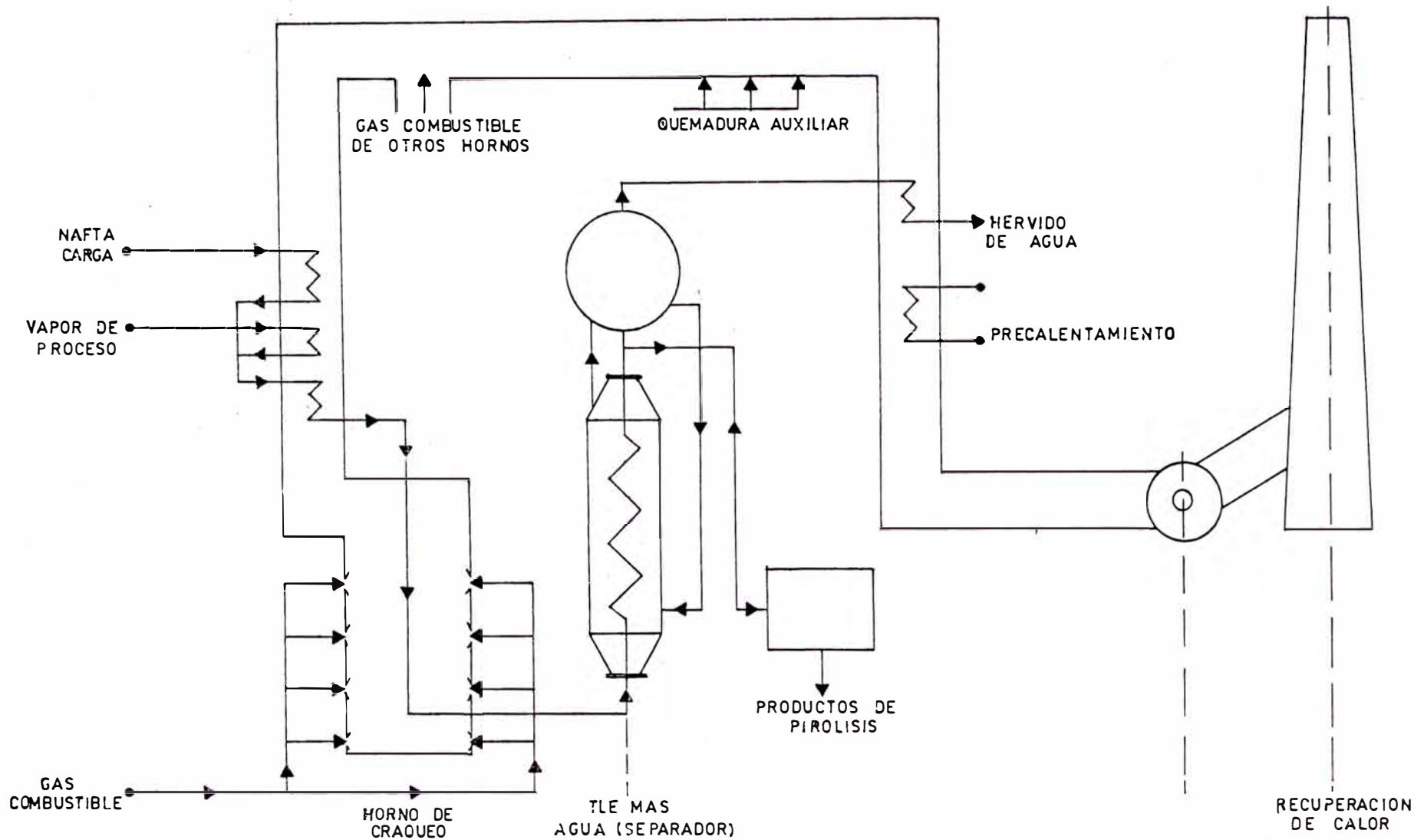


FIG. 5-9: HORNO CON SALIDA POR ABAJO CON UN ENFRIADOR DE QUENCH VERTICAL

Fuente: Hydrocarbon Processing, Febrero 1974, pag 86.

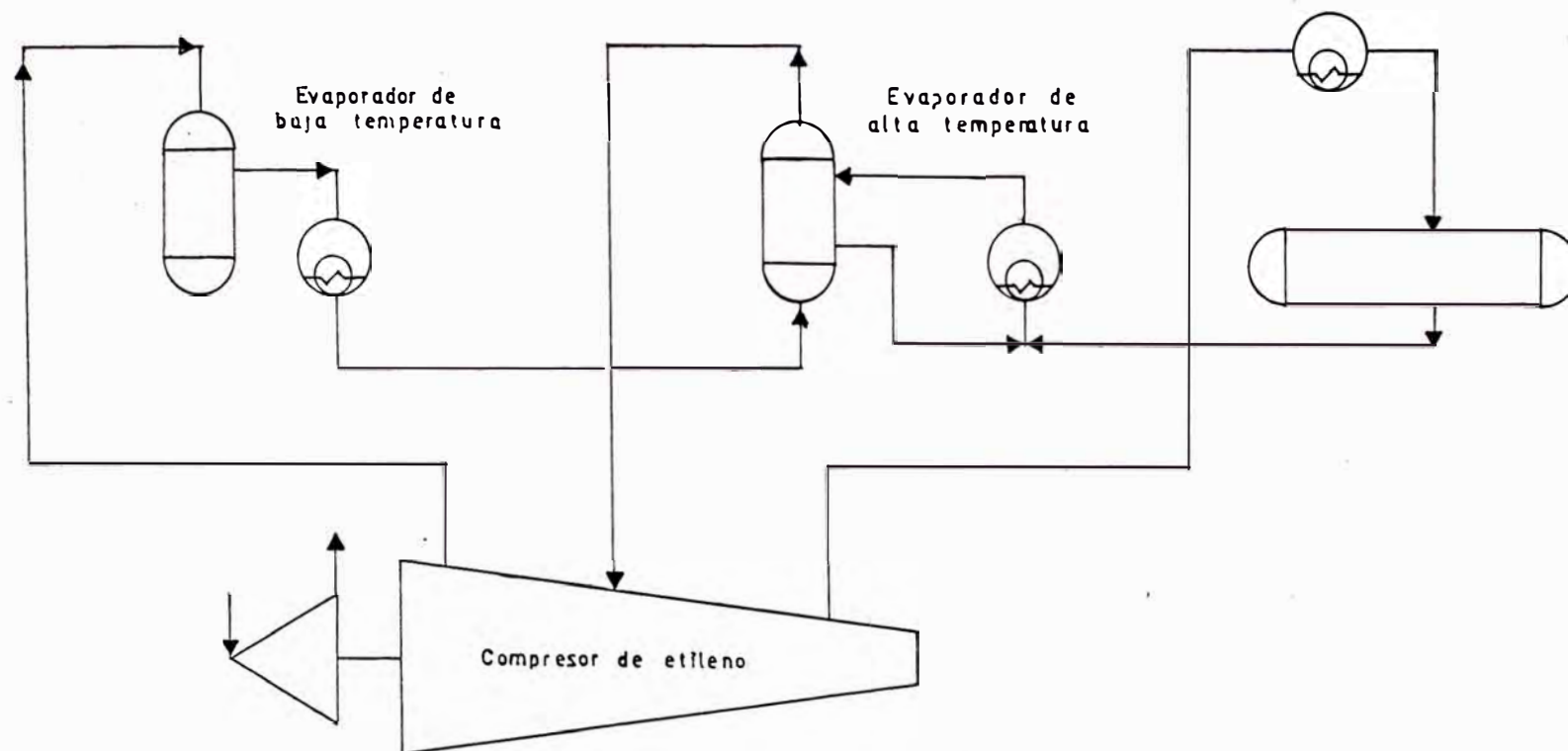


FIG. 5-10: SISTEMA DE REFRIGERACION CON ETILENO

Fuente: Oil & Gas Journal, 11 Mayo 1970 pag 61

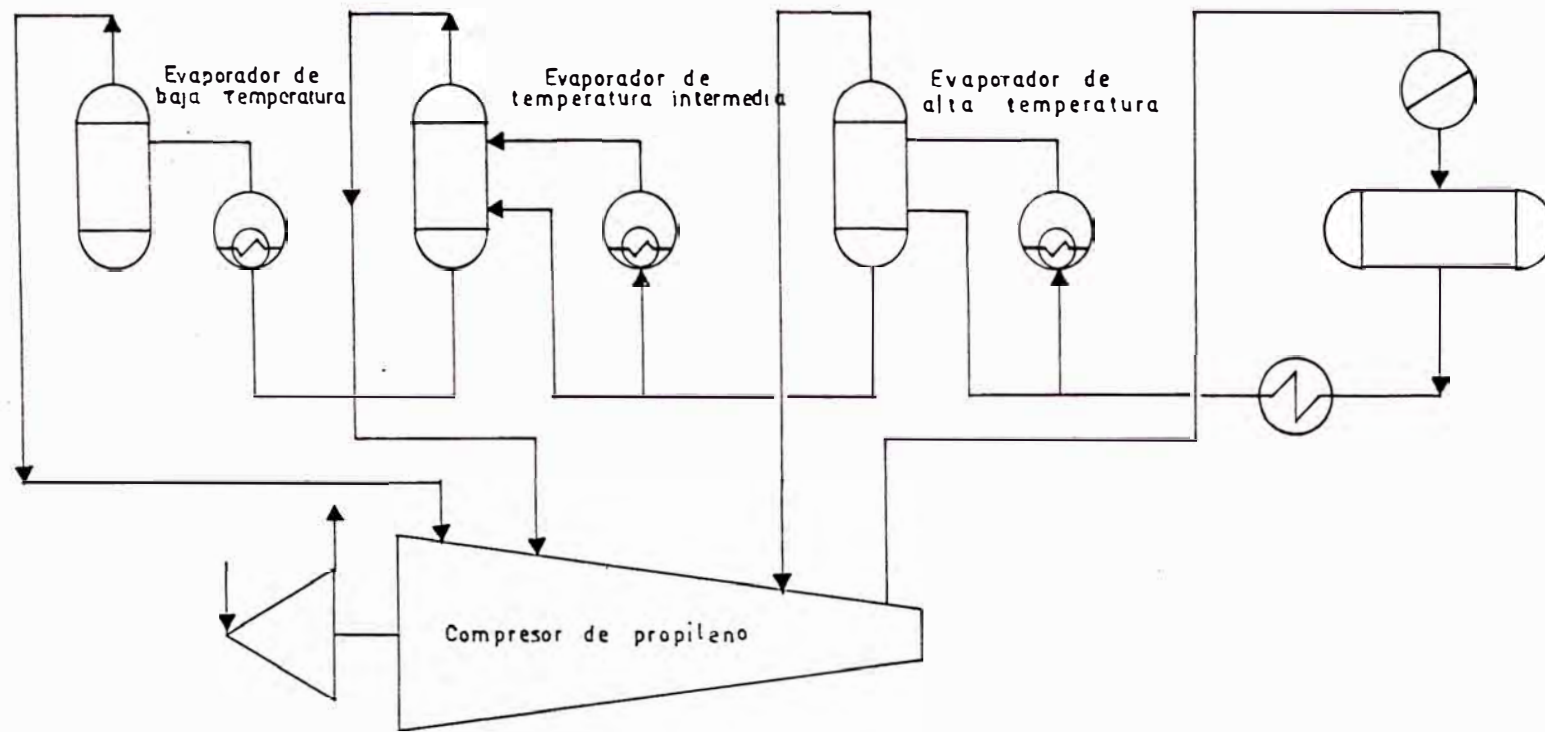


FIG. 5-11: SISTEMA DE REFRIGERACION CON PROPILENO

Fuente: Oil & Gas Journal, 11 Mayo 1970. pag 61

CAPITULO N° 6

MODELAMIENTO MATEMATICO DE LA PIROLISIS

6.1 Conceptos Generales.

Los modelos matemáticos para la simulación de pirólisis de hidrocarburos son normalmente empleados como una herramienta valiosa para múltiples estudios, siendo los principales los siguientes:

- 1.- La economía asociada con las diferentes cargas y los diferentes efluentes de las unidades de pirólisis están cambiando continuamente buscando mejorar las cargas y las condiciones.
- 2.- Para algunas unidades de pirólisis, algunas fracciones deben ser recicladas.
- 3.- El tiempo de operación de la pirólisis debe ser tan alto como sea posible, buscando siempre el rendimiento óptimo en el proceso.
- 4.- Las nuevas tecnologías de craqueo que están siendo desarrolladas, requiere una predicción de la distribución de efluentes.

Los modelos matemáticos pueden ayudarnos a resolver estos problemas de optimización de la operación. Existe ahora una tendencia hacia el desarrollo y al uso de modelos con un amplio rango de aplicación y existen trabajos pioneros mayormente relacionado con el craqueo de gases ligeros.

El modelamiento matemático de un proceso, está basado principalmente en tres aspectos:

En la descripción fenomenológica del sistema de proceso, el cual debe ser tan exacto y completo como sea posible, considerar la serie completa de especies químicas y los mecanismos de reacción globales.

Buscar la compatibilidad en los términos matemáticos (expresiones, ecuaciones, condiciones de frontera, etc.), fenómenos físicos y químicos, incluyendo la confiabilidad de los valores de parámetros asociados con los balances de masa, calor y momento; así como los parámetros cinéticos.

Lo concerniente al método numérico a emplear para resolver la serie de ecuaciones y condiciones planteadas.

El principal objetivo del modelo matemático es simular exactamente el sistema, para predecir el comportamiento del proceso, tanto dentro como fuera del rango de condiciones experimentales. Por el gran número de especies químicas involucradas, el número y tipo de reacciones, los dos primeros aspectos de la actividad del modelo (serie de reacciones y cantidad de ecuaciones cinéticas asociadas) son críticos y establecen el grado de simplificación que puede ser aceptado.

Otras limitaciones están relacionadas con el poco detalle y veracidad de los datos experimentales disponibles; por ejemplo: descripción inadecuada de la carga líquida (tales como naftas y gasoleos) y composición de efluentes; efecto de pared ó catalítico y/o formación de coque que interfiere con las reacciones en fase gas, y un incompleto ó incorrecto análisis de componentes minoritarios ó insignificantes (tales como los acetilénicos) en los efluentes gaseosos.

6.2 Definiciones

Proceso: Representa una serie real de operaciones o tratamiento de materiales, tal como es contrastado por el "modelo", que representan una descripción matemática del proceso real.

Sistema: Disposición de elementos (divisiones arbitrarias y abstractas del proceso) que están unidas entre sí por flujos comunes de materiales y/o información. La salida del sistema es una función no solamente de las características de los elementos

del sistema, que reciben el nombre de subsistemas sino también de sus interacciones e interrelaciones.

Parámetro: Propiedad del proceso o de su entorno a la que se puede asignar valores numéricos arbitrarios; también puede ser una constante o coeficiente de una ecuación.

Simulación: Estudio de un sistema o sus partes mediante manipulación de su representación matemática ó de su modelo físico.

Pirólisis: Cualquier método para descomponer un compuesto por el calor es una técnica pirolítica. Varios procedimientos son posibles, de los que vamos a dar algunos ejemplos. Algunas pirólisis se verifican a temperaturas bajas y con disolventes, como la descomposición a 60 °C en solución bencénica, de la benzazida ($C_6H_5CON_3$), en fenilisocianato, (C_6H_5NCO). Los procedimientos en fase vapor, pirólisis de propano, etilbenceno, etc. a temperaturas elevadas requieren tubos de reacción y un método de calentamiento. Existen importantes procedimientos pirolíticos industriales como:

- Craqueo de los hidrocarburos en la industria del petróleo.
- Conversión del benceno en difenilo.
- Pirólisis de la acetona o del ácido acético en ceteno.
- Producción de negro de humo a partir de metano.

Craqueo al Vapor: La descomposición térmica o pirólisis de los hidrocarburos en presencia de vapor se denomina craqueo al vapor.

6.3 Construcción de un Modelo.

La construcción de un modelo puede ser dividido en tres partes:

1.- Definición y Formulación del Problema.

En esta etapa se deberá definir el problema a resolver y se identificará los elementos claves que permitan solucionarlo. Deberán ser determinados el grado de precisión del modelo y sus usos potenciales. Se evaluará también la estructura y complejidad del modelo:

El número de variables independientes a ser incluidas en el modelo.

El número de ecuaciones independientes requeridas para describir el sistema (algunas veces llamado el "orden" del sistema).

- El número de parámetros desconocidos en el modelo.

Se tendrá que determinar si el modelo a desarrollar es adecuado para ayudar a resolver los problemas de optimización.

2.- Fase de Diseño.

Las actividades en la fase de diseño incluyen la especificación del contenido de la información, descripción general de la lógica del programa y algoritmos necesarios para desarrollar y emplear el modelo, codificación de la descripción matemática y simulación del modelo. Primero, definir las variables de ingreso y salida y determinar cual es el "sistema" y el "ambiente". Segundo, seleccionar la representación matemática específica a ser usada. Tercero, trasladar estas asunciones y restricciones del modelo resultante a lenguaje de cómputo. El uso de computadora por el modelo requiere que se verifique la disponibilidad de un adecuado soporte mecánico y lógico (hardware y software) de computadora, un medio específico de ingreso y salida al computador, desarrollo de la lógica del

programa y sus diagramas de flujo, y la definición de los módulos de programa y sus relaciones estructurales. El empleo de subrutinas existentes y base de datos ahorra tiempo pero puede agregar complejidad en un problema de optimización.

3.- Fase de Evaluación.

Esta fase es entendida como la verificación final del modelo completo. Pruebas de los elementos individuales del modelo deberán ser hechas en fases previas. La evaluación del modelo es llevada a cabo de acuerdo a un criterio de evaluación y a un plan de prueba establecido en la fase de definición del problema. Luego, se llevará a cabo una prueba de sensibilidad de los datos de ingreso y parámetros del modelo para determinar si las relaciones aparentes son principalmente físicas. Deberá emplearse datos reales en el modelo cuando sea posible.

Otro modo de verificación del modelo emplea tres etapas: verificación de la lógica, verificación de las asunciones del modelo, y verificación de la conducta del modelo. Estas tareas involucran comparar con ingresos y salidas reales ó tomados de la literatura, los datos obtenidos de la simulación. En general, los datos empleados en la formulación del modelo no deberán ser usados para la verificación de éste. Ya que la evaluación del modelo involucra criterios múltiples, deberá obtenerse opiniones expertas en la verificación de los modelos. Esta fase se ilustra en las figuras 6-1 y 6-2.

6.4 Tipos de Modelo.

Un modelo global para la simulación de un reactor de pirólisis, incluye las ecuaciones diferenciales de balances de masa, calor y momento, propiedades físico-químicas (calores específicos, entalpías, viscosidades, conductividades térmicas, etc.). Una clasificación conveniente de los tipos de modelo, está basado en el grado de sofisticación.

6.4.1 Modelo Empírico.

La integración de las ecuaciones diferenciales fundamentales, debe ser una función de la longitud del reactor ó tiempo de residencia. Este modelo empírico, ha sido en el pasado el método común más usado por los productores de olefinas. En general, se emplean unidades de craqueo tipo planta piloto, y reglas empíricas ó semiteóricas fueron adoptadas para la transferencia de información a unidades comerciales. En el caso más simple, una sola carga es evaluada para condiciones estándar en las unidades experimentales y los rendimientos de los efluentes fueron medidos, y luego adaptados a unidades comerciales.

Las Técnicas de modelamiento estrictamente relacionados a un modelo de regresión de estrecho rango, tales como los usados frecuentemente para los propósitos de control (usualmente desarrollado en las unidades comerciales) han sido ignoradas.

Estos modelos áltamente empíricos, los cuales pueden ser desarrollados rápidamente y son simples de usar, son aprovechados por numerosos productores de olefinas. Las tres diferentes razones que pueden explicar esta realidad son: primero, los productores de olefinas pueden usar sus experiencias y datos limitados para interpolar y desarrollarlo a gran escala; segundo, esta realidad parece más cercana con la práctica a los operadores de planta; finalmente, no siempre puede ser organizado un equipo de la compañía específicamente dedicado al desarrollo de modelos más sofisticados.

Algunas desventajas del modelo empírico son los siguientes:

- 1.- El desarrollo de cada modelo requiere un trabajo experimental costoso (junto con problemas analíticos) para producir los datos experimentales necesarios.
- 2.- Luego que el modelo ha sido establecido, su validez está estrictamente limitada a un rango específico de

cargas y a un reactor determinado. Predicciones precisas sólo son posibles sobre un rango limitado de condiciones operativas, y las extrapolaciones son de dudoso valor.

- 3.- Esos modelos no deben ser empleados para propósitos de diseño ó adaptación.
- 4.- Las reglas de aditividad para cargas puede resultar en predicciones imprecisas, luego la evaluación de nuevas cargas no puede ser hecha adecuadamente.
- 5.- Mezclas nuevas (ej. con recicló parcial de algún efluente) ó nuevas cargas necesitan trabajos experimentales previos.

6.4.2 Modelo Molecular.

Amplios trabajos han sido desarrollados en los últimos años sobre los modelos moleculares. Aunque el craqueo térmico involucra principalmente reacciones de radicales libres, solamente las reacciones moleculares globales adecuadas son consideradas en estos modelos. Algunos de ellos adoptan consideraciones parcialmente mecanísticas (radicales libres) para el esquema cinético molecular correcto, y son siempre necesarios para estimar los parámetros cinéticos una gran cantidad de datos experimentales de calidad a través de programas de optimización no lineales.

Ultimamente Sundaram y Froment (1977a) propusieron para la pirólisis del etano y propano un ejemplo de discriminación del mejor modelo cinético entre esquemas moleculares rivales. Esos esquemas cinéticos moleculares están normalmente simplificados para reducir el número de ecuaciones de velocidad a solamente unas pocas reacciones globales.

Esta aproximación molecular ha sido más o menos exitosamente aplicada a la pirólisis de etano, propano, butanos, y sus mezclas (algunas veces también mezclas con etileno y propileno). La descripción matemática del horno de craqueo está principalmente basada sobre modelos unidimensionales, considerando gradiente solamente en la dirección axial. Una descripción adecuada de las pérdidas de presión y perfiles de temperaturas a lo largo del serpentín y en la superficie del metal es una ventaja en este tipo de modelos cuando comparado con el empírico. La predicción de la composición de los efluentes es adecuada solamente cuando la composición de la carga y las condiciones de craqueo totales están dentro del rango de los datos experimentales.

Cuando se compara con los modelos de radicales libres (mecanísticos), las ventajas obvias son: una formulación más simple, pequeño tiempo de desarrollo, y un ahorro sustancial de almacenamiento y tiempo de cómputo. El modelo molecular tiene como mayor desventaja que no se puede extrapolar condiciones operativas y cargas fuera del rango de sus datos cinéticos originales si es que estos no describen adecuadamente la cinética.

6.4.3 Modelo Mecanístico ó de Radicales Libres.

En el modelamiento mecanístico ó de radicales libres, una serie de reacciones son determinadas, basadas sobre la descripción mecanística más probable. Constantes de velocidad son establecidas individualmente para cada reacción elemental através de mediciones cinéticas.

Los avances hechos en técnicas experimentales para obtener datos cinéticos termoquímicos precisos y detallados y la disponibilidad de datos de la pirólisis para componentes puros y mezclas sobre un amplio rango de condiciones permiten desarrollar modelos mecanísticos bien balanceados. Estableciendo la serie de reacciones, que consideran las especies más

relevantes. Las simplificaciones son hechas únicamente en la segunda etapa para reducir juiciosamente la complejidad. Para evitar el enorme número inicial de especies y reacciones, se hizo una adecuada discriminación de la serie global hipotética.

La complejidad del esquema cinético propuesto lleva a dos grandes dificultades: el número y la consistencia de las ecuaciones diferenciales, involucradas en la formulación del modelo. Por ello, es necesario el empleo de un algoritmo numérico eficiente (método predictor corrector de orden y paso variable: este método incluye la selección dinámica del tamaño del paso y el orden del método. Un método adecuado está dado por C.W. Gear); es también imprescindible el uso de un compilador químico. Este compilador provee la forma más eficiente para construir las matrices de los coeficientes estequiométricos y cinéticos que necesita el modelo matemático (Dente et al 1970; Allara Edelson, 1975; Comte et al. y colaboradores 1979).

Estos modelos tienen las siguientes propiedades:

- 1.- Su capacidad para una extrapolación amplia y una flexibilidad considerable (referido a componentes, mezclas y condiciones operativas). Después de la caracterización de los tipos de reacciones y de sus parámetros cinéticos y el empleo apropiado de las analogías estructurales o mecanísticas, un modelamiento inicial de las reacciones, constantes cinéticas, y distribución de productos puede ser desarrollada para hidrocarburos no considerados previamente.
- 2.- Solamente con este tipo de modelo puede tomarse ventaja simultáneamente del conocimiento teórico de la cinética y de todos los datos experimentales disponibles (escala de laboratorio, planta piloto y comercial).

- 3.- Luego que el modelo ha sido desarrollado, no es necesario emplear una planta piloto.
- 4.- La simulación de modificaciones son fácilmente llevadas a cabo (reciclo y nuevas tecnologías de craqueo).

Sin embargo, el modelo requiere más inversión y tiempo en su etapa inicial de desarrollo.

6.5 Determinación del Modelo a Desarrollar.

El craqueo térmico de etano, propano y sus mezclas considerando esquemas de reacción molecular ha sido derivada de la distribución de productos observadas, mecanismos de radicales libres, y principios termodinámicos. Las constantes de velocidad de reacción fueron determinadas de manera sistemática empleando técnicas de estimación que minimizan una función objetivo múltiple.

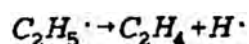
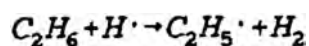
Para el diseño del serpentín de craqueo, una ecuación cinética global para la desaparición de la carga no es suficiente, debido a que la predicción de la distribución de productos es un aspecto muy importante en el diseño. Esto requiere una serie de ecuaciones cinéticas para una serie de reacciones que rindan los productos buscados. A pesar que las reacciones proceden vía mecanismos de radicales libres, para propósitos de simulación ó diseño se adopta un esquema simplificado denominado "esquema molecular" para solventar las dificultades matemáticas involucradas con la integración del sistema de ecuaciones diferenciales asociadas con las reacciones de radicales libres. Varios esquemas de reacciones moleculares han sido publicados para el craqueo de hidrocarburos ligeros. Ello lleva a una serie de ecuaciones diferenciales que contienen un gran número de parámetros cinéticos. Estos parámetros han sido obtenidos por un método de prueba y error, hasta que los resultados de la integración alcancen los resultados experimentales. El

procedimiento de prueba y error para la estimación de los parámetros es poco satisfactorio.

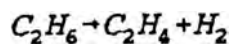
A continuación se presentarán modelos, en los cuales la determinación de los parámetros cinéticos han sido conseguidos aplicando una aproximación sistemática tan cercana como sea posible al mecanismo verdadero de radicales libres; los parámetros del modelo son estimados por regresión y las pruebas estadísticas adecuadas han sido aplicadas para comprobar la validez de las hipótesis de trabajo. Un esquema que lleva a valores negativos ó anormales para la energía de activación de uno ó más reacciones es rechazada. Si más de un modelo es aún considerado después de aplicar ese criterio, los resultados de los modelos son comparados para permitir la selección del modelo final.

6.5.1 Caso de Etano.

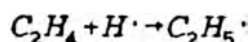
Las bases para el desarrollo de los esquemas de reacción son la distribución de productos. En el craqueo de etano, los principales productos son: etileno, hidrógeno y metano. Cantidades pequeñas de propano, propileno, acetileno y butadieno son también generadas. Las etapas de iniciación, propagación vía radicales libres y terminación están consideradas en el proceso. Las reacciones de radicales son empleadas aquí como una guía para construir el modelo molecular. La ruta principal para la obtención de etileno pueden ser escritas como (ec. 6.1 y ec 6.2):



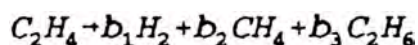
Sumando las ecuaciones 6.1 y 6.2 se obtiene la ec. 6.3:



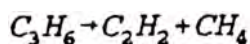
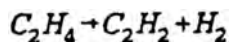
Se tiene la reacción de radicales libres (ec. 6.4):



y esto lleva a agregar una reacción reversible a la reacción molecular (ec. 6.3). De la termodinámica se deduce que la reacción es reversible bajo condiciones normales de craqueo. La reacción (ec. 6.3) forma parte de más del 90% de la velocidad de reacción total y ella es común a todos los modelos desarrollados. Estos difieren por uno ó más reacciones secundarias. Para esas reacciones secundarias se emplea el siguiente esquema:

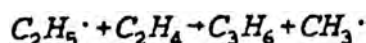


donde b_1, b_2 son elegidos para satisfacer los balances de masa, carbono e hidrógeno. Esta aproximación está limitada a un estrecho rango de condiciones operativas; sin embargo, esto es preferido porque refleja la verdadera naturaleza de las reacciones. Las siguientes reacciones (ec. 6.5 y 6.6) han sido propuestas para considerar la producción de acetileno:

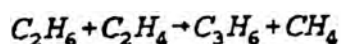


De la termodinámica se deduce que la ecuación (ec. 6.5) no tiene lugar bajo condiciones de craqueo normales, así es que solamente la ecuación (ec. 6.6) fue considerada.

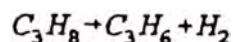
Para tener en cuenta la producción de propileno se propone la siguiente reacción de radicales libres (ec. 6.7) a temperaturas arriba de los 640 °C :



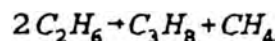
La ecuación molecular equivalente (ec. 6.8) es:



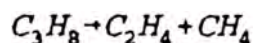
El propileno puede resultar de la descomposición de propano, el cual en términos moleculares es (ec. 6.9):



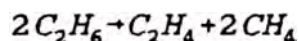
La formación de propano está dado por la ec. 6.10:



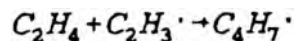
pero es bien conocido que para que el craqueo de propano se debe considerar la reacción (ec. 6.11):



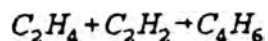
La siguiente reacción fue también considerada en uno de los modelos para la formación de metano (ec. 6.12):



Finalmente, la formación de butadieno fue asociada a la descomposición del radical $C_4H_7\cdot$. Lo que posteriormente origina la ec. 6.13:

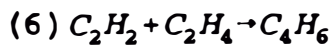
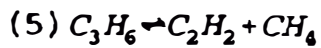
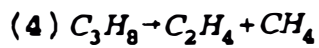
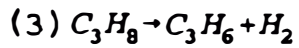
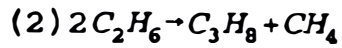
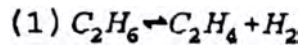


y desde luego la formación de butadieno esta dada por ec. 6.14:



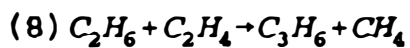
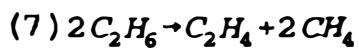
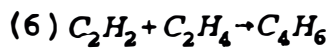
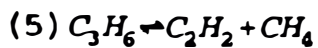
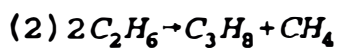
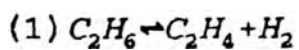
Tres modelos fueron escritos sobre las bases de las consideraciones anteriormente expuestas. Ellos están mostrados en las tablas 6-1, 6-2, 6-3.

Tabla 6-1: MODELO I



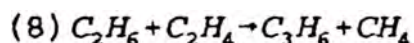
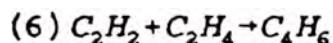
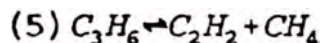
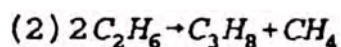
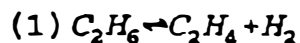
Fuente : Chemical Engineering Science, 1,977 vol. 32

Tabla 6-2: MODELO II



Fuente : Chemical Engineering Science, 1,977 vol. 32

Tabla 6-3 : MODELO III



Fuente : Chemical Engineering Science, 1.977 vol. 32

Las ecuaciones cinéticas dadas en las tablas anteriores (6-1, 6-2, 6-3) consideran que todas las reacciones, excepto la reacción (2) fueron tomadas como elementales, así es que el orden corresponde a la molecularidad. La reacción (2) es más compleja y fue asumida que es de primer orden.

En general se considera que la velocidad de reacción viene dada por:

$$r_1 = k_1 \prod C_j^{a_j}$$

$$C_j = \frac{F_j}{\sum_{j=1}^n F_j} \frac{P_t}{RT}$$

Para determinar los parámetros cinéticos de los modelos I, II y III; las ecuaciones cinéticas fueron substituidas en las ecuaciones de continuidad apropiadas para cada componente, y ellas fueron integradas y sus resultados comparados con los datos experimentales. Los parámetros de las constantes cinéticas figuran en la tabla 6-4.

El modo de estimación de los parámetros está basado en una regresión no lineal, que emplea el algoritmo de Marquardt. La integración de las ecuaciones diferenciales se llevó a cabo por medio del algoritmo predictor corrector de Runge-Kutta-Gill.

Tabla 6-4 : CONSTANTES CINÉTICAS-CASO DE ETANO

Constante Cinética	A (s ⁻¹ o L.Mol ⁻¹ s ⁻¹)	E (Kcal/Mol)
k ₁	4.652x10 ¹³	65.20
k ₂	3.850x10 ¹¹	65.25
k ₅	9.814x10 ⁰⁸	36.92
k ₆	1.026x10 ¹²	41.26
k ₈	7.083x10 ¹³	60.43

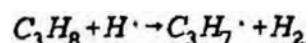
Fuente: Chem.Eng.Sci. 1,977 vol. 32 pag. 604

El modelo I fue rechazado, debido a que varios parámetros fueron negativos. El modelo II, asimismo, fue rechazado a pesar de encontrarse valores positivos a los parámetros, porque k₆ (tabla 6-4) fue hallado independiente de la temperatura y porque k₂, (tabla 6-4) no tuvo una significancia del 95% en el nivel de confiabilidad. Con el modelo III todos los parámetros fueron positivos, a una significancia del 95% en el nivel de confiabilidad y dependencia de temperatura.

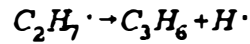
6.5.2 Caso de Propano.

A continuación se presenta un esquema cinético molecular que consiste de 9 reacciones conteniendo 10 especies y que se muestra en la tablas 6-5 y 6-6. Solamente las reacciones que no se han encontrado para el craqueo de etano serán mencionadas aquí.

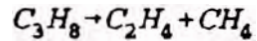
La siguiente reacción de radicales es considerada para la reacción de propileno e hidrógeno (ec. 6.15 y 6.16):



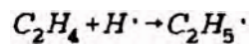
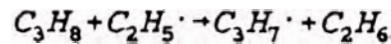
sumando esas dos reacciones de radicales libres y considerando



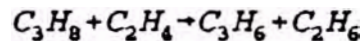
el paso intermedio de deshidrogenación, se obtiene (ec. 6.17):



La formación de etano está dada por las siguientes reacciones (ec. 6.18 y 6.19):

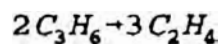


sumando las ecuaciones 6.18, 6.19 y 6.16 se obtiene la reacción molecular (ec. 6.20):

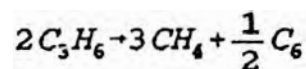


las reacciones secundarias que llevan a la formación de acetileno y butadieno fueron discutidas en el caso de etano.

El incremento regular de la selectividad del etileno y metano y la declinación de la selectividad del propileno está dada por la ec. 6.21:

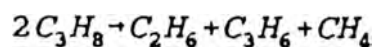
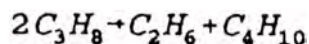


y la ec. 6.22:



En la ecuación 6.22, C_6 representa la fracción de C_6+ . En el caso de craqueo de propano, esto principalmente es benceno. La cantidad de hidrógeno en los compuestos C_6 es despreciable. En el craqueo de propano, el rendimiento en peso del C_6+ varía entre 3 y 6%, lo que depende de la presión total y el vapor de dilución.

Las reacciones siguientes (ec. 6.23 y 6.24) fueron consideradas en el modelo II que se muestra en la tabla 6-6, en vez de las reacciones 3 y 5 en el modelo I.



Porque existen una gran cantidad de parámetros a ser estimados, el tiempo de computación se incrementa notablemente. Una estimación precisa de los parámetros de las reacciones secundarias fue difícil.

El modelo II, toma valores negativos para los coeficientes de la velocidad de reacción a todas las temperaturas y fue rechazado por este motivo. Todos los parámetros del modelo I fueron positivos y la energía de activación fue aceptable.

Todos los parámetros del modelo I fueron altamente significantes al nivel de confiabilidad del 95%.

Tabla 6-5 : ESQUEMAS DE REACCION PARA EL CRAQUEO DE PROPANO
MODELO I

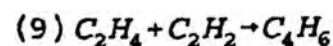
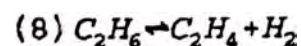
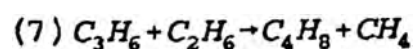
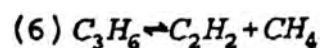
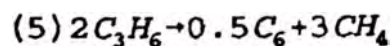
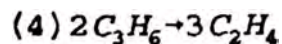
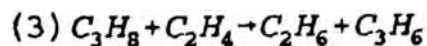
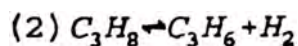
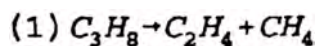
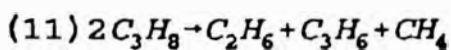
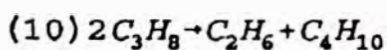
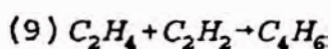
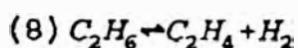
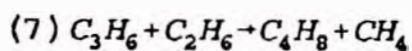
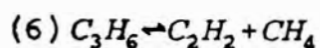
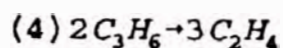
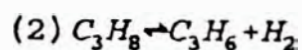
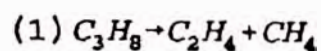


Tabla 6-6 · ESQUEMAS DE REACCION PARA EL CRAQUEO DE PROPANO
MODELO II



Fuente: Chemical Engineering Science, 1,977 vol. 32

Tabla 6-7 : CONSTANTES CINETICAS-CASO DE PROPANO

Constante Cinética	A (s ⁻¹ o L.Mol ⁻¹ s ⁻¹)	E (Kcal/Mol)
k ₁	4.692x10 ¹⁰	50.60
k ₂	5.888x10 ¹⁰	51.29
k ₃	2.536x10 ¹³	59.06
k ₄	1.514x10 ¹¹	55.80
k ₅	1.423x10 ⁰⁸	45.50
k ₆	3.794x10 ¹¹	59.39
k ₇	5.553x10 ¹⁴	60.01
k ₈	4.652x10 ¹³	65.20
k ₉	1.026x10 ¹²	41.26

Fuente: Chem.Eng.Sci., 1,977 vol. 32 pag 606

6.5.3 Caso de Etano/Propano.

El esquema de reacción molecular mostrado en la tabla 6-8 fue construido, conteniendo la mayoría de las reacciones del craqueo de etano y propano. Los parámetros de esas reacciones fueron simplemente tomados del craqueo de los componentes puros, dependiendo de la importancia de la reacción en el craqueo de etano ó propano. Solamente el factor de frecuencia de las reacciones secundarias, como en el caso del buteno ha sido ligeramente adaptada. El modelo fue probado contra valores experimentales obtenidos, con cargas conteniendo 25, 50 y 75% en peso de etano a varias relaciones vapor/hidrocarburo. Los resultados obtenidos son excelentes.

Tabla 6-8 : ESQUEMAS DE REACCION PARA EL CRAQUEO DE MEZCLAS ETANO-PROPANO

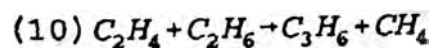
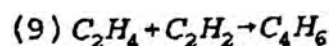
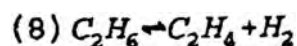
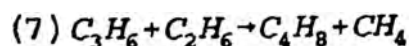
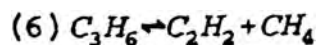
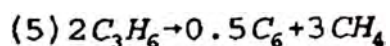
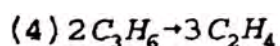
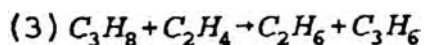
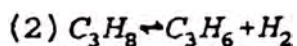
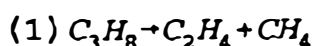


Tabla 6-9 : CONSTANTES CINÉTICAS-CASO DE PROPANO

Constante Cinética	A (s^{-1} o $L.Mol^{-1}s^{-1}$)	E (Kcal/Mol)
k ₁	4.692x10 ¹⁰	50.60
k ₂	5.888x10 ¹⁰	51.29
k ₃	2.536x10 ¹³	59.06
k ₄	1.514x10 ¹¹	55.80
k ₅	1.423x10 ⁰⁸	45.50
k ₆	3.794x10 ¹¹	59.39
k ₇	1.000x10 ¹⁴	60.01
k ₈	4.652x10 ¹³	65.20
k ₉	1.026x10 ¹²	41.26
k ₁₀	7.083x10 ¹³	60.43

Fuente: Chem.Eng.Sci., 1.977 vol. 32 pag 607

6.6 Formulación del Modelo.

6.6.1 Introducción.

Para la formulación de los balances de masa, energía y momentum, se empleará el modelo de gradiente máximo, el cual se puede considerar como una simplificación del modelo de gradiente múltiple en el que se suprime los términos de dispersión, y solamente se conserva una derivada en los términos del flujo global. En este modelo, se realizan suposiciones simplificables adicionales con lo cual se obtienen ecuaciones matemáticas de fácil tratamiento que resultan, no obstante, muy satisfactorias para numerosos fines. En el modelo de gradiente máximo se desprecia toda la dispersión y solamente el mayor componente (unidimensional) del gradiente de la variable independiente, se considera en cada balance. Por ejemplo, en nuestro caso la representación de gradiente máximo del reactor, solamente considera los gradientes de concentración en la dirección axial originado por el flujo global, mientras que los gradientes radiales, la dispersión, etc. se ignoran.

El modelo de máximo gradiente se denomina con frecuencia modelo de "flujo pistón".

6.6.2 Balance de Masa.

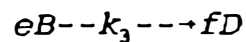
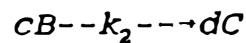
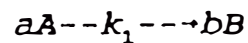
Aplicando el modelo de flujo pistón unidimensional, el balance de masa puede ser descrito como (ec. 6.25):

$$\{\text{Ingreso de A}\} - \{\text{Salida de A}\} - \{\text{A conv.}\} - \{\text{A acumulado}\}$$

Considerando el estado estacionario, la ecuación anterior se reduce a:

$$\{\text{Ingreso de A}\} - \{\text{Salida de A}\} - \{\text{A conv.}\} = 0$$

Para un sistema de i reacciones (ec. 6.26, 6.27 y 6.28):



Siendo la velocidad de reacción dada por la ec. 6.29

$$r_1 = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt}$$

y la razón de formación del componente B igual a la ec. 6.30:

$$r_B = br_1 - cr_2 - er_3$$

es decir (ec. 6.31):

$$r_j = \sum_1^i \alpha_{ij} r_1$$

donde α_{ij} = coeficiente estequiométrico de j en la reacción i .

Tomando un diferencial de longitud y considerando el balance de materia.

$$\{\text{Ingreso de A}\} - \{\text{Salida de A}\} - \{\text{A conv.}\}$$

reemplazando valores tendremos la ec. 6.32:

$$F_j + \left(\sum_1^i \alpha_{ij} r_i \right) \Omega \Delta Z = F_j + \Delta F_j$$

simplificando y tomando limites tendremos (ec. 6.33 y 6.34):

$$\lim_{\Delta Z \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta F_j}{\Delta Z} = \Omega \sum_1^i \alpha_{ij} r_i \right)$$

$$\frac{dF_j}{dZ} = \Omega \sum_1^i \alpha_{ij} r_i$$

donde :

F ; es el flujo del componente j.

dZ ; diferencial de longitud del serpentín.

Ω , área de la sección transversal del serpentín.

α coef. estequiométrico del componente j en la reacción i.

r ; velocidad de la reacción i.

6.6.3 Balance de Energía.

Los reactores tubulares no operan bajo condiciones isotérmicas, por razones de equilibrio químico ó de selectividad.

Como en el caso del balance de masa, el balance de energía se realiza sobre un diferencial de volumen de reactor en condiciones análogas al caso anterior. Se asume que la convección es el único mecanismo de transferencia de calor. Más aún, se considera que la convección ocurre por flujo pistón y la temperatura es completamente uniforme en una sección transversal (ec. 6.35).

$$\{\text{Ingresa Energía}\} - \{\text{Sale Energía}\} - \{\text{Energía consumida}\} = \{\text{Energía acumulada}\}$$

Considerando el estado estacionario, la ecuación anterior se reduce a:

$$\{\text{Ingresa Energía}\} - \{\text{Sale Energía}\} = \{\text{Energía consumida}\}$$

reemplazando valores tenemos la ec. 6.36:

$$\sum_1^j F_j H_{j1} + Q\pi D \Delta Z + r_1 \Delta H_1 = \sum_1^j F_j H_{j2}$$

donde los términos con sumatoria son las ec. 6.37 y 6.38:

$$\sum_1^j F_j H_{j1} = \sum_1^j F_j C_{p_j} T_1$$

$$\sum_1^j F_j H_{j2} = \sum_1^j F_j C_{p_j} T_2$$

reemplazando en la primera ecuación de balance de energía (ec. 6.35) tenemos la ec. 6.39:

$$\sum_1^j F_j C_{p_j} T_1 + Q\pi D \Delta Z + r_1 \Delta H_1 = \sum_1^j F_j C_{p_j} T_2$$

siendo el área de la sección transversal la ec. 6.40:

$$\Omega = \frac{\pi D_i^2}{4}$$

y la diferencia de temperaturas desde el punto 1 a 2 (ec. 6.41):

$$T_2 - T_1 = \Delta T$$

reemplazando, simplificando y tomando límites tenemos (ec. 6.42):

$$\lim_{\Delta Z \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{\Delta Z} = \frac{1}{\sum_1^j F_j C_{p_j}} [Q\pi D + \Omega \sum_1^j r_1 (-\Delta H_1)]$$

y obtenemos la ecuación global de balance de energía (ec. 6.43):

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{1}{\sum_1^j F_j C_{p_j}} [Q\pi D + \Omega \sum_1^j r_1 (-\Delta H_1)]$$

donde:

T : temperatura.
 dZ : diferencial de longitud.
 Q : Flux de calor.
 D : diámetro interno del serpentín.
 Ω : área de la sección transversal.
 r_i : velocidad de la reacción i.
 ΔH_i : calor de reacción i.
 F_j : flujo molar del componente j.
 Cp_j : capacidad calorífica molar del componente j.

Capacidad Calorífica Molar.

Como descripción del modelo, señalamos que en el programa de simulación, la capacidad calorífica molar es una función de la temperatura y para ello utilizamos dos correlaciones, una para componentes orgánicos (ec. 6.44):

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

donde T se da en °K y Cp en Btu/lb mol °F ó cal/gr mol °C y T es válida desde 298 hasta 1500 °K. α, β y γ son constantes para cada componente y otra correlación para componentes inorgánicos (como en el caso de hidrógeno y vapor de agua), ec 6.45:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

donde T se da en °K y Cp en Btu/lb mol °F ó cal/mol gr °C.

Calor de Reacción.

Sea el calor de reacción estándar, la cantidad de energía calorífica absorbida ó liberada (negativo en el caso de ser exotérmica y positivo en el caso de ser endotérmica) a la temperatura estándar, es decir 298 °K y definida como (ec. 6.46):

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{\text{Prods}}^{i=k} n_i \Delta H_{f298}^{\circ} - \sum_{\text{reacts}}^{j=n} n_j \Delta H_{f298}^{\circ}$$

donde:

ΔH_{f298}[°] : calor de formación del componente a 298 °K
 i : componente de producto
 j : componente de reactante
 n_i : coeficiente estequiométrico de componente i
 n_j : coeficiente estequiométrico de componente j

y el calor de reacción, es función de la temperatura (ec. 6.47):

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \sum_{\text{Prods}} (n \int_{298}^T C_p dT) - \sum_{\text{React}} (n \int_{298}^T C_p dT)$$

para un componente orgánico el término general será (ec. 6.48):

$$\int_{T_1}^{T_2} n C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} n (\alpha + \beta T + \gamma T^2) dT$$

desarrollando, tendremos (ec. 6.49):

$$= n \left[\alpha T + \frac{\beta T^2}{2} + \frac{\gamma T^3}{3} \right]_{T_1}^{T_2}$$

Evaluando para ambas temperaturas (ec. 6.50):

$$= n \left[\alpha (T_2 - T_1) + \frac{\beta}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\gamma}{3} (T_2^3 - T_1^3) \right]$$

Para el caso de un componente inorgánico, el término general será (ec. 6.51):

$$= \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT = n \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^{-2}) dT = n \left[aT + \frac{b}{2} T^2 - cT^{-1} \right]_{T_1}^{T_2}$$

Evaluando para ambas temperaturas tenemos (ec. 6.52):

$$= n \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + c \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

En caso de ser orgánico y reactante $T_1 = 298^\circ\text{K}$, el término está dado por (ec. 6.53):

$$= n \left[\alpha (T_2 - 298) + \frac{\beta}{2} (T_2^2 - 298^2) + \frac{\gamma}{3} (T_2^3 - 298^3) \right]$$

En caso de ser orgánico y producto $T_2 = 298^\circ\text{K}$, el término será (ec. 6.54):

$$= n \left[\alpha (298 - T_1) + \frac{\beta}{2} (298^2 - T_1^2) + \frac{\gamma}{3} (298^3 - T_1^3) \right]$$

En caso de ser inorgánico y reactante $T_1 = 298^\circ\text{K}$, el término viene dado por (ec. 6.55):

$$=n[a(T_2-298) + \frac{b}{2}(T_2^2-298^2) + c(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{T_2^2})]$$

En caso de ser inorgánico y producto $T_2 = 298^\circ\text{K}$, el termino es (ec. 6.56):

$$=n[a(298-T_1) + \frac{b}{2}(298^2-T_1^2) + c(\frac{1}{T_1^2} - \frac{1}{298^2})]$$

Todos estos casos están contemplados en el cálculo del balance de energía.

6.6.4 Balance de Cantidad de Movimiento.

Este balance es obtenido por una aplicación de la segunda ley de Newton, a un elemento diferencial de fluido. En la mayoría de los casos de simulación de reactores químicos solamente la caída de presión debida a las fuerzas de fricción es tomada en cuenta. Para un diferencial de tubo, lleno de fluido y asumiendo "flujo pistón", se emplea la relación de Fanning, según la forma general de la ecuación de Bernoulli (ec. 6.57).

$$-\frac{dP_t}{dZ} = 2f\alpha \frac{\rho_g u^2}{d_i} + \alpha \rho_g \frac{du}{dZ}$$

Asumiendo que no hay efectos importantes debido a cambios de elevación, luego el valor del factor de conversión α depende de las unidades de la presión P_t y la velocidad de flujo u .

El factor de fricción f (factor de Fanning) es igual a $16/Re$, para un flujo laminar en tubos llenos. Una expresión que se encuentra satisfactoria para reynolds entre 5,000 y 200,000 (flujo turbulento) está dada por (ec. 6.58):

$$f = 0.046 Re^{-0.2}$$

Cuando la densidad de la mezcla reaccionante varía con la conversión, dp en la primera ecuación, deberá tomarse en cuenta.

Para el caso de la pirólisis de hidrocarburos ligeros se debe tomar en cuenta la caída de presión causada por los codos de unión entre los tubos del serpentín, considerando esto la expresión original estará dada por (ec. 6.59):

$$\xi = (0.7 + \frac{\Lambda}{90} 0.35) (0.051 + 0.19 \frac{d_t}{r_b})$$

es el balance de cantidad de movimiento que toma en cuenta no solamente las pérdidas de carga debido a la fricción en las partes rectas del serpentín sino también las pérdidas de carga originados por los codos. Para los términos encerrados entre corchetes el término de la izquierda es el debido a la ecuación de Fanning y el de la derecha, de la ecuación de Nekrasov. A continuación procederemos a una simplificación de la ecuación general, para que pueda ser acoplado con las otras ecuaciones de balance (ec. 6.60).

$$u = \frac{M_m F_t}{\rho_g \frac{\pi d_t^2}{4}} = \frac{GRT}{M_m} P_t$$

derivando con respecto a Z tenemos (ec. 6.61):

$$\frac{du}{dZ} = \frac{GR}{P_t} \left[T \frac{d(1/M_m)}{dz} + \frac{1}{M_m} \frac{dT}{dZ} \right] - \frac{GRT}{M_m P_t^2} \frac{dP_t}{dZ}$$

reemplazando en la ecuación general, tenemos (ec. 6.62):

$$\frac{dP_t}{dZ} = \frac{\frac{d}{dZ} \left(\frac{1}{M_m} \right) + \frac{1}{M_m} \left[\frac{1}{T} \frac{dT}{dZ} + \left(\frac{2f}{d_t} + \frac{\xi}{\pi r_b} \right) \right]}{\frac{1}{M_m P_t} - \frac{P_t}{\alpha G^2 RT}}$$

que es la ecuación general de balance de cantidad de movimiento, donde (ec. 6.63):

$$\frac{d}{dZ} \left(\frac{1}{M_m} \right) = \frac{d}{dZ} \left(\frac{\sum F_j}{G\Omega} \right) = \frac{\sum \frac{dF_j}{dz}}{G\Omega}$$

y el factor de fricción para las secciones rectas de los tubos

esta dada por Knutzen y Katz en las (ec. 6.64 y ec. 6.65):

$$f=0.046Re^{-0.2}$$

$$Re=\frac{d_t G}{\mu}$$

el factor ζ_1 empleado en la ecuación de balance de momentun para la caída de presión en los codos es:

$$\xi=(0.7+\frac{A}{90}0.35)(0.051+0.19\frac{d_t}{r_b})$$

donde:

A : ángulo que comprende el codo (grados).

d_t : diámetro interno del tubo.

r_b : radio del codo

Viscosidad.

El método empleado para evaluar la viscosidad de componentes puros por medio de una computadora digital es el método de Bromley y Wilke, donde la viscosidad está expresada en centipoises, la ecuación viene dada por (ec. 6.67):

$$\mu=0.000423M^{\frac{1}{2}}PC^{\frac{2}{3}}f_1/TC^{\frac{1}{6}}$$

donde la función f está dada por (ec. 6.68):

$$f_1=1.058T_r^{0.645}-\frac{0.261}{1.9T_r^{0.91\log(1.9T_r)}}$$

Para el cálculo de la viscosidad de la mezcla se utilizó la relación compleja de Bromley y Wilke que es la más adecuada para el uso en una computadora digital. Reid y Sherwood reportan una desviación promedio de menos de 2% desde el trabajo de Wilke para mezclas multicomponentes. Las ecuaciones son (ec. 6.69 y 6.70):

$$\mu = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\mu_i}{1 + \sum_{j=1}^n \left(\frac{y_j}{y_i}\right) \phi_{ij}}$$

$$\phi_{ij} = \frac{[1 + (\mu_i/\mu_j)^{\frac{1}{2}} (M_j/M_i)^{\frac{1}{4}}]^2}{2\sqrt{2} (1 + M_i/M_j)^{1/2}}$$

6.6.5 Estudio de la Coquificación.

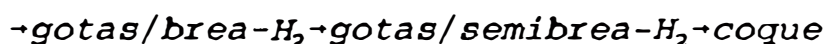
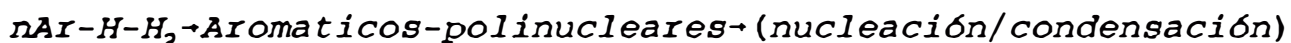
El craqueo térmico de hidrocarburos está siempre acompañado por la formación de coque. El coque se deposita sobre las paredes y limita la transferencia de calor hacia el reactor, incrementa la caída de presión y puede taponar el reactor en casos extremos. Para eliminar el coque del reactor, éste tiene que ser periódicamente parado para quemar el coque y eliminarlo del serpentín. El tiempo de operación de un reactor, normalmente varía de diez a ochenta días, dependiendo de la carga, tipo de reactor y la severidad de la operación.

6.6.5.1 Mecanismos de Formación.

El coque es formado por tres mecanismos durante el proceso de pirólisis empleado para la producción de etileno. La primera etapa resulta de una reacción catalítica entre la superficie del metal y el gas que circula por el serpentín, donde la superficie del metal actúa como catalizador. El segundo mecanismo, forma coque a partir de breas mediante reacciones no catalíticas, y finalmente el tercer mecanismo, en el cual, se produce coque cuando pequeñas cantidades de precursores reaccionan con los radicales libres sobre la superficie de coque. La importancia relativa de cada uno de los mecanismos mencionados anteriormente depende de las condiciones operativas, carga, y tipo de reactor empleado.

Mecanismo 1: Este mecanismo envuelve reacciones catalizadas por la superficie metálica, donde los carburos metálicos son compuestos intermedios y para el cual el acero y el níquel son catalizadores. De ello resulta un coque filamentososo, que contiene frecuentemente 1 a 2% en peso de metal; el metal se coloca principalmente a los bordes de los filamentos. Otros coques catalíticos toman la forma de cabeza de flecha ó aguja; tales coques pueden ser sin embargo, mezclas de coque filamentoso y coque no catalítico formado por los mecanismos 2 y 3 que serán mencionados posteriormente. El coque filamentoso es producido a temperaturas aproximadas de 400 °C hasta más de 1050 °C, y éste es el mecanismo de formación de coque que predomina cuando la superficie metálica del acero está limpia.

Mecanismo 2: En este mecanismo, los aromáticos (Ar-H) son probablemente los intermediarios más importantes, algunos aromáticos son producidos por trimerización y otras reacciones en la cual participa el acetileno. Empezando con aromáticos simples, la siguiente secuencia de reacciones de condensación y deshidrogenación ocurren en la fase gas para producir gotas de brea y partículas de hollín:



En los hornos industriales las partículas metálicas o compuestos desprendidos de las paredes del tubo, componen las gotas de brea que eventualmente serán convertidas a coque. Este mecanismo, es normalmente poco importante a temperaturas de 700 °C ó menos. La temperatura exacta depende del tipo de carga que está siendo craqueada.

Mecanismo 3: Este mecanismo involucra un primer paso, donde reaccionan microespecies con los radicales libres sobre la superficie de coque. Las microespecies con pesos moleculares de 100 ó menos son frecuentemente acetileno, etileno u otras olefinas, y radicales libres como: el metil, etil, fenil ó

bencil. El acetileno reacciona con los radicales de la superficie para producir anillos aromáticos; la deshidrogenación de esos anillos resulta en más coque y más radicales que permiten una posterior reacción con microespecies. Con el etileno, una secuencia de polimerización por radicales libres ó una modificación de este puede ser postulada.

La figura 6-3 indica una versión del mecanismo 3 donde los radicales metil reaccionan para formar grupos metil encadenados. Sobre la superficie, los enlaces C-H son rotos, reformándose los radicales superficiales y produciéndose radicales hidrógeno ó moléculas. Una cadena de reacción está en esencia ocurriendo y el coque es formado, un átomo de carbono a la vez. Los radicales fenil (formados a partir del benceno, radicales bencilo, formados a partir de tolueno, y los radicales etil reaccionan también con los radicales superficiales por un mecanismo similar. Con radicales más grandes, un átomo de carbono es agregado a la superficie, cada vez que el radical reacciona. Los radicales libres superficiales probablemente, se unen fácilmente con los radicales libres gaseosos; el coque que es bastante grafítico es un sistema aromático altamente delocalizado y estable, que ayuda a la etapa de acoplamiento.

Como las microespecies tienen bajo peso molecular, ellos se difunden rápidamente en los gases de alta temperatura.

6.6.5.2 Modelos de Coquificación.

6.6.5.2.1 Caso de Etano.

Como el mecanismo de formación de coque es bastante complejo, se empleará una simple pero efectiva relación que representa las condiciones a la cual se da una excesiva formación de coque y que esta descrita por las (ec. 6.71 y 6.72):

$$EA = \frac{N^*_{C_2H_4} N^*_{H_2} P_t}{N^*_{C_2H_6} N^*_{K_1}}$$

$$K_1 = 4.87 \times 10^{-6} e^{0.0078T}$$

La experiencia en el diseño de reactores comerciales ha llevado a la conclusión, que la formación de coque no es excesiva si la aproximación al equilibrio de la descomposición primaria de etano es mantenido bajo un cierto valor. Esta regla es llamada "el criterio de la aproximación al equilibrio".

La descomposición primaria de etano en etileno e hidrógeno es una reacción reversible. (desde luego, el equilibrio está continuamente desplazado por reacciones secundarias).

De acuerdo a la expresión planteada anteriormente y empleando el criterio antes mencionado, en todos los puntos del reactor el valor de la expresión deberá ser menos que una fracción de K_1 . Como K_1 es una función que aumenta con la temperatura, la extensión de la conversión permisible puede ser aumentada aumentando la temperatura; pero esto deberá ser hecho sin emplear un flujo de calor demasiado alto. En la zona media del reactor, el flujo de calor está limitado por la capacidad del horno, y en la zona final es mejor tomar solamente una pequeña cantidad del calor de reacción para evitar una temperatura excesiva en la pared del tubo. Altas conversiones también pueden ser obtenidas empleando altas diluciones de vapor y luego reduciendo la presión parcial.

La aplicación del criterio de equilibrio, depende de la velocidad másica de los reactantes en el serpentín, así como de los otros constituyentes presentes en la carga.

Tabla 6-10 : FLUJO MASICO Vs. % EQUILIBRIO

Flujo másico (Kg/m ² .sg)	EA (%)
48 a 73	< 50
73 a 122	65

Fuente: Chem.Eng.Progress, Mar. 1.957 vol. 53 N^o 3

6.6.5.2.2 Caso de Propano y Mezclas Etano/Propano.

La coquificación que se produce en un horno de pirólisis cuando la carga es propano y/o mezclas es demostrada por el siguiente mecanismo donde el coque se deposita en la superficie del tubo por medio de una serie de pasos que son:

Etileno. Propileno --(1)---> ciclo-olefinas --(2)---> benceno, alquilbenceno ---(3)---> aromáticos condensados ---(4)-----> coque

El paso 1 es una reacción Diels-Alder, el paso 2 es una reacción de deshidrogenación, el paso 3 es una deshidrogenación - condensación y el paso 4 es una múltiple deshidrogenación, policondensación.

De estos estudios se llega al siguiente mecanismo que representa la coquificación para el caso de propano y mezclas, que esta representada por (ec. 6.73):

$$\Delta t_c = \frac{Ae^{(-E/RT)} C \Delta t}{\rho_c \cdot 10^6}$$

donde

Δt_c incremento del espesor de coque (mm.).
 C concentración promedio de propileno.
 T temperatura promedio de la superficie de coque.
 Δt tiempo de operación.
 ρ_c densidad del coque (Kg/lt).

Los depósitos de coque alteran el diámetro interno del tubo y la transferencia de calor. Para tomar en consideración estos cambios se requiere una evaluación local que depende del tiempo. Como se considera que la coquificación involucra especies poliméricas depositadas sobre la pared, su velocidad de reacción es tomada de acuerdo a la temperatura de superficie del tubo. En nuestro modelo donde el propileno es el intermediario, la velocidad de deposición de coque es baja, se asume entonces un estado cuasi-estacionario. Como consecuencia, solamente el espesor de coque es una función del tiempo, donde las ecuaciones

de continuidad, energía y caída de presión no contienen ningún término que dependa del tiempo.

El diámetro del tubo varía de acuerdo a la siguiente expresión (ec. 6.74):

$$d_{t,nuevo} = d_{t,ant.} - 2\Delta t_c$$

Una aplicación paso por paso de la fórmula anterior da el espesor de coque a lo largo del reactor en cualquier instante.

6.7 Determinación del flujo de combustible.

Mediante un balance de energía en la zona radiante del horno se puede estimar el flujo de combustible necesario, en función del calor total absorbido por el proceso, una eficiencia térmica típica para un modelo de horno, propiedades fisicoquímicas del aire y gas combustible, así como de la estimación de las temperaturas de flama y del aire que ingresa a la combustión. Es necesario también conocer para ello el poder calorífico del gas combustible, además de la capacidad calorífica de los gases de chimenea, y la relación molar del flujo de aire/combustible.

Considerando la zona radiante del horno de pirólisis como volumen de control, el balance de energía es (ec. 6.75):

$$Q_{ing} + Q_{gen} = Q_{sal} + Q_p$$

definimos la eficiencia térmica del horno como (ec. 6.76):

$$Ef = \frac{Q_{abs}}{Q_{gen}}$$

además la relación molar aire/combustible que ingresa al quemador como (ec. 6.77):

$$\sigma = \frac{F_a}{W}$$

donde:

F_a = flujo molar de aire (mol/sg).

W = flujo molar de combustible (mol/sg).

Entonces la (ec. 6.78) representa el calor absorbido:

$$Q_{abs} = Ef * Q_{gen}$$

el calor perdido es (ec. 6.79):

$$Q_p = \left[\frac{1-Ef}{Ef} \right] * Q_{abs}$$

el calor que ingresa al volumen de control es (ec. 6.80):

$$Q_{ing} = W * C_{p_{comb}} * T_o + \sigma * W * C_{p_{aire}} * T_o$$

donde el calor generado por el combustible es (ec. 6.81):

$$Q_{gen} = W * P_{comb}$$

y el calor que sale del volumen de control (ec. 6.82):

$$Q_{sal} = \left[\frac{C + F_{aw}}{M_m} \right] * C_{p_m} * T_g$$

estando la entalpía referida a 0°C y en donde:

P_c = poder calorífico del combustible.

T_g = temperatura de la flama.

M_m = peso molecular de los gases de chimenea.

F_{aw} = flujo en peso de aire.

C = flujo en peso de combustible.

C_{p_m} = calor específico de los gases de chimenea.

además el flujo de aire en peso es (ec. 6.83):

$$F_{aw} = 28\sigma W$$

reemplazando en la ec. 6.75 tenemos (ec. 6.84):

$$W C_{p_{comb}} T_o + \sigma W C_{p_{aire}} T_o + W P_{comb} = \left[\frac{W M_{comb} + 28\sigma W}{M_m} \right] C_{p_m} T_g + \left[\frac{1-Ef}{Ef} \right] Q_{abs}$$

despejando el flujo de combustible tendremos (ec. 6.85):

$$W = \left[\frac{1-Ef}{Ef} \right] Q_{abs} \left[\frac{1}{(C_{p_{comb}} + \sigma C_{p_{aire}}) T_o + P_{comb} - \left[\frac{M_{comb} + 28\sigma}{M_m} \right] T_g C_{p_m}} \right]$$

para el calculo del poder calorífico del combustible se empleo la correlación dada por Wuithier (ec. 6.86):

$$H_{gas} = 470M_{comb} + 1033$$

donde:

M_{comb} - peso molecular del gas combustible.

H_{gas} poder calorífico del gas combustible en Kcal/m³.

Fig. 6-1: Construccion de un modelo matematico

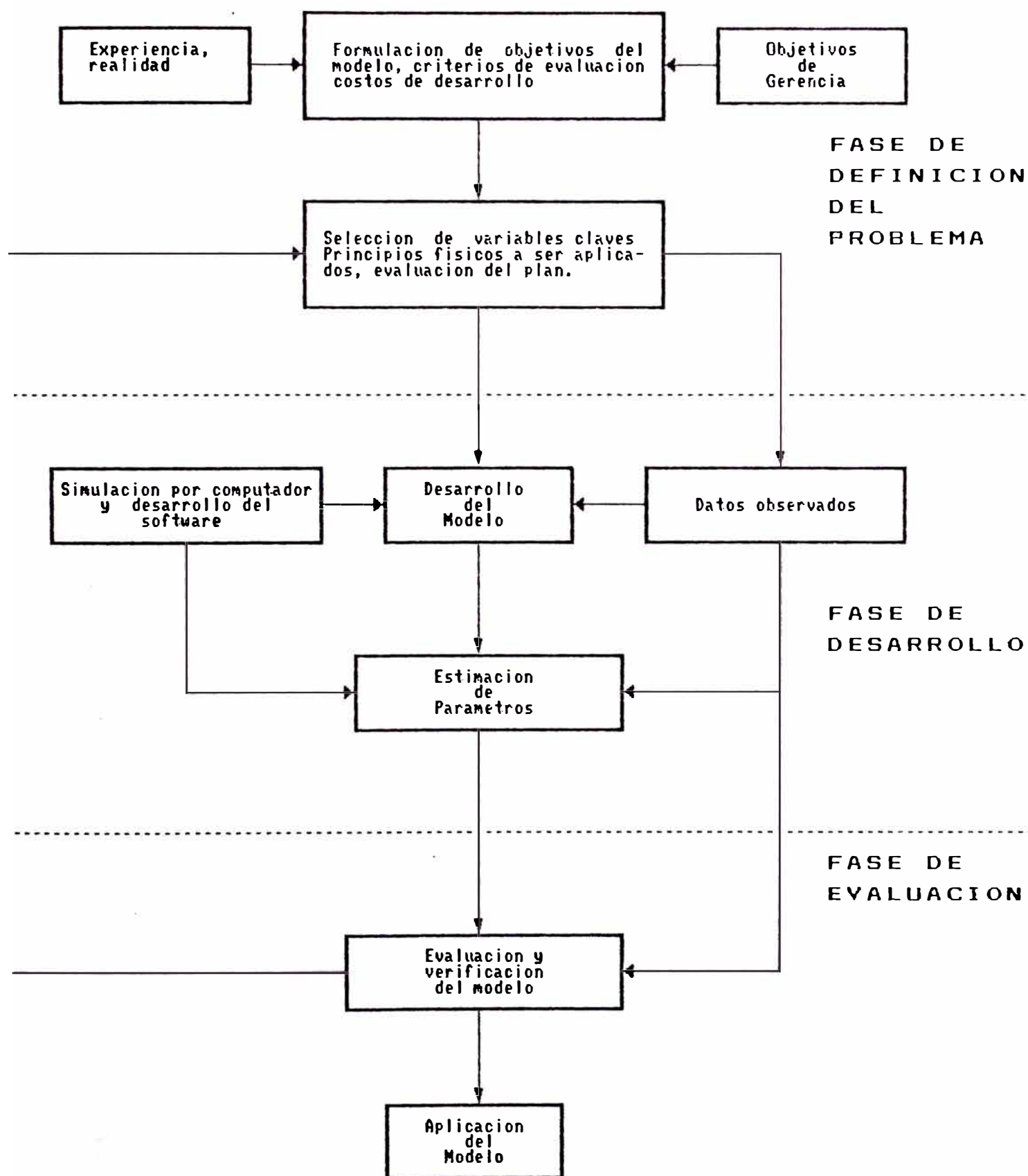
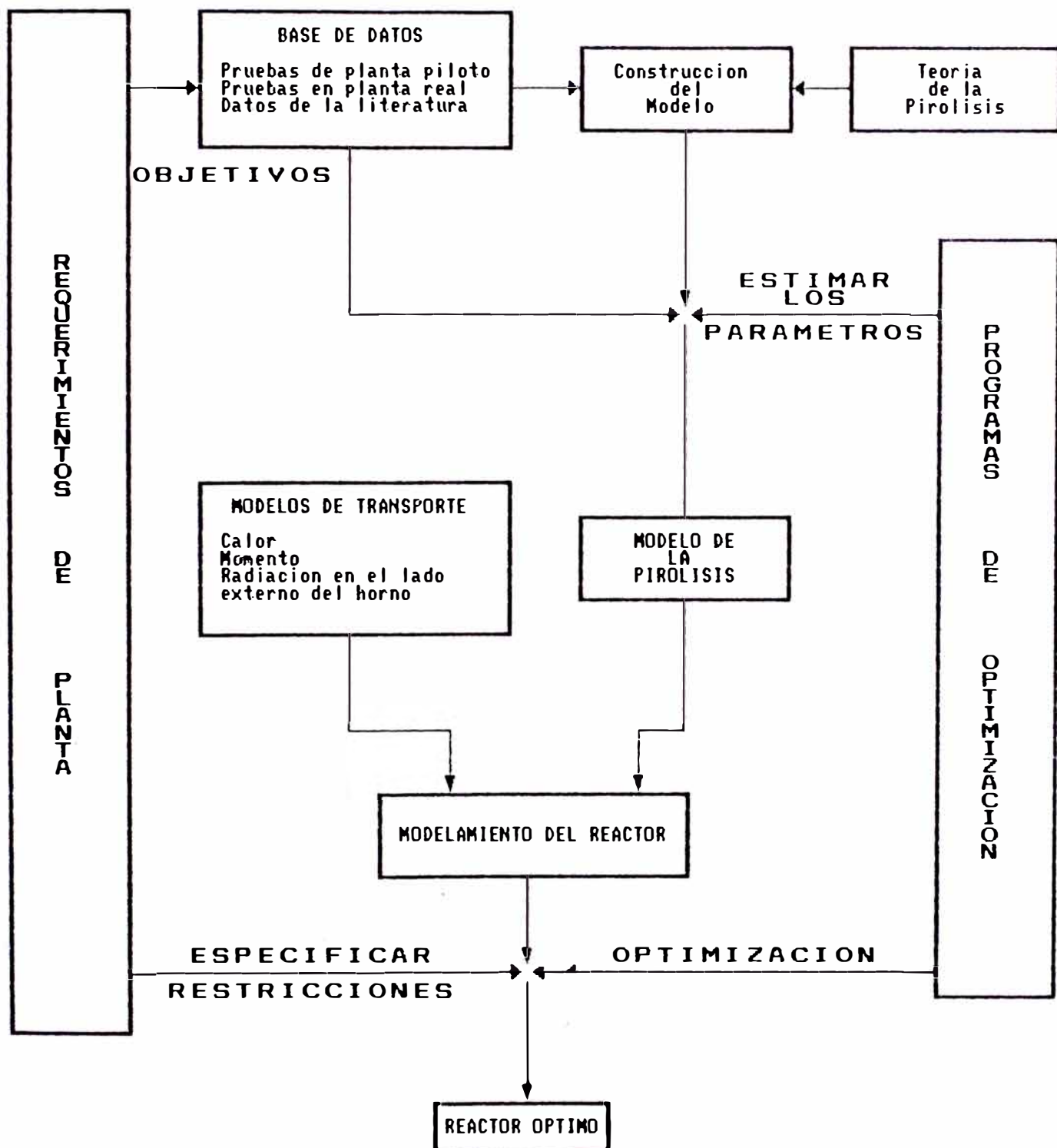


Fig. 6-2: Desarrollo de los Modelos para la Pirolisis



Fuente : Computer Modeling of Hydrocarbon Pyrolysis for Olefin Production, L.L. Ross & W.R. Shu

MICROESPECIES TALES COMO RADICALES ALQUIL O FENIL REACCIONAN
 CON RADICALES DE SUPERFICIE PARA INICIAR EL
 MECANISMO DE CADENA/

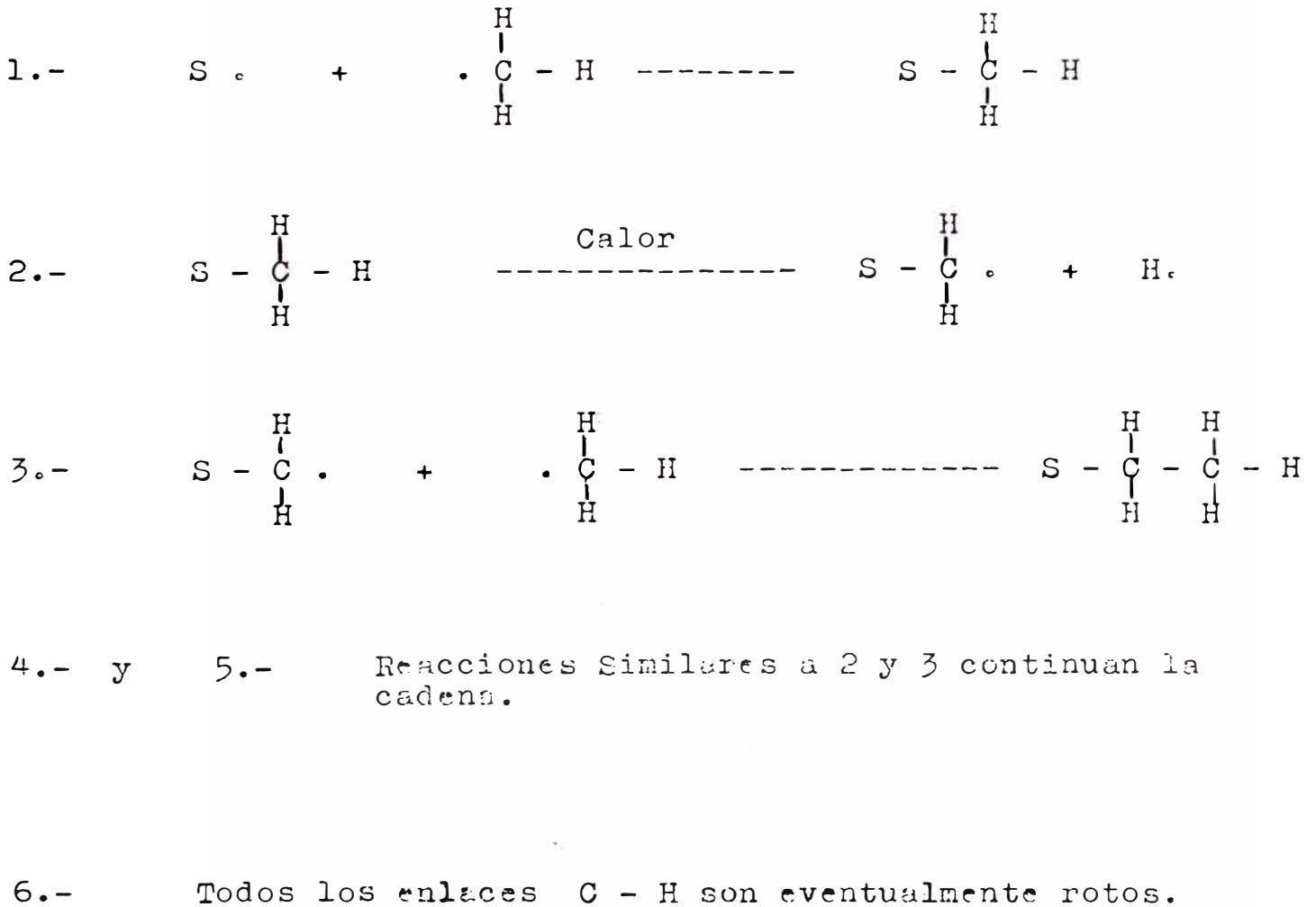


FIG 6.3 : ETAPAS QUIMICAS POSTULADAS CUANDO LOS RADICALES METIL REACCIONAN CON RADICALES LIBRES DE SUPERFICIE (UNA VERSION DE LOS MECANISMOS DE COQUIFICACION DEL MECANISMO 3)

Fuente: Ind. Eng. Chem. Res. Vol 27 N8 5, 1988.

CAPITULO N^o 7

SIMULACION DE LA PIROLISIS

7.1 Conceptos Generales.

La simulación es el estudio de un sistema o sus partes mediante manipulación de su representación matemática o de su modelo físico.

El análisis de procesos comprende un examen global del proceso, de otros procesos posibles, así como de sus aspectos económicos. Se hace resaltar el aspecto económico porque al efectuar una selección de distintos esquemas posibles, los costos constituyen un elemento tan importante que nunca se pueden ignorar.

Si se ha de realizar una amplia selección, es preciso conocer los costos de cada proyecto y compararla con las demás, de esta forma se pueden estimar los beneficios de cada una de las alternativas con fines comparativos. La estimación de costos para distintos sistemas resulta vital, no solamente porque el ensayo de un nuevo sistema resulta muy costoso sino porque generalmente son numerosos los sistemas competitivos que es necesario tener en consideración.

Tanto el diseño como operación se puede facilitar mediante la simulación del proceso o de sus partes.

Desde un punto de vista más general, el análisis y simulación de procesos presenta las ventajas que se señalan a continuación.

- a) Experimentación económica: Es posible estudiar procesos existentes de una forma más rápida, económica y completa que en la planta real.
- b) Extrapolación: Con un modelo matemático adecuado se pueden ensayar intervalos extremos de las condiciones de operación, que pueden ser impracticables o imposibles de realizar en una planta real; de ello es posible establecer parámetros o características de funcionamiento.

- c) Estudio de conmutabilidad y evaluación de otros planes de actuación: Se pueden establecer nuevos factores o elementos de un sistema y suprimir otros antiguos al examinar el sistema con el fin de ver si estas modificaciones son compatibles. La simulación permite comparar distintos diseños y procesos que todavía no están en operación y ensayar hipótesis sobre sistemas o procesos antes de llevarlos a la práctica.
- d) Repetición de Experimentos: La simulación permite estudiar el efecto de la modificación de las variables y parámetros con resultados reproducibles. En el modelo matemático se puede introducir o retirar un error a voluntad, lo cual no es posible en la planta.
- e) Control de Cálculo: La simulación constituye una importante ayuda material para el estudio de los sistemas de control con lazos abiertos y cerrados.
- f) Ensayo de Sensibilidad: Se pueden ensayar la sensibilidad de los parámetros de costos y los parámetros básicos del sistema.
- g) Estudio de la Estabilidad del Sistema: Se puede examinar la estabilidad de sistemas y subsistemas frente a diferentes perturbaciones.

7.2 Antecedentes.

La simulación de procesos es una disciplina que tiene treinta años de desarrollo como tal; es por ello que aún no ha alcanzado una gran difusión a toda la gama de problemas que se presentan en la ingeniería química y petroquímica.

En la actualidad existen una gran variedad de simuladores de procesos multipropósito; estos programas carecen de rutinas específicas referidas a la simulación de la pirólisis.

La tabla 7-1, muestra una lista de los programas más difundidos, haciendo referencia a sus autores o propietarios.

Se ha llevado a cabo una comparación de aspectos sobresalientes de los más conocidos, cuyo resultado se aprecia en la tabla 7-2

Normalmente el diseño y/o simulación de los hornos de pirólisis se realiza usando programas de simulación como el SPYRO, PHOENIX, los cuales son sistemas multipropósito, es decir, aceptan una amplia variedad de cargas (de gases a líquidos): debido a la complejidad inherente de estos modelos, los sistemas de cómputo empleados son grandes con el fin de reducir el tiempo de procesamiento.

Ambos programas emplean miles de reacciones de radicales libres y los balances de masa, calor y movimiento para ser resueltos simultáneamente emplean métodos numéricos especiales debido a la complejidad del problema encarado y con el fin de reducir el tiempo de cómputo al mínimo. Los resultados que se obtienen son la distribución de productos, perfiles de presión, temperatura, conversión así como la carga térmica del horno y todas las variables asociadas a ella con un alto grado de precisión, lo que la hace adecuado para su empleo tanto en el diseño como en el control de procesos.

Tabla 7-1 PROGRAMAS DE SIMULACION MAS DIFUNDIDOS

Nombre del Programa	Propietario	Referencia (*)
ASPEN	M.I.T.	CChE.3,1979
CHESS	Universidad de Houston	IEChE.42,1979
CONCEPT	C.A.D.C.I.	CADCI,1974
FLOWTRAN	Monsanto	CChE.3,1979
FLOWPACK II	Linde-ICI	CChE.3,1979
QUASILIN	BP-Cambridge	CChE.3,1979
PROCESS (SM)	Simulation Sciences	CChE.3,1979
SPEED-UP	Imperial College	TICChE.42,1964
SSPS	Abo Akademi Finlandia	CChE.3,1979
TPIF	Universidad de Dublin	CChE.3,1979
FLWSIM	BASF-AG	

- * CChE - Computer and Chemical Engineering.
 IEChE - Industrial Engineering & Chemical Engineers.
 CADCI - Computer Aided Design Center, User's Reference Manual.
 TICChE - Transactional International Chemical Engineers.
- Fuente - Perspectivas de Investigación en el Area de Simulación Estacionaria de Procesos, Métodos y Modelos no convencionales, pag. 286

7.3 Diseño del Simulador

7.3.1 Algoritmo de Cálculo.

A continuación se describe brevemente el algoritmo del programa principal y de los procedimientos más importantes.

7.3.1.1 Programa principal.

- 1) Se leen datos de ingreso al reactor Temperatura, presión, relación vapor/hidrocarburo, carga de hidrocarburo, composición de la carga, diámetro interno del tubo, radio del codo, longitud del tubo, tiempo de operación, numero de tubos en el serpentín y finalmente el flujo de calor en cada tubo.
- 2) Se calcula los flujos molares de todos los componentes presentes en la carga, a partir de la carga y composición, asignándose el valor de cada flujo a una matriz; luego se

homogenizan las variables de entrada para que estén en unidades consistentes. Finalmente se calcula el número de segmentos (P) en los cuales va a ser dividido el tubo siendo la longitud del segmento aproximadamente la longitud de un codo. Todos estos cálculos previos se realizan en el Procedure Inicios.

- 3) Con los valores obtenidos del procedure inicios se ingresa al método de Runge-Kutta de IV orden: del cual se obtienen los valores de salida de flujos, temperatura y presión de los cuatro primeros segmentos del serpentín. Son cálculos previos al método del Predictor-corrector de Adam-Moulton.
- 4) Se define partición igual a cuatro y tubo igual a 1. Donde partición es el número de segmentos calculados anteriormente en Runge-Kutta y tubo esta referido al primer tubo del serpentín.
- 5) Similarmente al método de Runge-Kutta, se realiza aquí el cálculo de los flujos, presión y temperatura del siguiente segmento por el método del predictor-corrector de Adam-Moulton.
- 6) Se considera un incremento de la longitud, es decir se van sumando los segmentos.
- 7) Se calcula el tiempo de residencia en el segmento y se le suma el acumulado hasta el paso anterior. En este cálculo se utiliza el volumen del segmento y el flujo volumétrico del gas a la temperatura y presión del proceso en el punto considerado. También se realiza el cálculo de la severidad el cual se acumula de manera idéntica al tiempo de residencia. Este cálculo se hace considerando el tiempo de residencia obtenido anteriormente y la constante cinética de la reacción de craqueo mas significativa a la temperatura del proceso.

- 8) Si es que el valor de la partición es diferente a P se incrementa partición en una unidad y se regresa al paso 5. Si es igual (final del tubo) se calcula la conversión en función del flujo de reactante. También se evalúa la formación de coque.
- 9) Imprime los resultados en el cual se puede ver la temperatura, presión, conversión, severidad, tiempo de residencia, calor absorbido y la distribución de productos.
- 10) Si el valor de tubo es igual al número de tubos de todo el serpentín la simulación concluye. De lo contrario se considera el incremento de tubo en una unidad, se inicializa el valor de partición igual a uno y se regresa al paso 5.

7.3.1.2 Método de Runge-Kutta de IV orden.

- 1) Se le asigna los valores iniciales a la matriz Inicial[k,1] siendo k el valor de un flujo hasta completar los c componentes de las reacciones de craqueo. La temperatura toma el valor Inicial[c+1,1] y la presión toma el valor Inicial[c+2,1].
- 2) Se inicializa los valores j y n con valor igual a uno.
- 3) Si el valor de n es igual a uno, los valores que ingresan a los balances son los de entrada al segmento; si el valor de n es 2 los datos de ingreso a los balances son los considerados para n igual a 1 más la mitad de los cambios en los segmentos calculados cuando n es igual a uno. Si el valor es igual a 3 los datos de ingreso a los balances son los considerados para n igual a 1 más la mitad de los cambios en los segmentos calculados cuando n es igual a dos. Si n es igual a cuatro los datos de ingreso a los balances son los considerados para n igual a 1 más los

cambios en los segmentos calculados cuando n es igual a tres.

- 4) Se realiza el balance de masa en el Procedure Masa, que calcula los cambios de flujo de cada componente, en el segmento j .
- 5) Se realiza el balance de energía en el Procedure Calor, el cual calcula el cambio de temperatura del gas, en el segmento j .
- 6) Se realiza el balance de cantidad de movimiento en el Procedure Momento, el cual calcula el cambio de presión del gas, en el segmento j .
- 7) Asigna los valores de los cambios de las variables calculadas anteriormente a la matriz $B[k,n]$, si es que n es menor que cuatro se le suma una unidad y se retorna al paso 3. De lo contrario se calcula el valor del cambio promedio en base a los cuatro calculados anteriormente. Este cambio promedio es empleado para hallar los valores de salida del segmento (P,T y flujos).
- 8) Se considera un incremento de longitud, es decir se suma un segmento a la longitud acumulada.
- 9) Adicionalmente se realiza el cálculo del tiempo de residencia, severidad y conversión, de forma análoga al descrito en el algoritmo del programa principal.
- 10) Se le asigna los valores de salida del segmento como valores iniciales para la siguiente partición.
- 11) Si j es menor que cuatro se le incrementa una unidad y se regresa al paso tres. De lo contrario se termina el método.

7.3.1.3 Método del Predictor-Corrector de Adam-Moulton.

- 1) Se asigna valores finales de Runge-Kutta como valores iniciales de Predictor-Corrector.
- 2) Etapa predictora, aquí se predicen los próximos valores de las variables ponderando los valores de las cuatro particiones anteriores.
- 3) Los valores predichos anteriormente se consideran como valores de ingreso a los procedimientos siguientes.
- 4) Se realiza el balance de masa en el Procedure Masa, que calcula los cambios de flujo de cada componente, en el segmento j .
- 5) Se realiza el balance de energía en el Procedure Calor, el cual calcula el cambio de temperatura del gas, en el segmento j .
- 6) Se realiza el balance de cantidad de movimiento en el Procedure Momento, el cual calcula el cambio de presión del gas, en el segmento j .
- 7) Guarda los cambios de flujo, presión y temperatura para posterior cálculo de la partición cinco (el método necesita cuatro puntos para predecir el quinto).
- 8) Etapa correctora, corrige los valores en el punto cinco calculados en la etapa predictora ponderando los cambios obtenidos después de pasar por las etapas 4,5 y 6.
- 9) Se realiza el cambio de variable, asignando los valores del punto m como valores del punto $m-1$.

7.3.1.4 Procedure Masa.

- 1) Se halla el flujo total, sumando el flujo de los componentes.
- 2) Se halla las fracciones molares de cada componente.
- 3) Se halla la concentración de cada componente considerando la presión y temperatura en ese punto.
- 4) Se lee la matriz OrdenRxn la cual contiene el orden de todas las reacciones consideradas para el craqueo.
- 5) Lee la matriz MatrizCinetica la cual contiene los parámetros de las constantes cinéticas de las reacciones de craqueo.
- 6) Lee la matriz MatrizEstequiometrica de orden $m \times n$ siendo m el numero de componentes y n el numero de reacciones involucradas en el craqueo. Los valores que guarda esta matriz son los coeficientes estequiométricos donde los valores positivos corresponden a los productos y los negativos a los reactantes.
- 7) Calcula el valor de la constante cinética a la temperatura del punto considerado.
- 8) Calcula el área de la sección transversal del tubo en función del diámetro.
- 9) Realiza el producto de las concentraciones de los reactantes, para ello evalúa si el valor del coeficiente estequiométrico es negativo y lo multiplica tantas veces como tenga este valor, considerando además el orden de la reacción. Multiplicando este valor con el correspondiente hallado en 7 se determinan las velocidades de las reacciones.

- 10) Se halla las velocidades de formación de cada componente, sumando los productos de cada velocidad de reacción por su correspondiente valor en la MatrizEstequiometrica.
- 11) Considerando el valor anterior se halla el cambio de flujo en cada componente.

7.3.1.5 Procedure Calor.

- 1) Lee la matriz CapCalorificas la cual contiene las constantes para el cálculo de las capacidades caloríficas de cada componente en función de la temperatura. Esta matriz contiene los valores de las constantes para el caso de componentes orgánicos e inorgánicos y se le evalúa de acuerdo al numero que se le ha asignado en la matriz con formulas diferentes.
- 2) Se halla la capacidad calorífica de la mezcla, considerando los flujos molares.
- 3) lee la matriz HR298, la cual contiene los valores de los calores de reacción a la temperatura estándar de 298°K.
- 4) Se calcula el calor de cada reacción a la temperatura del punto considerado.
- 5) Se suma los productos de cada reacción por su correspondiente velocidad de reacción.
- 6) En función de la longitud acumulada se determina en que tubo se halla la simulación.
- 7) Se lee de la matriz Qxtubo el valor del flux de calor correspondiente al tubo calculado en el paso 7.
- 8) Se toman los valores anteriormente y se calcula el cambio de temperatura en el segmento.

7.3.1.5 Procedure Momento.

- 1) Lee la matriz Viscidro la cual contiene los valores críticos de presión y temperatura además del peso molecular.
- 2) Se calcula la viscosidad de cada componente empleando la temperatura reducida, presión crítica y peso molecular por el método modificado de Browley-Wilke.
- 3) Se calcula la viscosidad de la mezcla gaseosa por el método de Reid-Sherwood, empleando las viscosidades, fracciones molares y pesos moleculares de cada componente.
- 4) Se calcula el número de Reynolds y el factor de fricción (dado por Knutzen & Katz).
- 5) Se determina si la simulación se encuentra en un codo, si es cierto se considera el codo en la caída de presión en el segmento de acuerdo a la relación dada por Nekrasov.
- 7) Se calcula la caída de presión por la fórmula de balance de cantidad de movimiento.

7.3.2 Diagramas de Flujo.

Al final del presente capítulo se presentan los diagramas de flujo de los algoritmos más importantes descritos anteriormente, adicionalmente mostramos mediante los diagramas de flujo, la estructura principal que maneja las diferentes subrutinas (procedures, unit, etc.) en el programa principal.

7.3.3 Elección del Lenguaje de Computación.

En la actualidad en nuestro medio existen variados lenguajes de programación que pueden ser utilizados para la generación de

programas destinados a la ingeniería. Para la codificación del algoritmo anteriormente descrito se deberá emplear uno de estos lenguajes. Considerando que las computadoras más difundidas son las IBM y compatibles y el sistema operativo más empleado el DOS y teniendo como objetivo que el simulador pueda ser empleado con los mínimos requerimientos de hardware, consideramos que el lenguaje a emplear es el Turbo Pascal 6.0, por su fácil manejo y amplia versatilidad en la codificación y compilación.

7.3.4 Descripción del Método Numérico empleado.

El problema matemático a desarrollar consiste en un sistema de $(n+2)$ ecuaciones diferenciales simultáneas, en donde n es el número de componentes en el balance de masa, más los balances de energía y cantidad de movimiento.

Hay diferentes métodos numéricos para resolver este problema, los diversos métodos requieren diferentes grados de computación y en consecuencia tienen mayor o menor precisión.

En la literatura abundan diferentes métodos desde el clásico método de Euler (y sus diversas variantes), los métodos de Runge Kutta y finalmente los métodos de predictor corrector; el método de Euler raramente se usa por su baja precisión y exactitud.

Después de un estudio cuidadoso de los métodos numéricos existentes, llegamos a la conclusión de que para resolver la serie de ecuaciones diferenciales consideradas, deberemos emplear para dar inicio a la solución el método de Runge - Kutta de IV orden y para las etapas subsiguientes de cálculo el método de predictor corrector de Adam-Moulton.

7.3.4.1 Método de Runge - Kutta.

Este método se inicia por sí mismo y es inherentemente estable. A continuación se describe el procedimiento de IV orden

para $dy/dx = f(x,y)$; donde h es el tamaño del intervalo (ec 7.1, 7.2, 7.3, 7.4):

$$k_0 = hf(x_n, y_n)$$

$$k_1 = hf(x_n + 1/2h_0, y_n + 1/2k_0)$$

$$k_2 = hf(x_n + 1/2h_0, y_n + 1/2k_1)$$

$$k_3 = hf(x_n + h_0, y_n + k_2)$$

7.3.4.2 Método de Predictor - Corrector.

Los métodos de predictor corrector constan de dos etapas bien definidas. la primera denominada etapa predictor que como su nombre lo indica sirve para predecir un valor de y teniendo valores previos y en la etapa correctora se emplea una fórmula correctora para "corregir" este valor hallado. Este proceso puede iterarse tantas veces como se desea, aunque existen consideraciones de eficiencia que nos permiten seleccionar un tamaño de intervalo que evite tener que hacer muchas iteraciones.

A continuación se muestra el método predictor corrector de Adam-Moulton.

-Etapas Iniciales. Se inicia con el método de Runge - Kutta de IV orden. (etapa 1 y 2)

-Etapas predictoras

Etapa 3 (ec. 7.5):

$$(y_{n+1})_1 = y_n + \frac{h}{24} [55y_n^1 - 59y_{n-1}^1 + 37y_{n-2}^1 - 9y_{n-3}^1]$$

En donde los valores de y' se calcularon en la etapa 1.
Etapa 4 (ec. 7.6):

$$(y_{n+1}^1)_1 = f[x_{n+1}, (y_{n+1})_1]$$

-Etapas Correctoras

Etapa 5 (ec. 7.7):

$$(y_{n+1})_2 = y_n + \frac{h}{24} [9(y_{n+1})_1 + 19y_n^1 - 5y_{n-1}^1 + y_{n-2}^1]$$

Etapa 6 (ec. 7.8):

$$(y_{n+1})_2 = f[x_{n+1}, (y_{n+1})_2]$$

Etapa 7: Se repiten las etapas 5 y 6 en caso necesario.

7.3.5 Programa Fuente.

Program SimPiro;

Uses Dos, Crt, Graph, Tipos, Utiles, Ayuda, Decide, TipResul, GrafasT,
SimEtano, SimC3H8, SiMezcla, Horno, Descr;

```
{*****}
{*
{*  Procedure ActivarZonaTrabajo: incia todas las ruti- *}
{*  nas de menu que se emplearan en el programa.      *}
{*
{*****}
```

Procedure ActivarZonaTrabajo;

Var

```
Color      : Byte;
Eleccion   : Char;
Elegir     : Char;
Terminar   : Boolean;
```

```
{*****}
{*
{*  Procedure Resultados; muestra los resultados obteni- *}
{*  dos durante la pirólisis y adicionalmente se grafi- *}
{*  ca los resultados, previa regresión polinomial.      *}
{*
{*****}
```

Procedure Resultados;

Begin

```
  ClrScr;
  Finish := False;
  Repeat
    LeyendaResul1;
    ResultadosMenus;
    Elegi := Uppcase(Readkey);
    If (Elegi = Chr(0)) Then
      Begin
        Elegi := Readkey;
        Case Ord(Elegi) Of
```



```

        59   Ayudas
      End;
    End
  Else
    Case Ord(Elegi) Of
      71 : Graficos;
      84 : Tablas;
      86 : Volver(Finish);
    Else Beep;
    End;
  Until Finish;
  ClrScr;
End; {fin procedure resultados}

Procedure Fin(Var Terminar:Boolean);
Var
  Avi1,Avi2,Avi3,Avi4 : Lr;

Begin
  Avi1:=``;Avi3:=`Para  terminar `;Avi2:=`   Alt + X`;Avi4:=``;
  Terminar := True;
  ClrScr;
  Aviso(avi1,Avi2,Avi3,Avi4);
End;

{*****}
{*
{* Procedure Simulacion: Ejecuta la opcion Simulacion *}
{* del menu principal (DibujarMenus).                *}
{*
{*****}
Procedure Simulacion:
Var
  Termina      Boolean;
  EleccionS     Char;

Begin {empieza el procedure Simulacion}
  termina := false;
  Repeat
    Inicializa;
    ClrScr;
    SimulacionMenus;
    EleccionS := Uppcase(Readkey);
    If (EleccionS = Chr(0)) Then
      Begin
        EleccionS := Readkey;
        Case Ord(EleccionS) Of
          59 : Ayudas   { muestra pantallas de ayuda }
        End;
      End
    Else
      Case Ord(EleccionS) Of
        69   Etano;
        77   Mezclas;
        80   Propano;
        86   Volver(Termina);

```

```

    Else Beep;
    End;
Until (Termina = True);
End; {fin procedure simulacion}

Begin {empieza procedure ActivarZonaTrabajo}
  If LastMode <> COBO then TextMode(80);
  TextBackground(2);
  TextColor(7);
  ClrScr;
  terminar := false;
  {desactiva cursor menu principal}
  Repeat
    Inicializa;
    DibujarMenus;
    Elegir := Uppcase(Readkey);
    If (Elegir = Chr(0)) Then
      Begin
        Elegir := Readkey;
        Case Ord(Elegir) Of
          59 : Ayudas
        End;
      End
    Else
      Case Ord(Elegir) Of
        83 - Simulacion;
        68  Descripcion;
        72  Hornos;
        82  Resultados;
        70  Fin(Terminar)
      Else Beep;
      End;
    Until Terminar;
  End; {fin procedure ActivarZonaTrabajo}

Begin {empieza programa principal}
  Caratula; {caratula}
  {*****}
  {* empieza el programa de simulacion por medio *}
  {* de menus en modo texto. *}
  {*****}
  Inicializa;
  ActivarZonaTrabajo;
  {*****}
  {* empiezan las rutinas de restablecimiento de *}
  {* pantalla y cursor para volver al D.O.S. *}
  {*****}
  Window(1, 1, 80, 25);
  NormVideo;
  TextBackGround(0);
  ClrScr;
End. {fin del programa}

```

7.3.6 Rango de Validez del Modelo.

Los valores que ingresan al programa son los de entrada al reactor y tienen un grado de validez que está determinado por el modelo desarrollado, las restricciones físicas y químicas impuestas por el proceso. Para que el programa se ejecute sin problemas es necesario que los datos se encuentren dentro de estos rangos, de lo contrario serán rechazados.

7.3.6.1 Caso de Etano.

Tabla 7-3 RANGOS VALIDOS EN LOS DATOS DE INGRESO AL REACTOR PARA LA SIMULACION-CASO ETANO

Variables	Rango Inferior	Rango Superior
Temperatura (°C)	560.00	690.00
Presión (atm)	2.50	6.80
Relación (Kg./Kg.)	0.25	1.00
Diámetro (mts.)	2.50	5.00
Radio de codo (mts.)	0.06	0.25
Carga (TM/D)	10.00	100.00
Etano (% W)	75.00	100.00
Etileno (%W)	0.00	25.00
Propileno (%W)	0.00	25.00
Longitud tubo (mts.)	5.00	15.00
Numero de tubos	1	20
Flux de calor (Kcal/m ² sg)	1.00	30.00

7.3.6.2 Caso de Propano.

Tabla 7-4 : RANGOS VALIDOS EN LOS DATOS DE INGRESO AL REACTOR PARA LA SIMULACION-CASO PROPANO

Variables	Rango Inferior	Rango Superior
Temperatura (°C)	500.00	610.00
Presión (atm)	2.50	5.00
Relación (Kg./Kg.)	0.00	1.00
Diámetro (mts.)	2.50	5.00
Radio de codo (mts.)	0.06	0.25
Carga (TM/D)	10.00	100.00
Etano (% W)	0.00	10.00
Propano (%W)	75.00	100.00
Propileno (%W)	0.00	15.00
Longitud tubo (mts.)	5.00	15.00
Numero de tubos	1	20
Flux de calor (Kcal/m ² sg)	1.00	30.00
Tiempo de operación (Hr.)	1.00	8000.00

7.3.6.3 Caso de Mezcla Etano/Propano.

Tabla 7-5 : RANGOS VALIDOS EN LOS DATOS DE INGRESO AL REACTOR PARA LA SIMULACION-CASO MEZCLAS

Variables	Rango Inferior	Rango Superior
Temperatura (°C)	530.00	630.00
Presión (atm)	2.00	6.80
Relación (Kg./Kg.)	0.20	1.00
Diámetro (mts.)	2.00	5.00
Radio de codo (mts.)	0.06	0.25
Carga (TM/D)	10.00	100.00
Etano (% W)	25.00	75.00
Propano (% W)	25.00	75.00
Etileno (% W)	0.00	10.00
Propileno (% W)	0.00	10.00
Longitud tubo (mts.)	5.00	15.00
Numero de tubos	1	20
Flux de calor (Kcal/m ² sg)	1.00	30.00
Tiempo de operación (Hr.)	1.00	8000.00

7.3.7 Descripción del software: Simulación de un Reactor de Pirólisis (Simpipro).

Simpipro es un programa que simula a un reactor tubular de craqueo con vapor (pirólisis), bajo las condiciones que se desean y que deben estar dentro de las posibilidades de ocurrencia industrial. El menú principal cuenta con cinco opciones que son:

- Simulación/Diseño.
- Descripción.
- Horno.
- Resultados.
- Fin.

En todos los casos, para escoger una opción, se presiona la primera letra de la palabra clave.

La opción Simulación/Diseño es la principal, puesto que su uso es la razón del programa. Tiene tres posibilidades a escoger: etano, propano y mezcla E/P (mezcla etano/propano). Tanto etano ó propano son los componentes mayoritarios de la carga, pudiendo contener impurezas cuya composición lo pide el simulador. El caso de mezcla se utiliza cuando el etano y propano tienen una composición mayor del 10% y por lo tanto son componentes mayoritarios. Los datos necesarios son las condiciones iniciales y algunas características físicas y operativas del horno. Todos estos datos, tienen que encontrarse dentro de un rango, de lo contrario, se corre el riesgo de simular un caso irreal y las complejas ecuaciones y métodos empleados podrían no ser aplicables a dichos casos, por lo que el simulador evalúa los datos y los toma ó rechaza dependiendo de su aplicabilidad. Los rangos tomados han sido cuidadosamente estudiados y son los que se acercan más a la realidad. Se debe tener especial cuidado en ingresar los datos en las unidades que se especifican. Los rangos para los tres casos están dados en las tablas 7-3 , 7-4, 7-5 para cada caso.

Para el estudio de la coquificación, en el caso del etano, se toma el valor de un parámetro llamado EA, y dependiendo de este se sabe si existe o no una coquificación excesiva; el resultado se da a conocer en un mensaje en los resultados de la simulación.

Para la coquificación en el caso del propano, se pide en el ingreso de datos el tiempo de operación y considerando la velocidad de reacción de formación de coque, se estima el espesor de la capa de coque formado en las paredes en función de la longitud y el tiempo de operación.

Para la coquificación en el caso de mezcla el estudio realizado y su aplicación en la simulación es análoga al caso del

propano. En la parte inferior del ingreso de datos aparece una ventana que explica opciones de manejo tales como:

- Esc. Se regresa al menú anterior.
 - F2 Sirve para editar la pantalla de datos (primero debe ser llenada)
 - F3 Cambiar página de datos, es decir, cuando se termina de ingresar el último dato, se deberá pulsar F3 para que los datos sean recibidos por el programa, y se cambiará de página en caso necesario.
- ENTER: Sirve para ingresar los datos, campo por campo.
- Ctrl-X: Sirve para limpiar el campo y reingresar datos en él. Igual cometido se cumple con Backspace.

Después que se ha introducido el número de tubos, el programa pide el flujo de calor en cada uno de ellos. Una vez introducidos todos los datos, la tecla F3 permite correr el programa; inmediatamente aparece un mensaje que dice: "El programa de simulación está ejecutándose, espere...". Minutos después aparece la primera pantalla de resultados en la que se vé el valor de las variables al final del primer tubo. Se presiona ENTER y se inicia el cálculo para el segundo tubo y así sucesivamente. El último tubo se muestra en pantalla por diez segundos después del cual, el simulador pregunta si desean guardar los resultados en un archivo en el directorio activo; si la respuesta es negativa, todos los valores se perderán, si la respuesta es positiva, todos estos se pueden guardar en un archivo de extensión ETA para el caso del etano y extensión MEZ para el caso de propano ó mezcla E/P. Después de la respuesta, el programa pide el nombre con el que se grabará el archivo y presionando ENTER queda grabado. La opción Descripción del menú principal como se puede observar, dá una visión bastante general de las pautas que deben tenerse presente para un manejo más fácil del simulador.

La opción horno permite calcular el flujo necesario de combustible para que la pirólisis se lleve a cabo bajo las

condiciones establecidas en el ingreso de datos. Debe existir una consistencia lógica en los datos que se ingresan, especialmente en la parte referida a la composición de los gases de chimenea, debido a que éste está en estrecha relación con los cálculos de la estequiometría de la combustión y el exceso de aire ó relación aire/combustible. La opción Resultados del menú principal, permite recuperar los valores de una simulación ya realizada y que ha sido grabada en un archivo en la simulación. Dentro de Resultados, existen dos opciones, uno de ellos es el de "Tablas" en el que se puede presentar los datos ingresados y resultados obtenidos por la simulación y otro es el de "Gráficos" en el que se puede ver los resultados graficados. El simulador pide el nombre del archivo con el que ha sido grabado los resultados (sin la extensión). En el caso de Tablas, cada pantalla se muestra indefinidamente y puede avanzarse presionando Enter. Con Esc se regresa al menú anterior. Si se desea ver nuevamente las tablas presione ENTER y las tablas ó pantallas volverán a mostrarse sucesivamente. Todo esto ocurre en la alternativa Tablas de la opción Resultados. En la parte inferior de la pantalla se muestra una ventana con varias opciones de manejo:

- Enter Para volver a revisar el archivo.
- Esc Cuando se termina de ver el archivo, se limpia la pantalla automáticamente y si se desea salir de presiona Esc y se vuelve al menú anterior.

Estos resultados son regresionados automáticamente en una función polinomial de quinto orden y las funciones resultantes son graficadas en el caso "Gráficos" de la opción Resultados del menú principal. Previamente se pide el nombre con el que ha sido grabado el archivo. Se muestran básicamente dos gráficos; en el primero aparece el perfil de Presión, Temperatura y Conversión en función de la longitud. Presionando ENTER se mostrará el segundo gráfico en el que aparecen los rendimientos de los principales productos obtenidos en función de la longitud del

serpentín. Estos archivos pueden ser borrados con los comandos del DOS.

Con la opción Fin se da termino a la simulación.

Requerimientos del Sistema:

Para un buen funcionamiento del simulador, se requiere lo siguiente:

Una PC ó compatible 80286 (AT) con tarjeta gráfica de color (CGA).

Memoria mínima 640 KB.

Se recomienda el uso en un disco duro ó diskette de alta densidad.

Sistema Operativo. DOS 4.01 ó superior.

Tabla 7-2 COMPARACION DE ASPECTOS DESTACADOS DE SISTEMAS DE SIMULACION

NOMBRE	FORMATO ENT/SAL	ORDENAMIENTO/RESOLUCION	CODIGO	SUB-EQUIPOS	BANCO PUROS	PRED. FIS-QUIM.	ESTRUC. FLUJOS	TAMAÑO Y COSTO
ASPEN	libre/multiproposito	secuencial/modular (*)	FORTRAN	las de FLOWTRAN	480 comp.	muy buena	no comunes	lo incluye
CHESS		secuencial/modular	FORTRAN	basicas		buena	comunes	lo incluye
CONCEPT	libre/multiproposito	secuencial/modular		bastante completo	500 comp.	muy buena	comunes y mezclas	opcional
FLOWTRAN	libre/multiproposito	secuencial/modular	FORTRAN	medio completo	200 comp.	buena	comunes	lo incluye
FLOWPACK		particion/subesquema	FORTRAN				maneja solidos	
QUASILIN		orientado a ecuaciones		modelos lineales				
PROCESS	libre/multiproposito	secuencial/modular	FORTRAN	bastante completo	600 comp.	muy buena	maneja mezclas agua/HCs	no lo incluye

(*) Con posibilidades de simultáneo modular ("two-tier approach").

Fuente: Perspectivas de Investigación en el Area de Simulación estacionaria de Procesos. Metodos y modelos no convencionales. pag. 287

Diagrama de flujo 1 : Programa Principal

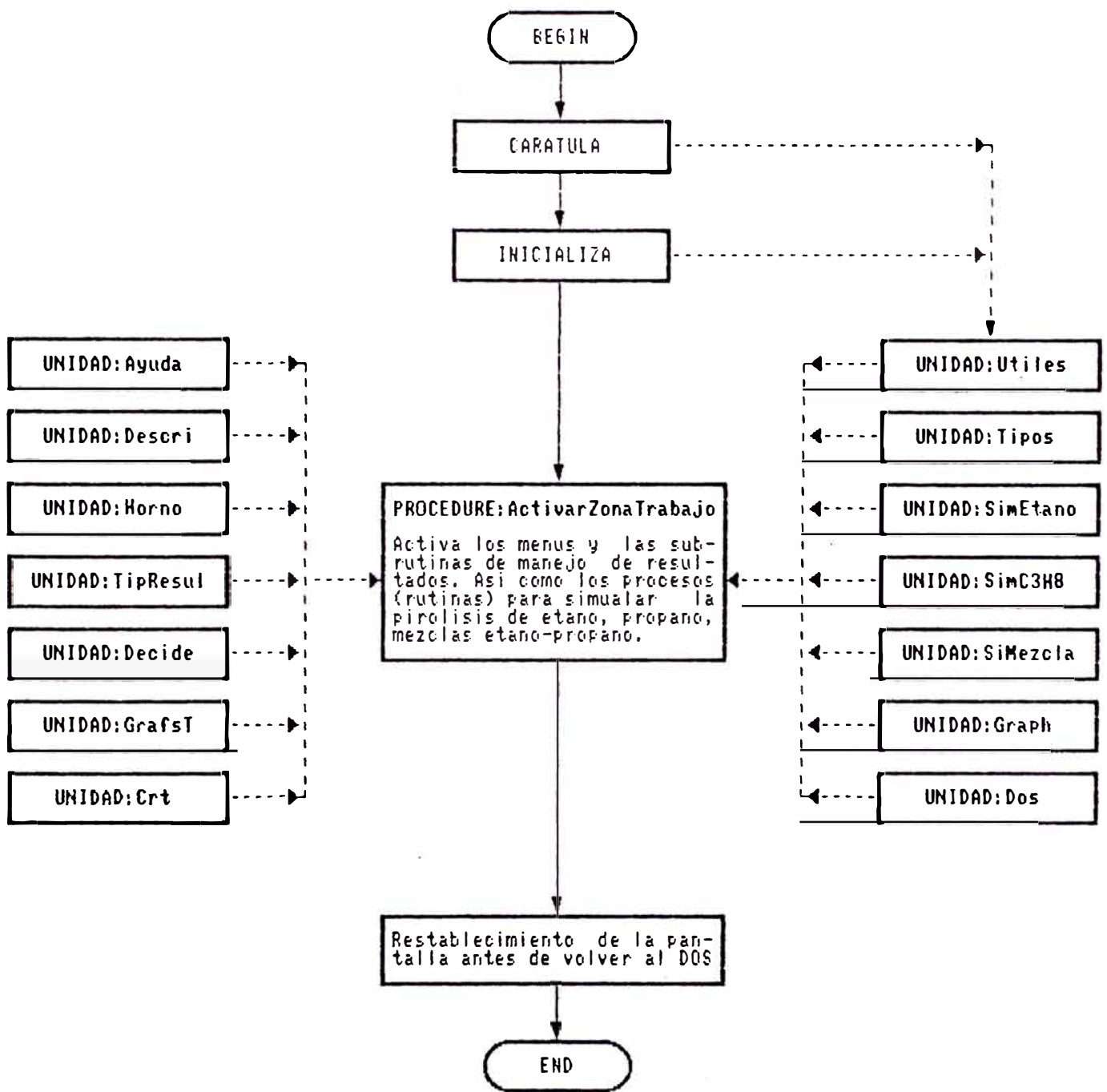


Diagrama de flujo 2 : ActivarZonaTrabajo

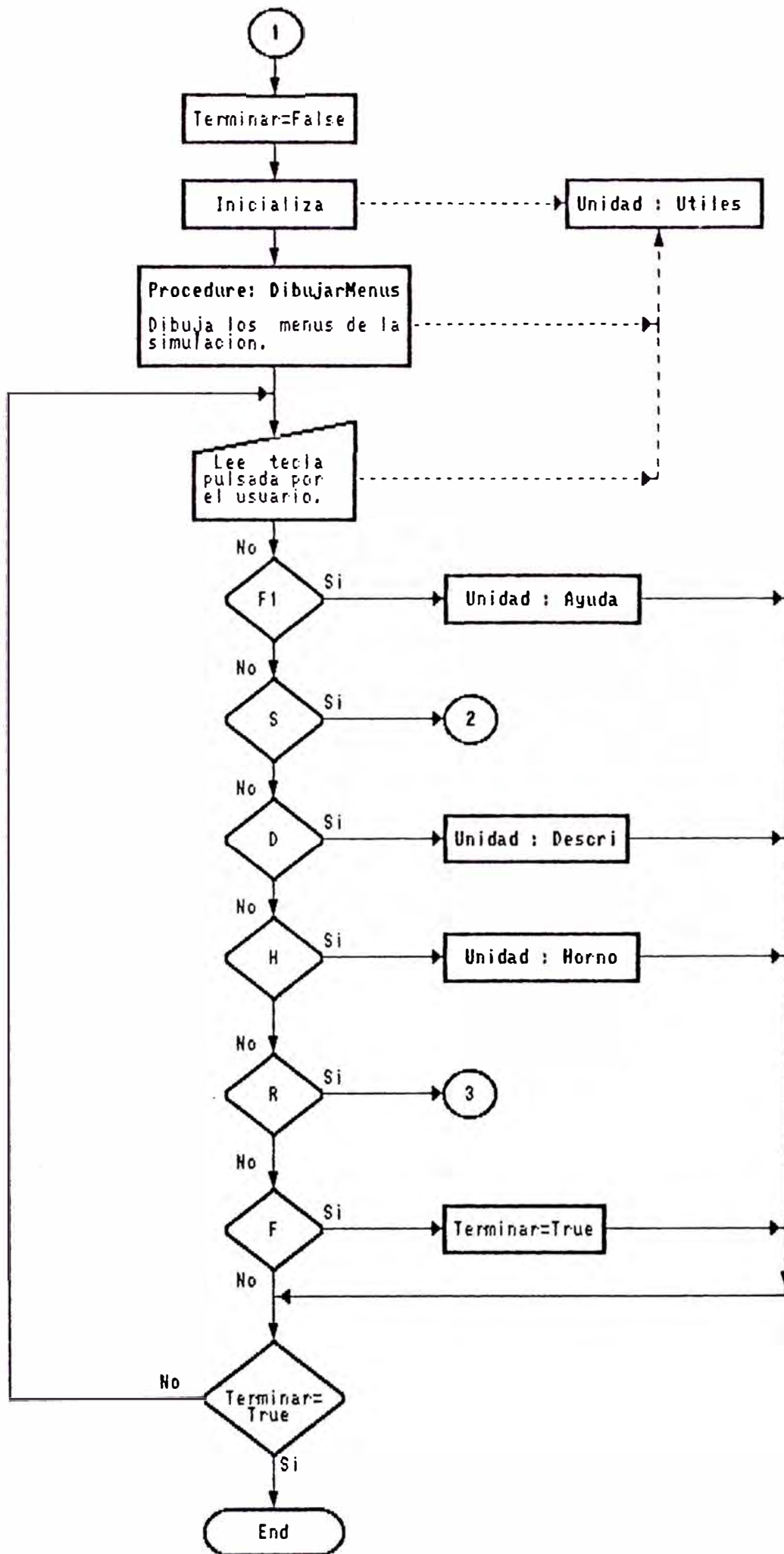


Diagrama de flujo 3: Rutinas de Simulacion

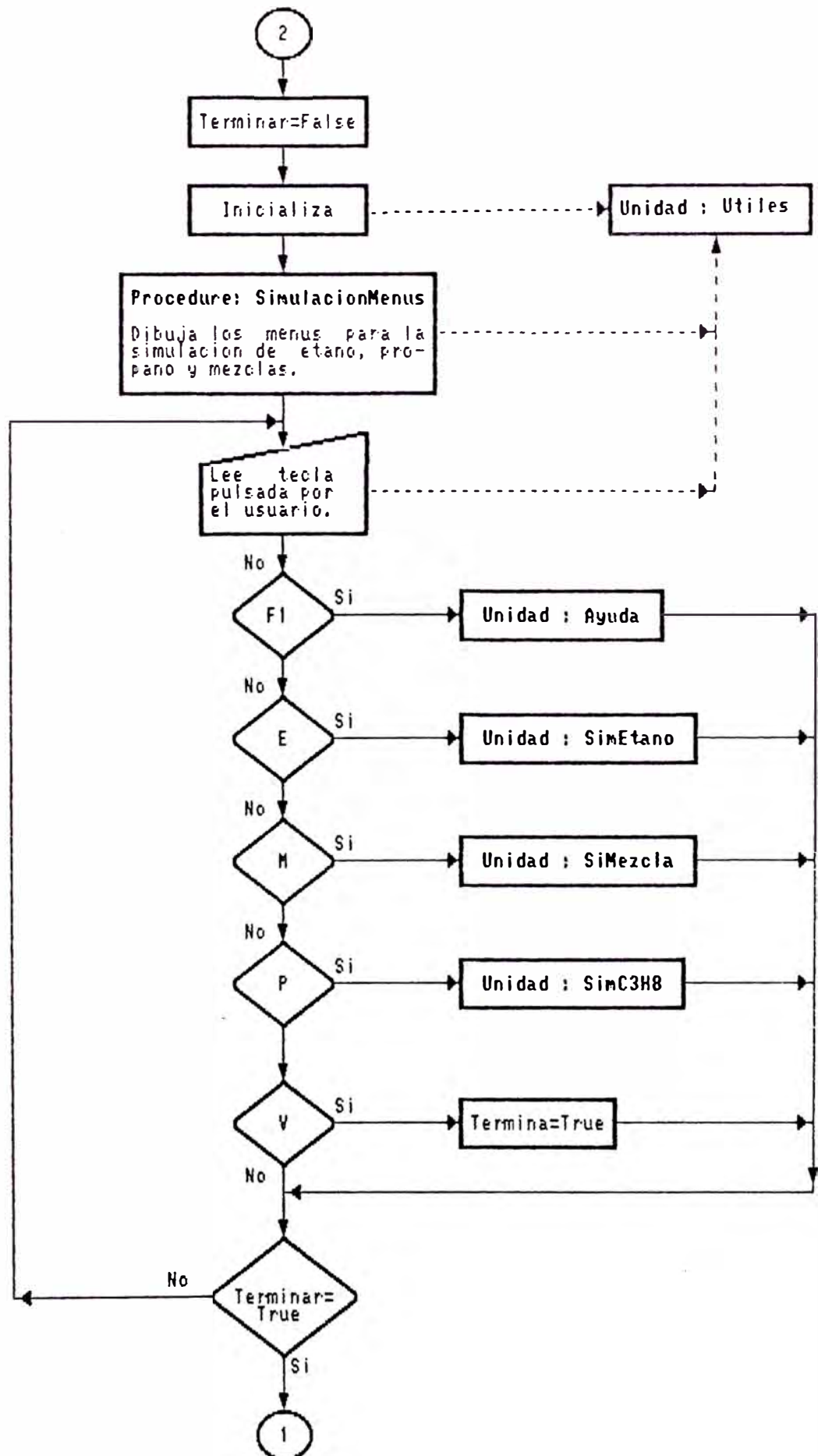


Diagrama de flujo 4: Manejo de Resultados

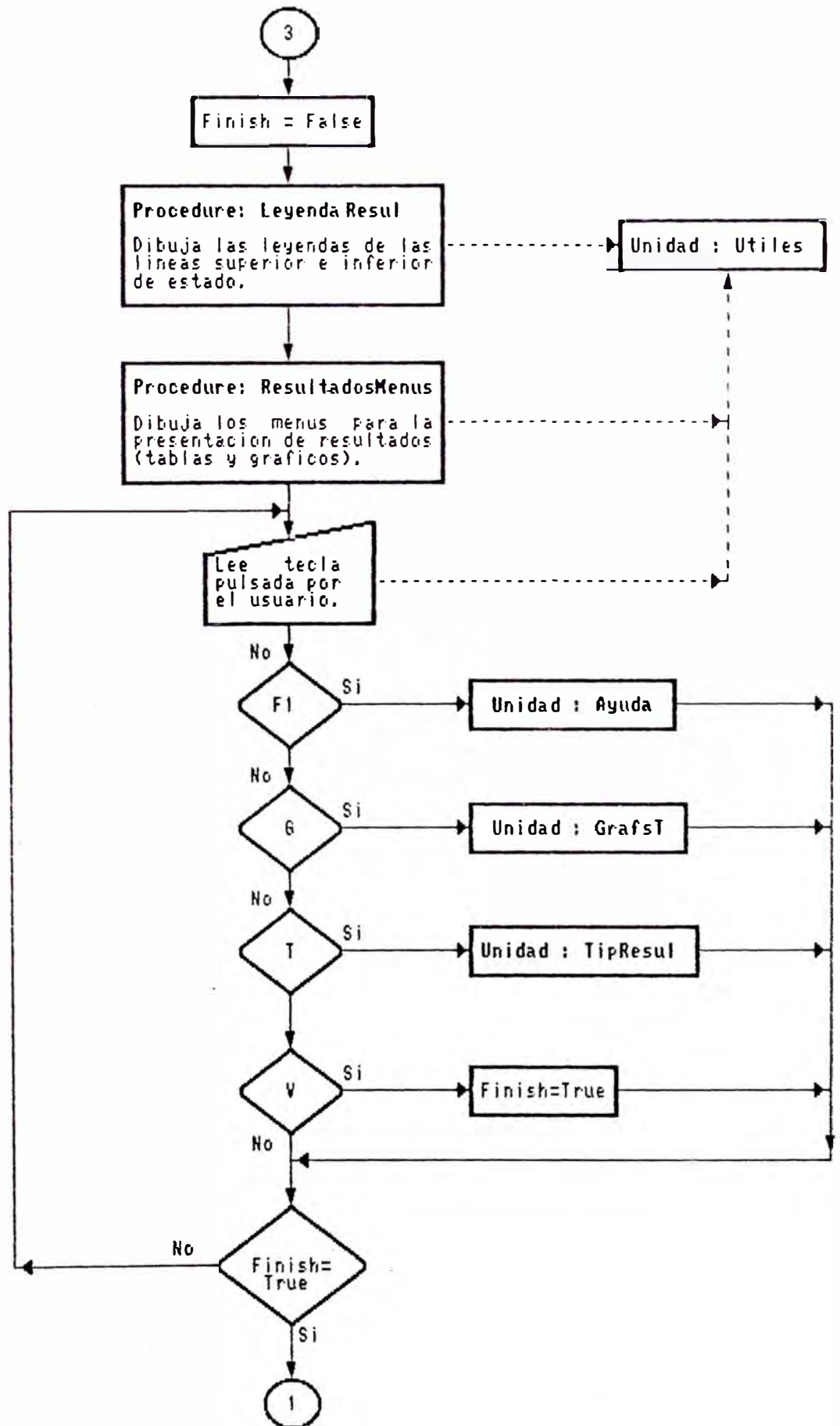


Diagrama de flujo 5: Simulacion

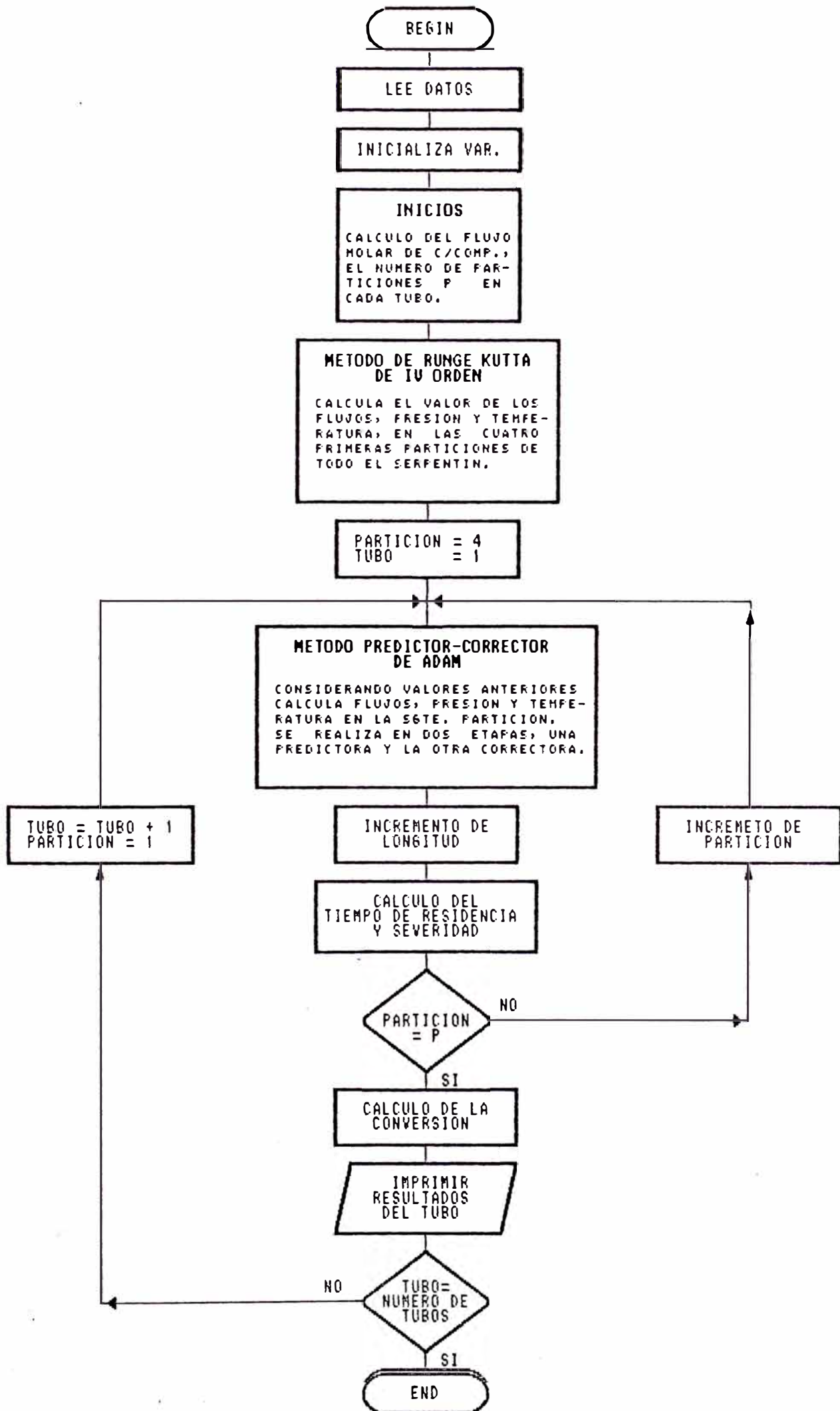


Diagrama de flujo 6 : Runge-Kutta IV Orden

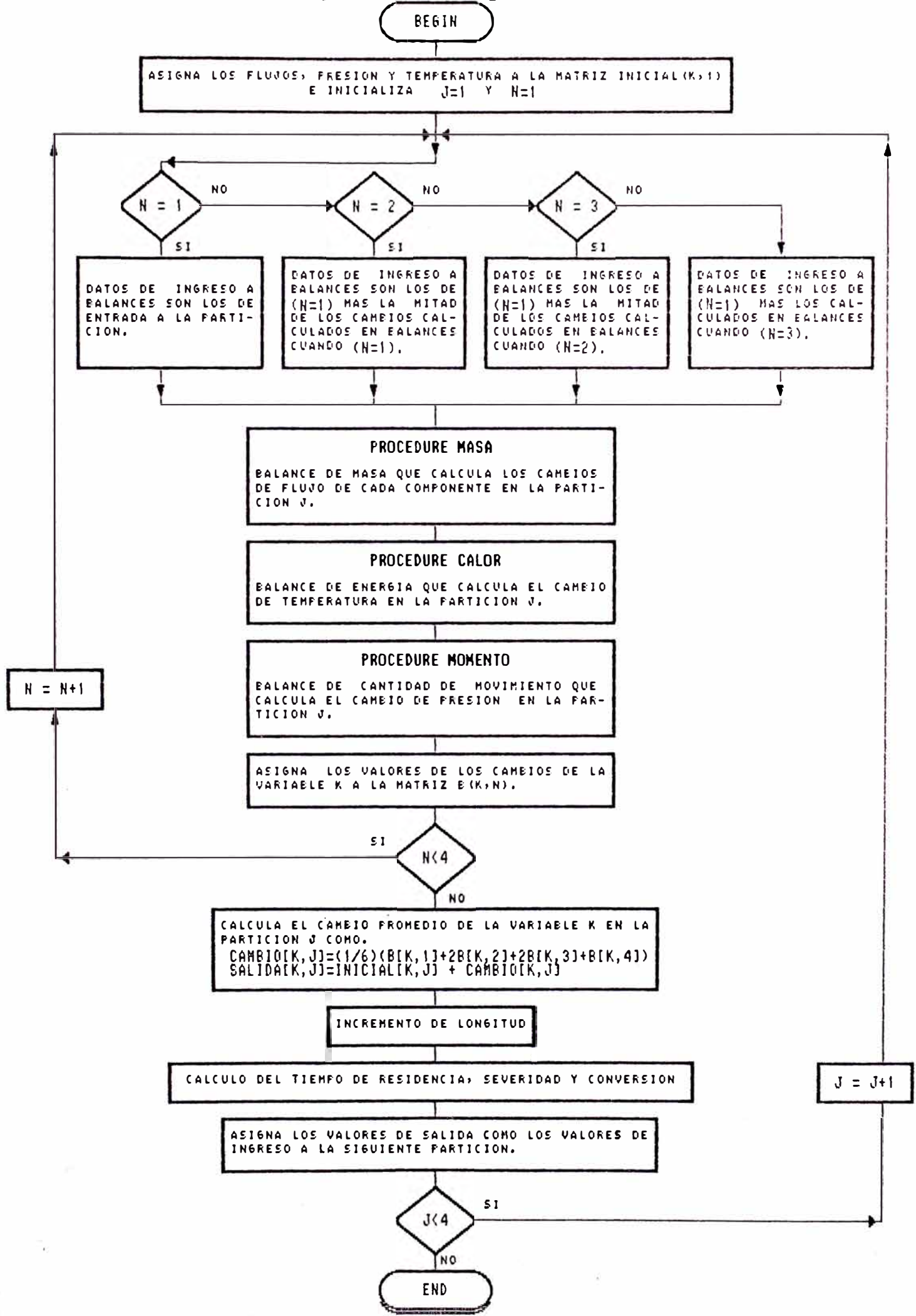


Diagrama de Flujo 7: Predictor-Corrector de Adam-Moulton

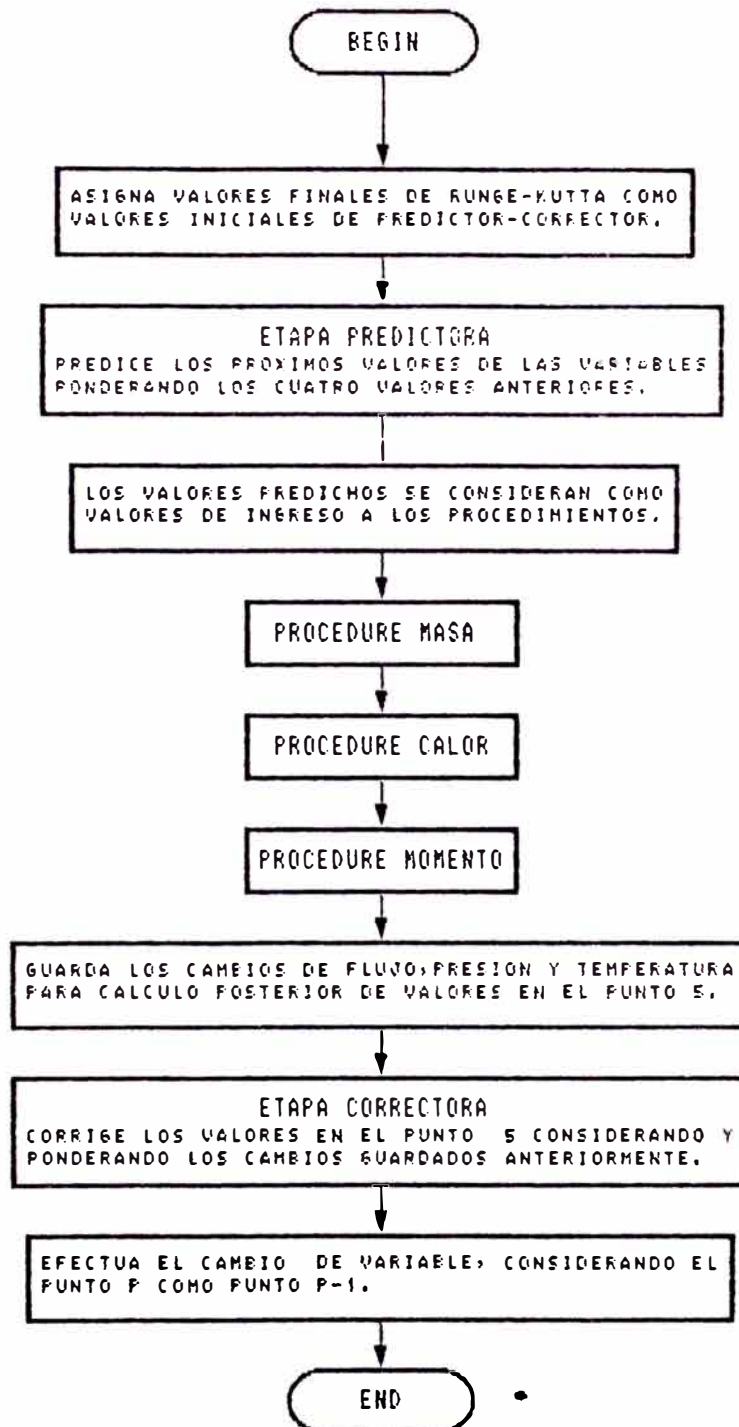


Diagrama de Flujo 8: Balance de Masa (Procedure Masa)

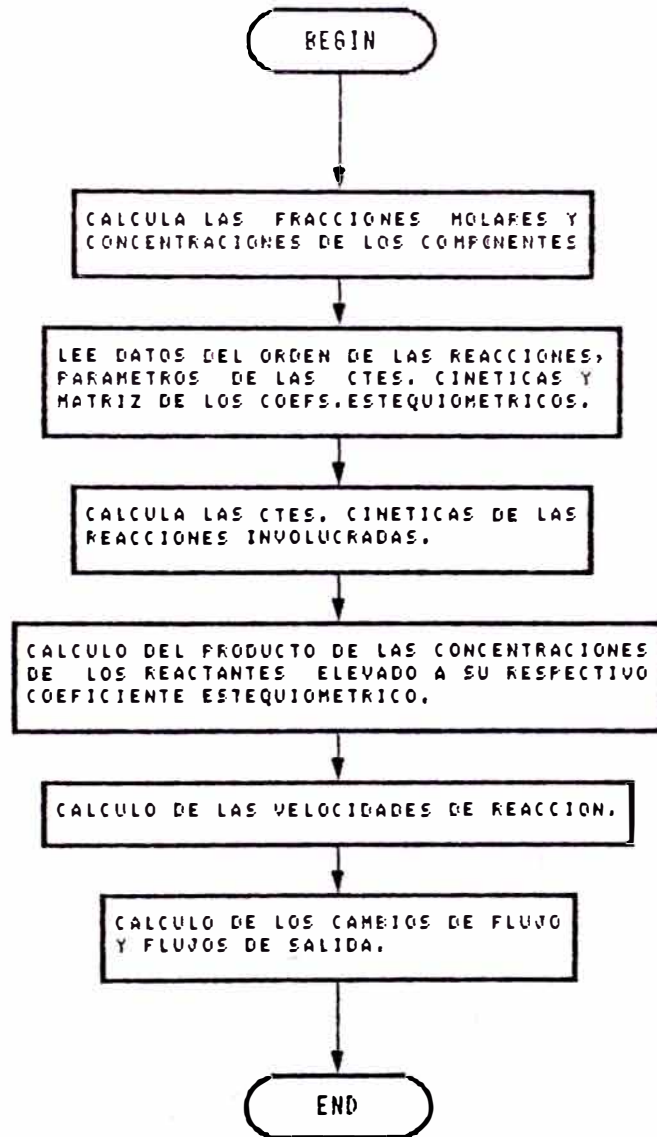


Diagrama de Flujo 9: Balance de energía (Procedure Calor)

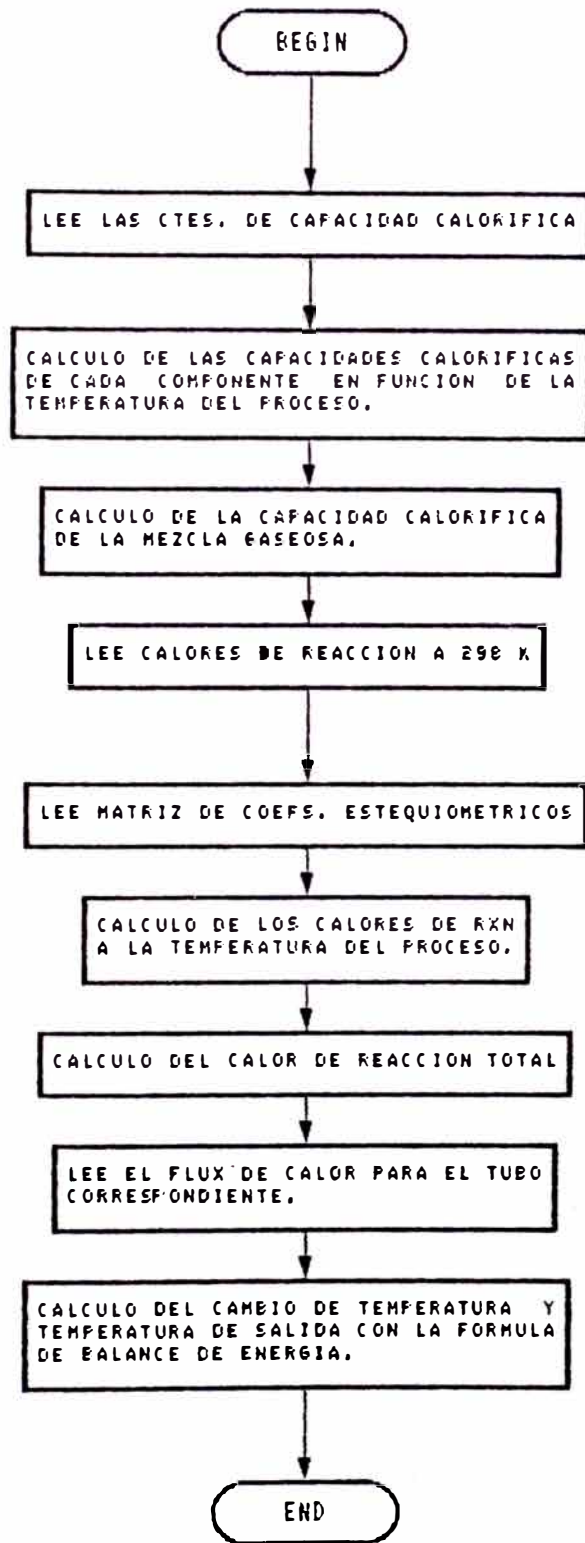
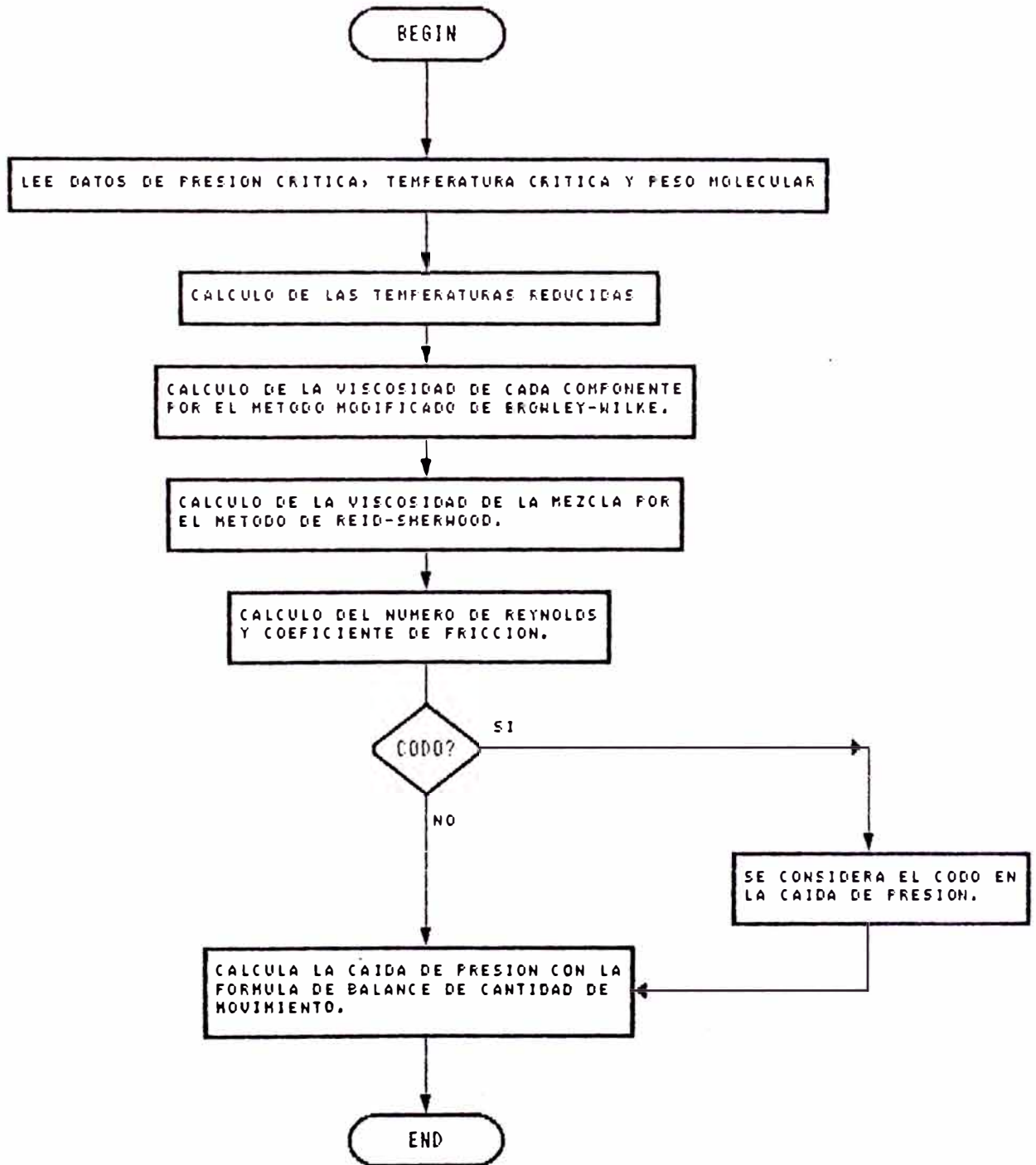


Diagrama de flujo 10: Balance de Cantidad de Movimiento (Procedure Momento)



CAPITULO N^o 8

EVALUACION DEL MODELO

8.- Evaluación del Modelo.

8.1 Criterios de Evaluación.

Para evaluar el desempeño de los modelos considerados, se realiza una comparación entre los valores obtenidos por la simulación y los valores que nos da la bibliografía, los cuales son obtenidos de plantas en operación.

En los casos en que no se cuenta con todos los valores necesarios para iniciar la simulación, se asumen valores típicos y se corre el programa hasta alcanzar los valores de planta.

Las variables que nos dan una mejor idea de la calidad del simulador (Simpiro) son la temperatura, presión de salida, conversión y tiempo de residencia.

Alcanzada una conversión aceptable (en el caso correspondiente), es viable la evaluación de la distribución de productos por comparación de los rendimientos obtenidos en la simulación con los valores de la bibliografía.

Se realizaron corridas y comparaciones para cada uno de los tres casos considerados: 4 simulaciones para el caso de etano, 4 para el caso de propano y 3 para el caso de mezclas de etano/propano.

Los resultados de las comparaciones realizadas se muestran en las tablas 8-2, 8-4 y 8-6 de este capítulo.

Las tablas 8-1, 8-3 y 8-5 contienen las condiciones operativas de planta y estos valores fueron empleados en la simulación.

8.2 Casos Considerados.

8.2.1 Caso de Etano.

Para comprobar la validez del modelo utilizado en el diseño del simulador y los algoritmos de cálculo empleados, se efectuaron para el caso del etano 4 pruebas, basadas en datos de plantas en operación, las cuales se muestran en la tabla 8-1.

Tabla 8-1 DATOS DE INGRESO - CASO ETANO

Prueba	Nº 01	Nº 02	Nº 03	Nº 04
Temperatura (°C)	660.00	680.00	650.00	565.00
Presión (atm)	2.90	2.99	2.68	3.20
Relación (Kg/Kg)	0.40	0.40	0.30	0.33
Diámetro (pulg)	4.17	4.25	4.56	3.93
Radio (mts)	0.20	0.18	0.19	0.15
Carga (TM/D)	45.00	55.33	54.90	29.00
Etano (%W)	94.30	98.00	94.39	92.15
Etileno (%W)	3.20	0.90	2.81	3.30
Propileno (%W)	2.50	1.10	2.80	4.55
Long.Tubo (mts)	7.95	8.85	8.90	7.00
Nº Tubos	10	10	9	15
Q (Kcal/m ² eg)	13.50	16.40	16.85	8.47

Tabla 8-2 : COMPARACION DE RESULTADOS - CASO ETANO

Prueba	N º 01		N º 02		N º 03		N º 04	
Salida Serpentin	Real (1)	Sim	Real (2)	Sim	Real (3)	Sim	Real (4)	Sim
Temp. (°C)	830	819	835	834	863	833	826	822
Pres. (atm)	1.75	1.98	1.20	1.29	1.72	1.88	2.50	2.66
Convers. (%)	55	56	60	60.9	61.5	63.2	60	66.9
T Rsd. (sg)	---	0.68	---	0.57	---	0.67	---	1.59
Rendimiento (%W)								
Etano	42.4	41.6	---	38.3	---	34.7	37.2	30.4
Etileno	45.4	42.2	48.7	47.0	46.6	45.8	42.9	40.7
Hidrogeno	2.9	3.3	3.7	3.7	3.4	3.7	3.2	3.6
Acetileno	0.2	0.4	---	0.4	---	0.4	0.3	0.3
Propileno	1.3	1.1	---	0.4	3.2	0.4	3.3	1.4
Metano	5.5	4.2	3.4	3.8	6.3	5.2	7.4	8.2
Propano	0.0	0.0	---	0.8	---	0.8	---	0.0
Butadieno	2.2	7.2	---	5.5	1.4	8.9	5.7	15.2

(1) Simulation of Thermal Cracking Furnaces.

(2) Chemical Reactor Analysis and Design; Froment & Bischoff.

(3) The Coupled Simulation of Heat Transfer and Reaction in a Pyrolysis Furnace.

(4) El Petróleo: Refino y Tratamiento Químico; Wuithier Pierre.

8.2.2 Caso de Propano.

Tabla 8-3 : DATOS DE INGRESO - CASO PROPANO

Prueba	Nº 01	Nº 02	Nº 03
Temperatura (°C)	580.00	538.00	600.00
Presión (atm)	2.50	4.10	3.00
Relación (Kg/Kg)	0.16	0.00	0.40
Diámetro (pulg)	3.93	4.00	4.25
Radio (mts)	0.15	0.15	0.18
Carga (TM/D)	42.00	76.36	48.50
Propano (%W)	88.50	75.80	98.20
Etano (%W)	8.20	0.00	1.28
Propileno (%W)	3.30	24.20	0.52
Long.Tubo (mts)	7.00	7.32	8.85
Nº Tubos	15	20	10
Q (Kcal/m ² sg)	8.56	8.00	13.60

Tabla 8-4 : COMPARACION DE RESULTADOS -CASO PROPANO

Prueba	Nº 01		Nº 02		Nº 03	
	Real (1)	Sim	Real (2)	Sim	Real (3)	Sim
Salida Serpentin						
Temp. (°C)	793.00	799.00	798.30	777.18	838.00	853.00
Pres. (atm)	1.68	1.51	2.09	2.90	2.00	2.04
Convers. (%)	87.70	79.44	71.70	71.41	90.60	95.60
T Red. (sg)	---	1.17	---	2.45	---	0.85
Rendimiento (%W)						
Propano	10.96	18.22	22.41	21.70	9.30	4.37
Etileno	29.54	31.96	21.05	24.89	34.50	43.06
Hidrogeno	1.12	1.72	0.87	1.10	1.20	2.06
Acetileno	0.21	0.18	0.00	0.12	0.40	0.16
Propileno	14.30	16.40	28.52	24.16	15.20	10.10
Metano	22.62	19.30	15.52	18.87	24.00	27.80
Etano	13.69	3.70	6.54	0.52	5.80	0.44
Butanos	2.65	2.02	1.26	2.15	2.52	4.00
Benceno	4.91	6.01	3.78	6.49	7.00	7.92

- (1) El Petróleo: Refino y Tratamiento Químico; Wuithier Pierre.
(2) Process Design of Light Hydrocarbon Cracking Units.
(3) Kinetics of Coke Deposition in the Thermal Cracking of Propane.

8.2.3 Caso de Mezclas Etano/Propano.

Tabla 8-5 : DATOS DE INGRESO - CASO MEZCLA E/P

Prueba	Nº 01	Nº 02	Nº 03
Temperatura (°C)	650.00	650.00	630.00
Presión (atm)	4.50	2.90	3.00
Relación (Kg/Kg)	0.30	0.30	0.40
Diámetro (pulg)	4.50	4.00	4.25
Radio (mts)	0.18	0.18	0.18
Carga (TM/D)	82.80	44.80	52.02
Etano (%W)	70.00	69.31	49.37
Propano (%W)	30.00	28.96	49.37
Etileno (%W)	0.00	0.31	0.07
Propileno (%W)	0.00	1.42	1.19
Long. Tubo (mts)	9.15	9.25	8.85
Nº Tubos	11	10	10
Q (Kcal/m ² seg)	8.56	8.00	13.60

Tabla 8-6 : COMPARACION DE RESULTADOS - CASO MEZCLA E/P

Prueba	Nº 01		Nº 02		Nº 03	
	Real (1)	Sim	Real (2)	Sim	Real (3)	Sim
Salida Serpentin						
Temp. (°C)	840.40	827.30	849.00	849.90		823.04
Pres. (atm)	---	3.075	1.57	1.58		1.74
Convers. (%)	---	83.59	---	89.61		75.92
T Rsd. (sg)	0.895	0.930	0.85	0.72		0.71
Rendimiento (%W)						
Propano	1.54	2.00	1.74	0.98	---	6.10
Etileno	46.13	48.11	46.35	58.20	45.00	44.60
Hidrogeno	3.01	3.41	2.90	3.98	3.20	2.88
Acetileno	0.40	0.04	0.53	0.05	---	0.11
Propileno	3.16	5.50	4.09	3.78	9.50	8.81
Metano	12.94	10.78	11.92	10.96	13.60	12.92
Etano	26.44	13.52	27.45	7.40	26.00	15.17
C4+	1.97	3.21	2.75	3.06	---	2.57
Benceno	1.81	13.43	2.27	11.57	---	6.68

(1) Co-Crack for Better Selectivity; Mol Alfred.

(2) Kinetic Model Aids Olefin Unit Design; Ross L.L. & Shu W.R.

(3) Thermal Cracking of Ethane and Ethane-Propane Mixtures; Froment G.F. & Narayanan S.

8.3 .- Resultados de la Evaluación del Modelo.

A continuación se presenta en las tablas 8-7, 8-8 y 8-9. los valores obtenidos como desviaciones del valor observado en planta y el valor simulado con Simpiro. La tabla muestra para cada caso y para cada prueba realizada: las variables comparadas que son la temperatura de salida, la presión de salida, la conversión alcanzada, y como rendimiento se considera el etileno, por ser el producto más importante.

Tabla 8-7 : DIFERENCIAS REAL - SIMULADO (CASO ETANO)

Prueba	Nº 01	Nº 02	Nº 03	Nº 04
Temperatura (°C)	11.00	1.00	30.00	4.00
Presión (atm)	-0.23	-0.09	-0.16	-0.16
Conversión (%)	-1.00	-0.90	-1.70	-6.90
% Etileno	3.20	1.70	0.80	2.20

Tabla 8-8: DIFERENCIAS REAL-SIMULADO (CASO PROPANO)

Prueba	Nº 01	Nº 02	Nº 03
Temperatura (°C)	-6.00	21.12	-15.00
Presión (atm)	0.17	-0.81	-0.04
Conversión (%)	8.26	0.29	-5.00
% Etileno	-2.42	-3.84	-8.56

Tabla 8-9 : DIFERENCIAS REAL-SIMULADO (CASO MEZCLA)

Prueba	Nº 01	Nº 02	Nº 03
Temperatura (°C)	13.10	-0.90	---
Presión (atm)	---	-0.01	---
Conversión (%)	---	---	---
% Etileno	-1.98	-11.85	0.40

Podemos apreciar de los valores mostrados en las tablas anteriores que el modelo propuesto para la simulación de la pirólisis de etano, propano y mezclas, es lo suficientemente preciso como para realizar una variedad de tareas (evaluación y diseño de hornos, etc): ya que los valores predichos por el simulador reproducen satisfactoriamente los valores de planta: es decir, los errores están dentro de los rangos admisibles para simuladores industriales de este tipo.

Finalmente se realiza una comparación gráfica entre los valores simulados y reales en todos los casos considerados (etano, propano y mezclas etano/propano). En la fig 8-1 se muestra la temperatura de salida del reactor, en la fig 8-2 la conversión final alcanzada y finalmente en la fig. 8-3 la caída de presión a lo largo del serpentín; en todos los casos la línea recta representa los valores reales y los puntos que se distribuyen a su alrededor son los correspondientes a cada simulación.

COMPARANDO RESULTADOS

conversion de salida

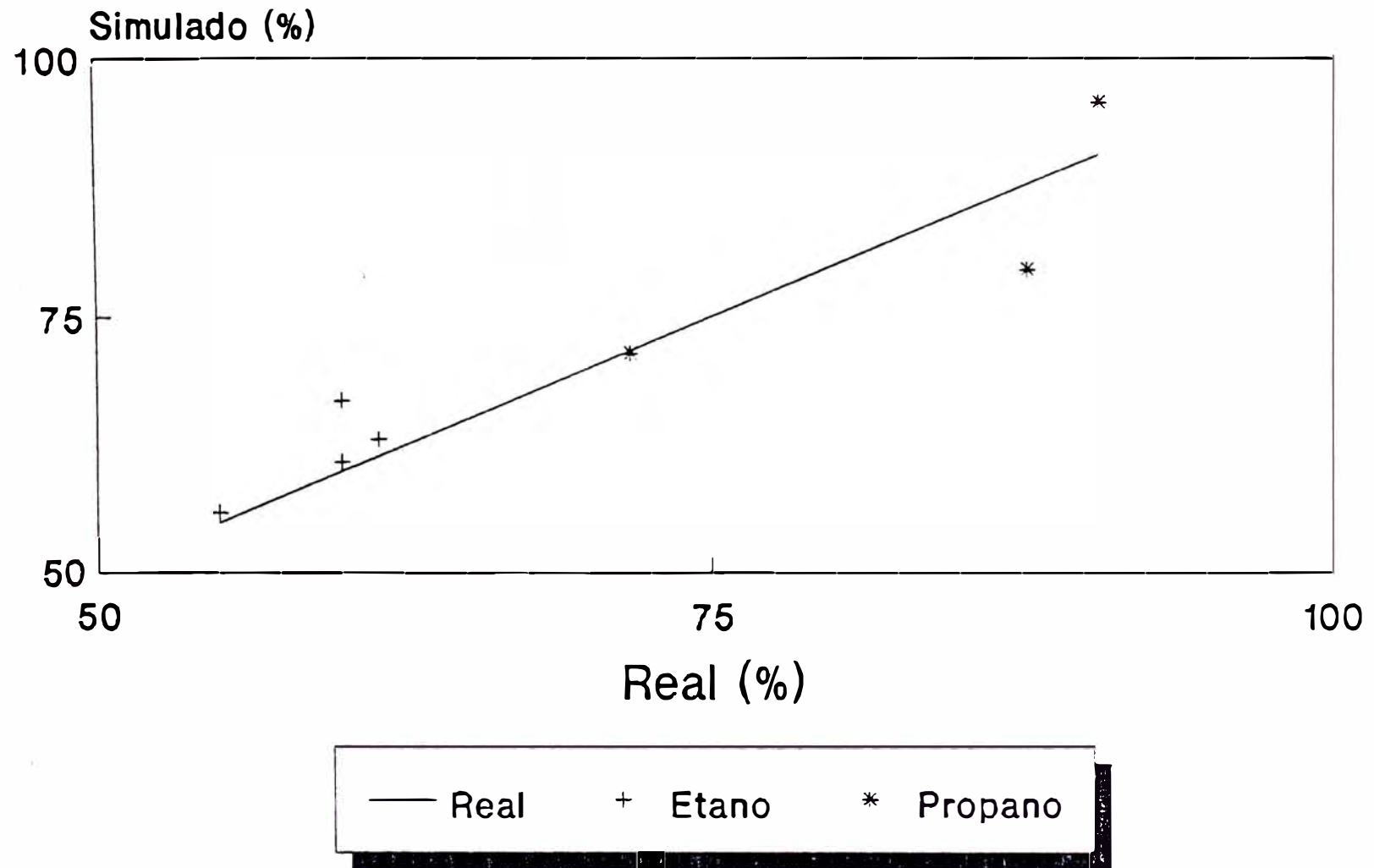


Fig. 8-2

COMPARANDO RESULTADOS caida de presion

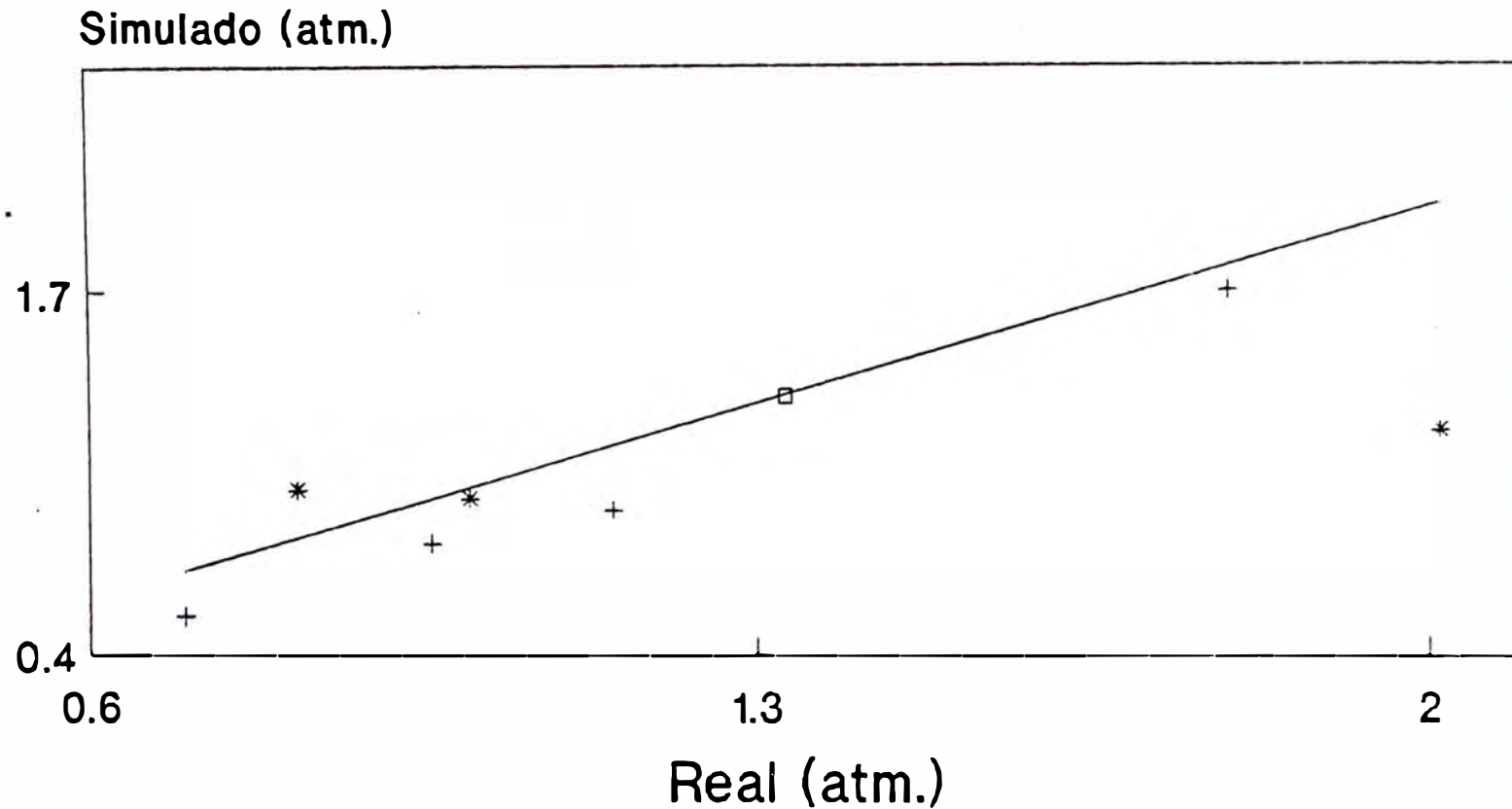


Fig. 8-3

COMPARANDO RESULTADOS

Temperatura de salida del reactor

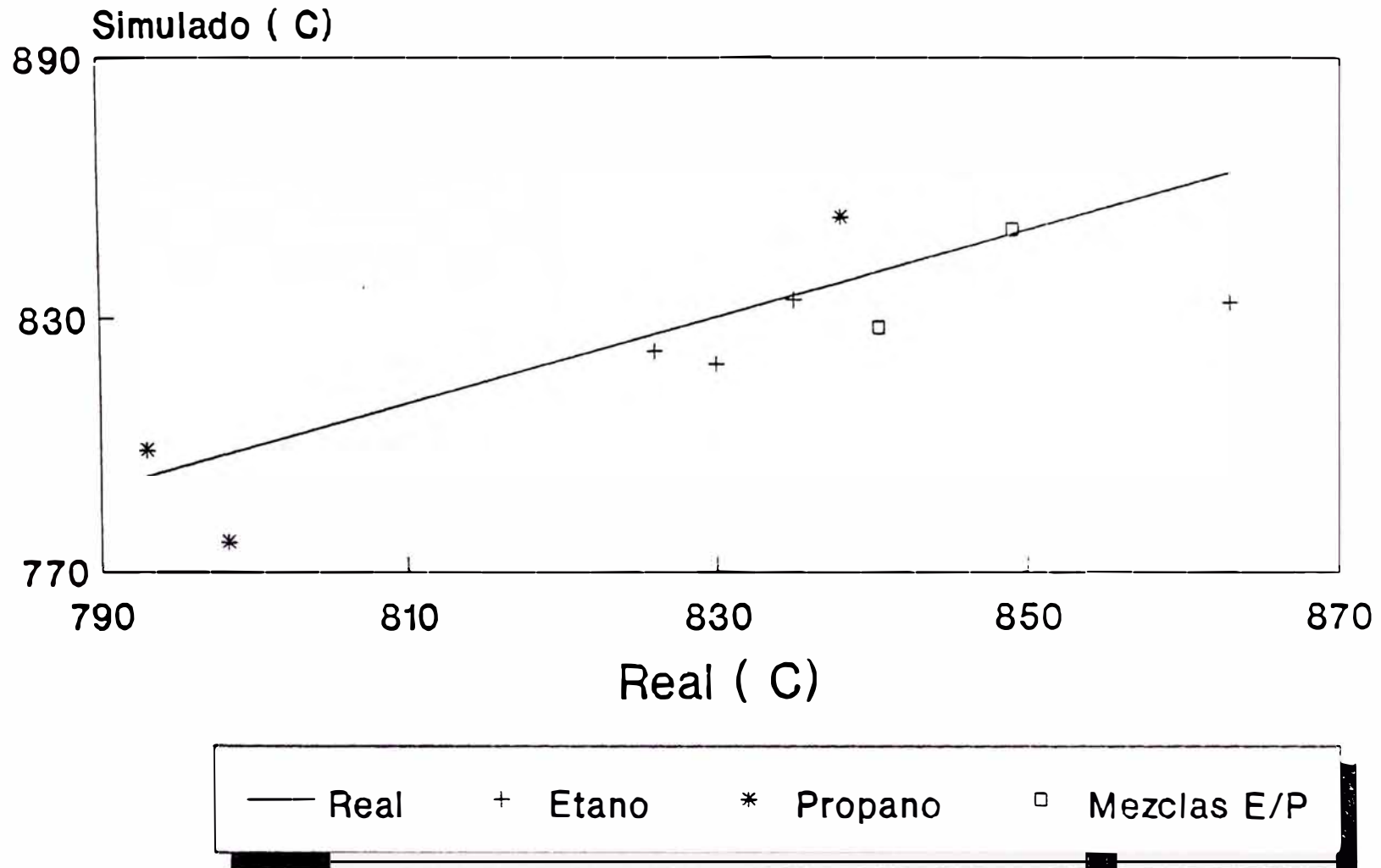


Fig. 8-1

APENDICES

Apéndice A: Procedure Masa (Balance de materia)

```

{*****}
Empieza el procedimiento de lectura de los coeficientes
estequiometricos de 8 reacciones moleculares, caso del etano.
{*****}
PROCEDURE LEESTEQUIOMETRIA (VAR KQ:MATRIZESTEQUIOMETRICA): CONST
  QQ : MATRIZESTEQUIOMETRICA =
    ((0,0,1,1,-1,0,1),
     (0,0,0,1,-1,-1,0),
     (1,-1,0,0,0,-1,-1),
     (-1,1,-2,0,0,0,-1),
     (0,0,0,-1,1,0,1),
     (0,0,1,0,0,0,0),
     (0,0,0,0,0,1,0),
     (1,-1,0,0,0,0,0),
     (0,0,0,0,0,0,0));
VAR
  J,I  BYTE;
BEGIN
  FOR I:=1 TO 10 DO
    FOR J:= 1 TO 7 DO KQ[I,J] .- QQ[I,J]
END;

{*****}
{* Empieza el procedimiento de lectura de las constantes A y E
de la ecuacion:  $K = A \cdot \text{Exp}(-E/R \cdot T)$  para el calculo de las
constantes cineticas de las ecuaciones de especies moleculares
c o n s i d e r a d a s
{*****}
PROCEDURE LEECINETICA (VAR KK:MATRIZCINETICA);
CONST
  QCQ : MATRIZCINETICA =
    ((4.65E+13,8.75E+8,3.85E+11,9.81E+8,5.87E+4,1.03E+12,7.08E+13),
     (65.21,32.69,65.25,36.92,7.04,41.26,60.43));
VAR
  J,I :BYTE;
BEGIN
  FOR I:=1 TO 2 DO
    FOR J:= 1 TO 7 DO KK[I,J] .- QCQ[I,J]
END;

{*****}
Lee los pesos moleculares a una matriz
{*****}
PROCEDURE PESOMOLECULAR(VAR PMS1:MATRIZF);
CONST
  PMS:MATRIZF = (16,26,28,30,42,44,54,2,18);
VAR
  I : BYTE;
BEGIN
  FOR I :=1 TO 9 DO PMS1[I]:=PMS[I];
END;

```

```

PROCEDURE MASA (DZ,D,P,T : REAL; FLUJ : MATRIZF;
               VAR DELTA,FF : MATRIZF;
               VAR VR      : REAC;
               VAR SGRAD  : REAL;
               VAR DPM    : REAL);

```

```

TYPE

```

```

  ALMACENACNT      = ARRAY [1..7] OF REAL;
  ORDENRXN        = ARRAY [1..7] OF SHORTINT;

```

```

VAR

```

```

  DATO1,SENTIDO : MATRIZESTEQUOMETRICA;
  DATO2         : MATRIZCINETICA;
  ORDNRXN      : ORDENRXN;
  SMCNC        : ALMACENACNT;
  CONCENTRACION : REAL;
  COMPENSA1    : REAL;

```

```

  FM,CONCEN,TERM : MATRIZF;
  FT,AREA,SUM,ST,DELTAT : REAL;

```

```

  KCIN : REAC;
  I,J,K,L : Byte;

```

```

{*****}
Empieza el procedimiento de calculo de la derivada con respecto
a la longitud de la inversa de pesos moleculares.
{*****}

```

```

PROCEDURE DERIVPM(FE,FS:MATRIZF;DELZ,GASS:REAL; VAR
DRVPM,COMPENSA:REAL); VAR
  I,J : BYTE;
  SFS,SFE : REAL;
  GE,GS : REAL;
  GSS : REAL;
  PMCU : MATRIZF;
BEGIN
  SFE:=0;GE:=0;
  SFS:=0;GS:=0;GSS:=0;
  PESOMOLECULAR(PMCU);
  FOR I:= 1 TO 9 DO
    BEGIN
      GE := GE + FE[I]*PMCU[I];
      GS := GS + FS[I]*PMCU[I];
      SFE:=SFE + FE[I];
      SFS:=SFS + FS[I]
    END;
  GASS := GASS*FACTOR;
  FOR I:= 1 TO 8 DO GSS := GSS + FS[I]*PMCU[I];
  COMPENSA := GASS/GSS;
  DRVPM := (1/DELZ)*((SFS/GS)-(SFE/GE))
END;

```

```

{*****}
Empieza el procedimiento de lectura del orden de la reaccion del
esquema cinetico para el caso de la pirolisis del etano.
{*****}
PROCEDURE ORDENREACCION (VAR ORDREAC:ORDENRXN);
CONST
  ORDEN : ORDENRXN = (1,2,1,1,2,2,2);
VAR
  J : BYTE;
BEGIN
  FOR J := 1 TO 7 DO ORDREAC[J] := ORDEN[J]
END;

{*****}
Empieza el procedimiento principal para realizar el balance de
masa de la pirolisis. Considerando 9 componentes y 7 reacciones
de especies moleculares, caso del etano.
{*****}

BEGIN
  FT := 0;
  {calculo del flujo total}
  FOR I := 1 TO 9 DO FT := FT + FLUJ[I];
  {calculo de las fracciones molares}
  FOR I := 1 TO 9 DO FM[I] := FLUJ[I]/FT;
  {concentracion de c/especie}
  FOR I := 1 TO 9 DO CONCEN[I] := FM[I]*P/(R1*(T + 273.15));

  ORDENREACCION(ORDNRXN); { lee orden de la reaccion }
  LEECINETICA(DATO2);      { lee A, E a una matriz }
  LEEESTEQUIOMETRIA(DATO1); { lee coef. esteq. a una matriz }

  FOR I:=1 TO 7 DO
    KCIN[I] := DATO2[1,I]*EXP(-1000*DATO2[2,I]/(R2*(T+273.15)));

  AREA := PI*SQR(D)/4;

  FOR J:=1 TO 7 DO
    BEGIN
      SMCNC[J] := 1;
      FOR K := 1 TO 9 DO
        BEGIN
          IF ((ORDNRXN[J] = 1) AND (DATO1[K,J]<0)) THEN
            SMCNC[J] := CONCEN[K]
          ELSE
            IF ((ORDNRXN[J] = 2) AND (DATO1[K,J]<0)) THEN
              SMCNC[J] := CONCEN[K]*SMCNC[J];
            END;
          VR[J] := KCIN[J]*SMCNC[J]
        END;
      END;

  FOR I:=1 TO 9 DO
    BEGIN
      ST:=0;
      FOR J:=1 TO 7 DO
        ST := ST + VR[J]*DATO1[I,J];
    END;
  END;

```

```

{ Donde 1000 convierte a mts cubicos }
DELTA(I) := ST*AREA*DZ*1000:
FF(I)    := DELTA(I) + FLUJ(I); { En mol-gr/sg }
{Caso de que flujos sean negativos }
IF FF(I) < 0 THEN FF(I):=0
END:

```

```

DERIVPM(FLUJ,FF,DZ,GAS,DPM,COMPENSA1):
FOR I:=1 TO 8 DO FF(I) := FF(I)*COMPENSA1:
DELTAT := 0:
FOR I:=1 TO 9 DO DELTAT := (FF(I)-FLUJ(I)) + DELTAT:
SGRAD := DELTAT/DZ:
END: {fin del procedure masa}

```

APENDICE B: Procedure Calor (Balance de Energía)

```

{*****}
Empieza el procedure CALOR que realiza el balance de energia
en un diferencial de Z.
Los datos de entrada son : diferencial de Z, diametro,
temperatura de ingreso, flux de calor a cada tubo, flujos
molares de cada comp. ademas las velocidades de reaccion.
Se obtiene la temperatura de salida y el gradiente en el
incremento considerado.
{*****}

```

```

PROCEDURE CALOR (Z1,D1,T1, LONGACUM:REAL;GEXT:GALOR:F1:MATRIZF:
R1:REAC: VAR T2,DTEMP :REAL):

```

TYPE

```

MATRIZESTEQUIO = ARRAY [1..11,1..13] OF SHORTINT;
CAPCALORIFICAS = ARRAY [1..11,1..3] OF REAL;
ENTALPIAS      = ARRAY [1..13] OF REAL;

```

VAR

```

CP          : MATRIZF:
CCP         : CAPCALORIFICAS:      { A. B. B ctes de los Cp      }
DATOC      : MATRIZESTEQUIO:      { Coef. estq. de c/reaccion }
QR,HR298   : ENTALPIAS:           { Calores de reaccion:
                                   Kcal/mol }

```

```

I,J,M      : BYTE:

```

```

LONGT,AREA,SUM,INHRRP,INHRS : REAL:
SFCP,QCONS,INHRR,LCOD      : REAL:

```

```

{*****}
Empieza el procedimiento de lectura de los coeficientes
estequiometricos de 8 reacciones moleculares, caso del
etano.
{*****}

```

```

PROCEDURE LEESTEQUIOMETRIA (VAR KQ:MATRIZESTEQUIO):

```

CONST

```

KQ : MATRIZESTEQUIO =
    ((-1,-1,1,-1,0,0,0,0,0,00,00,0,0),
     (1,0,0,-1,3,0,0,0,0,00,1,-1,-1,-1),
     (1,0,0,00,0,3,1,-1,1,00,00,0,01),
     (0,1,-1,1,-2,-2,-1,1,-1,0,0,0,1),
     (0,1,-1,0,0,0,0,0,0,00,1,-1,00,00),
     (0,0,0,1,0,0,0,0,00,-1,-1,1,00,-1),
     (0,0,0,0,0,1,0,0,00,00,00,00,00),
     (0,0,0,0,0,0,1,-1,00,00,00,-1,0),
     (0,0,0,0,0,0,0,0,00,0,1,00,00,00),
     (0,0,0,0,0,0,0,0,00,00,00,00,1,0),
     (0,0,0,0,0,0,0,0,00,00,00,00,0,0));

```

VAR

```

J,I : BYTE:

```

```

BEGIN
  FOR I:=1 TO 11 DO
    FOR J:= 1 TO 13 DO KQ[I,J] := QQ[I,J]
  END;

{*****}
Empieza el procedure LEENTALPIAS:
Este procedure contiene los calores de reaccion a 298 K
Calculado a partir de los calores de formacion de cada
componente.
{*****}

PROCEDURE LEENTALPIAS (VAR HEAT:ENTALPIAS);

  CONST
    CALORH : ENTALPIAS = (19427.29699,-29699,-3033.27730,
                        -53515.31426,-31426,-2562.32732,
                        -32732,-40360,-5270);

  VAR
    J : BYTE;
  BEGIN
    FOR J := 1 TO 13 DO HEAT[J] := CALORH[J]
  END;

{*****}
Empieza el procedure LEECCP el cual lee la matriz de datos
que contiene A,B y C para calcular los cp.

      CP = A + B*T + C*T2      , para compuestos organicos.
Y
      CP = A + B*T + C/T2      , para compuestos inorganicos.
{*****}

PROCEDURE LEECCP (VAR CCEPES:CAPCALORIFICAS);

CONST
  QQ : CAPCALORIFICAS =
    ((2.410,57.195E-3,-17.533E-6),
     (2.830,28.601E-3,-08.726E-6),
     (3.381,18.044E-3,-04.300E-6),
     (3.253,45.116E-3,-13.740E-6),
     (6.520,00.780E-3,+00.120E-5),
     (2.247,38.201E-3,-11.049E-6),
     (-0.409,77.261E-3,-26.429E-6),
     (7.331,12.622E-3,-03.889E-6),
     (3.909,62.848E-3,-19.617E-6),
     (5.432,53.224E-3,-17.649E-6),
     (7.300,02.460E-3,0));

  VAR
    J,I : BYTE;
  BEGIN
    FOR J:= 1 TO 3 DO
      FOR I := 1 TO 11 DO CCEPES[I,J] := QQ[I,J]
    END;
  END;

```

```

END:
{*****}
  Empieza la funtion INHR el cual calcula el calor de reaccion
  a la temperatura especificada, segun la ecuacion:
{*****}

PROCEDURE INHR(J:BYTE;T:REAL; VAR INHW:REAL);
  VAR
    INHR1,INHR2,INHR3,INHR,INHRH,TX:REAL;
    UNO,CUAD,CUBO : REAL;

  BEGIN
    TX := T + 273.15;

    UNO := (TX-298);
    CUAD := UNO*(TX+298);
    CUBO := TX*TX*TX - 26463592;

    INHR1:= CCP[J,1]*UNO;
    INHR2:= (CCP[J,2]/2)*CUAD;
    INHR3:= (CCP[J,3]/3)*CUBO;

    INHRH:= CCP[J,3]*((1/TX) - (1/298));
    IF ((J=5) OR (J=11)) THEN INHW := INHR1 + INHR2 - INHRH
    ELSE INHW := INHR1 + INHR2 + INHR3
  END;

{*****}
Empieza la seccion principal del procedure CALOR.
{*****}

BEGIN

  LEECCP (CCP);
  FOR I:=1 TO 11 DO
    BEGIN
      IF ((I=5) OR (I=11)) THEN
        CP[I]:=CCP[I,1] + CCP[I,2]*(T1+273.15) +
          CCP[I,3]/SQR(T1+273.15)
      ELSE CP[I]:=CCP[I,1] + CCP[I,2]*(T1+273.15) +
        CCP[I,3]*SQR(T1+273.15);
    END;

  SFCP:=0;
  FOR I:=1 TO 11 DO SFCP:=SFCP + F1[I]*CP[I];
  LEENTALPIAS (HR298);          { lee datos de Hr a 298 K }
  LEESTEQUIOMETRIA (DATOC);    { lee coef. estequiometricos }

  FOR I:=1 TO 13 DO
    BEGIN
      INHRR:=0;
      INHRP:=0;
      FOR J:= 1 TO 11 DO
        BEGIN
          INHR(J,T1,INHRS);

```

```

      IF DATOC[J,I] < 0 THEN
        INHRR:= INHRR + abs(datoc[j,i])*INHRS
      ELSE
        begin
          if ((i=6) and (j=7)) then
            INHRp:= INHRp + 0.5*INHRS
          else
            INHRP := INHRP + datoc[j,i]*INHRS
          end
        END:
      QR[I]:=HR298[I] + INHRP - INHRR;      { en Cal/mol-gr }
    END;

SUM := 0;
FOR I:= 1 TO 13 DO  SUM := SUM + QR[I]*RV[I];

QCONS := -SUM*(PI*SQR(D1)/4);

LCOD      .- PI*RADIO;
LONGT     .- LONGACUM;
M         .- TRUNC(LONGT/(LTUBO+LCOD)+1);
QEXT[M]   .- QEXT[M]*PI*D1;

T2       .- T1 + (Z1*1000/SFCF)*(QEXT[M]+QCONS); { °C }
DTEMP    .- T2-T1;
END;

```


APENDICE C: Procedure Momento (Balance de Momento)

{*****}

Procedure: MOMENTO realiza el balance de presiones en un diferencial de volumen.

Las variables de entrada son :

GRADT - gradiente de temperatura.
TE = temperatura (K),
PE - presion (atm),
RC - radio del codo (mts),
TUBO - variable logica, si es TRUE esta en el tramo recto del tubo si es FALSE en el codo.
FLJ - flujo molar de c/componente .

Las variables de salida son :

GRADP = gradiente de presion y PF la *}
presion de salida.

{*****}

```
PROCEDURE MOMENTO (GRADT,TE,PE,GRDF: REAL : TUBO:BOOLEAN;  
FLJ :MATRIZF:DPM2:REAL: VAR  
GRADP,PF:REAL);
```

TYPE

PROPTERMD - ARRAY[1..11,1..3] OF REAL;

VAR

```
DIFPM,GA,MM,DIFPR REAL:  
INVMM,FJT,VSD,GY REAL:  
CARGA,DENO,FRIC REAL:  
NUMERA REAL:  
DATAVISCO PROPTERMD:  
I BYTE:  
FM MATRIZF:
```

{*****}

Procedure: LEEVISCO realiza la lectura del archivo PROPERTY.DAT el cual contiene los valores de presion critica, temperatura critica y peso molecular de las especies moleculares existentes.

El archivo PROPERTY.DAT debe encontrarse en el mismo directorio que el programa principal.

{*****}

```
PROCEDURE LEEVISCO (VAR BUTTER:PROPTERMD);
```

CONST

```
VISCHIDRO PROPTERMD =  
( (369.80,41.90,44),  
(282.40,49.70,28),  
(190.60,45.40,16),  
(365.00,45.60,42),  
(033.20,12.80,02),  
(305.40,48.20,30),  
(562.10,48.30,78),  
(308.30,60.60,26),  
(419.60,39.70,56),  
(425.15,42.70,54),  
(647.1,217.60,18));
```

```

VAR
  I,J : BYTE;

BEGIN
  FOR I := 1 TO 3 DO
    FOR J:= 1 TO 11 DO BUTTER[J,I] := VISCHIDRO[J,I]
  END;

{*****}
Procedure: VISCOSIDAD calcula la viscosidad de cada componente
de acuerdo al metodo modificado de Bromley & Wilke para el
calculo de vapores puros. Ademas calcula la viscosidad de la
mezcla de gases de acuerdo al metodo de Reid & Sherwood.
La viscosidad esta dada en centipoises.
{*****}

PROCEDURE VISCOSIDAD (FM:MATRIZF:T:REAL : VAR VISCO:REAL);

CONST
  E = 2.3025851;

TYPE
  VISCOSO = ARRAY[1..11,1..11] OF REAL;

VAR
  F1,MU,MUDEMO,MUTEMP : MATRIZF;

  TRED : MATRIZF;
  FI    : VISCOSO;

  FI1,PMO,PM14,PMIN : REAL;
  FINUM,FIDENO,ACUM : DOUBLE;
  MU1,MU2,MU3,MU4   : REAL;
  FLNTR,F11,F12,FMD : DOUBLE;

  I,J : BYTE;
  SUM : REAL;

BEGIN
  LEEVISCO (DATAVISCO);

  FOR I := 1 TO 11 DO TRED[I] := (T+273.15)/DATAVISCO[I,1];
  FOR I := 1 TO 11 DO
    BEGIN
      FLNTR := LN(TRED[I]);
      F11   := EXP(LN(1.058) + 0.645*FLNTR);
      F12   := EXP(-1.985 - (0.9/E)*(LN(1.9) + FLNTR)*FLNTR);
      F1[I] := F11 - F12;
    END;
  FOR I := 1 TO 11 DO
    BEGIN
      MU1 := -7.76814+0.5*LN(DATAVISCO[I,3]);
      MU2 := (2/3)*LN(DATAVISCO[I,2]);
      MU3 := LN(F1[I]);
      MU4 := (1/6)*LN(DATAVISCO[I,1]);
      MU[I] := EXP(MU1 + MU2 + MU3 - MU4);
    END;
  END;

```

```

END:

FOR I := 1 TO 11 DO
  FOR J := 1 TO 11 DO
    BEGIN
      FI1 := SQRT(MU[I]/MU[J]);
      PMO := SQRT(DATAVISCO[J,3]/DATAVISCO[I,3]);
      PM14 := SQRT(PMO);
      PMIN := 1/SQR(PMO);
      FINUM := SQR(1 + FI1*PM14);
      FIDENO := 2*SQRT(2*SQRT(1+PMIN));
      FI[I,J] := FINUM/FIDENO;
    END:

FOR I := 1 TO 11 DO
  BEGIN
    MUDEMO[I] := 0;
    FOR J := 1 TO 11 DO
      BEGIN
        IF J = I THEN ACUM := 1
        ELSE
          BEGIN
            IF FM[I] = 0 THEN FMD := 0
            ELSE FMD := (FM[J]/FM[I]);
            ACUM := FMD*FI[I,J];
          END:
        MUDEMO[I] := MUDEMO[I] + ACUM;
      END:
    IF MUDEMO[I] = 1 THEN MUTEMP[I] := 0
    ELSE MUTEMP[I] := MU[I]/MUDEMO[I]
  END:

SUM := 0;
FOR I := 1 TO 11 DO SUM := SUM + MUTEMP[I];

VISCO := SUM;
END:

{*****}
Function: PESOMM calcula el peso molecular promedio de la
mezcla de gases . La variable de entrada son las fracciones
molares.
{*****}
FUNCTION PESOMM (FRACMOL : MATRIZF):REAL;
VAR
  PM : MATRIZF;
  I : BYTE;
  SUM : REAL;

BEGIN
  SUM := 0;
  FOR I:= 1 TO 11 DO
    SUM := SUM + DATAVISCO[I,3]*FRACMOL[I];
  PESOMM := SUM;
END:

```

```

{*****}
Procedure: FRICCION calcula el factor de friccion. Segun la
relacion dada por Knutzen & Katz :
      f = 0.046*Re-0.2
{*****}

```

```

PROCEDURE FRICCION (DI,FT,VI,PM:REAL; VAR FRICCION,GX :
REAL);

```

```

VAR

```

```

  G,A,R : REAL;

```

```

BEGIN

```

```

  A := PI*SQR(DI)/4;

```

```

  G := FT*PM/A;

```

```

  R := G*DI/VI;

```

```

  FRICCION := EXP(-3.0791 - 0.2*LN(R));

```

```

  GX      := G;

```

```

END;

```

```

{*****}
Function: DENOMINADOR calcula el valor de :
      ( 1/Mm*Pt ) - ( Pt/Ö*G2*R*T )
que es el denominador de la ecuacion general de cantidad de
movimiento.

```

```

{*****}
FUNCTION DENOMINADOR (PT,MM,GE,T :REAL):REAL;

```

```

CONST

```

```

  ALFA = 9.87E-6; { Convertir de Newtons/m2 a atms }

```

```

BEGIN

```

```

  DENOMINADOR :=

```

```

(1/(MM*PT))- (PT/(ALFA*SQR(GE/1000)*R1*(T+273.15)));

```

```

END;

```

```

{*****}
Function: PCARGA calcula la expresion : (2*f/diametro)- p/Ö*Re
que pertenece al numerador de la ecuacion general de cantidad
de movimiento. El segundo termino se considera cuando el
diferencial de longitud se encuentra en un codo.

```

```

{*****}
FUNCTION PCARGA (TUBE:BOOLEAN;FRICC,DT,RB:REAL):REAL;

```

```

VAR

```

```

  IZQU,DERE : REAL;

```

```

BEGIN

```

```

  IZQU := 2*FRICC/DT;

```

```

  DERE := (1.4*(0.051 + 0.19*DT/RB))/(PI*RB);

```

```

  IF TUBE = FALSE THEN PCARGA := IZQU + DERE

```

```

  ELSE PCARGA := IZQU;

```

```

END;

```

```

{*****}
      Empieza la seccion principal del procedure MOMENTO
{*****}
BEGIN
  FJT := 0;
  FOR I:= 1 TO 11 DO  FJT  := FLJ[I] + FJT;
  FOR I:= 1 TO 11 DO  FM[I] := FLJ[I]/FJT;
  VISCOSIDAD (FM,TE,VSD);
  MM      := PESOMM (FM);
  FRICCION (DIAMETRO,FJT,VSD,MM,FRIC,GY);
  DIFPM   := DPM2;
  DENO    := DENOMINADOR(PO,MM,GY,TE);
  INVMM   := 1/MM;
  CARGA   := PCARGA(TUBO,FRIC,DIAMETRO,RADIO);
  NUMERA  := DIFPM + INVMM*((1/(TE+273.15))*(GRADT/DELTAZ) +
CARGA);
  DIFPR   := DELTAZ*NUMERA/DENO;
  PF      := PE + DIFPR;
  GRADP   := DIFPR:{/DELTAZ: caso que sea gradiente}
END: { fin del procedure Momento }

```

APENDICE D: Procedure Runge-Kutta IV Orden

```

{*****}
Inicia la solución por RUNGE-KUTTA de IV orden
{*****}
FOR P := 1 TO 11 DO  INICIAL[P,1] := FLUJOS[P];
                    INICIAL[12,1] := TO;
                    INICIAL[13,1] := PO;

FOR J := 1 TO 4 DO
  BEGIN
    FOR K := 1 TO 13 DO
      BEGIN
        FOR N := 1 TO 4 DO
          BEGIN
            FOR M := 1 TO 13 DO
              BEGIN
                CASE N OF
                  1 : A[M,N] := INICIAL[M,J];
                  2 : A[M,N] := A[M,1] + B[M,1]/2;
                  3 : A[M,N] := A[M,1] + B[M,2]/2;
                  4 : A[M,N] := A[M,1] + B[M,3];
                END;
              END;
            FOR L := 1 TO 11 DO FLUJOS[L] := A[L,N];
            TO := A[12,N];
            PO := A[13,N];

            MASA(DELTAZ,DIAMETRO,PO,TO,FLUJOS,
                DELTAF,FSALIDA,RV,GRADF,DPM1);

            FOR M := 1 TO 11 DO B[M,N] := DELTAF[M];

            CALOR(DELTAZ,DIAMETRO,TO,LONGACUM,QXTUBO,
                FLUJOS,RV,TSALIDA,GRADT);
            B[12,N] := GRADT;
            TUBO := TRUE;

            MOMENTO(GRADT,TO,PO,GRADF,TUBO,FLUJOS,DPM1,
                GRADPR,PSALIDA);
            B[13,N] := GRADPR;
          END;
          CAMBIO[K,J] := (1/6)*(B[K,1]+2*B[K,2]+2*B[K,3]+
              B[K,4]);
          SALIDA[K,J] := INICIAL[K,J] + CAMBIO[K,J];
        END;
        {***** verificación de puntos críticos T-P *****}
        If (Salida[12,J] > 920) Or (Salida[12,J] < 500)Then
          Begin
            RupturaT(Huye);
            If Huye Then Goto 1;
          End;
        {** caso de presión **}
        If (Salida[13,J] <= 0) Or (Cambio[13,J]>0)Then
          Begin
            Ruptura(Huye);
            If Huye Then Goto 1;
          End;
      END;
    END;
  END;

```

```

{*****}
LONGACUM := LONGACUM + DELTAZ;
FOR P:=1 TO 11 DO FSALIDA[P]:=SALIDA[P,J];
TT := SALIDA[12,J];
PT := SALIDA[13,J];
DTRESIDENCIA(PT,TT,DIAMETRO,DELTAZ,FSALIDA,DTRES1);
TIEMPORESD := DTRES1 + TIEMPORESD;
SEVERITY := DSEVER(TT,DTRES1);
SEVERIDAD := SEVERITY + SEVERIDAD;
CNVRSION(FSALIDA,FLUJCNV,CONVERSION);
{*****verificando la conversión*****}
If (CONVERSION > 95) Or (CONVERSION<0) Then
  Begin
    RupturaX(Hoye);
    If Hoye Then Goto 1;
  End;
{*****}
FOR P := 1 TO 13 DO INICIAL[P,J+1] := SALIDA[P,J];
END:

```

APENDICE E: Procedure Predictor-Corrector Adam-Moulton

```

{*****}
Empieza el metodo de Predictor-Corrector de Adam
{*****}
ES      := 0:
PUNTO1  := 0:
PUNTO2  := 0:
HEATABS := 0:
CONTADOR := 4:
NUMERODETUBO := 0:
ESCAPE  := FALSE:
FOR J := 1 TO 13 DO
  BEGIN
    PUNTO[J,4] := SALIDA[J,3]:
    PUNTO[J,3] := SALIDA[J,2]:
    PUNTO[J,2] := SALIDA[J,1]:
  END:

REPEAT
  CORRER := FALSE:
  REPEAT
    FOR J := 1 TO 13 DO
      BEGIN
        PUNTO1 := 55*CAMBIO[J,4]-59*CAMBIO[J,3]:
        PUNTO2 := 37*CAMBIO[J,2]-9*CAMBIO[J,1]:
        PUNTO[J,5]:=PUNTO[J,4]+(1/24)*(PUNTO1+PUNTO2):
      END:
    {***** verificación de puntos criticos T-P *****}
    If (Punto[12,5] > 920) Or (Punto[12,5] < 500) Then
      Begin
        RupturaT(Huye):
        If Huye Then Goto 1:
      End:
    {** caso de presión **}
    If (punto[13,5] < 0) Or (Punto[13,5] > Presur) Then
      Begin
        Ruptura(Huye):
        If Huye Then Goto 1:
      End:
  {*****}
  REPEAT
    VECES := VECES + 1:
    FOR I := 1 TO 11 DO FLUJOS[I] := PUNTO[I,5]:
    TO := PUNTO[12,5]:
    PO := PUNTO[13,5]:

    MASA(DELTAZ, DIAMETRO, PO, TO, FLUJOS, DELTAF,
          FSALIDA, RV, GRADF, DPM1):
    CALOR(DELTAZ, DIAMETRO, TO, LONGACUM, QXTUBO,
          FLUJOS, RV, TSALIDA, GRADT):

    MOMENTO(GRADT, TO, PO, GRADF, TUBO, FLUJOS, DPM1, GRADPR, PSALIDA):

    FOR J := 1 TO 11 DO CAMBIO[J,5]:=DELTAF[J]:
    CAMBIO[12,5] := GRADT:
    CAMBIO[13,5] := GRADPR:
    FOR J := 1 TO 13 DO

```



```

      BEGIN
        PUNTO1 := 9*CAMBIO[J,5]+19*CAMBIO[J,4];
        PUNTO2 := -5*CAMBIO[J,3]+CAMBIO[J,2];
        PUNTO[J,5]:=PUNTO[J,4]+(1/24)*(PUNTO1+PUNTO2);
END:
  {***** verificación de puntos criticos T-P *****}
  If (Punto[12,5] > 920) Or (Punto[12,5] < 500) Then
    Begin
      RupturaT(Huye):
      If Huye Then Goto 1:
    End:
  {** caso de presión **}
  If (punto[13,5] <= 0) Or (Punto[13,5] > Presur) Then
  Begin
    Ruptura(Huye):
    If Huye Then Goto 1:
  End:

{*****}
  IF VECES = 1 THEN CORRA := TRUE:
  UNTIL CORRA=TRUE:

  CONTADOR:=CONTADOR+1:
  LONGACUM:=LONGACUM+DELTAZ:
  TT := PUNTO[12,5]:
  PT := PUNTO[13,5]:

  DTRESIDENCIA(PT,TT,DIAMETRO,DELTAZ,FSALIDA,DTRES1):
  TIEMPORESD := DTRES1 + TIEMPORESD:
  SEVERITY := DSEVER(TT,DTRES1):
  SEVERIDAD := SEVERITY + SEVERIDAD:
  FOR J := 1 TO 13 DO
    FOR N := 1 TO 4 DO
      BEGIN
        P := N+1:
        PUNTO[J,N] := PUNTO[J,P]:
        CAMBIO[J,N] := CAMBIO[J,P]:
      END:
  FOR J := 1 TO 13 DO
    BEGIN
      PUNTO[J,5] := 0:
      CAMBIO[J,5] := 0:
    END:

  LG := LG + DELTAZ:
  IF ((LG > LTUBO) AND (LG < (LTUBO + PI*RADIO)))
    THEN TUBO := FALSE
    ELSE TUBO := TRUE:
  IF (LG >= (LTUBO + PI*RADIO)) THEN LG := 0:

  IF CONTADOR=PARTICION THEN
    BEGIN
      CONTADOR:=0:
      CORRER :=TRUE:
    END:
  UNTIL CORRER=TRUE:

```

```

CNVRSION(FSALIDA,FLUJCNV,CONVERSION);
{*****verificando la conversión*****}
If (CONVERSION > 95) And (CONVERSION < 0) Then
  Begin
    RupturaX(Huye);
    If Huye Then Goto 1;
  End;

{*****}
{=====!!! O J O!!!=====}
Empieza la impresion de resultados para el caso de la
pirolisis de etano - propano
{=====}
  RENDIMIENTO(PUNTO,REND);
  INC(NUMERODETUBO);
  HEATABS := HEATABS +
             CALCONS(NUMERODETUBO,DIAMETRO,LTUBO,QXTUBO);
  TT := PUNTO[12,4];
  PT := PUNTO[13,4];
  COQUE(TT,PT,TIEMPO,FSALIDA,ESPESOR);
  IMPRIMIR(NUMERODETUBO,LONGACUM,TT,PT,CONVERSION,
           TIEMPOESD,SEVERIDAD,HEATABS,REND,ESPESOR);
  ReslProp(NUMERODETUBO,LONGACUM,TT,PT,CONVERSION,
           TIEMPOESD,SEVERIDAD,HEATABS,REND,espesor,SaleRE);
  SaleREL[NumeroDeTubo+1] := SaleRE;
{=====}
Fin del procedimiento de impresion y regreso al metodo de
calculo PREDICTOR - CORRECTOR de ADAM
{=====}
IF (NumeroDeTubo >= TodTubs) THEN
  Begin
    GOTOXY(2,23):PITO;
    WRITE('^;SIMULACION CONCLUIDA!^');
    Inmovil(huye);ESCAPE := TRUE ;
  End
Else
  Begin
    IF EnterEsc THEN ESCAPE:=TRUE
    ELSE
      BEGIN
        GOTOXY(2,23);
        WRITE('^;CALCULANDO!^');
      END;
  End;
UNTIL (ESCAPE=TRUE);

```

APENDICE F: Programa de Simulación

```
{*****}
{*
{*UNIDAD : SIMEZCLA.PAS
{*
{* Unidad que realiza la simulacion de la pirolisis de
{* mezclas de hidrocarburos ligeros (etano/propano).
{* Requiere la unidad Utiles para correr.
{*
{******}
Unit SiMezcla:

INTERFACE

Uses Crt.Tipos.Utiles.Decide:

Procedure Mezclas:

IMPLEMENTATION

{*****}
Programa que realiza la simulacion matematica de la pirolisis
(craqueo termico con vapor) de hidrocarburos ligeros,
mezcla de Etano - Propano
version 1.00 fecha 23/05/91.
Se emplea el algoritmo de Runge-Kutta IV orden para iniciar
solucion de las ecuaciones diferenciales simultaneas por el
algoritmo del Predictor-Corrector de Adam
Realizado por Victor Hugo Pretell Huaman y Walter Rojas Olivera
{*****}
Procedure SimEP(TO,PO,RELACION,DIAMETRO,RADIO,GAS,ETANOW,PROPANOW,
                ETILENOW,PROPILENOW,LTUBO: REAL;
                L,TIEMPO : INTEGER;
                QXTUBO : QALOR);

Label 1:
CONST
  PI = 3.14159:      { valor de PI }
  R1 = 0.08207:     { lt.atm/K.mol }
  R2 = 1.9872 :     { Cal/K.mol-g ó BTU/R.mol-lb }
  R3 = 10.71 :      { ft3.psia/R.mol-lb }
  FACTOR = 11.574074: {convierte a gr/sg}

TYPE
  COMPO      = ARRAY [1..13] OF DOUBLE;
  { flujos,temperatura,presion }
  MATRIZF    = ARRAY [1..11] OF DOUBLE:      { flujos }
  REAC       = ARRAY [1..13] OF DOUBLE:      { reacciones }
  TOTAL      = ARRAY [1..13,1..4] OF DOUBLE;
  { usado en Runge-Kutta IV }
  PREDICTOR  = ARRAY [1..13,1..5] OF DOUBLE;
  { usado en Predictor-Corrector }
  MATRIZCINETICA      = ARRAY [1..2,1..13] OF REAL;
  MATRIZESTECIOMETRICA = ARRAY [1..11,1..13] OF SHORTINT;

VAR
  PUNTO,CAMBIO      : PREDICTOR:  { flujos,temperatura,presion }
  INICIAL           : TOTAL:      { variables de pred-corrector}
```

```

SALIDA          : TOTAL:
DELTAFLUJOS    : MATRIZF: { flujos y cambios de flujos }
FSALIDA        : MATRIZF: { flujos de salida en c/incremento }
REND           : MATRIZF: { rendimiento de productos }
FLUJCNV        : MATRIZF: { flujos iniciales a f(conversion) }
A.B            : TOTAL: { desarrolla RUNGE-KUTTA 4º orden }
RV             : REAC: { velocidad de cada/reaccion }

GRADT,GRADPR,GRADF : REAL: { gradi. de T, P y flujo total }
DTETA,DKSF,DELTAZ  : REAL: { inc.de tiempo de residencia,
                          severidad y longitud }
PUNTO1,PUNTO2     : REAL: { terminos del Predictor-Corrector }

TT,PT,PRESUR    : REAL: { variables de T y P temporales }
CONVERSION      : REAL: { % conversion de reactante }
PSALIDA         : REAL: { presion de salida del dif. de z }
TSALIDA         : REAL: { temperatura de salida del dif. de Z }
LONGACUM        : REAL: { sumatoria de los acumulados de dif. Z }
DPM1            : REAL: { derivada de 1/PM que va a Momento }
SEVERIDAD       : REAL:
TIEMPORESD     : REAL:
DTRES1          : REAL:
SEVERITY        : REAL:
LG              : REAL:
HEATABS         : REAL: { acumula el calor absorbido }
ESPESOR         : REAL: { espesor de la capa de coque en el tubo }

NUMERODETUBO    : BYTE: { contador }
P,K,M,N,I,J,VECES : BYTE: { contadores }
CONTADOR,PARTICION : BYTE: { contador y # segmentos del tubo }

Huye           : Boolean:
corra          : boolean:
CORRER         : BOOLEAN: { salir de los bucles }
ESCAPE         : BOOLEAN: { salir de los bucles }
TUBO           : BOOLEAN: { si esta en el tramo recto o en el codo }
SALE           : CHAR: { salida de bucles }

CasoMezcla: LR: { que caso esta simulandose}
SaleRE        : ResultPropa;
SaleREL       : ListaPropa;
NombreX       : Cadena8;
TodTubs       : Integer;

Procedure
ReslProp(NT:Byte;LgAc,Temp,Press,Conver,TimeR,S,Qcalor:Real;
         Producs : MatrizF: Espess : Real;
         Var SaleRE:ResultPropa);

Begin
  With SaleRE Do
    Begin
      Tubo           := NT;
      Longitud       := LgAc;
      Temperatura    := Temp;
      Presion        := Press;
      Conversionn    := Conver;
    
```

```

TiempoResdi      := TimeR;
Sveridad         := S;
CalorCons        := Qcalor;
RendEtano        := Producs[6];
RendEtileno      := Producs[2];
RendHidrogeno    := Producs[5];
RendAcetileno   := Producs[8];
RendPropileno    := Producs[4];
RendMetano       := Producs[3];
RendPropano      := Producs[1];
RendC4           := Producs[10]+Producs[9];
RendBenceno      := Producs[7];
RendTotal        := Producs[11];
Coquificacion    := Espess

```

```
End;
```

```
End;
```

```

{*****}
{* GRBARCHP.SRC : graba archivo de resultados y datos *}
{* en un archivo de disco, para el caso del propano. *}
{*****}

```

```
Procedure GrbArchP(Inventario:ListaPropa;NomArch :cadena8);
```

```
Var
```

```

Elemento      : ResulPropa;
ResultadoSim  : ResultssPropa;
I              : Byte;
NArch         : Cadena12;

```

```
Begin
```

```

NArch := NomArch+´.MEZ´;
ASSIGN(ResultadoSim,NArch);
REWRITE(ResultadoSim);
For I:= 1 to TubesNum + 1 do

```

```
Begin
```

```
With Elemento Do
```

```
Begin
```

```

Tubo           :=Inventario[i].Tubo;
Longitud       :=Inventario[i].Longitud;
Temperatura    :=Inventario[i].Temperatura;
Presion        :=Inventario[i].Presion;
Conversionn    :=Inventario[i].Conversionn;
TiempoResdi   :=Inventario[i].TiempoResdi;
Sveridad       :=Inventario[i].Sveridad;
CalorCons      :=Inventario[i].CalorCons;
RendEtano      :=Inventario[i].RendEtano;
RendEtileno    :=Inventario[i].RendEtileno;
RendHidrogeno :=Inventario[i].RendHidrogeno;
RendAcetileno :=Inventario[i].RendAcetileno;
RendPropileno :=Inventario[i].RendPropileno;
RendMetano     :=Inventario[i].RendMetano;
RendPropano    :=Inventario[i].RendPropano;
RendC4         :=Inventario[i].RendC4;
RendBenceno    :=Inventario[i].RendBenceno;
RendTotal     :=Inventario[i].RendTotal;
Coquificacion :=Inventario[i].Coquificacion;

```

```
End;
```

```

        Write(Resultadosim,elemento);
    End;
    Close(ResultadoSim);
End;
Procedure BlangMezcla;
Var
    Prw : MatrizF;
    I    : Byte;
    Esp  : Real;
    Z1,Z2,Z3,Z4,Z5,Z6,Z7 : Real;
Begin
    Esp := 0;Z1:=0;Z2:=0;Z3:=0;Z4:=0;Z5:=0;Z6:=0;Z7:=0;
    For I:=1 To 11 Do Prw[I] := 0;
    For I:=1 To TubesNum+1 Do
        ReslProp(0,Z1,Z2,Z3,Z4,Z5,Z6,Z7,Prw,Esp,SaleREL[I]);
    End;

```

```

PROCEDURE INICIOS(VAR FLUJO:MATRIZF;VAR SEGMENTO:BYTE);
CONST

```

```

    FAC = 6;           {para calcular delta Z }

```

```

VAR

```

```

    FOETANO,FOPROPANO,FOETILENO,FOPROPILENO,FOAGUA,LCODO : REAL;

```

```

    I : BYTE;

```

```

BEGIN

```

```

    FOETANO      := GAS*ETANOW*FACTOR/(30*100);           {en mol-gr/sg}

```

```

    FOPROPANO    := GAS*PROPANOW*FACTOR/(44*100);         {en mol-gr/sg}

```

```

    FOETILENO    := GAS*ETILENOW*FACTOR/(28*100);         {en mol-gr/sg}

```

```

    FOPROPILENO := GAS*PROPILENOW*FACTOR/(42*100);        {en mol-gr/sg}

```

```

    FOAGUA       := GAS*RELACION*FACTOR/(18);             {en mol-gr/sg}

```

```

    FOR I:=1 TO 11 DO FLUJO[I]:=0;

```

```

    FLUJO[6] := FOETANO;

```

```

    FLUJO[1] := FOPROPANO;

```

```

    FLUJO[2] := FOETILENO;

```

```

    FLUJO[4] := FOPROPILENO;

```

```

    FLUJO[11]:= FOAGUA;

```

```

    LCODO       := PI*RADIO;

```

```

    SEGMENTO    := ROUND( FAC*( LTUBO+LCODO)/LCODO);

```

```

    DELTAZ     := (LTUBO+LCODO)/SEGMENTO;

```

```

    DIAMETRO   := DIAMETRO*2.54E-2   {conversion de pulg. a mts.}

```

```

END;

```

```

{*****}

```

```

Empieza el procedimiento de lectura de los coeficientes estequiometricos de 8 reacciones moleculares, caso del etano.

```

```

{*****}

```

```

PROCEDURE LEESTEQUIOMETRIA (VAR KQ:MATRIZESTEQUIOMETRICA);

```

```

CONST

```

```

    KQ : MATRIZESTEQUIOMETRICA =

```

```

        ((-1,-1,1,-1,0,0,0,0,0,00,00,0,0),

```

```

         (1,0,0,-1,3,0,0,0,00,1,-1,-1,-1),

```

```

         (1,0,0,00,0,3,1,-1,1,00,00,0,01),

```

```

         (0,1,-1,1,-2,-2,-1,1,-1,0,0,0,1),

```

```

         (0,1,-1,0,0,0,0,0,00,1,-1,00,00),

```

```

(0,0,0,1,0,0,0,00,-1,-1,1,00,-1),
(0,0,0,0,0,1,0,0,00,00,00,00,00),
(0,0,0,0,0,0,1,-1,00,00,00,-1,0),
(0,0,0,0,0,0,00,0,1,00,00,00,00),
(0,0,0,0,0,0,00,00,00,00,00,1,0),
(0,0,0,0,0,0,00,00,00,00,00,0,0));

```

VAR

J,I : BYTE;

BEGIN

FOR I:=1 TO 11 DO

FOR J:= 1 TO 13 DO KQ[I,J] := QQ[I,J]

END;

{*****
Empieza el procedimiento de lectura de las constantes A y E de la ecuacion: $K = A \cdot \text{Exp}(-E/R \cdot T)$ para el calculo de las constantes cineticas de las ecuaciones de especies moleculares consideradas.
*****}

PROCEDURE LEECINETICA (VAR KK:MATRIZCINETICA);

CONST

QCQ : MATRIZCINETICA =

```

((4.692E+10,5.888E+10,8.886E+5,2.536E+13,1.514E+11,
1.423E+9,3.794E+11,9.813E+4,1.000E+14,4.652E+13,
4.094E+6,1.026E+12,7.083E+13),
(50.6,51.29,22.75,59.06,55.80,45.50,59.39,57.30,
60.01,65.20,61.81,41.26,60.43));

```

VAR

J,I :BYTE;

BEGIN

FOR I:=1 TO 2 DO

FOR J:= 1 TO 13 DO KK[I,J] := QCQ[I,J]

END;

{*****
Lee los pesos moleculares a una matriz.
*****}

PROCEDURE PESOMOLECULAR(VAR PMS1:MATRIZF);

CONST

PMS:MATRIZF = (44,28,16,42,2,30,78,26,56,54,18);

VAR

I : BYTE;

BEGIN

FOR I :=1 TO 11 DO PMS1[I]:=PMS[I];

END;

{*****
Empieza el procedimiento MASA que realiza el balance de materia en un diferencial de volumen
*****}

PROCEDURE MASA (DZ,D,P,T : REAL; FLUJ : MATRIZF;

VAR DELTA,FF : MATRIZF;

VAR VR : REAC;

VAR SGRAD : REAL;

```
VAR DPM          : REAL);
```

```
TYPE
```

```
  ALMACENACNT      = ARRAY [1..13] OF REAL;
  ORDENRXN         = ARRAY [1..13] OF SHORTINT;
```

```
VAR
```

```
  DATO1, SENTIDO  : MATRIZESTEQUIOMETRICA;
  DATO2           : MATRIZCINETICA;
  ORDNRXN        : ORDENRXN;
  SMCNC          : ALMACENACNT;
  CONCENTRACION  : REAL;
  COMPENSA1      : REAL;
```

```
  FM, CONCEN, TERM      : MATRIZF;
  FT, AREA, SUM, ST, DELTAT : REAL;
```

```
  KCIN           : REAC;
  I, J, K, L     : BYTE;
```

```
{*****}
Empieza el procedimiento de calculo de la derivada con respecto a
la longitud de la inversa de pesos moleculares
{*****}
```

```
PROCEDURE DERIVPM(FE, FS:MATRIZF; DELZ, GASS:REAL; VAR
DRVPM, COMPENSA:REAL); VAR
```

```
  I, J           : BYTE;
  SFS, SFE       : REAL;
  GE, GS         : REAL;
  GSS            : REAL;
  PMCU           : MATRIZF;
```

```
  BEGIN
```

```
    SFE:=0; GE:=0;
    SFS:=0; GS:=0; GSS:=0;
    PESOMOLECULAR(PMCU);
    FOR I:= 1 TO 11 DO
```

```
      BEGIN
```

```
        GE := GE + FE[I]*PMCU[I];
        GS := GS + FS[I]*PMCU[I];
        SFE:=SFE + FE[I];
        SFS:=SFS + FS[I]
```

```
      END;
```

```
    GASS      := GASS*FACTOR;
    FOR I:= 1 TO 10 DO GSS := GSS + FS[I]*PMCU[I];
    COMPENSA := GASS/GSS;
    DRVPM     := (1/DELZ)*((SFS/GS)-(SFE/GE))
```

```
  END;
```

```
{*****}
Empieza el procedimiento de lectura del orden de la reaccion del
esquema cinetico para el caso de la pirolisis del etano.
{*****}
```

```
PROCEDURE ORDENREACCION (VAR ORDREAC:ORDENRXN);
```

```
CONST
```

```
  ORDEN : ORDENRXN = (1,1,2,2,1,1,1,2,2,1,2,2,2);
```



```

VAR
  J   BYTE;
BEGIN
  FOR J := 1 TO 13 DO ORDREAC[J] := ORDEN[J]
END;

{*****}
Empieza el procedimiento principal para realizar el balance de
masa de la pirolisis. Considerando 11 componentes y 13
reacciones especies moleculares, caso del etano.
{*****}

BEGIN
  FT := 0;

  FOR I := 1 TO 11 DO FT := FT + FLUJ[I];
  FOR I := 1 TO 11 DO FM[I] := FLUJ[I]/FT;
  FOR I := 1 TO 11 DO CONCEN[I] := FM[I]*P/(R1*(T + 273.15));

  ORDENREACCION(ORDNRXN); { lee orden de la reaccion }
  LEECINETICA(DATO2);     { lee A, E a una matriz }
  LEEESTEQUIOMETRIA(DATO1); { lee coef. esteg. a una matriz }

  FOR I:=1 TO 13 DO
    KCIN[I] := DATO2[1,I]*EXP(-1000*DATO2[2,I]/(R2*(T + 273.15)));

  AREA := PI*SQR(D)/4;

  FOR J:=1 TO 13 DO
    BEGIN
      SMCNC[J] := 1;
      FOR K := 1 TO 11 DO
        BEGIN
          IF ((ORDNRXN[J] = 1) AND (DATO1[K,J]<0)) THEN
            SMCNC[J] := CONCEN[K]
          ELSE
            IF ((ORDNRXN[J] = 2) AND (DATO1[K,J]<0)) THEN
              SMCNC[J] := CONCEN[K]*SMCNC[J];
            END;
          VR[J] := KCIN[J]*SMCNC[J]
        END;
      END;

  FOR I:=1 TO 11 DO
    BEGIN
      ST:=0;
      FOR J:=1 TO 13 DO
        begin
          if i=7 then st:=0.5*vr[6]+vr[13]
          else ST := ST + VR[J]*DATO1[I,J];
        end;
      DELTA[I] := ST*AREA*DZ*1000;
      FF[I] := DELTA[I] + FLUJ[I]; { En mol-gr/sg }

      IF FF[I] < 0 THEN FF[I]:=0
    END;

```

```

DERIVPM(FLUJ,FF,DZ,GAS,DPM,COMPENSA1);
FOR I:=1 TO 10 DO FF[I] := FF[I]*COMPENSA1;
DELTAT := 0;
FOR I:=1 TO 11 DO DELTAT := (FF[I]-FLUJ[I]) + DELTAT;
SGRAD := DELTAT/DZ;
END;

```

```

{*****}
Empieza el procedure CALOR que realiza el balance de energia en un
diferencial de Z.

```

Los datos de entrada son : diferencial de Z, diametro, temperatura de ingreso, flux de calor a cada tubo, flujos molares de cada comp. ademas las velocidades de reaccion.

Se obtiene la temperatura de salida y el gradiente en el incremento considerado.

```

{*****}

```

```

PROCEDURE CALOR (Z1,D1,T1, LONGACUM:REAL; QEXT:QALOR:F1:MATRIZF;
R1:REAC; VAR T2,DTEMP :REAL);

```

TYPE

```

MATRIZESTEQUIO = ARRAY [1..11,1..13] OF SHORTINT;
CAPCALORIFICAS = ARRAY [1..11,1..3] OF REAL;
ENTALPIAS      = ARRAY [1..13] OF REAL;

```

VAR

```

CP          : MATRIZF;
CCP         : CAPCALORIFICAS;      { A, B, E ctes de los Cp      }
DATOC       : MATRIZESTEQUIO;     { Coef. estq. de c/reaccion }
QR,HR298   : ENTALPIAS;           { Calores de reaccion: Kcal/mol }

```

```

I,J,M      : BYTE;

```

```

LONGT,AREA,SUM,INHRR,INHRS : REAL;
SFCP,QCONS,INHRR,LCOD     : REAL;

```

```

{*****}
Empieza el procedimiento de lectura de los coeficientes estequiometricos de 8 reacciones moleculares, caso del etano.

```

```

{*****}

```

```

PROCEDURE LEESTEQUIOMETRIA (VAR KQ:MATRIZESTEQUIO);

```

CONST

```

KQ : MATRIZESTEQUIO =
  ((-1,-1,1,-1,0,0,0,0,0,0,0,0,0),
   (1,0,0,-1,3,0,0,0,0,0,1,-1,-1),
   (1,0,0,0,0,3,1,-1,1,0,0,0,0),
   (0,1,-1,1,-2,-2,-1,1,-1,0,0,0,1),
   (0,1,-1,0,0,0,0,0,0,0,1,-1,0),
   (0,0,0,1,0,0,0,0,-1,-1,1,0,-1),
   (0,0,0,0,0,1,0,0,0,0,0,0,0),
   (0,0,0,0,0,0,1,-1,0,0,0,0,-1),

```

```

(0,0,0,0,0,0,0,0,0,1,00,00,00,00),
(0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,00,00,00,00,1,0),
(0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,00,00,0,0));

```

```
VAR
```

```
  J,I : BYTE;
```

```
BEGIN
```

```
  FOR I:=1 TO 11 DO
```

```
    FOR J:= 1 TO 13 DO KQ[I,J] := QQ[I,J]
```

```
END;
```

```
{*****}
```

Empieza el procedure LEENTALPIAS:

Este procedure contiene los calores de reaccion a 298 K

Calculado a partir de los calores de formacion de cada componente.

```
{*****}
```

```
PROCEDURE LEENTALPIAS (VAR HEAT:ENTALPIAS);
```

```
  CONST
```

```
    CALORH : ENTALPIAS =
```

```
      (19427,29699,-29699,-3033,27730,-53515,31426,-31426,
      -2562,32732,-32732,-40360,-5270);
```

```
  VAR
```

```
    J : BYTE;
```

```
  BEGIN
```

```
    FOR J := 1 TO 13 DO HEAT[J] := CALORH[J]
```

```
  END;
```

```
{*****}
```

Empieza el procedure LEECCP el cual lee la matriz de datos que contiene A,B y C para calcular los cp.

$CP = A + B \cdot T + C \cdot T^2$, para compuestos organicos. Y

$CP = A + B \cdot T + C/T^2$, para compuestos inorganicos.

```
{*****}
```

```
PROCEDURE LEECCP (VAR CCEPES:CAPCALORIFICAS);
```

```
  CONST
```

```
    QQ : CAPCALORIFICAS =
```

```
      ((2.410,57.195E-3,-17.533E-6),
      (2.830,28.601E-3,-08.726E-6),
      (3.381,18.044E-3,-04.300E-6),
      (3.253,45.116E-3,-13.740E-6),
      (6.520,00.780E-3,+00.120E-5),
      (2.247,38.201E-3,-11.049E-6),
      (-0.409,77.261E-3,-26.429E-6),
      (7.331,12.622E-3,-03.889E-6),
      (3.909,62.848E-3,-19.617E-6),
      (5.432,53.224E-3,-17.649E-6),
      (7.300,02.460E-3,0));
```

```
  VAR
```

```
    J,I : BYTE;
```

```
BEGIN
  FOR J:= 1 TO 3 DO
    FOR I := 1 TO 11 DO  CCEPES[I,J] := QQ[I,J]
```

```
END;
```

```
{*****}
Empieza la funtion INHR  el cual calcula el calor de reaccion a
la temperatura especificada, segun la ecuacion:
{*****}
```

```
PROCEDURE INHR(J:BYTE:T:REAL; VAR INHW:REAL);
```

```
VAR
```

```
  INHR1,INHR2,INHR3,INHR,INHRH,TX:REAL;
```

```
  UNO,CUAD,CUBO : REAL;
```

```
BEGIN
```

```
  TX := T + 273.15;
```

```
  UNO := (TX-298);
```

```
  CUAD := UNO*(TX+298);
```

```
  CUBO := TX*TX*TX - 26463592;
```

```
  INHR1:= CCP[J,1]*UNO;
```

```
  INHR2:= (CCP[J,2]/2)*CUAD;
```

```
  INHR3:= (CCP[J,3]/3)*CUBO;
```

```
  INHRH:= CCP[J,3]*((1/TX) - (1/298));
```

```
  IF ((J=5) OR (J=11)) THEN INHW := INHR1 + INHR2 - INHRH
```

```
  ELSE INHW := INHR1 + INHR2 + INHR3
```

```
END;
```

```
{*****}
Empieza la seccion principal del procedure CALOR.
{*****}
```

```
BEGIN
```

```
  LEECCP (CCP);
```

```
  FOR I:=1 TO 11 DO
```

```
    BEGIN
```

```
      IF ((I=5) OR (I=11)) THEN
```

```
        CP[I]:=CCP[I,1] + CCP[I,2]*(T1+273.15) +
```

```
          CCP[I,3]/SQR(T1+273.15)          ELSE CP[I]:=CCP[I,1] +
```

```
          CCP[I,2]*(T1+273.15) + CCP[I,3]*SQR(T1+273.15);
```

```
    END;
```

```
  SFCP:=0;
```

```
  FOR I:=1 TO 11 DO SFCP:=SFCP + F1[I]*CP[I];
```

```
  LEENTALPIAS (HR298);      { lee datos de Hr a 298 K }
```

```
  LEEESTEQUIOMETRIA (DATOC); { lee coef. estequiometricos }
```

```
  FOR I:=1 TO 13 DO
```

```
    BEGIN
```

```
      INHRR:=0;
```

```
      INHRP:=0;
```

```

FOR J:= 1 TO 11 DO
  BEGIN
    INHR(J,T1,INHRS);
    IF DATOC[J,I] < 0 THEN
      INHRR:= INHRR + abs(datoc[j,i])*INHRS
    ELSE
      begin
        if ((i=6) and (j=7)) then
          INHRp:= INHRp + 0.5*INHRS
        else
          INHRP := INHRP + datoc[j,i]*INHRS
        end
      END;
    QR[I]:=HR298[I] + INHRP - INHRR:      { en Cal/mol-gr }
  END;

```

```

SUM := 0;
FOR I:= 1 TO 13 DO  SUM := SUM + QR[I]*RV[I];

```

```

QCONS := -SUM*(PI*SQR(D1)/4);

```

```

LCOD      := PI*RADIO;
LONGT     := LONGACUM;
M         := TRUNC(LONGT/(LTUBO+LCOD)+1);
QEXT[M]   := QEXT[M]*PI*D1;

```

```

T2       := T1 + (Z1*1000/SFCF)*(QEXT[M]+QCONS); { °C }
DTEMP    := T2-T1;
END;

```

```

{*****}
Procedure Momento:
Realiza el balance de cantidad de movimiento en un diferen-
cial de volumen.
{*****}

```

```

PROCEDURE MOMENTO(GRADT,TE,PE,GRDF: REAL ; TUBO:BOOLEAN;
                  FLJ :MATRIZF;DPM2:REAL; VAR GRADP,PF:REAL);

```

```

TYPE
  PROPTERMD = ARRAY[1..11,1..3] OF REAL;

```

```

VAR
  DIFFM,GA,MM,DIFFR : REAL;
  INVMM,FJT,VSD,GY  : REAL;
  CARGA,DENO,FRIC   : REAL;
  NUMERA            : REAL;
  DATAVISCO        : PROPTERMD;
  I                 : BYTE;
  FM                : MATRIZF;

```

```

{*****}
Procedure: LEEVISO
{*****}

```

```

PROCEDURE LEEVISO (VAR BUTTER:PROPTERMD);

```

CONST

```
VISCHIDRO : PROPTERMD =
      ((369.80,41.90,44),
      (282.40,49.70,28),
      (190.60,45.40,16),
      (365.00,45.60,42),
      (033.20,12.80,02),
      (305.40,48.20,30),
      (562.10,48.30,78),
      (308.30,60.60,26),
      (419.60,39.70,56),
      (425.15,42.70,54),
      (647.1,217.60,18));
```

VAR

```
I,J : BYTE;
BEGIN
  FOR I := 1 TO 3 DO
    FOR J:= 1 TO 11 DO BUTTER[J,I] := VISCHIDRO[J,I]
  END;
```

```
{*****}
Procedure: VISCOSIDAD calcula la viscosidad de cada componente de
{*****}
```

```
PROCEDURE VISCOSIDAD (FM:MATRIZF:T:REAL ; VAR VISCO:REAL); CONST
  E = 2.3025851;
```

TYPE

```
VISCOSO = ARRAY[1..11,1..11] OF REAL;
```

VAR

```
F1,MU,MUDEMO,MUTEMP : MATRIZF;
```

```
TRED : MATRIZF;
```

```
FI : VISCOSO;
```

```
FI1,PM0,PM14,PMIN : REAL;
```

```
FINUM,FIDENO,ACUM : DOUBLE;
```

```
MU1,MU2,MU3,MU4 : REAL;
```

```
FLNTR,F11,F12,FMD : DOUBLE;
```

```
I,J : BYTE;
```

```
SUM : REAL;
```

BEGIN

```
LEEVISCO (DATAVISCO);
```

```
FOR I := 1 TO 11 DO TRED[I] := (T+273.15)/DATAVISCO[I,1];
```

```
FOR I := 1 TO 11 DO
```

```
  BEGIN
```

```
    FLNTR := LN(TRED[I]);
```

```
    F11 := EXP(LN(1.058) + 0.645*FLNTR);
```

```
    F12 := EXP(-1.985 - (0.9/E)*(LN(1.9) + FLNTR)*FLNTR);
```

```
    F1[I] := F11 - F12;
```

```
  END;
```

```

FOR I := 1 TO 11 DO
  BEGIN
    MU1 := -7.76814+0.5*LN(DATAVISCO[I,3]);
    MU2 := (2/3)*LN(DATAVISCO[I,2]);
    MU3 := LN(F1[I]);
    MU4 := (1/6)*LN(DATAVISCO[I,1]);
    MU[I] := EXP(MU1 + MU2 + MU3 - MU4);
  END;
FOR I := 1 TO 11 DO
  FOR J := 1 TO 11 DO
    BEGIN
      FI1 := SQRT(MU[I]/MU[J]);
      PMO := SQRT(DATAVISCO[J,3]/DATAVISCO[I,3]);
      PM14 := SQRT(PMO);
      PMIN := 1/SQR(PMO);
      FINUM := SQR(1 + FI1*PM14);
      FIDENO := 2*SQRT(2*SQRT(1+PMIN));
      FI[I,J] := FINUM/FIDENO;
    END;
FOR I := 1 TO 11 DO
  BEGIN
    MUDEMO[I] := 0;
    FOR J := 1 TO 11 DO
      BEGIN
        IF J = I THEN ACUM := 1
        ELSE
          BEGIN
            IF FM[I] = 0 THEN FMD := 0
            ELSE FMD := (FM[J]/FM[I]);
            ACUM := FMD*FI[I,J];
          END;
        MUDEMO[I] := MUDEMO[I] + ACUM;
      END;
    IF MUDEMO[I] = 1 THEN MUTEMP[I] := 0
    ELSE MUTEMP[I] := MU[I]/MUDEMO[I]
  END;

SUM := 0;
FOR I := 1 TO 11 DO SUM := SUM + MUTEMP[I];

VISCO := SUM;

END;

```

```

{*****}
Function: PESOMM calcula el peso molecular promedio de la mezcla
de gases . La variable de entrada son las fracciones molares.
{*****}
FUNCTION PESOMM (FRACMOL : MATRIZF):REAL;
VAR
  PM : MATRIZF;
  I : BYTE;
  SUM : REAL;
BEGIN

```

```
SUM := 0;
FOR I:= 1 TO 11 DO
  SUM := SUM + DATAVISO[I,3]*FRACMOL[I];

PESOMM := SUM;
END;
```

```
{*****}
Procedure: FRICCION calcula el factor de friccion. Segun la
relacion dada por Knutzen & Katz :
{*****}
```

```
PROCEDURE FRICCION (DI,FT,VI,PMM:REAL; VAR FRICCION,GX : REAL);
VAR
  G,A,R : REAL;

BEGIN
  A := PI*SQR(DI)/4;
  G := FT*PMM/A;
  R := G*DI/VI;

  FRICCION := EXP(-3.0791 - 0.2*LN(R));
  GX      := G;
END;
```

```
{*****}
Function: DENOMINADOR calcula el valor de :
  ( 1/Mm*Pt ) - ( Pt/Ø*G²*R*T )
que es el denominador de la ecuacion general de cantidad de
movimiento.
{*****}
```

```
FUNCTION DENOMINADOR (PT,MM,GE,T :REAL):REAL;
CONST
  ALFA = 9.87E-6; { Convertir de Newtons/m² a atms }

BEGIN
  DENOMINADOR := (1/(MM*PT)) -
                 (PT/(ALFA*SQR(GE/1000)*R1*(T+273.15)));
END;
```

```
{*****}
Function: PCARGA calcula la expresion : (2*f/diametro)- p/Ø*Rc
que pertenece al numerador de la ecuacion general de cantidad de
movimiento. El segundo termino se considera cuando el diferencial
de longitud se encuentra en un codo.
{*****}
```

```
FUNCTION PCARGA (TUBE:BOOLEAN;FRICC,DT,RB:REAL):REAL;
VAR
  IZQU,DERE : REAL;

BEGIN
  IZQU := 2*FRICC/DT;
  DERE := (1.4*(0.051 + 0.19*DT/RB))/(PI*RB);
```



```

IF TUBE = FALSE THEN PCARGA := IZQU + DERE
ELSE PCARGA := IZQU;
END;

```

```

{*****}
Empieza la seccion principal del procedure MOMENTO
{*****}
BEGIN
  FJT := 0;
  FOR I:= 1 TO 11 DO FJT := FLJ[I] + FJT;
  FOR I:= 1 TO 11 DO FM[I] := FLJ[I]/FJT;
  VISCOSIDAD (FM,TE,VSD);
  MM := PESOMM (FM);
  FRICCION (DIAMETRO,FJT,VSD,MM,FRIC,GY);
  DIFPM := DPM2;
  DENO := DENOMINADOR(PO,MM,GY,TE);
  INVMM := 1/MM;
  CARGA := PCARGA(TUBO,FRIC,DIAMETRO,RADIO);
  NUMERA := DIFPM + INVMM*((1/(TE+273.15))*(GRADT/DELTAZ) + CARGA);
  DIFPR := DELTAZ*NUMERA/DENO;
  PF := PE + DIFPR;
  GRADP := DIFPR;{/DELTAZ: caso que sea gradiente}
END; { fin del procedure Momento }

```

```

{*****}
Funcion que calcula la conversion de reactante en %
{*****}

```

```

PROCEDURE CNVRSION(VALORES,FLUJCNV:MATRIZF;
                  VAR CNVERSION:REAL);

```

```

VAR
  I : BYTE;
  VLRSTOT, FMETANO, FMPROPA, CNVETANO, CNVPROPA : REAL;
BEGIN
  VLRSTOT := 0;
  FOR I:= 1 TO 10 DO VLRSTOT := VLRSTOT + FLUJCNV[I];
  FMETANO := FLUJCNV[6]/VLRSTOT;
  FMPROPA := FLUJCNV[1]/VLRSTOT;
  CNVETANO := ((FLUJCNV[6]-VALORES[6])/FLUJCNV[6])*100;
  CNVPROPA := ((FLUJCNV[1]-VALORES[1])/FLUJCNV[1])*100;
  CNVERSION:= FMETANO*CNVETANO + FMPROPA*CNVPROPA;
END;

```

```

{*****}
Funcion que calcula el tiempo de residencia en sg.
{*****}

```

```

PROCEDURE DTRESIDENCIA(PR,TEM,DIA,ZD:REAL;FLUJITOS:MATRIZF;
                      VAR DTRES:REAL);

```

```

VAR
  I : BYTE;
  FLUJOMASICO : REAL;
BEGIN
  FLUJOMASICO := 0;
  FOR I := 1 TO 11 DO FLUJOMASICO := FLUJOMASICO + FLUJITOS[I];
  DTRES:=(250*PR*ZD*PI*DIA*DIA)/(R1*(TEM+273.15)*FLUJOMASICO);

```

END:

{*****}

Funcion que calcula la severidad.

{*****}

FUNCTION DSEVER(TEP,DTIME:REAL):REAL:

VAR

DATOS : MATRIZCINETICA;

CKIN1,CKIN2,CKIN4,CKIN9,CKIN10,CKIN13: REAL;

BEGIN

LEECINETICA(DATOS);

CKIN1 := DATOS[1,01]*EXP(-1000*DATOS[2,01]/(R2*(TEP + 273.15)));

CKIN2 := DATOS[1,02]*EXP(-1000*DATOS[2,02]/(R2*(TEP + 273.15)));

CKIN10 := DATOS[1,10]*EXP(-1000*DATOS[2,10]/(R2*(TEP + 273.15)));

DSEVER := (CKIN1+CKIN2+CKIN10)*(DTIME);

END:

{*****}

Procedure que calcula el rendimiento de los productos

{*****}

PROCEDURE RENDIMIENTO(PUNTOSS:PREDICTOR; VAR REND:MATRIZF):

VAR

I : BYTE;

SUM : DOUBLE;

WM : MATRIZF;

CONTINUAR : BOOLEAN;

DIFERENCIA : DOUBLE;

BEGIN

PESOMOLECULAR(WM);

FOR I := 1 TO 10 DO REND[I] := (PUNTOSS[I,4]*WM[I]/(GAS*FACTOR))*100;

REND[11] := 0;

REPEAT

SUM := 0;

FOR I := 1 TO 10 DO SUM := SUM + REND[I];

IF SUM >= 100 THEN

BEGIN

DIFERENCIA := SUM - 100;

FOR I := 1 TO 10 DO REND[I] := REND[I]*(1-DIFERENCIA/100);

END

ELSE

BEGIN

DIFERENCIA := 100 - SUM;

FOR I := 1 TO 10 DO REND[I] := REND[I]*(1+DIFERENCIA/100);

END;

SUM := 0;

FOR I := 1 TO 10 DO SUM := SUM + REND[I];

REND[11] := SUM;

IF ABS(SUM-100) <= 0.01 THEN CONTINUAR := TRUE;

UNTIL CONTINUAR = TRUE;

END;

```
{*****}
```

Funcion que calcula el calor absorbido por el proceso
Las variables de ingreso son :

```
NTUBE = numero de tubo.
DTUBE = diametro en mts.
LTUBE = longitud del tubo en mts.
CALTUBE = flux de calor Kcal/mt2.sg
```

```
{*****}
```

```
FUNCTION CALCONS(NTUBE:BYTE;DTUBE,LTUBE:REAL;CALTUBE :QALOR):REAL;
BEGIN
  CALCONS := CALTUBE[NTUBE]*PI*DTUBE*LTUBE;
END;
```

```
{*****}
```

Procedure que calcula el espesor de coque en un delta de Z
considerando que el propileno se transforma en coque de acuerdo a
una rxn pre-establecida. Hay que ingresar el tiempo de operacion
del horno para obtener el espesor de coque en el tubo.
El calculo se realiza en funcion del flujo molar, presion y
temperara del tramo considerado.

```
{*****}
```

```
PROCEDURE COQUE(T,P,TIEMPO : REAL;FLJ :MATRIZF;VAR ESPESOR :
REAL); CONST
  ACOQUE = 5.82E+14; {factor de ferecuencia (g/mol)/(m2.s/l)}
  ECOQUE = 73580;    {energia de activacion en cal/mol      }
  DCOQUE = 1600;    {densidad del coque en K/m3           }
```

```
VAR
  FLJTOT : REAL;
  FMOL4   : REAL;
  CONC4   : REAL;
  KCOQUE  : REAL;
  TK      : REAL;
  TIEMPO  : REAL;
  I       : BYTE;
```

```
BEGIN
  FLJTOT := 0;
  TIEMPO := TIEMPO*3600;
  TK     := T + 273.15;
  FOR I  := 1 TO 11 DO FLJTOT := FLJTOT + FLJ[I];
  FMOL4 := FLJ[4]/FLJTOT;
  CONC4 := P*FMOL4/(R1*TK);
  KCOQUE := ACOQUE*(EXP(-ECOQUE/(R2*TK)));
  ESPESOR := KCOQUE*CONC4*TIEMPO/DCOQUE;
END;
```

```
{*****}
Procedure que muestra en pantalla resultados a la salida del tubo
Las variables de ingreso son:
```

NUMTUBO = numero de tubo en que esta.

LGTOTAL = longitud acumulada hasta el tubo considerado.

T = temperatura en °C a la salida del tubo.

P = presion en atmosferas a la salida del tubo

X = conversion

TR = tiempo de residencia en sg.

S = severidad.

Q = calor consumido en Kcal/seg por el proceso hasta el tubo el tubo considerado.

PRODS = rendimiento de los productos en Kg/100Kg de C3H8 cargado
{*****}

```
PROCEDURE IMPRIMIR(NUMTUBO:BYTE;LGTOTAL,T,P,X,TR,S,Q : REAL;
                  PRODS :MATRIZF;ESPESOR:REAL);
```

```
VAR
```

```
  I: BYTE;
```

```
BEGIN
```

```
  CLRSCR;
```

```
  GOTOXY(23,02);WRITE('Tubo No' );
```

```
  GOTOXY(48,2);WRITE(' : ',NUMTUBO:3);
```

```
  GOTOXY(23,03);WRITE('Longitud');
```

```
  GOTOXY(43,3);WRITE('(mts): ',LGTOTAL:7:3);
```

```
  GOTOXY(23,04);WRITE('Temperatura');
```

```
  GOTOXY(44,4);WRITE('(°C): ',T:7:3);
```

```
  GOTOXY(23,05);WRITE('Presión');
```

```
  GOTOXY(43,5);WRITE('(atm): ',P:7:3);
```

```
  GOTOXY(23,06);WRITE('Conversion');
```

```
  GOTOXY(45,6);WRITE('( % ): ',X:7:3);
```

```
  GOTOXY(23,07);WRITE('Tiempo de Residencia');
```

```
  GOTOXY(43,7);WRITE('(seg): ',TR:7:3);
```

```
  GOTOXY(23,08);WRITE('Severidad');
```

```
  GOTOXY(48,08);WRITE(' : ',S:7:3);
```

```
  GOTOXY(23,09);WRITE('Calor consumido');
```

```
  GOTOXY(38,09);WRITE('(Kcal/seg): ',Q:7:3);
```

```
  GOTOXY(21,10);WRITE('RENDIMIENTOS (Kg/100 Kg de Carga)');
```

```
  FOR I := 1 TO 12 DO
```

```
    BEGIN
```

```
      GOTOXY(20+I,11);WRITE(#196);
```

```
    END;
```

```
  GOTOXY(29,12);WRITE('Propano ');
```

```
  GOTOXY(43,12);WRITE(' : ',PRODS[1]:7:3);
```

```
  GOTOXY(29,13);WRITE('Etileno ');
```

```
  GOTOXY(43,13);WRITE(' : ',PRODS[2]:7:3);
```

```
  GOTOXY(29,14);WRITE('Hidrógeno');
```

```
  GOTOXY(43,14);WRITE(' : ',PRODS[5]:7:3);
```

```
  GOTOXY(29,15);WRITE('Acetileno');
```

```
  GOTOXY(43,15);WRITE(' : ',PRODS[8]:7:3);
```

```
  GOTOXY(29,16);WRITE('Propileno');
```

```
  GOTOXY(43,16);WRITE(' : ',PRODS[4]:7:3);
```

```
  GOTOXY(29,17);WRITE('Metano ');
```

```
  GOTOXY(43,17);WRITE(' : ',PRODS[3]:7:3);
```

```
  GOTOXY(29,18);WRITE('Etano ');
```

```
  GOTOXY(43,18);WRITE(' : ',PRODS[6]:7:3);
```

```

GOTOXY(29,19);WRITE('C4+');
GOTOXY(43,19);WRITE('',(PRODS[10]+prods[9]):7:3);
GOTOXY(29,20);WRITE('Benceno');
GOTOXY(43,20);WRITE(' ',PRODS[7]:7:3);
GOTOXY(29,21);WRITE('Total ');
GOTOXY(43,21);WRITE(' ',PRODS[11]:7:3);
GOTOXY(24,22);WRITE('Espesor de Coque (mm.) : ');
GOTOXY(50,22);WRITE(ESPESOR:7:2);
END;
{*****}
Empieza el programa principal de la pirolisis
{*****}

BEGIN
{*****}
{<<--- Inicialización de todas las variables globales --->>}
  For I:=1 To 13 Do
    For J:=1 To 5 Do
      Begin
        PUNTO[I,J]:=0;CAMBIO[I,J]:=0;
      End;
    For J:=1 To 4 Do
      Begin
        INICIAL[I,J]:=0;SALIDA[I,J]:=0;A[I,J]:=0;B[I,J]:=0;
      End;
    For I:=1 To 11 Do
      Begin
        DELTAF[I]:=0;FLUJOS[I]:=0;FSALIDA[I]:=0;
        REND[I]:=0;FLUJCNV[I]:=0;
      End;
    For I:=1 To 13 Do RV[I]:=0;
NUMERODETUBO :=0;GRADT :=0;PUNTO1 :=0;PSALIDA :=0;DKSF :=0;
TT :=0;CONVERSION :=0;GRADPR :=0;PUNTO2:=0;TSALIDA :=0;DPM1:=0;
PT :=0;SEVERIDAD :=0;GRADF :=0;DTRES1 :=0;HEATABS :=0;
K :=0;LG :=0; TIEMPORESD:=0;DELTAZ :=0;DTETA :=0;ESPESOR :=0;
M :=0;I :=0; LONGACUM :=0;VECES :=0;P :=0;TodTubs :=0;N:=0;
J:=0;CONTADOR :=0;corra := False; TUBO := False;
PRESUR:=0; SEVERITY :=0;CORRER := False; NombreX :='';
PARTICION :=0;ESCAPE := False; CasoMezcla :='';
{*****}
PRESUR := P0;
INICIOS(FLUJOS,PARTICION);
TodTubs := L;
FOR I := 1 TO 11 DO FLUJCNV[I] := FLUJOS[I];
LONGACUM := 0;
SEVERIDAD := 0;
TIEMPORESD := 0;
CONVERSION := 0;
CasoMezcla := 'Caso: Mezcla E/P';
LeyendaResul(CasoMezcla);
For I:=1 to 11 do Rend[I]:=0;
Rend[1]:=PropanoW;Rend[6]:=EtanoW;Rend[4]:=PropilenoW;
Rend[2]:=EtilenoW;
Rend[3]:=Gas;Rend[7]:=Diametro;Rend[8]:=Radio;Rend[9]:=LTubo;
ElangMezcla: {llena de ceros el registro de salida}
ReslProp(98, LONGACUM, TO, P0, Conversion,

```

```

        relacion,Tiempo,0,REND,0,SaleRE):
SaleREL[1] := SaleRE;
For I:=1 to 11 do Rend[I]:=0;

{*****}
Inicia la solución por RUNGE-KUTTA de IV orden
{*****}
FOR P := 1 TO 11 DO  INICIAL[P,1] := FLUJOS[P];
                    INICIAL[12,1] := TO;
                    INICIAL[13,1] := PO;

FOR J := 1 TO 4 DO
  BEGIN
    FOR K := 1 TO 13 DO
      BEGIN
        FOR N := 1 TO 4 DO
          BEGIN
            FOR M := 1 TO 13 DO
              BEGIN
                CASE N OF
                  1 : A[M,N] := INICIAL[M,J];
                  2 : A[M,N] := A[M,1] + B[M,1]/2;
                  3 : A[M,N] := A[M,1] + B[M,2]/2;
                  4 : A[M,N] := A[M,1] + B[M,3];
                END;
              END;
            FOR L := 1 TO 11 DO FLUJOS[L] := A[L,N];
            TO := A[12,N];
            PO := A[13,N];

            MASA(DELTAZ,DIAMETRO,PO,TO,FLUJOS,
                DELTAF,FSALIDA,RV,GRADF,DPM1);

            FOR M := 1 TO 11 DO B[M,N] := DELTAF[M];

            CALOR(DELTAZ,DIAMETRO,TO, LONGACUM,QXTUBO,
                FLUJOS,RV,TSALIDA,GRADT);
            B[12,N] := GRADT;
            TUBO := TRUE;

            MOMENTO(GRADT,TO,PO,GRADF,TUBO,FLUJOS,DPM1,
                GRADPR,PSALIDA);
            B[13,N] := GRADPR;
          END;
          CAMBIO[K,J] := (1/6)*(B[K,1]+2*B[K,2]+2*B[K,3]+
            B[K,4]);
          SALIDA[K,J] := INICIAL[K,J] + CAMBIO[K,J];
        END;
      {***** verificación de puntos críticos T-P *****}
      If (Salida[12,J] > 920) Or (Salida[12,J] < 500)Then
        Begin
          RupturaT(Huye);
          If Huye Then Goto 1;
        End;
      {** caso de presión **}

```

```

If (Salida[13,J] <= 0) Or (Cambio[13,J]>0)Then
  Begin
    Ruptura(Huye);
    If Huye Then Goto 1;
  End;
{*****}
LONGACUM := LONGACUM + DELTAZ;
FOR P:=1 TO 11 DO FSALIDA[P]:=SALIDA[P,J];
TT := SALIDA[12,J];
PT := SALIDA[13,J];
DTRESIDENCIA(PT,TT,DIAMETRO,DELTAZ,FSALIDA,DTRES1);
TIEMPORES := DTRES1 + TIEMPORES;
SEVERITY := DSEVER(TT,DTRES1);
SEVERIDAD := SEVERITY + SEVERIDAD;
CNVERSION(FSALIDA,FLUJCNV,CONVERSION);
{*****verificando la conversión*****}
If (CONVERSION > 95) Or (CONVERSION<0) Then
  Begin
    RupturaX(Huye);
    If Huye Then Goto 1;
  End;
{*****}
FOR P := 1 TO 13 DO INICIAL[P,J+1] := SALIDA[P,J];
END;

{*****}
Empieza el metodo de Predictor-Corrector de Adam
{*****}
VECES := 0;
PUNTO1 := 0;
PUNTO2 := 0;
HEATABS := 0;
CONTADOR := 4;
NUMERODETUBO := 0;
ESCAPE := FALSE;
FOR J := 1 TO 13 DO
  BEGIN
    PUNTO[J,4] := SALIDA[J,3];
    PUNTO[J,3] := SALIDA[J,2];
    PUNTO[J,2] := SALIDA[J,1];
  END;

REPEAT
  CORRER := FALSE;
  REPEAT
    FOR J := 1 TO 13 DO
      BEGIN
        PUNTO1 := 55*CAMBIO[J,4]-59*CAMBIO[J,3];
        PUNTO2 := 37*CAMBIO[J,2]-9*CAMBIO[J,1];
        PUNTO[J,5]:=PUNTO[J,4]+(1/24)*(PUNTO1+PUNTO2);
      END;
    {***** verificación de puntos criticos T-P *****}
  If (Punto[12,5] > 920) Or (Punto[12,5] < 500) Then
    Begin
      RupturaT(Huye);
      If Huye Then Goto 1;
    End;
  End;

```

```

End;
{** caso de presión **}
If (punto[13,5] < 0) Or (Punto[13,5] > Presur) Then
Begin
  Ruptura(Huye);
  If Huye Then Goto 1;
End;
{*****}
REPEAT
  VECES := VECES + 1;
  FOR I := 1 TO 11 DO FLUJOS[I] := PUNTO[I,5];
  TO := PUNTO[12,5];
  PO := PUNTO[13,5];

  MASA(DELTAZ,DIAMETRO,PO,TO,FLUJOS,DELTAZ,
        FSALIDA,RV,GRADF,DPM1);
  CALOR(DELTAZ,DIAMETRO,TO,LONGACUM,QXTUBO,
        FLUJOS,RV,TSALIDA,GRADT);
  MOMENTO(GRADT,TO,PO,GRADF,TUBO,FLUJOS,DPM1,GRADPR,PSALIDA);

  FOR J := 1 TO 11 DO CAMBIO[J,5]:=DELTAZ[J];
  CAMBIO[12,5] := GRADT;
  CAMBIO[13,5] := GRADPR;
  FOR J := 1 TO 13 DO
    BEGIN
      PUNTO1 := 9*CAMBIO[J,5]+19*CAMBIO[J,4];
      PUNTO2 := -5*CAMBIO[J,3]+CAMBIO[J,2];
      PUNTO[J,5]:=PUNTO[J,4]+(1/24)*(PUNTO1+PUNTO2);
    END;
END;
{***** verificación de puntos criticos T-P *****}
If (Punto[12,5] > 920) Or (Punto[12,5] < 500) Then
Begin
  RupturaT(Huye);
  If Huye Then Goto 1;
End;
{** caso de presión **}
If (punto[13,5] <= 0) Or (Punto[13,5] > Presur) Then
Begin
  Ruptura(Huye);
  If Huye Then Goto 1;
End;
{*****}
IF VECES = 1 THEN CORRA := TRUE;
UNTIL CORRA=TRUE;

CONTADOR:=CONTADOR+1;
LONGACUM:=LONGACUM+DELTAZ;
TT := PUNTO[12,5];
PT := PUNTO[13,5];

DTRESIDENCIA(PT,TT,DIAMETRO,DELTAZ,FSALIDA,DTRES1);
TIEMPORES := DTRES1 + TIEMPORES;
SEVERITY := DSEVER(TT,DTRES1);
SEVERIDAD := SEVERITY + SEVERIDAD;
FOR J := 1 TO 13 DO

```



```

FOR N := 1 TO 4 DO
  BEGIN
    P := N+1;
    PUNTO[J,N] := PUNTO[J,P];
    CAMBIO[J,N] := CAMBIO[J,P];
  END;
FOR J := 1 TO 13 DO
  BEGIN
    PUNTO[J,5] := 0;
    CAMBIO[J,5] := 0;
  END;

LG := LG + DELTAZ;
IF ((LG > LTUBO) AND (LG < (LTUBO + PI*RADIO)))
  THEN TUBO := FALSE
  ELSE TUBO := TRUE;
IF (LG >= (LTUBO + PI*RADIO)) THEN LG := 0;

IF CONTADOR=PARTICION THEN
  BEGIN
    CONTADOR:=0;
    CORRER :=TRUE;
  END;
UNTIL CORRER=TRUE;
CNVERSION(FSALIDA,FLUJCNV,CONVERSION);
{*****verificando la conversión*****}
If (CONVERSION > 95) And (CONVERSION < 0) Then
  Begin
    RupturaX(Huye);
    If Huye Then Goto 1;
  End;
{*****}
{=====!!! O J O!!!=====}
Empieza la impresion de resultados para el caso de la pirolisis de
etano - propano
{=====}
RENDIMIENTO(PUNTO,REND);
INC(NUMERODETUBO);
HEATABS := HEATABS +
          CALCONS(NUMERODETUBO,DIAMETRO,LTUBO,QXTUBO);
TT := PUNTO[12,4];
PT := PUNTO[13,4];
COQUE(TT,PT,TIEMPO,FSALIDA,ESPESOR);
IMPRIMIR(NUMERODETUBO, LONGACUM, TT, PT, CONVERSION,
          TIEMPOESD, SEVERIDAD, HEATABS, REND, ESPESOR);
ReslProp(NUMERODETUBO, LONGACUM, TT, PT, CONVERSION,
          TIEMPOESD, SEVERIDAD, HEATABS, REND, espesor, SaleRE);
SaleREL[NumeroDeTubo+1] := SaleRE;

{=====}
Fin del procedimiento de impresion y regreso al metodo de calculo
PREDICTOR - CORRECTOR de ADAM
{=====}

IF (NumeroDeTubo >= TodTubs) THEN
  Begin

```

```

GOTOXY(2,23);PITO;
WRITE(';SIMULACION CONCLUIDA!');
Inmovil(huye);ESCAPE := TRUE ;
End
Else
Begin
IF EnterEsc THEN ESCAPE:=TRUE
ELSE
BEGIN
GOTOXY(2,23);
WRITE(';CALCULANDO!');
END;
End;
UNTIL (ESCAPE=TRUE);

{*****}
Pide el nombre de un archivo al cual se van a grabar los
resultados de la simulación.
{=====}

ClrScr;
1 :
IntrcE(NombreX);
If NombreX<>' ' Then GrbArchP(SaleRel,NombreX);
END:{fin de mezclas}

{*****}
Procedure Mezclas:muestra la pantalla de ingreso para el
caso de la pirolisis de Etano-propano.
{*****}

Procedure Mezclas;
Type
Regdat = Record
Temperatura : Cadena6;
Presion : Cadena4;
Relacion : Cadena4;
Diametro : Cadena4;
Radio : Cadena4;
Gas : Cadena5;
EtanoW : Cadena5;
PropanoW : Cadena5;
EtilenoW : Cadena4;
PropilenoW : Cadena4;
Longtubo : Cadena4;
NumeroTubos : Cadena2;
TiempOperac : cadena4
End;

Regdat1 = Array [1..20] of string[4];

Var
RegistroActual : RegDat;
RegistroActual1 : RegDat1;
QxtuboS : Qalor;
T0,P0,Rel,Dia,
```

```

Rad,Ga,Eta,Eti,
Ltu,Propi,Propa,
Sum100      : Real;
L,II,III,Tiempo : Integer;
Pasa        : Boolean;

```

```

{*****}
Maneja el ingreso de datos numericos(no negativos y
sin notacion cientifica).
{*****}

```

```

Procedure PantallaEP;

```

```

Var
  Ch          : Char;
  Salir       : Boolean;
  Ancho,Alto  : Integer;
  X,L,M,II    : Integer;
  MM,XX       : Cadena8;
  XI          : Cadena2;
  XXX         : Byte;

```

```

Procedure TomaPantalla(Var DatosPantalla : RegDat;
                        Editar : Boolean;
                        Var Escape : Boolean);

```

```

Var
  I,II,J,X,M : Integer;
  MM,XX       : Cadena8;
  XI          : Cadena2;
  XXX         : Byte;
  R           : Real;

```

```

Begin

```

```

  If not Editar Then With DatosPantalla Do

```

```

    Begin
      Temperatura := '';Presion := '';Relacion := '';
      Diametro := '';Radio := '';Gas := '';EtanoW := '';
      PropanoW := '';EtilenoW := '';PropilenoW := '';
      LongTubo := '';NumeroTubos := '';TiempoOperac := ''
    End;

```

```

  With DatosPantalla Do

```

```

    Begin
      GOTOXY(11,02);WRITE('Temperatura (*C ):');
      GOTOXY(11,04);WRITE('Presión (atm.):');
      GOTOXY(11,06);
      WRITE('Relación Vapor/Hidrocarburo (Kg/Kg):');
      GOTOXY(11,08);
      WRITE('Diámetro Interno del Serpentin (pulg.):');
      GOTOXY(11,10);
      WRITE('Radio del codo del serpentín (mt.):');
      GOTOXY(11,12);WRITE('Carga de Hidrocarburo (TM/D):');
      GOTOXY(11,14);WRITE('Composición de la Carga (% peso):');
      GOTOXY(17,15);WRITE('Etano:');
      GOTOXY(17,16);WRITE('Propano:');
      GOTOXY(17,17);WRITE('Etileno:');
      GOTOXY(17,18);WRITE('Propileno:');
    End;

```

```

GOTOXY(11,20);WRITE('Longitud del Tubo      (mts.):');
GOTOXY(11,21);WRITE('Numero de Tubos en serpiente :');
GOTOXY(11,22);WRITE('Tiempo de Operación  (hrs.) :');
If Editar Then With DatosPantalla Do
  Begin
    GOTOXY(58,02);Write(Temperatura);
    GOTOXY(61,04);Write(Presion);
    GOTOXY(61,06);Write(RELACION);
    GOTOXY(61,08);Write(DIAMETRO);
    GOTOXY(61,10);Write(RADIO);
    GOTOXY(60,12);Write(GAS);
    GOTOXY(60,15);Write(ETANOW);
    GOTOXY(60,16);Write(PROPANOW);
    GOTOXY(61,17);Write(ETilenOW);
    GOTOXY(61,18);Write(PROPILENOW);
    GOTOXY(61,20);Write(LongTUBO);
    GOTOXY(60,21);Write(NumeroTUBOs);
    GOTOXY(58,22);Write(TiempoOperac)
  End; { editar datos campo }

Repeat
  LeerCadena(58,2, Temperatura,6,NoBloqMay,Numerico,
             True,T0,I,J,Escape);
  If (T0>655) Or (T0<530) Then Pito;
Until ((T0<=655) And (T0>=530)) Or Escape;
If Not Escape Then
  Repeat
    LeerCadena(60,04,Presion,4,NoBloqMay,Numerico,
              true,P0,I,J,Escape);
    If (P0>6.81) Or (P0<2.0) Then Pito;
  Until ((P0<=6.81) And (P0>=2.0)) Or Escape;
If Not Escape Then
  Repeat
    LeerCadena(60,06,Relacion,4,NoBloqMay,Numerico,
              True,Rel,I,J,Escape);
    If (REL>1) Or (REL<0.20) Then Pito;
  Until (REL<=1) And (REL>=0.20) Or Escape;
If Not Escape Then
  Repeat
    LeerCadena(60,08,Diametro,4,NoBloqMay,Numerico,
              true,Dia,I,J,Escape);
    If (DIA>5) Or (DIA<2) Then Pito;
  Until ((DIA<=5) And (DIA>=2)) Or Escape;
If Not Escape Then
  Repeat
    LeerCadena(60,10,Radio,4,NoBloqMay,Numerico,
              True,Rad,I,J,Escape);
    If (RAD>0.25) Or (RAD<0.06) Then Pito;
  Until ((RAD<=0.25) And (RAD>=0.06)) Or Escape;
If Not Escape Then
  Repeat
    LeerCadena(59,12,Gas,5,NoBloqMay,Numerico,
              True,Ga,I,J,Escape);
    If (GA>100) Or (GA<10) Then Pito;
  Until ((GA<=100) And (GA>=10)) Or Escape;
If Not Escape Then

```

```

Repeat
  LeerCadena(59,15,EtanoW,5,NoBlogMay,Numerico,
             True,Eta,I,J,Escape);
  If (ETA>75) Or (ETA<25) Then Pito;
  Until ((ETA<=75) And (ETA>=25)) Or Escape;
If Not Escape Then
  Repeat
    LeerCadena(59,16,PropanoW,5,NoBlogMay,Numerico,
              True,Propa,I,J,Escape);
    If (PROPA>75) Or (PROPA<25) Then Pito;
    Until ((PROPA<=75) And (PROPA>=25)) Or Escape;
  If Not Escape Then
    Repeat
      LeerCadena(60,17,EtilenoW,4,NoBlogMay,Numerico,
                True,Eti,I,J,Escape);
      If (ETI>10) Or (ETI<0) Then Pito;
      Until ((ETI<=10) And (ETI>=0)) Or Escape;
    If Not Escape Then
      Repeat
        LeerCadena(60,18,PropilenoW,4,NoBlogMay,Numerico,
                  True,Propi,I,J,Escape);
        If (PROPI>10) Or (PROPI<0) Then Pito;
        Until ((PROPI<=10) And (PROPI>=0)) Or Escape;
      If Not Escape Then
        Repeat
          LeerCadena(60,20,LongTubo,4,NoBlogMay,Numerico,
                    True,Ltu,I,J,Escape);
          If (LTU>15) Or (LTU<5) Then Pito;
          Until ((LTU<=15) And (LTU>=5)) Or Escape;
        If Not Escape Then
          Repeat
            LeerCadena(59,21,NumeroTubos,2,NoBlogMay,Numerico,
                      False,R,I,J,Escape);
            If (I>20) Or (I<1) Then Pito;
            Until ((I<=20) And (I>=1)) Or Escape;
          If Not Escape Then
            Repeat
              LeerCadena(57,22,TiempoOperac,4,NoBlogMay,Numerico,
                        False,R,Tiempo,J,Escape);
              If (TIEMPO>8000) Or (TIEMPO<1) Then Pito;
              Until ((TIEMPO<=8000) And (TIEMPO>=1)) Or Escape;
            End;
          End;{fin TomaPantalla}

Procedure TomaPantalla1(Var DatosPantalla1 : RegDat1;
                       Editar : Boolean;
                       Var Escape : Boolean);

Var
  I,X   Integer;

Begin
  Val(MM,M,II);
  If (M>20) Or (M<1) Then M:=1; {20}
  If not Editar Then
    For I:=1 to M do DatosPantalla1[I]:='';
  GOTOXY(14,2);

```

```

WRITE('FLUJO DE CALOR POR TUBO (Kcal/m2.S)');
For I:=1 to M Do
  Begin
    GOTOXY(11,2+I);WRITE('Flux en tubo No ',I:2);
  End;
If Editar Then
  For I:=1 to M do {si se edita mostrar valor actual}
    Begin
      GOTOXY(46,2+I);WRITE(DatosPantalla1[I]);
    End;
For X:=1 to M do
  If Not Escape Then
    Begin
      Repeat
        LeerCadena(45,2+X,DatosPantalla1[X],
                  4.NoBlokMay.Numerico,
                  true,R,I,J,Escape);
        If (R>30) Or (R<1) Then Pito
        Else QxtuboS[X] := R;
        Until ((R<=30) And (R>=1)) Or Escape;
      End
    End; {fin TomaPantalla1}

Begin {PantallaEP}
  Editar := False;
  For L:=1 to 2 do
    Begin
      Repeat
        ClrScr;
        If L = 1 then
          TomaPantalla(RegistroActual,Editar,Escape)
        Else TomaPantalla1(RegistroActual1,Editar,Escape);
        If Escape Then {salir si Esc es pulsado}
          Begin {si no resumir datos y}
            If L=2 Then Qxtubos[1]:=0: {pedir aprobaci3n }
            Salir:=True
          End
        Else
          Begin
            Salir := False;
            With RegistroActual Do
              Begin
                If Sii Then
                  Begin
                    Salir := true;
                    Editar := False
                  End
                Else Editar:=True
              End
            End
          End
        Until Salir;
        If L=1 then MM:=RegistroActual.NumeroTubos;
        ClrScr;
      End;
    End;{fin de PantallaEP}

```

```

Begin
  For L:=1 to TubesNum Do QxtuboS[L]:=0:
  T0:=0:P0:=0:Rel:=0:Dia:=0:Rad:=0:Ga:=0:Eta:=0:
  Eti:=0:Propi:=0:Ltu:=0:Tiempo:=0:Propa:=0:L:=0:
  {**}
  ClrScr:
  LeyendaReactor:
  PantallaEP:
  Val(registroactual.numerotubos.1.11):
  {**Comprobar si los valores que ingresan son diferentes de 0**}
  If (T0<>0) And (P0<>0) And (L<>0) And (DIA<>0) And (RAD<>0)
    And (GA<>0) And (ETA<>0) And (PROPA<>0) And (LTU<>0) And
    (TIEMPO<>0) Then
    If (QxtuboS[1]<>0) Then
      Begin
        Sum100:=Abs(ETA+ETI+PROPA+PROPI-100):
        If (Sum100<=0.1) Then
          Begin
            {mensaje de que se esta procesando la informacion}
            AvisoIniSim:
            {pasar datos a la rutina de simulacion }
            SimEP(T0,P0,Rel,Dia,Rad,Ga,Eta,Propa,Eti,
              Propi,Ltu,L,Tiempo,QxtuboS)
          End
        Else MensajeY(Pasa);
      End;
    End;
  End;{fin de Mezclas}

End.

```

APENDICE G: TABLAS DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS Y FISICO-
QUIMICAS EMPLEADAS EN LA SIMULACION

PROPIEDADES CRITICAS Y PESO MOLECULAR

	Temperatura critica (°K)	Presión critica (atm)	Peso molecular
Parafinas			
Metano	190.6	45.4	16
Etano	305.4	48.2	30
Propano	365.8	41.9	44
n-Butano	425.2	37.5	58
Mono-Olefinas			
Etileno	282.4	49.7	28
Propileno	365.0	45.6	42
1-Buteno	419.6	39.7	56
Compuestos Orgánicos diversos			
Acetileno	308.3	60.6	26
Benceno	562.1	48.3	78
1,3-Butadieno	452.0	42.7	54
Gas Elemental			
Hidrógeno	33.2	12.8	2
Compuestos Inorganicos			
Agua	647.1	217.6	18

CAPACIDADES MOLARES DE GASES ORGANICOS EN EL ESTADO IDEAL (*)

Compuesto	Formula	α	$\beta \times 10^3$	$\gamma \times 10^6$
Parafinas				
Metano	CH ₄	3.381	18.044	-4.300
Etano	C ₂ H ₆	2.247	38.201	-11.049
Propano	C ₃ H ₈	2.410	57.195	-17.533
n-Butano	C ₄ H ₁₀	3.844	73.350	-22.655
Mono-Olefinas				
Etileno	C ₂ H ₄	2.830	28.601	-8.726
Propileno	C ₃ H ₆	3.253	45.116	-13.740
1-Buteno	C ₄ H ₈	3.909	62.848	-19.617
Otros				
Acetileno	C ₂ H ₂	7.331	12.622	-3.889
Benceno	C ₆ H ₆	-0.409	77.621	-26.429
1,3-Butadieno	C ₄ H ₆	5.432	53.224	-17.649

(*) Constantes para la ecuación :

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

donde T se da en °K y Cp en BTU/molLb °F ó Cal/molgr °C de 298 a 1500 °K.

CAPACIDADE MOLARES TERMICAS DE GASES INORGANICOS EN EL ESTADO DE GAS IDEAL (*)

Compuesto	Formula	Rango de T (°K)	a	b	c
Hidrógeno	H ₂	298-3000	6.52	0.78	0.12
Agua	H ₂ O	298-2750	7.30	2.46	0.00

(*) Constantes para la ecuación :

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

donde T se da en °K y Cp en BTU/molLb °F ó Cal/molgr °C

CALORES ESTANDAR DE FORMACION A 25 °C (Cal/molgr)

Compuesto	Formula	Estado	ΔH_{f25}°
Parafinas			
Metano	CH ₄	g	-17,889
Etano	C ₂ H ₆	g	-20,236
Propano	C ₃ H ₈	g	-24,820
n-Butano	C ₄ H ₁₀	g	-30,150
Mono-Olefinas			
Etileno	C ₂ H ₄	g	12,496
Propileno	C ₃ H ₆	g	4,879
1-Buteno	C ₄ H ₈	g	-30
Compuestos Orgánicos Diversos			
Acetileno	C ₂ H ₂	g	54,194
Benceno	C ₆ H ₆	l	11,720
1,3-Butadieno	C ₄ H ₆	g	26,330
Inorgánicos			
Hidrógeno	H ₂	g	
Agua	H ₂ O	l	-68,317

APENDICE H: TABLAS DE LOS COEFICIENTES ESTEQUIOMETRICOS.

CASO DE LA PIROLISIS DE ETANO

Reacción N^o

Componente	1	2	3	4	5	6	7
CH ₄	0	0	1	1	-1	0	1
C ₂ H ₂	0	0	0	1	-1	-1	0
C ₂ H ₄	1	-1	0	0	0	-1	-1
C ₂ H ₆	-1	1	-2	0	0	0	-1
C ₃ H ₆	0	0	0	-1	1	0	1
C ₃ H ₈	0	0	1	0	0	0	0
C ₄ H ₆	0	0	0	0	0	1	0
H ₂	1	-1	0	0	0	0	0
H ₂ O	0	0	0	0	0	0	0

CASO DE LA PIROLISIS DE PROPANO

Reacción N^o

Comp	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
C ₃ H ₆	-1	-1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C ₂ H ₄	1	0	0	-1	3	0	0	0	0	1	-1	-1	0
CH ₄	1	0	0	0	0	3	1	-1	1	0	0	0	0
C ₃ H ₈	0	1	-1	0	-2	-2	-1	1	-1	0	0	0	0
H ₂	0	1	-1	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0
C ₂ H ₆	0	0	0	1	0	0	0	0	-1	-1	1	0	0
C ₆ +	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
C ₂ H ₂	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	-1	0
C ₄ H ₆	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	-1
C ₄ H ₈	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
H ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Los valores que aparecen en estas tablas son los coeficientes estequiometricos de cada componente en la reacción correspondiente, considerando el signo positivo para los productos y el signo negativo para los reactantes.

APENDICE I: Ejemplo de Funcionamiento de SIMPIRO

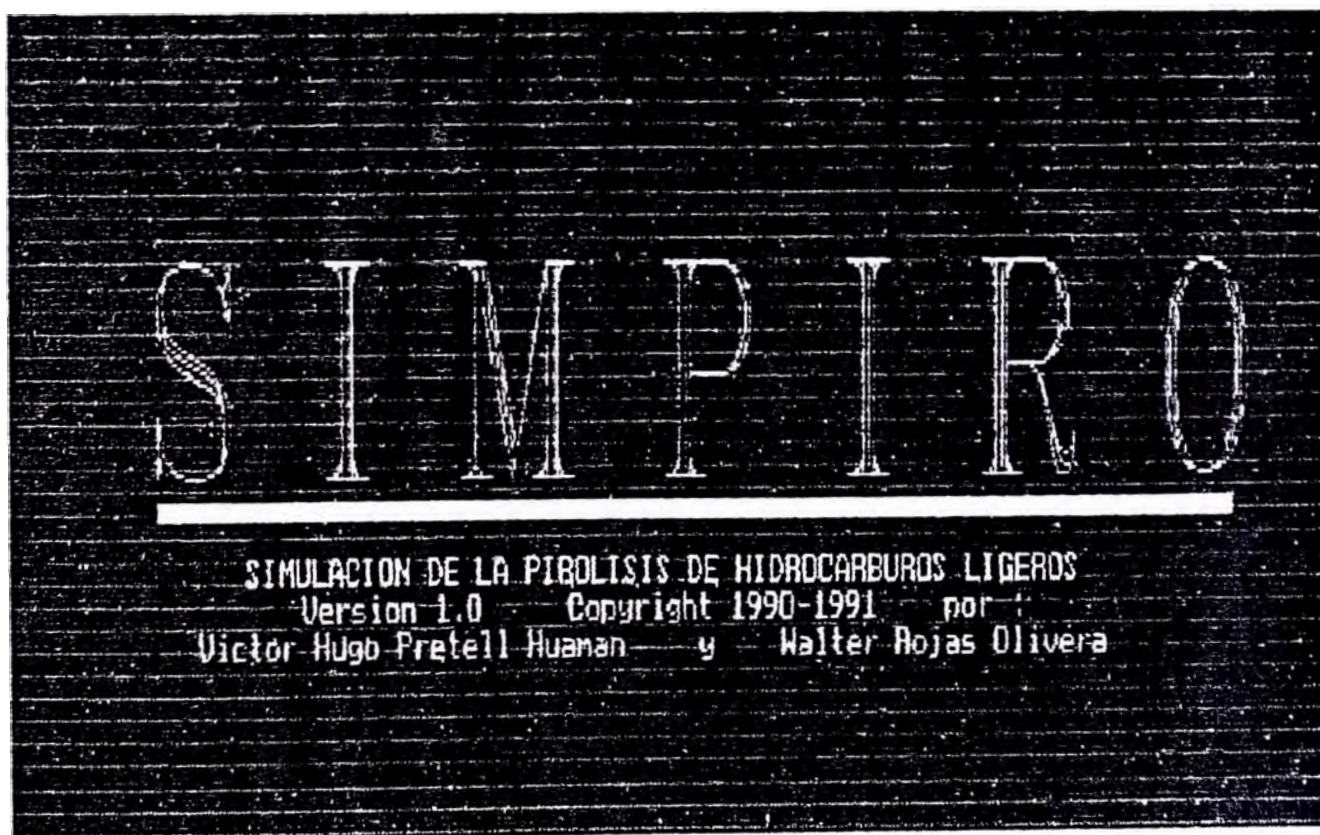
Simpiro es un programa de simulación matemática de la pirólisis de hidrocarburos ligeros y para su funcionamiento precisa de un micro-computador AT o compatible, el programa se ejecuta desde un diskette, escribiendo SIMPIRO y luego dando Enter.

A continuación se presentara los resultados de una corrida de simulación para el caso de etano.

Insertamos el disco con el programa en el drive A y digitamos:

A>SIMPIRO (Enter)

luego aparece.



para continuar damos (Enter)

SIMPIRO

PIROLISIS DE HIDROCARBUROS LIGEROS

v 1.0

MENU PRINCIPAL

Simulación/diseño

Descripción

Horno

Resultados

Fin

Pulse la letra inicial para efectuar su elección F1-Ayuda

SIMPIRO

PIROLISIS DE HIDROCARBUROS LIGEROS

v 1.0

SIMULACION

Etano

Propano

Mezclas E/P

Volver

Pulse la letra inicial para efectuar su elección F1-Ayuda

SIMPIRO	*** DATOS DE ENTRADA AL REACTOR ***	v 1.0
---------	-------------------------------------	-------

Temperatura (°C):	680.00
Presión (atm.):	2.90
Relación Vapor/Hidrocarburo (Kg/Kg):	0.40
Diámetro Interno del serpentín (pulg.):	4.25
Radio del codo del serpentín (mt.):	0.18
Carga de Hidrocarburo (TM/D):	55.33
Composición de la Carga (% peso)	
Etano:	98.00
Etileno:	0.90
Propileno:	1.10
Longitud del Tubo (mts.):	8.85
Numero de Tubos en serpentín :	10

Esc-Menú F2-Editar F3-Camb/pg Enter-ingr/dat Ctrl-X-Borrar
--

SIMPIRO	*** DATOS DE ENTRADA AL REACTOR ***	v 1.0
---------	-------------------------------------	-------

FLUX DE CALOR POR TUBO (Kcal/m².sg.)

Flux en tubo N ^o 1	23.0
Flux en tubo N ^o 2	20.0
Flux en tubo N ^o 3	19.0
Flux en tubo N ^o 4	17.0
Flux en tubo N ^o 5	15.0
Flux en tubo N ^o 6	14.0
Flux en tubo N ^o 7	14.0
Flux en tubo N ^o 8	14.0
Flux en tubo N ^o 9	14.0
Flux en tubo N ^o 10	14.0

Esc-Menú F2-Editar F3-Camb/pg Enter-ingr/dat Ctrl-X-Borrar
--

SIMPIRO

*** RESULTADOS DE LA SIMULACION ***

v 1.0

El programa de
Simulación está
ejecutandose.

Espera...

Enter-para continuar el cálculo Esc-para cancelar Caso:Etano

SIMPIRO

*** RESULTADOS DE LA SIMULACION ***

v 1.0

Tubo No	:	1
Longitud	(mts.):	9.415
Temperatura	(°C):	752.082
Presión	(atm.):	2.909
Conversión	(%):	2.226
Tiempo de Residencia(seg.)	:	0.087
Severidad	:	0.022
Calor consumido (Kcal/seg)	:	69.031

RENDIMIENTOS (Kg/100 Kg de Carga)

Etano	:	95.859
Etileno	:	2.832
Hidrógeno	:	0.139
Acetileno	:	0.328
Propileno	:	0.580
Metano	:	0.223
Propano	:	0.025
Butadienos +	:	0.014
Total	:	100.000

Coquificación Excesiva ? : No

CALCULANDO!

Enter-para continuar el cálculo Esc-para cancelar Caso:Etano

SIMPIRO	*** RESULTADOS DE LA SIMULACION ***	v 1.0
---------	-------------------------------------	-------

Tubo N°	:	2
Longitud	(mts.):	18.831
Temperatura	(°C):	773.308
Presión	(atm.):	2.802
Conversión	(%):	8.883
Tiempo de Residencia(seg.)	:	0.166
Severidad	:	0.091
Calor consumido (Kcal/seg)	:	129.058

RENDIMIENTOS (Kg/100 Kg de Carga)

Etano	:	89.371
Etileno	:	8.450
Hidrógeno	:	0.558
Acetileno	:	0.529
Propileno	:	0.267
Metano	:	0.491
Propano	:	0.100
Eutadienos +	:	0.204
Total	:	100.000

Coquificación Excesiva ? : No

CALCULANDO!

Enter-para continuar el cálculo Esc-para cancelar Caso:Etano
--

SIMPIRO	*** RESULTADOS DE LA SIMULACION ***	v 1.0
---------	-------------------------------------	-------

Tubo N°	:	3
Longitud	(mts.):	28.246
Temperatura	(°C):	781.559
Presión	(atm.):	2.684
Conversión	(%):	16.904
Tiempo de Residencia(seg.)	:	0.238
Severidad	:	0.183
Calor consumido (Kcal/seg)	:	186.083

RENDIMIENTOS (Kg/100 Kg de Carga)

Etano	:	81.506
Etileno	:	14.974
Hidrógeno	:	1.056
Acetileno	:	0.520
Propileno	:	0.276
Metano	:	0.798
Propano	:	0.193
Eutadienos +	:	0.678
Total	:	100.000

Coquificación Excesiva ? : No

CALCULANDO!

Enter-para continuar el cálculo Esc-para cancelar Caso:Etano
--

SIMPIRO

*** RESULTADOS DE LA SIMULACION ***

v 1.0

Tubo Nº	:	4
Longitud	(mts.):	37.662
Temperatura	(°C):	786.275
Presión	(atm.):	2.556
Conversión	(%):	24.600
Tiempo de Residencia(seg.)	:	0.303
Severidad	:	0.282
Calor consumido (Kcal/seg)	:	237.106

RENDIMIENTOS (Kg/100 Kg de Carga)

Etano	:	73.962
Etileno	:	20.910
Hidrógeno	:	1.527
Acetileno	:	0.479
Propileno	:	0.345
Metano	:	1.182
Propano	:	0.284
Butadienos +	:	1.311
Total	:	100.000

Coquificación Excesiva ? : No

CALCULANDO!

Enter-para continuar el cálculo Esc-para cancelar Caso:Etano

SIMPIRO

*** RESULTADOS DE LA SIMULACION ***

v 1.0

Tubo Nº	:	5
Longitud	(mts.):	47.077
Temperatura	(°C):	790.299
Presión	(atm.):	2.416
Conversión	(%):	31.483
Tiempo de Residencia(seg.)	:	0.362
Severidad	:	0.385
Calor consumido (Kcal/seg)	:	282.126

RENDIMIENTOS (Kg/100 Kg de Carga)

Etano	:	67.185
Etileno	:	26.031
Hidrógeno	:	1.945
Acetileno	:	0.454
Propileno	:	0.393
Metano	:	1.614
Propano	:	0.370
Butadienos +	:	2.008
Total	:	100.000

Coquificación Excesiva ? : No

CALCULANDO!

Enter-para continuar el cálculo Esc-para cancelar Caso:Etano

SIMPIRO	*** RESULTADOS DE LA SIMULACION ***	v 1.0
---------	-------------------------------------	-------

Tubo No	:	6
Longitud	(mts.):	56.493
Temperatura	(°C):	795.915
Presión	(atm.):	2.260
Conversión	(%):	37.783
Tiempo de Residencia(seg.)	:	0.416
Severidad	:	0.493
Calor consumido (Kcal/seg)	:	324.145

RENDIMIENTOS (Kg/100 Kg de Carga)

Etano	:	61.018
Etileno	:	30.548
Hidrógeno	:	2.322
Acetileno	:	0.440
Propileno	:	0.418
Metano	:	2.067
Propano	:	0.452
Butadienos +	:	2.736
Total	:	100.000

Coquificación Excesiva ? : No

CALCULANDO!

Enter-para continuar el cálculo Esc-para cancelar Caso:Etano
--

SIMPIRO	*** RESULTADOS DE LA SIMULACION ***	v 1.0
---------	-------------------------------------	-------

Tubo No	:	7
Longitud	(mts.):	65.908
Temperatura	(°C):	803.974
Presión	(atm.):	2.083
Conversión	(%):	43.010
Tiempo de Residencia(seg.)	:	0.465
Severidad	:	0.613
Calor consumido (Kcal/seg)	:	366.164

RENDIMIENTOS (Kg/100 Kg de Carga)

Etano	:	55.120
Etileno	:	34.791
Hidrógeno	:	2.680
Acetileno	:	0.431
Propileno	:	0.426
Metano	:	2.533
Propano	:	0.533
Butadienos +	:	3.486
Total	:	100.000

Coquificación Excesiva ? : No

CALCULANDO!

Enter-para continuar el cálculo Esc-para cancelar Caso:Etano
--

SIMPIRO

*** RESULTADOS DE LA SIMULACION ***

v 1.0

Tubo Nº	:	8
Longitud	(mts.):	75.324
Temperatura	(°C):	813.037
Presión	(atm.):	1.878
Conversión	(%):	49.706
Tiempo de Residencia(seg.):		0.508
Severidad	:	0.746
Calor consumido (Kcal/seg):		408.182

RENDIMIENTOS (Kg/100 Kg de Carga)

Etano	:	49.341
Etileno	:	38.928
Hidrógeno	:	3.031
Acetileno	:	0.425
Propileno	:	0.418
Metano	:	3.001
Propano	:	0.616
Butadienos +	:	4.241
Total	:	100.000

Coquificación Excesiva ? : No

CALCULANDO!

Enter-para continuar el cálculo Esc-para cancelar Caso:Etano

SIMPIRO

*** RESULTADOS DE LA SIMULACION ***

v 1.0

Tubo Nº	:	9
Longitud	(mts.):	84.739
Temperatura	(°C):	823.029
Presión	(atm.):	1.630
Conversión	(%):	55.463
Tiempo de Residencia(seg.):		0.554
Severidad	:	0.896
Calor consumido (Kcal/seg):		450.201

RENDIMIENTOS (Kg/100 Kg de Carga)

Etano	:	43.709
Etileno	:	43.003
Hidrógeno	:	3.374
Acetileno	:	0.422
Propileno	:	0.392
Metano	:	3.443
Propano	:	0.698
Butadienos +	:	4.960
Total	:	100.000

Coquificación Excesiva ? : No

CALCULANDO!

Enter-para continuar el cálculo Esc-para cancelar Caso:Etano

SIMPIRO

*** RESULTADOS DE LA SIMULACION ***

v 1.0

Tubo N° : 10
 Longitud (mts.): 94.155
 Temperatura (°C): 834.440
 Presión (atm.): 1.294
 Conversión (%): 60.914
 Tiempo de Residencia(seg.): 0.574
 Severidad : 1.056
 Calor consumido (Kcal/seg): 492.220

RENDIMIENTOS (Kg/100 Kg de Carga)

Etano : 38.338
 Etileno : 47.016
 Hidrógeno : 3.704
 Acetileno : 0.424
 Propileno : 0.345
 Metano : 3.821
 Propano : 0.776
 Butadienos + : 5.577
 Total : 100.000

Coquificación Excesiva ? : No

CALCULANDO!

Enter-para continuar el cálculo Esc-para cancelar Caso:Etano

SIMPIRO

*** RESULTADOS DE LA SIMULACION ***

v 1.0

Desea grabar los resultados en un
 archivo de disco para uso posterior
 (imprimirlos ó graficarlos)

Si = Enter / No = Esc

Enter-para continuar el cálculo Esc-para cancelar Caso:Etano

SIMPIRO

*** RESULTADOS DE LA SIMULACION ***

v 1.0

Nombre del archivo <max.8 letras> :
[SIMETANO]

Enter-para continuar el cálculo Esc-para cancelar Caso:Etano

Los resultados de la simulación son almacenados en un archivo para que posteriormente puedan ser graficados o visualizados en la opción "Resultados". La opción "Tablas" del menú "Resultados" muestra los datos de entrada al reactor y la salida que se obtiene al final de cada tubo, el formato es similar al mostrado. Los graficos se generan en "Graficos" del menú "Resultados", y se obtienen de la siguiente manera:

Del menú principal elegimos la opción "Resultados", para ello digitamos R, inmediatamente aparece otras opciones de las cuales elegimos "Graficos", responemos a las preguntas y se muestran dos figuras una que es longitud del reactor vs T-X-P y la otra un grafico de rendimientos. A continuación se muestra la secuencia para el caso de la pirólisis de etano.

SIMPIRO

PIROLISIS DE HIDROCARBUROS LIGEROS

v 1.0

MENU PRINCIPAL

Simulación/diseño

Descripción

Horno

Resultados

Fin

Pulse la letra inicial para efectuar su elección F1-Ayuda

SIMPIRO

PIROLISIS DE HIDROCARBUROS LIGEROS

v 1.0

RESULTADOS

Tablas

Graficos

Volver

Pulse la letra inicial para efectuar su elección F1-Ayuda

SIMPIRO

PIROLISIS DE HIDROCARBUROS LIGEROS

v 1.0

Caso de :
Etano (E)/
Prop-Mezcla (M)?
¿Elige...?--->

Pulse la letra inicial para efectuar su elección F1-ayuda

SIMPIRO

PIROLISIS DE HIDROCARBUROS LIGEROS

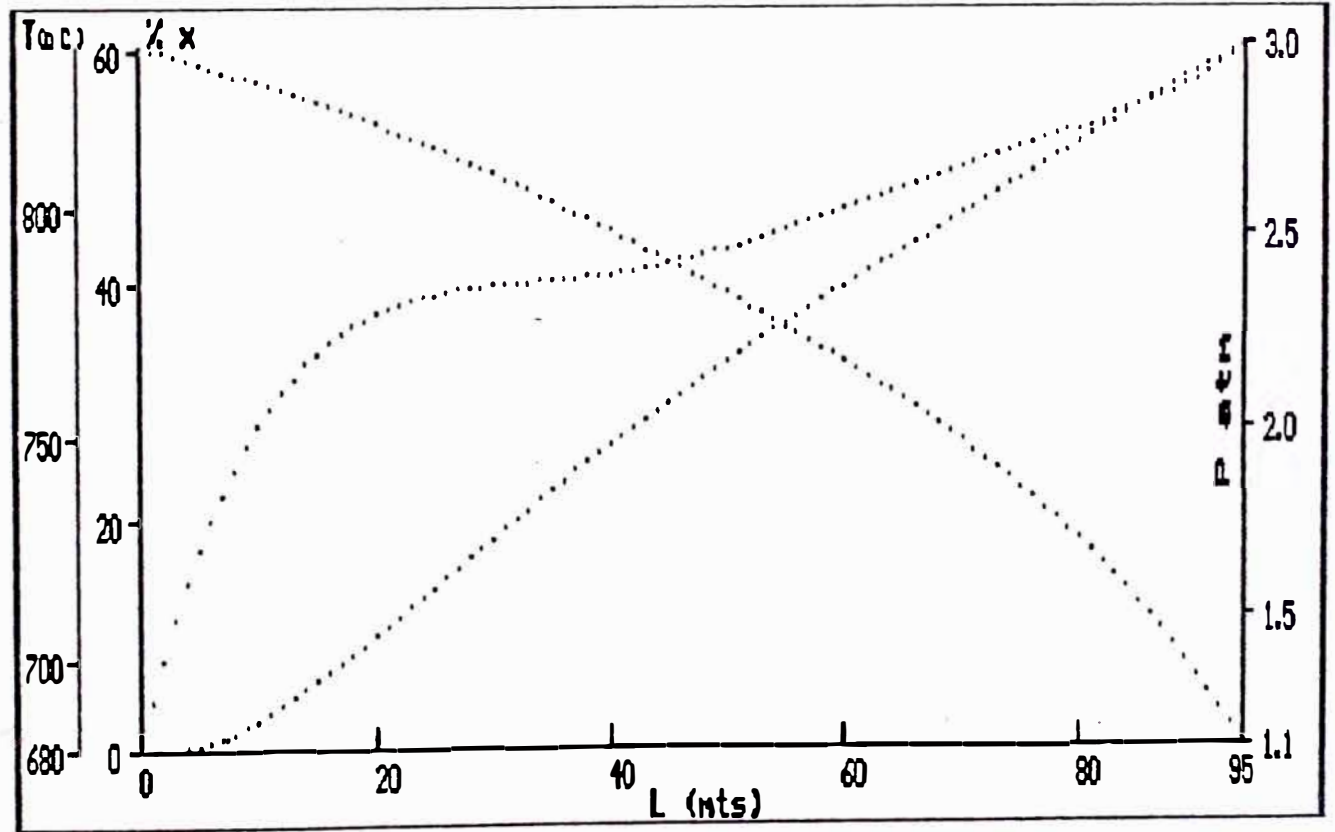
v 1.0

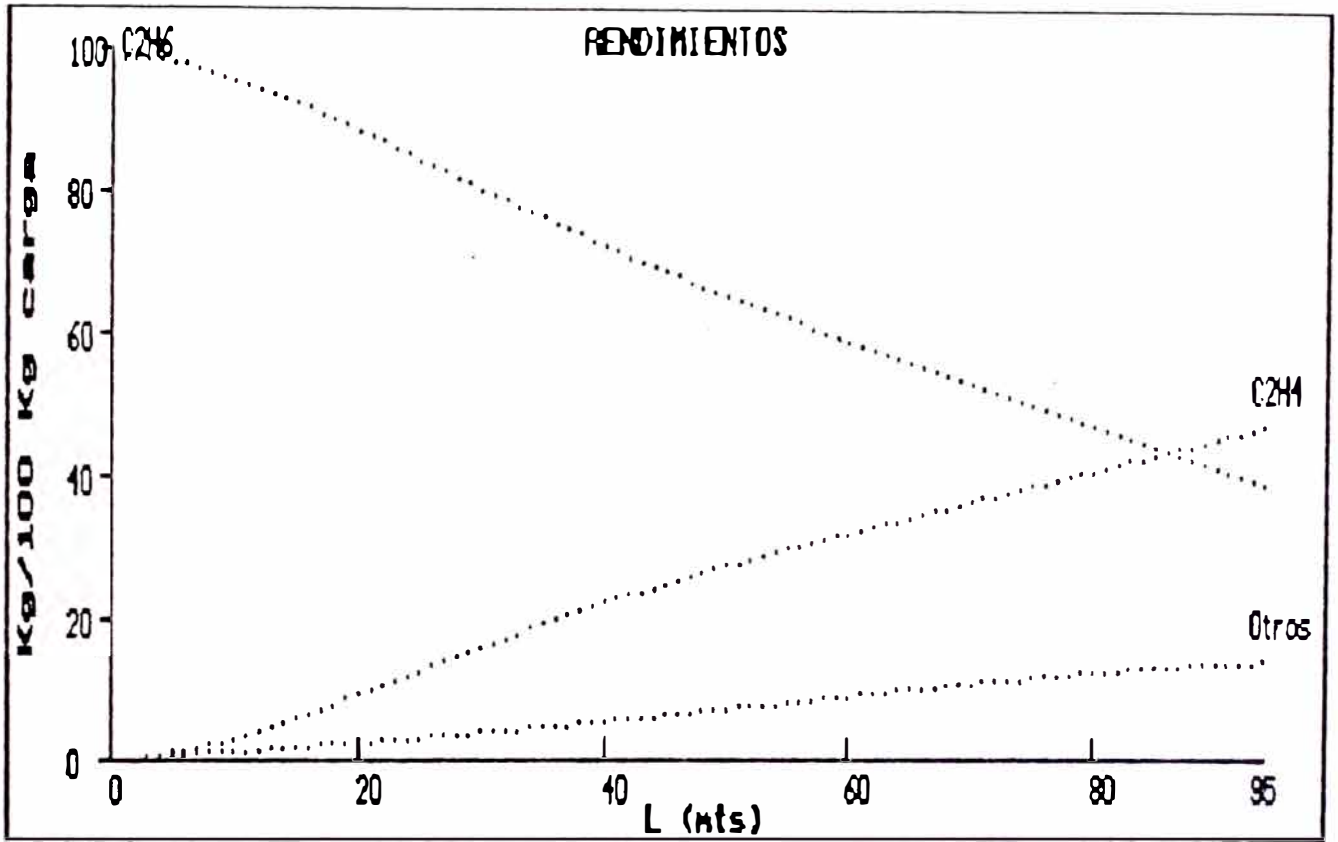
Nombre del
archivo :
<max.8 letras> :
[SIMETANO]

Pulse la letra inicial para efectuar su elección F1-Ayuda

Graficando espere...

Pulse la letra inicial para efectuar su elección F1-Ayuda





BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- Albrigh, L.: "Pyrolysis: Theory and Industry Practice", Academic Press. Inc. (1983).
- Albrigh, L.: "Coke Formation during Pyrolysis Roles of Residence Time", Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.
- Allara, D. L. & Edelson : "A Computational Modeling Study of the Low Temperature Pyrolysis of n-Alkanes, Mechanis of Propane, n-Butane and n-Pentane Pyrolysis", Int. Journal of Chemical Kinetics, vol. 7 (1975).
- Andrews, A. J. & Pollock, L.W.: "Tube by Tube Design of Ligth Hydrocarbon Cracking Furnace Using a Digital Computer", Industrial and Engineering Chemistry, vol. 51 N^o 2, pag. 125, Feb. (1959).
- Anónimo: "Key C₂-C₃ Cracking Choice", The Oil and Gas Journal, pag. 81, 4 Aug. (1975)
- Bayley, T. & Wall F. M.: "Reducing Pyrolysis Furnace Energy Costs Easier done at Design Stage", The Oil and Gas Journal, pag. 172, 14 Nov (1977).
- Barendregt, S. & Dente, M. y colaboradores: "New Program Optimizes Cracking Furnaces", The Oil and Gas Journal, pag. 89, 6 Apr. (1981).
- Cabanes, L. A. & Bodalo, S.A. y colaboradores: "Ajuste del Modelo de Simulación de un Reactor para la Pirólisis de n-Pentano y Aplicaciones", Ingeniería Química, pag. 85. Jul. (1983).
- Cabanes, L. A. & Bodalo, S.A. y colaboradores: "Influencia del Perfil de Temperatura en los Resultdos de la Pirólisis", Ingeniería Química, pag. 233. Oct. (1984).

- Chambers, L. E. y Potter, W. S. : "Design Ethylene Furnace: Part 1: Maximun Ethylene", Hydrocarbon Proccesing, pag. 121, Jan. (1974).
- Chambers, L. E. y Potter, W. S. : "Design Ethylene Furnace: Part 2: Maximun Olefins", Hydrocarbon Proccesing, pag. 95, Mar. (1974).
- Chambers, L. E. y Potter, W. S. : "Design Ethylene Furnace: Part 3: Furnace Costs", Hydrocarbon Proccesing, pag. 99, Aug. (1974).
- Chopey, N. P. & Hicks, T. G. : "Manual de Cálculos de Ingeniería Química". McGrawn-Hill de México, S.A. de C.V. (1986).
- Crynes, B. L. & Albrighth, L. F.: "Pyrolisis of Propane in Tubular Flow Reactors", Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., vol. 8 N^o 1, pag. 25, Jan. (1969).
- Davenport, C. H. : "Ethylene ...What you should know?", Petroleum Refiner, vol. 39, N^o 3, pag. 125, Mar (1960).
- Davis & Farrell: "Relative and Absolute Rates of Descomposition of Light Paraffinss Under Practical Operating Conditios", Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., vol. 12 N^o 2, Feb (1973).
- Demarest, K. D.: "Current Status of Reactor Furnaces", Chemical Engineering Progress, vol. 67, N^o 1, pag. 57, Jan. (1971).
- Dinapoli, R. N. "LNG Costs Reflect Changes in Economy and Technology", Oil and Gas Journal, pag. 138, 4 Apr.(1983).
- Duntemann, Jeff : "La Biblia del Turbo Pascal", Ediciones Anaya Multimedia, S. A. (1989).

- Eng, C.N. & Barnes, C.M.: "Ethylene from NGL Feedstocks. Part 6", Evaluation Data for NGL Crackers", Hydrocarbon Processing, pag. 83, Mar. (1984).
- Evans, L. E. : "Flexibility can Boost Profits in Cryogenic Gas-Processing Plants", Oil and Gas Journal, pag. 76, 14 Jul. (1980)
- Fair, J. R. & Rase, H. F. : "Process Design of Light Hydrocarbon Cracking Units". Chemical Engineering Progress, vol. 50. Nº8, pag. 415. Aug. (1954).
- Froment, G. F. & Bischoff, K. B. "Chemical Reactor: Analysis and Design", Edt. John Wiley & Sons Inc. (1979).
- Froment, G. F. & Narayanan, S.: "Thermal Cracking of Ethane and Ethane - Propane Mixtures", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. vol. 15, Nº4, pag 495, Apr. (1976).
- Funk, G. L. & Kania, C. C. y colaboradores "Why Risk Partial Optimization", Hydrocarbon Processing, pag 101, Nov. (1984).
- Goossens, A. G. & Dente, M. y colaboradores : "Simulation Program Predicts Olefin Furnace Performances", The Oil and Gas Journal, pag 89, 4 Set. (1978).
- Hammett, J. L. Jr. & Lindsay, L. A. : "Advanced Computer Control of Ethylene Plants Pays Off", Chemical Engineering, pag 115, 8 Nov. (1976).
- Himmelblau, D. & Bischoff, K. B. : "Análisis y Simulación de Procesos", Editorial REVERTE S.A., pags. 98, 201-202, 556-564.
- Himmelblau, D. & Edgard : "Optimization of Chemical Process", Editorial McGraw Hill, capt. I, II y III.

- Hyman, M. H.** : "Fundamental Engineering HPI Plants with the Digital Computer: Chapter 3 - Numerical Analysis Part 1", Petro/Chem Engineer, vol 40, Nº 11, pg. 33, Oct.(1968).
- Hyman, M. H.** : "Fundamental Engineering HPI Plants with the Digital Computer: Chapter 3 - Numerical Analysis Part 2", Petro/Chem Engineer, vol 40, Nº 12, pg. 36, Nov.(1968).
- Hyman, M. H.** : "Fundamental Engineering HPI Plants with the Digital Computer: Chapter 4 - Mathematics for Physical and Thermodynamic Properties Part 1", Petro/Chem Engineer, vol 41, Nº 2, pg. 30, Feb.(1969).
- Hyman, M. H.** : "Fundamental Engineering HPI Plants with the Digital Computer: Chapter 4 - Mathematical for Physical and Thermodynamic Properties Part 2", Petro/Chem Engineer, vol 41, Nº 4, pg. 29, Apr.(1969).
- Hyman, M. H.** : "Fundamental Engineering HPI Plants with the Digital Computer: Chapter 5 - Reactors Models Part 1", Petro/Chem Engineer, vol 41, Nº 5, pg. 46, May.(1969).
- Hyman, M. H.** : "Fundamental Engineering HPI Plants with the Digital Computer: Chapter 5 - Reactor Models Part 2", Petro/Chem Engineer, vol 41, Nº 9, pg. 46, Set.(1969).
- Jinkerson, K. R. & Gaddy, J. L.** : "Ethylene Process Optimization Constrain Relaxation and Bounds adjustment", Ind. Chem. Eng. Process Des. Dev. vol 18, Nº 4, pag. 579, Apr (1979).
- Joyanes Aguilar, L.** : "Programación en Turbo Pascal 5.5" McGraw - Hill / Interamericana de España, S.A. (1990).
- Kern, D. Q.** : "Procesos de Transferencia de Calor", CIA. Editorial Continental, S. A. de C.V. México., (1986).

- Kister, H. Z. & Townsend, R. W. : "Ethylene from NGL Feedstocks Part 4: Low Pressure C₂ Splitter", Hydrocarbon Processing, pag. 105, Jan (1984).
- Linden, H. R. "The Outlook for Gas to the Year 2000", Oil and Gas Journal, pag 97, 9 Jan. (1984).
- Maddock, M. J. "Check Furnace Performance by Computer", Hydrocarbon Processing, pag 161, Jun (1967).
- Maria, G. & Tsakirisi, C. y colaboradores : "An Adapted Zone Method for Propane Thermal Cracking Process Simulation in a Radiant Furnace", Revue Roumaine de Chimie, vol 32, Nº 8, pag 832, (1987).
- Maria, G. & Tsakirisi, C. y colaboradores : "An Adapted Model to Predict Operating Conditions for a Radiant Furnace - Thermal Cracking Reactor", Revue Roumaine de Chimie, vol 34, Nº 5, pag 1366, (1989).
- McCracken, D. D. & Dorn, W. S. "Métodos Numéricos y Programación FORTRAN con aplicaciones en Ingeniería y Ciencias", Edt. LIMUSA - Wiley, S. A. México, (1971).
- Mitsuo & Murata y colaboradores : "Simulation of Pyrolysis of Hydrocarbon Binary Mixtures", Journal of Chemical Engineering of Japan, vol 7, Nº 4, (1974).
- Mitsuo & Murata y colaboradores : "A Simulation Model for High Conversion Pyrolysis of Normal Paraffinic Hydrocarbons", Journal of Chemical Engineering of Japan, vol 8, Nº 1, pag 39, (1975).
- Mol, Alfred : "How Various Parameters Affect Ethylene Cracker Run Lengths", Hydrocarbon Processing, pag 115, Jul (1974).

- Mol, Alfred : "Cut Steam Cracking Capital Costs", Hydrocarbon Processing, pag 233, Apr (1980).
- Mol, Alfred : "Steam Cracking Heaters Due a New Look", Oil and Gas Journal, 12 Mar (1984).
- Mol, Alfred : "Co-crack for Better Selectivity", Hydrocarbon Processing, pag 129, Feb (1981).
- Mol, Alfred : "Petrochem Plant Costs Can be Lowered", Oil and Gas Journal, pag 82, 14 Apr (1980).
- Mol, Alfred & Westenbrink, J. J. "Steam Cracker Quench Coolers: Their Design and Location", Hydrocarbon Processing, pag 83, Feb (1974).
- Ng, L. K. & Eng, C. N. y colaboradores : "Ethylene from NGL Feedstocks Part 3: Flow Scheme Comparison", Hydrocarbon Processing, pag 99, Dec. (1983).
- Perkins, T. & Lindsay, L. "Computer Aids Ethylene Plant Control", The Oil and Gas Journal, pag 101, 5 Dec. (1977).
- Perkins, T. K. & Rase, H. F. : "A Simplified Method for Designing Light Hydrocarbon Cracking Units", Chemical Engineering Progress, vol 52, Nº 3, pag 105M, Mar (1956).
- Perry, R. H. - "Manual del Ingeniero Químico", 5ª edición, vol 2, pag. 66 - 68, 96 - 111.
- Petryschuk, W. F. & Johnson, A. I. "The Simulation of an Existing Ethane Dehydrogenation Reactor", The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 46, pag. 172, Jun. (1968).

- Plehiers, P. M. & Froment, G. F. y colaboradores : "Simulation of the Run Length of An Ethane Cracking Furnace", Ind. Eng. Chem. Res., vol 29, N^o 4, pag 636, Apr. (1990).
- Ramana Rao, M. V. & Plehiers, P. M. y colaboradores "The Coupled Simulation of Heat Transfer and Reaction in a Pyrolysis Furnace", Chemical Engineering Science, vol 43, N^o 6, pag. 1223, (1988).
- Ranzi, E. & Dente, M. y colaboradores "Initial Products Distribution Pyrolysis of Normal and Branched Paraffins", Ind. Ing. Eng. Chem. Fundam., vol 22, N^o 1, pag 132, Jan (1983).
- Rinard, I. H. & Ripps, D. L. "The Steady State Simulation of Continuous Chemical Process", Chemical Engineering Progress Symposium's", vol 61, N^o 55, pag. 34, (1964).
- Robertson & Hanesian : "An Optimization Study of The Pyrolysis of Ethane in a Tubular Reactor", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol 14, N^o 3, Mar (1975).
- Ross, L. L. & Shu, W. R. "Kinetic Model Aids Olefin Unit Design", The Oil and Gas Journal, pag 58, 17 Oct. (1977).
- Ross, L. L. & Shu, W. R. "Computer Modeling of Hydrocarbon Pyrolysis for Olefin Production", In Thermal Hydrocarbon Chemistry (A.G. Oblad, H. G. Davis and R. T. Eddinger, eds.), Advances in Chemistry Series, N^o 183, Chap. 8, Am. Chem. Soc., Washington, D.C. (1979).
- Rothman, S. N. "Ethylene Plant Optimization", Chemical Engineering Progress, vol 66, N^o 6, pag 37, Jun. (1970).
- Schutt, S. C. : "Production of Ethylene from Ethane - Propane", Chemical Engineering Progress, vol 43, N^o 3 pag. 103, Mar (1947).

- Schutt, S. C. & Zdonik, S. B.: "Designing a Tubular Pyrolysis Furnace", The Oil and Gas Journal, pag. 149, 14 May (1956).
- Smith, J. M. & Van Ness, H. C. : "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química", MacGraw-Hill de México, S. A. de C.V. (1980)
- Snow, R. H. & Schutt, S. C. "Design an Ethane Pyrolysis Reactor", Chemical Engineering Progress, vol 53, Nº 3 pag. 133M, Mar (1957).
- Solomon, S. M. : "Developments in Olefins Production Technology", I. Chem. E. Symposium Series, in Advances in Petrochemical Technology, Nº 50, pag. 99, (1977).
- Sundaram, K. M. & Froment, G. F. : "Modeling of Thermal Cracking Kinetics - I: Thermal Cracking of Ethane, Propane and Their Mixtures", Chemical Engineering Science, vol 32, Nº 6 - C , pag. 601, (1977-A).
- Sundaram, K. M. & Froment, G. F. : "Modeling of Thermal Cracking Kinetics - II: Thermal Cracking of iso-Butane, of n-Butane and of Mixtures Ethane-Propane- n-Butane", Chemical Engineering Science, vol 32, pag. 609, (1977-B).
- Sundaram, K. M. & Froment, G. F. "Kinetics of Coke Deposition in the Thermal Cracking of Propane", Chemical Engineering Science, vol 34, pag. 635, (1979).
- Sundaram, K. M. & Froment, G. F. : "Two Dimensional Model for de Simulation of Tubular Reactors for Thermal Cracking", Chemical Engineering Science, vol 35, pag. 364, (1980).
- Tsai, F. W. & Che, S. C. y colaboradores "Why Retrofit Furnaces ?", Hydrocarbon Processing, pag. 41, Aug. (1985).

- Vali Garriga Francisco** · "Plantas para Tratamiento de Gas Natural", *Petróleo Internacional*, pag. 38, May (1984).
- Van Damme, P. S. & Narayanan, S. y colaboradores** "Thermal Cracking of Propane and Propane - Propylene Mixtures : Pilot Plant Versus Industrial Data", *AIChE Journal*, vol 21, Nº 6, pag. 1065, Nov. (1975).
- Vercammen, H. A. J. & Froment, G. F.** "Simulation of Thermal Cracking Furnace", *ISCRE (1978)*, Houston (Texas), Published in *A.C.S. Symposium Series*, vol 65, pag. 271, (1978).
- Volkan, A. G. & April G. C.** "Survey of Propane Pyrolysis Literature", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* vol 16, Nº 4, pag 429, Apr. (1977).
- Waller, D. L.** "Ethylene from NGL Feedstocks Part 2: World Ethylene Outlook", *Hydrocarbon Processing*, pag. 187, Nov. (1983).
- Wuithier, P** "El Petróleo, Refino y Tratamiento Químico", Ediciones *CEPSA S.A.* Tomo I, (1971).
- Zack, R. S. & Skamser, R. O. :** "Ethylene from NGL Feedstocks Part 1: Trends Favoring NGL Feedstocks", *Hydrocarbon Processing*, pag. 99, Oct. (1983).
- Zdonik, S. B. & Bassler, E. J. y colaboradores :** "How Feedstocks Affect Ethylene", *Hydrocarbon Processing*, pag. 73, Feb. (1974).
- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores** "Ethylene Worldwide Part 1: A Decade of Progress in The Manufactures of Ethylene", *The Oil and Gas Journal*, pag. 62, 28 Nov. (1966).

- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 2: Expansion Programs Gear to 7% Annual Additional Capacity", The Oil and Gas Journal, pag. 62, 5 Dec. (1966).
- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 3: Finding Desirable Feedstocks for Ethylene Producers", The Oil and Gas Journal, pag. 75, 19 Dec. (1966).
- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 4: How Operators Handle of By-products and Plant Sizing", The Oil and Gas Journal, pag. 40, 2 Jan. (1967).
- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 5: How Cracking Proceeds in the Ethylene Pyrolysis Reaction", The Oil and Gas Journal, pag. 96, 26 Jun. (1967)
- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 6: Here's more on How Cracking Occurs in Ethylene Pyrolysis", The Oil and Gas Journal, pag. 192, 10 Jul. (1967).
- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 7: How Products Form from Hydrocarbons Pyrolysis", The Oil and Gas Journal, pag. 86, 24 Jul. (1967).
- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 8: Here's more Hydrocarbon Pyrolysis Conversion Products", The Oil and Gas Journal, pag. 133, 7 Aug. (1967).
- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 9: What is the Effect of Feedstock Composition on Pyrolysis Products", The Oil and Gas Journal, pag. 86, 21 Aug. (1967).

- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 10: Free Radical Chain Mechanism Applied to Specific Paraffins", The Oil and Gas Journal, pag. 98, 11 Sep. (1967).
- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 11: Product Distribution from Olefins and from Mixtures of Saturates", The Oil and Gas Journal, pag. 112, 16 Oct. (1967).
- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 12: Product Distribution as a Function of Conversion of Severity", The Oil and Gas Journal, pag. 91, 19 Feb. (1968).
- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 13: Product Distribution vs. Temperature - Residence Time", The Oil and Gas Journal, pag. 99, 11 Mar. (1968).
- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 14: Effect of Hydrocarbon Partial Pressure", The Oil and Gas Journal, pag. 71, 8 Apr. (1968).
- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 15: Function of Dilution Steam in Cracking", The Oil and Gas Journal, pag. 103, 27 May. (1968).
- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 16: Cracking Furnace Design", The Oil and Gas Journal, pag. 220, 12 May. (1969).
- Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 17: Parameters in Furnace Design", The Oil and Gas Journal, pag. 85, 26 May. (1969).

Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 18: Cracked Gas Quenching Compression", The Oil and Gas Journal, pag. 96, 24 Nov. (1969).

Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 19: Ethylene Recovery Pyrolysis Product Pretreatment", The Oil and Gas Journal, pag. 94, 27 Apr. (1970).

Zdonik, S. B. & Green, E. J. y colaboradores : "Ethylene Worldwide Part 20: Ethylene Separation Plants of the Future", The Oil and Gas Journal, pag. 57, 11 May. (1970).

Zou, Renjun & Zou, Jin : "On Interaction between Ethane and Propane in Simultaneous Pyrolysis and its Influence on Ethylene Selectivity", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol 25, No 3, pag 828, Mar (1986).