

**DEFINICIÓN DE CONDICIONES OPERACIONALES PARA AUMENTAR LA
PRODUCCIÓN DE ETANO ETILENO A PARTIR DE LA PIRÓLISIS DE
MEZCLAS DE PROPANO EN LA PLANTA DE ETILENO II DE LA GRB**

JOSÉ ADENAUER GALÁN OSORIO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**DEFINICIÓN DE CONDICIONES OPERACIONALES PARA AUMENTAR LA
PRODUCCIÓN DE ETANO ETILENO A PARTIR DE LA PIRÓLISIS DE
MEZCLAS DE PROPANO EN LA PLANTA DE ETILENO II DE LA GRB**

JOSE ADENAUER GALAN OSORIO

**Trabajo de profundización presentado como requisito para optar al título de
Magister en Ingeniería Química**

Director:

RAMIRO MARTÍNEZ REY

Ph.D. en Ingeniería Química

Codirector:

MARÍA PAOLA MARADEI GARCÍA

Ph.D. en Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

A la memoria de mi padre; a mi madre, esposa e hijos.

AGRADECIMIENTOS

Especialmente a mis directores: la Dra María Paola Maradei, por su apoyo incondicional, reto y exigencia que mantuvo durante todo el desarrollo del trabajo, por todo lo que me enseñó mientras se desarrolló cada una de las etapas del proyecto. Así mismo, al Dr Ramiro Martínez, quien depositó su confianza en mí, permitiéndome dejar avanzar hasta donde me lo propuse en este trabajo, por sus aportes para resolver las dificultades que se presentaron para solucionar la deposición del coque e, indiscutiblemente, a ambos por todos los aportes realizados durante los 18 meses de trabajo continuo que tomó este proyecto. La mejor manera en que les puedo devolver su apoyo es con los resultados que obtuvimos y llevando a cabo la pirólisis del propano en la refinería y poderles comunicar la aplicación de lo realizado en las páginas que componen este documento.

También quiero agradecer de manera especial a los ingenieros Orlando Díaz, Carlos Enrique Giraldo, Ernesto Gómez y Ángela María Corrales por el interés que mostraron en apoyar y confiar en este proyecto entre la Universidad Industrial de Santander y la Refinería Barrancabermeja, y por la oportunidad que me dieron; espero haber cumplido con las expectativas que tenían sobre este trabajo en particular.

De igual manera, quiero reconocer todo el apoyo que me dio el ingeniero Andrés Montes, por su paciencia en la transferencia del conocimiento para llevar a cabo la codificación en Matlab, por las largas jornadas que pasamos en el centro de estudios de la UIS y en mi casa, rayando, borrando y proponiendo hasta lograr encontrar la manera que se pudiera correr el programa en Matlab y la satisfacción de ver que todo lo propuesto por Froment *et al.* en sus artículos, funciona.

Igualmente, agradezco al ing. Jorge Rodríguez Gerena, de la refinería Barrancabermeja, por sus aportes, comentarios y gestión para llevar a cabo el muestreo y análisis de laboratorio, al ingeniero Lener S. Baustista, quien también me ayudó en la codificación de la deposición del coque y al interés que tiene en cargar el modelo a los DCS de la planta.

De igual forma, agradezco todo el apoyo a los ingenieros Alexis Rodríguez y Gonzalo Cala del laboratorio industrial quienes me ayudaron a resolver los problemas de reporte de CO₂ en los cromatogramas.

A mis colegas y operadores de la planta de Etileno II quienes me hicieron muchos aportes, compartiendo su experiencia en la pirólisis, dando sugerencias, demostrando un apoyo incondicional cuando cambiaron los indicadores de presión de los hornos, llevaron a cabo la calibración de los analizadores en línea y realizaron la captura manual de datos en los formatos definidos para alimentar los modelos, por esos momentos que estuvimos reunidos en la sala de control, también les dedico este trabajo.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	23
1. ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	27
2. FUNDAMENTACIÓN CONCEPTUAL	28
2.1 PIRÓLISIS	28
2.2 REACCIÓN DE PIRÓLISIS	28
2.3 REACTORES TUBULARES DE PIRÓLISIS TIPO SERPENTÍN	30
2.4 CARACTERÍSTICAS Y CONDICIONES DEL HORNO REACTOR DE ETILENO II	31
2.5 VARIABLES OPERACIONALES	35
2.5.1 Carga al horno reactor	35
2.5.2 Temperatura de reacción	36
2.5.3 Presión parcial del hidrocarburo y la función del vapor	37
3. ESTADO DEL ARTE	39
3.1 SOBRE LA PIRÓLISIS DEL ETANO Y PROPANO	39
3.2 SOBRE LA FORMACIÓN DEL COQUE	41
4. METODOLOGÍA	44
4.1 DATOS DE PROCESO DEL HORNO REACTOR TÉRMICO Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO	45
4.2 SELECCIÓN DEL MODELO CINÉTICO MOLECULAR	46
4.3 PLANTEAMIENTO DE LOS BALANCES DE MASA, ENERGÍA, CANTIDAD DE MOVIMIENTO Y SUPOSICIONES	48

4.4 SELECCIÓN DE LA SUBROUTINA DE INTEGRACIÓN DE LAS ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS	48
4.5 DESARROLLO DEL SISTEMA Y APLICACIÓN DE LA FUNCIÓN ODESET DE MATLAB	50
4.6 CREACIÓN DE LA INTERFAZ EN MATLAB	53
4.7 VALIDACIÓN Y SIMULACIÓN DE LOS MODELOS	54
4.8 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS	55
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	56
5.1 VALIDACIÓN DE LOS MODELOS	56
5.1.1 Validación modelo de pirólisis de etano	64
5.1.2 Validación modelo de pirólisis de propano	67
5.1.3 Validación modelo de pirólisis de propano y sus mezclas con etano	71
5.2 SIMULACIÓN DEL MODELO DE PIRÓLISIS DE PROPANO APLICADO A LOS HRT'S DE LA PLANTA ETILENO II	74
5.3 SIMULACIÓN DEL MODELO DE PIRÓLISIS DE MEZCLAS DE ETANO-PROPANO APLICADO A LOS HRT'S DE LA PLANTA ETILENO II	78
5.4 DISEÑO Y ANÁLISIS DE FACTORES PARA DETERMINAR LAS MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL HRT N° 2	83
5.4.1 Análisis del caso de pirólisis de etano	83
5.4.2 Análisis del caso de pirólisis de mezclas de etano-propano	86
5.4.3 Análisis del caso de pirólisis de propano	90
5.5 MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN	93
6. CONCLUSIONES	95
7. RECOMENDACIONES	98
BIBLIOGRAFIA	99

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de un horno-reactor de pirólisis.	32
Figura 2. Esquema de un horno-reactor de pirólisis.	33
Figura 3. Etapas realizadas durante el presente trabajo.	44
Figura 4. Distribución de los ciclos de operación del HRT N°2 en 930 días.	57
Figura 5. Diagrama de caja y bigotes del tiempo de operación del HRT N°2.	58
Figura 6. Perfil de temperatura modelo pirólisis del propano.	69
Figura 7. Perfil del espesor de la capa de coque del modelo pirólisis del propano.	69
Figura 8. Conversión del etano y propano vs temperatura modelo de mezclas.	73
Figura 9. Efecto del tiempo de operación sobre el espesor de la capa de coque y reducción del diámetro del serpentín en la pirólisis del propano y sus mezclas.	74
Figura 10. Valores esperados de espesor de la capa de coque, reducción del diámetro, conversión y temperatura, simulación de pirólisis de propano en HRT N°2 de la planta Etileno II.	78
Figura 11. Valores esperados de espesor de la capa de coque, reducción del diámetro, conversión y temperatura, simulación de pirólisis de mezclas etano-propano en HRT N°2 de la planta Etileno II.	80
Figura 12. Diagrama de Pareto de los efectos principales sobre la selectividad a etileno en la pirólisis de etano.	85
Figura 13. Gráfico de contorno entre la relación vapor/carga, temperatura de reacción y la selectividad a etileno en la pirólisis de etano.	86
Figura 14. Diagrama de Pareto de los efectos principales sobre la selectividad a etileno en la pirólisis de mezclas de etano-propano.	87

Figura 15. Diagrama de Pareto de los efectos principales sobre la selectividad a etileno en la pirólisis de mezclas de etano-propano sin las interacciones AB y ABC.	88
Figura 16. Gráfico de contorno entre la relación vapor/carga, temperatura de reacción y la selectividad a etileno en la pirólisis de mezclas etano-propano.	89
Figura 17. Diagrama de Pareto de los efectos principales sobre la selectividad a etileno en la pirólisis de propano.	91
Figura 18. Contorno de respuesta entre la temperatura de reacción, la relación vapor/carga y la selectividad a etileno en la pirólisis de propano.	92

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición gas de alimentación al horno-reactor.	34
Tabla 2. Composición gas efluente del horno-reactor.	34
Tabla 3. Conversión a etileno según tipo de carga.	36
Tabla 4. Días entre decoquisados del HRT N°2 en 930 días.	57
Tabla 5. Condiciones operativas promedio del HRT N° 2.	59
Tabla 6. Parámetros de diseño del HRT N°2 requeridos para hacer la simulación en Matlab de la pirólisis de etano.	64
Tabla 7. Comparación de condiciones de operación y composición del gas efluente entre los datos arrojados por la simulación pirólisis etano y los reportados como datos de diseño del HRT N°2 (data sheet).	65
Tabla 8. Comparativo resultados cromatografía mezclas de gases efluentes de los HRTs y mezcla de gases modelo pirólisis etano para los HRT N° 1 y HRT N° 3.	67
Tabla 9. Comparativo de los principales productos de la pirólisis de propano entre los resultados de Froment et al. y la simulación del presente trabajo.	70
Tabla 10. Comparativo entre los resultados de Froment et al. y la simulación del presente trabajo de los principales productos de la pirólisis de propano y sus mezclas.	72
Tabla 11. Resultados de composición molar de la simulación de pirólisis de propano en HRT N°2 de la planta Etileno II.	75
Tabla 12. Resultados de la simulación de pirólisis de propano en HRT N°2 de la planta Etileno II.	76
Tabla 13. Análisis de desviaciones entre simulaciones de pirólisis de propano del modelo de Froment y HRT N°2 de la planta Etileno II.	77

Tabla 14. Resultados de la simulación de pirólisis de mezclas de etano-propano 50/50 %p en HRT N°2 de la planta Etileno II.	79
Tabla 15. Análisis de desviaciones entre simulaciones de pirólisis de mezclas de etano-propano 50/50 %p del modelo de Froment y HRT N°2 de la planta Etileno II.	81
Tabla 16. Resultados de corridas a diferentes relaciones de carga etano-propano.	82
Tabla 17. Composiciones a diferentes relaciones etano-propano evaluadas a 1111K.	82
Tabla 18. Aleatorización de las corridas para determinar los efectos de los factores principales sobre la selectividad a etileno en el modelo de pirólisis de etano.	84
Tabla 19. Aleatorización de las corridas para determinar los efectos de los factores principales sobre la selectividad a etileno en el modelo de pirólisis de mezclas.	87
Tabla 20. Análisis de varianza de los efectos de la temperatura de reacción y relación vapor/carga sobre la variable de respuesta selectividad.	90
Tabla 21. Aleatorización de las corridas para determinar los efectos de los factores principales sobre la selectividad a etileno en el modelo de pirólisis de propano.	90
Tabla 22. Análisis de varianza de los efectos de la temperatura de reacción y relación vapor/carga a la variable de respuesta selectividad en modelo pirólisis de propano.	92

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Información de diseño mecánico y de proceso de los hornos reactores de la planta Etileno II requeridos para llevar a cabo la simulación.	102
Anexo B. Datos de planta seleccionados a partir de la base datos de la planta.	105
Anexo C. Parámetros cinéticos, balances de materia, energía y cantidad de movimiento para el modelo de la pirólisis del etano:	106
Anexo D. Parámetros cinéticos, balances de materia, energía y cantidad de movimiento para el modelo de la pirólisis del propano.	145
Anexo E. Parámetros cinéticos, balances de materia, energía y cantidad de movimiento para el modelo de pirólisis mezclas de etano y propano	182
Anexo F. Desarrollo modelo de la deposición del coque.	206
Anexo G. Flujos molares, conversión y selectividad de diseño del HRT N°2	209
Anexo H. Resultados evaluación del modelo de pirólisis de etano con datos reales de operación de los HRT N°1 y HRT N° 3 de la planta Etileno II.	210
Anexo I. Corridas realizadas para estimar las condiciones operativas en la pirólisis de mezclas de etano-propano.	229
Anexo J. Corridas realizadas para estimar las condiciones operativas en la pirólisis de propano.	229
Anexo K. Corridas realizadas para estimar las condiciones operativas en la pirólisis de etano.	231
Anexo L. Resultados muestras de gas pirólisis salida HRTs planta Etileno II:	232
Anexo M. Termografías HRT's Planta Etileno II	234
Anexo N. Cálculo del beneficio económico por aumento de temperatura de carga del etano a los HRT's.	236
Anexo O. Cálculo del beneficio económico para la pirólisis de mezclas etano-propano.	238

Anexo P. Cálculo del beneficio económico para la pirólisis del propano.	240
Anexo Q. Esquema de la interfaz código-usuario de los programas de pirólisis.	242
Anexo R. Cromatógrafo de gases Agilent 7890A GC.	243
Anexo S. Formato de registro datos proceso y resultados de simulación	244
Anexo T. Curva quemadores de gas HRT's de la planta Etileno II.	245

GLOSARIO

DECOKING: Hace referencia a la remoción del coque depositado dentro de los serpentines del horno reactor térmico (HRT) mediante la acción del vapor y aire. El procedimiento se ejecuta cuando el HRT sale de servicio y se lleva a cabo en dos etapas. La primera etapa se denomina “astillamiento” y la segunda etapa es el “quemado”. En la etapa de astillamiento se inyecta alto flujo de vapor a los serpentines mientras los quemadores están en servicio. El coque es removido por el rompimiento de la capa debido a la expansión que sufre el tubo al sobrecalentarse y a la misma acción de remoción causada por la alta velocidad de las partículas de coque. Durante la etapa de quemado, fluye a través de los serpentines aire y vapor que remueve el coque remanente mediante la combustión del coque.

GAS COMBUSTIBLE: Mezcla de gases con alto contenido de CH_4 que también incluye en menor cantidad Hidrógeno y trazas de H_2S , humedad, CO , O_2 y N_2 .

GAS ESPONJA: Corriente de gas que contiene las fracciones más livianas del cracking catalítico fluidizado y, que se usa como carga del lado frío, que hace parte de las unidades de cracking.

GLP: Gas licuado del petróleo. Es una mezcla, principalmente, de propanos y butanos en todas sus formas químicas.

GRB: Gerencia Refinería Barrancabermeja. Compuesta de 54 plantas de las cuales forman parte las unidades craqueo catalítico, la planta de Etileno II y la Planta de Turboexpander.

HRT: Horno Reactor Térmico. Se refiere a los hornos donde se llevan a cabo reacciones de pirólisis.

PGR: Propileno Grado Refinería. Una mezcla con contenido mínimo de 65%v de propileno y el resto es propano. Los contaminantes como el H₂S se deben mantener menor a 2 ppm y el COS < 20 ppm.

Lado Frío: Sección criogénica de las unidades de cracking catalítico fluidizado donde se carga el gas esponja previamente tratado en las unidades de amina para la remoción del H₂S. De dicha corriente se recuperan, principalmente, propanos y propilenos mediante la absorción con butano y la corriente que contiene la fracción de etanos y etilenos es enviada a la unidad de Etileno II.

NOTACIÓN

Símbolo	Nombre	Unidad
A_j	Factor pre-exponencial de la reacción j	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ o s^{-1}
C_p	Capacidad calorífica del gas	$\text{kJ} \cdot \text{kg} \cdot \text{K}^{-1}$
C_c	Concentración de coque por área	$\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$
d_o	Diámetro externo del serpentín	m
d_t	Diámetro interno del serpentín	m
$E_{a,j}$	Energía de activación de la reacción j	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
F_{Carga}	Flujo másico de carga al reactor	$\text{lb} \cdot \text{h}^{-1}$
F_{ij}	Flujo molar del componente	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
F_T	Flujo molar total de la corriente	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
f	Factor de fricción de Fanning	---
G	Velocidad superficial del flujo másico	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
H	Entalpía	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
H°	Entalpía de formación	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
k_j	Constante velocidad cinética de la reacción j	s^{-1} ; $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
K_i	Constante de equilibrio de la reacción i	---
L	Longitud del serpentín	m
M_i	Peso molecular del componente i	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
M_m	Peso molecular mezcla de gases	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
P_t	Presión absoluta dentro del serpentín	Pa
p_i	Presión parcial del compuesto i	Pa
$Q(z)$	Flux de calor	$\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
R	Constante universal de los gases	$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
r_b	Radio de la U del serpentín	m
r_c	Velocidad de deposición de coque	$\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
Re	Número de Reynolds	---
r_i	Velocidad de reacción	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
r_i	Radio interno del serpentín del reactor.	m
$Rel_{\text{vapor/carga}}$	Relación másica de vapor / carga al reactor	lb vapor / lb carga
S_i	Selectividad a etileno o propileno	%
T	Temperatura del reactor	K

Símbolo	Nombre	Unidad
T_{rxn}	Temperatura de reacción a controlar a la salida del reactor	K
U_g	Velocidad del gas dentro del serpentín	$m \cdot s^{-1}$
V_c	Volumen del coque	m^3
w_i	Fracción másica del componente i	---
X_i	Conversión del etano o propano	---
y_i	Fracción molar del componente i en fase gaseosa	---
z	Longitud del reactor	m

Letras Griegas:

η	Momento dipolo	Debyes
α	Factor de conversión ecuación de caída de presión.	---
α_{ij}	Coeficiente estequiometrico del compuesto i en la reacción j	---
π	3,1416	---
ξ	Factor suplementario de caída de presión	---
μ	Viscosidad del gas	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$
δ	Espesor de capa de coque	mm
Ω	Sección transversal del reactor	m^2
ρ_g	Densidad promedio del gas	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_c	Densidad del coque	$kg \cdot m^{-3}$
Λ	Ángulo de curvatura $U=180^\circ$	$^\circ$

RESUMEN

TITULO: DEFINICIÓN DE CONDICIONES OPERACIONALES PARA AUMENTAR LA PRODUCCIÓN DE ETILENO A PARTIR DE LA PIRÓLISIS DE MEZCLAS DE PROPANO EN LA PLANTA DE ETILENO II DE LA GRB*

AUTOR: JOSÉ ADENAUER GALÁN OSORIO**

PALABRAS CLAVE: PIRÓLISIS, ETANO, PROPANO, COQUE, CRACKING TÉRMICO, STEAM CRACKING.

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo se estudia si es posible establecer y bajo qué condiciones operacionales, la pirólisis de mezclas de etano-propano y propano puro en un horno-reactor térmico (HRT) diseñado, originalmente, para pirólisis de etano. Partiendo de modelos cinéticos moleculares planteados por Froment et al., se desarrolló un programa en Matlab para simular la pirólisis de etano, el cual fue validado con datos de los HRT's de la refinería de Barrancabermeja. Se tuvo en cuenta el fenómeno de acumulación de coque y sus efectos sobre el tiempo de operación. Una vez validado el modelo de pirólisis de etano, se incorporó la cinética de la pirólisis de mezclas de etano-propano y propano puro. Dichas simulaciones se realizaron con las especificaciones del diseño mecánico original de los HRT de pirólisis de etano.

Los resultados obtenidos indican que es posible llevar a cabo la pirólisis de propano o mezclas de éste con etano en el horno reactor térmico sin realizar modificaciones mecánicas, siempre que la pirólisis se lleve a cabo bajo las condiciones recomendadas. De otro lado, se desarrolló una interfaz para permitir que operadores e ingenieros de la planta puedan usar día a día los modelos desarrollados, aumentar su conocimiento de proceso; permitiéndoles realizar una mejor evaluación de la operación y dar solidez a la toma de decisiones lo que, finalmente, redundará en mayor beneficio para la producción de etileno. Durante el desarrollo del presente trabajo, se hizo evidente que disponer de una herramienta de este tipo permitió identificar que la baja temperatura de entrada de carga a los hornos de pirólisis está afectando negativamente la conversión del etano en etileno, con un margen potencial de ganancias de 7 millones de dólares anuales.

* Trabajo de grado.

** Facultad de ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Ph.D. María Paola Maradei y Ph.D. Ramiro Martínez Rey.

SUMMARY

TITLE: DEFINITION OF OPERATIONAL CONDITIONS TO INCREASE THE PRODUCTION OF ETHYLENE FROM THE PYROLYSIS OF PROPANE MIXTURES IN THE ETHYLENE II PLANT OF BARRANCABERMEJA REFINERY*

AUTHOR: JOSÉ ADENAUER GALÁN OSORIO**

KEYWORDS: PYROLYSIS, ETHANE, PROPANE, COKE, STEAM THERMAL CRACKING.

DESCRIPCIÓN:

This study allows to establish the operating conditions that could be carried out the pyrolysis of pure propane or the mixtures of ethane-propane in a steam cracking reactor (SCR) originally designed for ethane pyrolysis. Based on molecular kinetic models proposed by Froment *et al*, a numerical program was developed in Matlab to simulate the ethane pyrolysis, which it was validated using SCR data come from Etileno II unit in Barrancabermeja Refinery. The coke accumulation phenomenon and its effects on the operating time was considered. Normal operating conditions were defined by analyzing a whole number of 18 of work cycles, which were used to delimit the pyrolysis simulation of propane and their mixtures. Once the ethane model was validated, the pyrolysis kinetics of pure propane and ethane-propane was then incorporated. These simulations were performed using the specifications of the original mechanical design of SCR of ethane pyrolysis.

The results indicate that it is possible to carry out the propane pyrolysis or their mixtures in the SCR furnace without the mechanical changes were necessary, providing that the pyrolysis could be carried out under the recommended operating conditions. On the other hand, an interface was developed to allow that the operators and plant engineers utilize daily of developed models increasing their knowledge of process, allowing a better assessment of the operation and giving a support for the decision-making, which ultimately result in greater benefit for the ethylene production. The work performed in this study allowed to identify that the utilization of a low feed temperature of SCR causes a negative impact on the ethane conversion to ethylene, with a potential profit margin of 7 million annually.

* Undergraduated project.

** Physicochemical Engineering's Faculty. Chemical Engineering Department. Directors: Ph.D. María Paola Maradei and Ph.D. Ramiro Martínez Rey.

INTRODUCCIÓN

La necesidad de aprovechar al máximo los activos de una industria y el cambio actual de las condiciones del precio de crudo a nivel mundial, trae consigo cambios y replanteamientos de la forma de hacer las cosas si se quiere permanecer en el mercado. En la refinería de Barrancabermeja, se afronta este reto planteando soluciones diferentes, innovadoras pero fundamentadas en el conocimiento científico, para evitar poner en riesgo a las personas, a la comunidad, al ambiente, a las instalaciones y, en general, al negocio. Para ello, la Gerencia Refinería Barrancabermeja, hizo un acuerdo con la Universidad Industrial de Santander para formar en Maestría en Ingeniería Química a cerca de 50 ingenieros de la refinería para que desarrollaran proyectos orientados a solucionar problemas actuales de la refinería. Entre los proyectos, está el presente trabajo que nace en vista de la necesidad de buscar carga para la planta Etileno II para que ésta pueda operar ininterrumpidamente y, de esa manera, produzca el etileno que se requiere para la producción del polietileno.

Dos proyectos asociados a este objetivo fueron trazados, uno fue reiniciar la operación de una planta que recupera etano de los gases de pozo que alimenta la refinería; tal proyecto ya está ejecutado y en funcionamiento. El otro proyecto es llevar a cabo la pirólisis del propano en los hornos reactores térmicos de la planta Etileno II, los cuales siempre han operado con carga de etano y eso es de lo que se encarga este proyecto. Básicamente, lo que se pretende es evaluar si uno de estos hornos reactores térmicos puede llevar a cabo la pirólisis de propano, cuánta carga, en qué condiciones operacionales y con la principal restricción actual: mínima inversión.

Se ha incluido un glosario para aclarar algunos términos particulares de uso cotidiano en la refinería y en el capítulo 1 se describen los antecedentes y el planteamiento del problema.

El capítulo 2 trata brevemente los conceptos fundamentales de pirólisis, características y condiciones de trabajo normales de los reactores tubulares, donde normalmente se dan este tipo de reacciones de pirólisis. Así mismo, incluye la descripción de las tres variables operacionales más importantes que afectan el óptimo desempeño del reactor: La temperatura de reacción, el tipo de carga al horno reactor térmico (HRT) y la relación vapor/carga.

El capítulo 3 hace referencia al estado del arte; el primer paso consistió en hallar modelos cinéticos de la pirólisis de etano, propano y sus mezclas, preferiblemente, sin radicales libres para disminuir el número de ecuaciones del balance de masa y la capacidad de computo requerida para resolver este tipo de ecuaciones diferenciales que, normalmente, son *stiff*. Los aportes realizados por Gilbert Froment *et al.* en este campo referente a los modelos cinéticos moleculares, así como también al fenómeno de formación y deposición del coque que caracteriza a este tipo de reactores, son la fuente principal de donde se tomaron los modelos cinéticos. Para ello, se tuvo en cuenta si programas de simulación como Hysys o PRO II poseen paquetes de pirólisis y en vista que los paquetes disponibles en la refinería no lo poseen, se hizo necesario crear un *script* en Matlab para disponer de una herramienta computacional para el modelado y simulación del HRT de la refinería Barrancabermeja.

Para evaluar y simular el comportamiento de este tipo de reactores, es necesario realizar el modelo matemático del proceso, el cual no sólo permitirá representar el comportamiento del HRT, sino que también generará un mayor conocimiento de los fenómenos físicos y químicos involucrados en el proceso. Disponer de una herramienta computacional que permita describir de forma adecuada el

comportamiento de los reactores y las variables de operación es una ayuda que facilita la evaluación y operación. Para tener esta herramienta, se definió la metodología que se detalla en el capítulo 4, la cual está compuesta de:

1. Datos del proceso de pirólisis y definición de las condiciones normales de operación del HRT de la planta Etileno II.
2. Planteamiento de los balances masa para cada uno de los modelos cinéticos simulados: pirólisis de etano, propano y mezclas de etano-propano. Seguidamente un balance de energía y de cantidad de movimiento. Para el presente trabajo, no se llevó a cabo la simulación de la zona radiante del horno; por tanto, se asumió un valor constante para la densidad de calor, representada como $q(z)$ en el balance de energía.
3. Posteriormente, se seleccionó la subrutina de integración de las ecuaciones diferenciales mediante los ODEs disponibles de Matlab. Para el caso del presente trabajo, se usó el ODE15s.
4. Desarrollo del sistema y aplicación de la función `odeset` de MATLAB para modificar las opciones de la estructura del solver ODE15s.
5. Desarrollo de una interfaz para permitir un entorno amigable para cualquier usuario de los paquetes de simulación de la pirólisis de etano, propano y sus mezclas desarrolladas en el presente trabajo. Se usó GUIDE, como herramienta de programación grafica disponible en MATLAB, especial para ejecutar programas que requieren entradas manuales de datos.
6. La simulación del horno reactor térmico (HRT) se hizo inicialmente, para uno de los tres reactores que tiene la planta. Una vez validado este modelo, se pudo extrapolar a los otros reactores ya que son idénticos en construcción y capacidad.
7. Para la definición de las condiciones operativas se hizo un diseño factorial no replicado de dos niveles y tres factores (2^3) para la pirólisis de etano, otro para la pirólisis de mezclas etano-propano y otro para la pirólisis de propano. La principal variable de respuesta considerada fue la selectividad a etileno y los factores principales fueron la temperatura de reacción, la relación vapor/carga

y el contenido de propano para el caso de la pirólisis de mezclas etano-propano.

Finalmente, en el capítulo 5 se enuncian los resultados de los modelos de pirólisis de etano, propano y mezclas de etano-propano. Una vez validados los modelos, estos fueron adaptados a las especificaciones del HRT de la planta y se realizaron diferentes corridas para llevar a cabo el análisis factorial y definición de las condiciones de operación más favorables las cuales se indican al final del capítulo.

El trabajo incluye varios anexos donde puede observarse el detalle de los modelos cinéticos planteados, las ecuaciones de los balances de masa, energía y caída de presión para cada caso, los reportes de las corridas que se realizaron para hacer el análisis factorial y apartes de la codificación realizada en Matlab. El código completo desarrollado en este trabajo no se presenta porque pertenece a las instituciones que motivaron el estudio.

1. ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La Gerencia Refinería Barrancabermeja tiene en su portafolio de productos el polietileno grado petroquímico el cual se produce a partir de la polimerización del etileno. Este último se produce en la unidad de Etileno II, la cual tiene cuatro hornos reactores térmicos (HRT) para llevar a cabo la pirólisis del etano en etileno. La unidad permite la producción de etileno grado petroquímico (99,9% de pureza) a partir de dos fuentes: el proceso de pirólisis de etano y de las corrientes provenientes de los lados fríos de las unidades de Craqueo Catalítico y la unidad de Turboexpander.

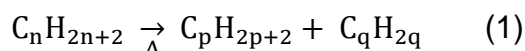
La necesidad de encontrar soluciones rentables para la valorización del GLP y PGR producido, la disminución de la compra de gas natural de campos en la refinería y el aseguramiento constante de carga a la planta de Etileno II hace que se justifique la evaluación de la viabilidad técnica de la pirólisis del propano (o el PGR) en uno de los HRT disponibles en la unidad de Etileno II.

Este estudio se focaliza en la definición de condiciones operacionales que permitan aumentar la producción de etileno a partir de la pirólisis del propano o mezclas de este con etano en la planta de Etileno II de la GRB. A partir de mecanismos de reacción y cinéticas existentes de cracking térmico, formación de coque y comportamiento del reactor, se realizó un modelamiento matemático del horno reactor térmico (HRT) de la unidad de Etileno II con el fin de determinar el grado de conversión de propano en propileno y etileno. La herramienta que se diseñó permite predecir las condiciones de operación más adecuadas para la conversión de mezclas de gases tipo GLP y PGR disponibles en refinería lo que da solidez a la toma de decisión sobre la viabilidad de llevar a cabo la implementación experimental de la propuesta.

2. FUNDAMENTACIÓN CONCEPTUAL

2.1 PIRÓLISIS

La pirólisis o cracking térmico, aun siendo un fenómeno complejo, es básicamente una reacción de deshidrogenación y de ruptura de enlaces químicos C-C de hidrocarburos lo cual permite la producción de olefinas. Dichas reacciones son de naturaleza endotérmica, por tanto, se usan hornos para suministrar el calor requerido. La ecuación general del cracking térmico de un hidrocarburo saturado es:



La producción de olefinas ha estado en crecimiento desde 1940 con 20 kTn/año hasta unidades que producen 1.500 kTn/año en 2013. ¹

2.2 REACCIÓN DE PIRÓLISIS

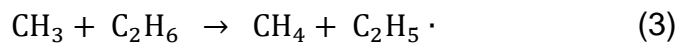
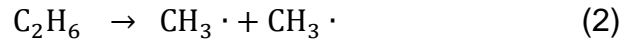
Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado desde 1930 y aun hoy día sigue siendo materia de investigación, siendo en la década de los 70 donde se evidencia mayores avances. De los trabajos realizados por G. Froment *et al.*^{*}, es de donde se han tomado los modelos cinéticos para el desarrollo de este trabajo.

¹ TECHNIP. Ethylene production [Video en línea, minuto 3:35]. 2013.

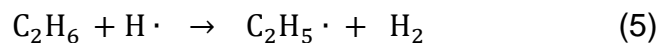
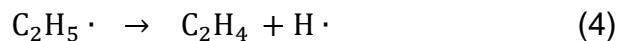
^{*} Esto se evidencia en los artículos de SUNDARAM, FROMENT; Modeling of thermal cracking kinetics – 1. Thermal cracking of ethane, propane and their mixtures; Kinetics of coke deposition in the thermal cracking of propane y Thermal cracking for olefins production. Fundamentals and their application to industrial problems.

En 1934 Rice y Herzfeld ² propusieron que la pirólisis para la descomposición del etano en etileno se basa en el mecanismo de reacción de radicales libres, con dos etapas de iniciación, dos etapas de propagación y una etapa de terminación como se indica a continuación:

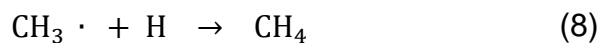
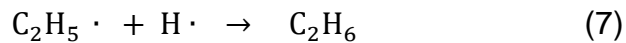
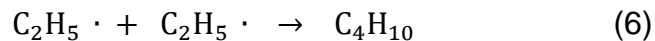
Iniciación:



Propagación:



Terminación:



Este mecanismo describe la pirólisis del etano sin tener en cuenta la formación de otros compuestos como el acetileno, propileno, butadieno y coque; compuestos que, industrialmente, son muy comunes encontrar cuando se lleva a cabo la pirólisis de etano. Al comparar este modelo con el propuesto por Froment³, el cual tiene en cuenta, además de los compuestos indicados por Albright, la formación de acetileno, butadieno, propileno y la calidad de los resultados, se hace viable

² RICE, HERZFELD. Citado por COMPAÑÍA TÉCNICA INTERNACIONAL DE PROYECTOS. Manual operativo de la planta Etileno II, 1977. s.l. p.2.2.1.

³ SUNDARAM, FROMENT. Modeling of thermal cracking kinetics – 1. Thermal cracking of ethane, propane and their mixtures. Chemical Engineering Science, 1977. vol. 32. p. 603.

para este trabajo considerar los modelos de esquemas moleculares desarrollados por Froment *et al.*

2.3 REACTORES TUBULARES DE PIRÓLISIS TIPO SERPENTÍN

Este tipo de reactores se pueden describir matemáticamente mediante la integración de las ecuaciones de los balances de masa para cada componente, de energía y cantidad de movimiento.

A nivel industrial, la reacción de pirólisis en este tipo de reactores se lleva a cabo mezclando la carga de hidrocarburos con vapor de agua, la cual fluye por el interior de un serpentín que está dispuesto en el interior de un horno de donde recibe calor por radiación, generado por los quemadores que están instalados en las paredes del horno. Normalmente se instalan varios serpentines en paralelo, usualmente entre 4 a 8.

Este trabajo hace referencia principalmente a la pirólisis de etano, propano y sus mezclas ya que industrialmente también se lleva a cabo la pirólisis de nafta y gasóleos. Aun así, en la pirólisis de hidrocarburos livianos también se dan reacciones secundarias no deseadas que afectan el óptimo rendimiento de producción de etileno. El principal subproducto de la reacción de la pirólisis es el coque ya que este se deposita y acumula en el serpentín, reduciendo el diámetro interior, afectando la transferencia de calor y aumentando la caída de presión a través del serpentín, por ende, limitando el tiempo de operación a ciclos de corrida.

De acuerdo con Froment *et al.*⁴, algunos parámetros de diseño típicos de los HRT son:

Cabina del horno:

Longitud, m	10
Altura, m	7,5
Ancho, m	3,6
Nº quemadores, típico	100
Rango del Flux de calor, kJ/m ² s	55 - 85

Serpentín:

Temperatura, entrada/Salida, °C	650 -870
Presión, entrada/salida, bar	3 -1,7
Nº de serpentines en paralelo	4 a 8
Orientación serpentín	Vertical
Diámetro serpentín, m	0,1
Longitud serpentín, m	60 - 90
Relación Vapor/Carga	0,3 - 0,4
Tiempo residencia, s. T>650°C	0,35 a 0,8
Número de Reynolds	Del orden de 300.000

2.4 CARACTERÍSTICAS Y CONDICIONES DEL HORNO REACTOR DE ETILENO II

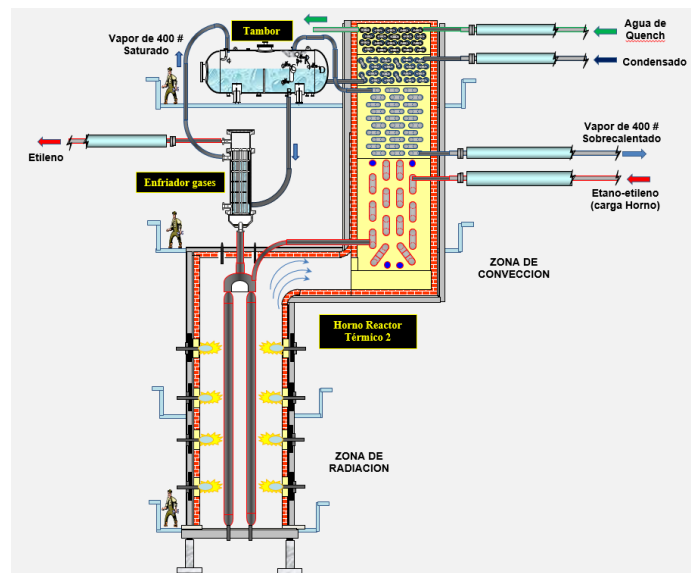
Los HRTs de la planta Etileno II están provistos de 110 quemadores, dispuestos en las paredes laterales de la cabina, con HHV máximo 0,867 MMBTU/h, normal de 0,694 MMBTU/h y un mínimo de 0,370 MMBTU/h. La eficiencia neta de transferencia de calor en la cámara de combustión por diseño es de 40,2%, el tiro

⁴ FROMENT. Thermal cracking for olefins production. Fundamentals and their application to industrial problems. Chemical engineering science, 1981. vol. 36; p. 1275.

requerido para el máximo HHV es de 0,2 pulgadas de H₂O y un exceso de aire máximo de 15%.⁵

Las Figuras 1 y 2 muestran el esquema básico de un HRT donde la mezcla de etano/vapor de agua a 525K (485°F) y 448,159 kPa (65 psig) es dividida en cuatro corrientes, cada una con 6272 lb/h y alimentada a cada uno de los pasos paralelos de la parte inferior de la zona de convección del HRT. Por diseño, la temperatura de entrada de la carga a la sección radiante del HRT es de 913K (1184°F).

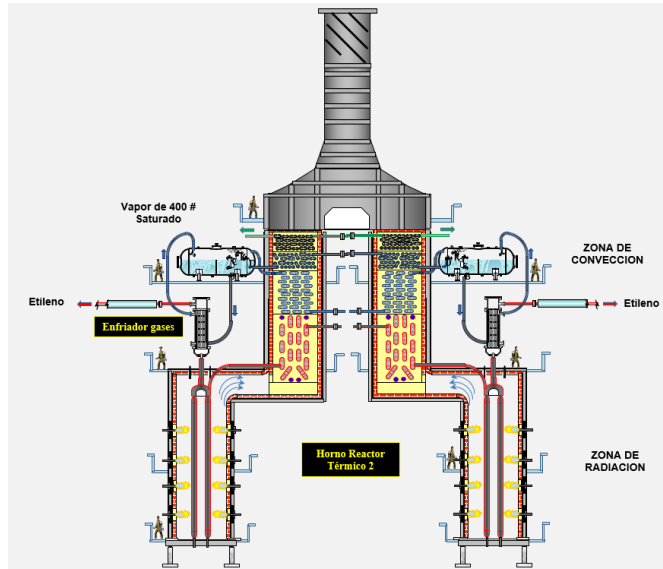
Figura 1. Esquema de un horno-reactor de pirólisis.



Fuente: REYES, Fabián; Presentación sobre hornos de pirólisis de la planta Etileno II, refinería de Barrancabermeja.

⁵ COMPAÑÍA TÉCNICA INTERNACIONAL DE PROYECTOS. Manual operativo de la planta Etileno II, 1977. s.l.; p. K-01.

Figura 2. Esquema de un horno-reactor de pirólisis.



Fuente: REYES, Fabián; Presentación sobre hornos de pirólisis de la planta Etileno II, refinería de Barrancabermeja.

En la sección radiante, cada paso paralelo consiste de un serpentín vertical de 10 tubos soldados en serie, suspendidos al techo de la cámara de combustión y conectados entre úes.

La temperatura de operación de cada HRT (horno-reactor térmico) oscila entre 1111K (1540°F) y 1128K (1570°F). Las cuatro corrientes paralelas de gas de pirólisis se unen en la parte superior y salen en una línea única de transferencia hacia el intercambiador enfriador de gas de pirólisis, donde la corriente es enfriada a 593K (608°F) y una presión de 96,527 kPa (14 psig). La corriente efluente del HRT se enfría rápidamente para minimizar las reacciones secundarias de pirólisis, no obstante, es ineluctable la formación y precipitación de coque sobre las paredes internas de los tubos del HRT. El tipo de material de los tubos de la sección radiante es acero austenítico tipo HK-40, especial para resistir las condiciones de la cámara de combustión del HRT, con una conductividad térmica

de 17,1 Btu/h/ft²/ft/°F [29,6 watt/(m·K)] a 1800°F. La temperatura máxima de operación para este tipo de material es de 1325K (1925°F)⁶.

La Tabla 1 y Tabla 2 indican respectivamente por diseño las composiciones del gas de alimentación y salida del HRT.

Tabla 1. Composición gas de alimentación al horno-reactor.

Componente	% molar	% peso
Metano	1,09	0,581
Etileno	0,39	0,36
Etano	97,22	97,16
Propileno	0,21	0,29
Propano	1,09	1,6

Fuente: COMPAÑÍA TÉCNICA INTERNACIONAL DE PROYECTOS. Manual operativo de la planta Etileno II, 1977. s.l.; p. 1-1.1.

Tabla 2. Composición gas efluente del horno-reactor.

Componente	%molar
Hidrogeno	35,297
Monoxido Carbono	0,100
Metano	5,212
Acetileno	0,221
Etileno	32,847
Etano	24,863
Propileno	0,733
Propano	0,004
1-3 Butadieno	0,532
Benceno	0,191

Fuente: COMPAÑÍA TÉCNICA INTERNACIONAL DE PROYECTOS. Manual operativo de la planta Etileno II, 1977. s.l.; p. 1-1.6.

⁶ KUBOTA. Alloy data sheet HK. Ontario, Canadá, Kubota metal corporation, Abril, 1991; p. 1.

En el anexo T se presenta la curva de los quemadores la cual relaciona la presión de gas combustible y la energía liberada en la zona radiante del horno reactor térmico (HRT).

2.5 VARIABLES OPERACIONALES

En el cracking térmico, las principales variables dependientes son la conversión y la selectividad. La conversión es una medida del grado de cracking, es decir, el porcentaje de consumo del compuesto alimentado mientras que la selectividad indica el aprovechamiento de la carga en producto deseado.

La conversión y la selectividad generalmente se controlan con la temperatura de reacción, el tiempo de residencia, la composición de la carga y la presión parcial de los hidrocarburos. La selectividad es más sensible a la caída de presión en el serpentín que la conversión; de ese modo, cuando el serpentín del horno acumula coque, la selectividad se reduce significativamente.

Dado que la reacción deseada va acompañada de otras que son indeseables, por tanto, es muy importante definir las condiciones operativas que maximicen la producción de olefinas.

Las principales variables del proceso que se han de tener en cuenta en la operación normal son: flujo de carga, temperatura de reacción y la relación vapor de dilución/carga, siendo la misma para cada serpentín. Todo esto debe ir acompañado de una buena distribución de calor en el horno, la cual se logra ajustando los quemadores.

2.5.1 Carga al horno reactor El tipo de alimento afecta la conversión de la carga en olefinas, así mismo, el tiempo de operación y el diseño del reactor. Las

principales variables asociadas a la carga son la composición y el flujo de carga. Algunos valores típicos de conversiones másicas que da el reactor de acuerdo al tipo de carga se indican en la Tabla 3.

La presencia de pequeñas cantidades de hidrocarburos de alto peso molecular en la carga al horno, reduce el tiempo de corrida lo cual afecta directamente la producción de etileno.

Tabla 3. Conversión a etileno según tipo de carga.

Materia prima	Productos				
	lbs / 100 lbs de materia prima				
	Etileno	Propileno	Butadieno	BTX	Otros
Etano	82,3	1,8	2,6	0,7	12,6
Propano	43,7	21,2	4,1	4,8	26,2
Butano	42,2	14,6	3,9	4,8	34,5
Nafta liviana	29,3	14,4	4,0	13,8	38,5
Nafta completa	27,2	12,8	4,5	11,3	44,2
Gas oil	25,0	12,4	4,8	11,2	46,6
Crudo	25,2	8,3	3,5	15,3	47,7

Fuente: ALBRIGHT, Lilly; CRYNES, Billy and CORCORAN, William. Pyrolysis: Theory and industrial practice. New York, Academic Press, INC, 1983. p. 23.

2.5.2 Temperatura de reacción La temperatura de reacción es la variable manipulada que afecta, de manera directa e inmediata, la conversión e, inversamente, el tiempo de residencia. En reacciones endotérmicas, como las de este trabajo, la velocidad de reacción directa es mayor que la velocidad de reacción inversa cuando la temperatura es más alta, favoreciendo la formación del producto del lado derecho de la ecuación.

La temperatura varía a lo largo del serpentín con un perfil característico de los hornos de pirólisis, el rango normal de temperatura va desde 973 K (1292°F) hasta

1173 K (1652°F), dependiendo del tipo de carga al horno. Para el caso de la pirólisis del etano, la temperatura varía entre 1073 K (1472°F) y 1123 K (1562°F)⁷.

2.5.3 Presión parcial del hidrocarburo y la función del vapor Desde el punto de vista termodinámico, las reacciones de pirólisis para la producción de olefinas livianas, avanzan más cuando tienen lugar a bajas presiones y es por esto que, a la salida del serpentín, se opera a presiones cercanas a la atmosférica⁸.

Para reducir la presión parcial de los hidrocarburos durante la reacción de pirólisis, se adiciona vapor de agua, el cual tiene como función adicional reducir el tiempo de reacción de los gases dentro de los serpentines⁹. Esto favorece la conversión y selectividad hacia el producto deseado porque se desplaza el equilibrio de la reacción de acuerdo al principio de Le Chatelier.

Sin embargo, el uso de vapor conlleva una serie de desventajas las cuales limitan su contenido en la carga. Dado que el vapor se debe calentar hasta la temperatura de reacción, su presencia incrementa el volumen requerido de la sección de reacción aumentando los costos de inversión. Así mismo, grandes cantidades de vapor de dilución requieren condensadores de alta área de transferencia, por ende, alto consumo de agua de enfriamiento y producción de vapor en calderas¹⁰.

Relaciones típicas de vapor-hidrocarburo están entre 0,3 a 0,4 lb vapor agua/lb de carga. El incremento del vapor de dilución no varía proporcionalmente el tiempo de residencia ya que este también conlleva al incremento de la caída de presión en el serpentín.

⁷ CHAUVEL, LEFEVBRE. Petrochemical processes technical and economic characteristics. Paris, Editions Technip, 1989. p. 124.

⁸ Ibíd. p.126.

⁹ COMPAÑÍA TÉCNICA INTERNACIONAL DE PROYECTOS. Op. Cit., p. 2.2.14.

¹⁰ CHAUVEL, LEFEVBRE. Op. Cit., p. 126.

La relación de 0,4 lb vapor/lb de carga se puede mantener hasta el 75% del valor de la carga de diseño. Para una carga equivalente al 50% del diseño, el flujo de vapor se debe aumentar hasta máximo 120% el valor de diseño, para mantener el tiempo de residencia lo suficientemente bajo¹¹.

¹¹ COMPAÑÍA TÉCNICA INTERNACIONAL DE PROYECTOS. Op. Cit., p. 2.2.15.

3. ESTADO DEL ARTE

3.1 SOBRE LA PIRÓLISIS DEL ETANO Y PROPANO

En 1977 K. M. Sundaram y G. Froment, partiendo de modelos cinéticos de radicales libres, de la distribución de productos observados en la pirólisis industrial y de los principios termodinámicos, publicaron esquemas de reacciones moleculares de la pirólisis de mezclas de etano y propano con sus correspondientes parámetros cinéticos. De este modo, lograron reducir la condición matemática de *stiff* que presenta la solución de los modelos cinéticos basados en radicales libres. Los resultados que obtuvieron son concordantes con los procesos industriales llevados a cabo¹².

El perfil de distribución de la densidad de flujo de calor a lo largo del serpentín afecta la conversión, selectividad y formación de coque del reactor. En este trabajo, se tomó la densidad de flujo de calor como un valor promedio, sin embargo, se puede desarrollar un mejor modelo si se integra una simulación detallada de la zona radiante del horno como lo hicieron en 1988 Ramana *et al.*¹³ donde consideraron la transferencia de calor radiante y convectiva, la ubicación y distribución de los quemadores en las paredes del horno y de este modo lograron generar simultáneamente el perfil de temperatura dentro del serpentín y la cámara de combustión. El mismo principio pero con soluciones numéricas más avanzadas son reportadas por Karimzadeh *et al.* en 2009¹⁴.

¹² SUNDARAM, FROMENT. Modeling of thermal cracking kinetics – 1. Thermal cracking of ethane, propane and their mixtures. Op. Cit.; p. 607.

¹³ RAMANA, PLEHIERS, FROMENT. The coupled simulation of heat transfer and reaction in a pyrolysis furnace. Chemical engineering science, 1988. vol. 43. N° 6. p. 1223.

¹⁴ KARIMZADEH, GODINI, GHASHGHAEE. Flowsheeting of steam cracking furnaces. Chemical engineering research and design, 2009. vol. 87. p. 42.

Así mismo, se puede llevar a cabo una optimización que permita maximizar los productos y tiempo de operación de hornos de pirólisis de propano como lo reporta Berreni M. y Wang M. en 2011¹⁵, logrando 39,8 días de corrida para un horno con similares especificaciones a los de la planta Etileno II, en materiales y diseño del serpentín.

El grado de precisión y detalle que se ha podido lograr recientemente con los procesadores y software actuales, permite la solución de modelos en 3D de la cámara de combustión y el serpentín, mediante el uso, por ejemplo, de CFD (*Computational Fluid Dynamics*), igualmente, se pueden incorporar modelos cinéticos de radicales libres y tener en cuenta la interacción química debida a la turbulencia mediante la incorporación de un modelo EDC (*Eddy-Dissipation Concept*) como lo desarrollaron Zhang N. *et al.* en 2013¹⁶. Este tipo de modelos no son requeridos para el logro de los objetivos de este trabajo y dada su gran complejidad matemática y conocimiento de software altamente especializado, se tendrán en cuenta los modelos unidimensionales planteados por Froment *et al.*¹⁷ dado que garantizan buenos resultados y permitirán tomar la decisión de llevar a cabo la pirólisis del propano en un horno diseñado para pirólisis de etano.

En 2012 Shokrollahi M. *et al.*¹⁸ desarrollaron un estudio sobre la pirólisis del etano que empleó modelos moleculares de Froment *et al.*, el cual tuvo en cuenta la deposición del coque y el efecto de usar CO₂ para reemplazar el vapor de agua con el fin de aumentar el tiempo de corrida.

¹⁵ BERRENI, WANG. Modelling and dynamic optimization of thermal cracking of propane for ethylene manufacturing. *Computers and chemical engineering*, 2011. v.35. p.2882.

¹⁶ ZHANG, TONG, CHEN. CFD simulation of propane cracking tube using detailed radical kinetic mechanism. *Chinese journal of chemical engineering*, 2013. v. 21. N° 12. p. 1319.

¹⁷ SUNDARAM, FROMENT. Modeling of thermal cracking kinetics – 1. Thermal cracking of ethane, propane and their mixtures. *Op. Cit.*; p. 603.

¹⁸ SHOKROLLAHI, *et al.* Modeling of ethane pyrolysis process: A study on effects of steam and carbon dioxide on ethylene and hydrogen productions. *Chemical engineering journal*, 2013. N° 216. p. 553.

De otro lado, también se encuentra disponible un trabajo relacionado con la pirólisis de etano que desarrolló Del Pilar Duarte, Alba en 1978¹⁹ para la refinería de Barrancabermeja el cual tuvo como objetivo obtener un modelo matemático que describiera el comportamiento del horno-reactor térmico para la pirólisis de etano y poder analizar las causas de la rápida coquización que desde su instalación, uno de los hornos estuvo presentando.

En cuanto al desarrollo matemático del modelo de diseño de reactores tipo PFR, se consideran como autoridades del tema a Froment Gilbert, Bischoff Kenneth y Juray De Wilde quienes profundizan el diseño de este tipo de reactores. Los investigadores plantean de manera explícita las ecuaciones de balance de energía y caída de presión. De igual forma, plantean la velocidad de reacción del propano como una reacción de primer orden expresado en términos de conversión. Concluyen estableciendo las ecuaciones para el diseño y simulación no isotérmica de pirólisis en hornos para la producción de olefinas y muestran algunos resultados en curvas sin mayor detalle matemático²⁰.

3.2 SOBRE LA FORMACIÓN DEL COQUE

Varios autores han discutido el mecanismo de conversión de compuestos orgánicos a compuestos carbonados. Prado y Lahaye, 1978; Palmer y Cullis, 1975 y Fitzer *et al.*, 1971 coinciden en que estos procesos son complejos, involucran descomposición simultánea y polimerización como también cambios de fase de gas a líquido y sólido²¹.

¹⁹ DEL PILAR DUARTE. Simulación de un horno reactor tubular para la pirolisis del etano. Universidad Industrial de Santander, 1978. p. 3.

²⁰ FROMENT, BISCHOFF, DE WILDE. Chemical Reactor Analysis and Design, 3 ed. John Willey and sons inc, Danvers, EEUU, 2011. p. 441.

²¹ ALBRIGHT, CRYNES, CORCORAN. Pyrolysis: Theory and industrial practice. New York, Academic Press, INC, 1983. p. 207.

Los efectos de la acumulación de coque sobre el rendimiento del horno lo describen de la siguiente manera:

1. Reduce el área de la sección transversal interna del reactor, aumentando la caída de presión a través del serpentín a la misma temperatura de salida e incrementa la temperatura de pared de tubo.
2. El coque afecta el perfil de temperatura y el volumen del reactor, esto conlleva a una pérdida de conversión y selectividad a etileno y disminuye la eficiencia en la transferencia de calor radiante.
3. Limita la operación del horno reactor, dependiendo de la severidad a la que sea operado. Normalmente, a mayor severidad mayor rendimiento a olefinas pero también aumenta la velocidad de deposición del coque.

De otro lado, la cinética del depósito del coque para el caso de la pirólisis del propano, también ha sido descrita por Sundaram y Froment.²², donde incluyeron las ecuaciones cinéticas del coque en el modelo matemático del horno reactor industrial de pirólisis, el cual fue evaluado después 700 horas de operación donde se pudo demostrar que entre el 75 y 100% de la longitud del reactor, el diámetro interno de salida del serpentín se redujo desde 12% hasta 18%.

Para el caso específico de estudio, una buena aproximación para saber que se está operando correctamente el horno, es que la temperatura de pared de tubo del serpentín se incrementará entre 18 K [65°F] a 41 K [105°F] por cada mm de coque depositado en el tubo. El valor actual depende de la conductividad térmica del coque, la cual puede variar entre 0,5 a 3 kcal/m²·C·h [0,5815 a 3,49 watt/(m·K)]. La máxima temperatura de piel de tubo es de 1324K (1925°F), de alcanzar este valor, la operación del HRT debe suspenderse e iniciar el proceso de decoquisado. Una pequeña capa de coque incrementará de manera apreciable la caída de presión

²² SUNDARAM, FROMENT. Kinetics of coke deposition in the thermal cracking of propane. Op. Cit., p. 639.

en el serpentín, siendo el incremento máximo permitido de aumento a la entrada del reactor de 5 psi lo que conlleva, igualmente, a suspender la operación del HRT e iniciar el proceso de decoquisado del reactor²³.

De acuerdo con Froment, las ecuaciones de velocidad de reacción de formación de coque son de naturaleza empírica, estando relacionadas al número de precursores considerados en los modelos moleculares²⁴, siendo este el mismo esquema adoptado en el presente trabajo.

A todo esto se suma los adelantos que se están haciendo en tres vías: una en la mejora de las metalurgias; otra en los diseños (geometría de los reactores) y otra, en el desarrollo de recubrimientos catalíticos para reducir la formación de coque, permitiendo, a nivel industrial, aumentar el tiempo de corrida hasta 6 veces, tal como lo reportan Schietekat, C. *et al.*²⁵

²³ COMPAÑÍA TÉCNICA INTERNACIONAL DE PROYECTOS. Op. Cit., p. I-03.

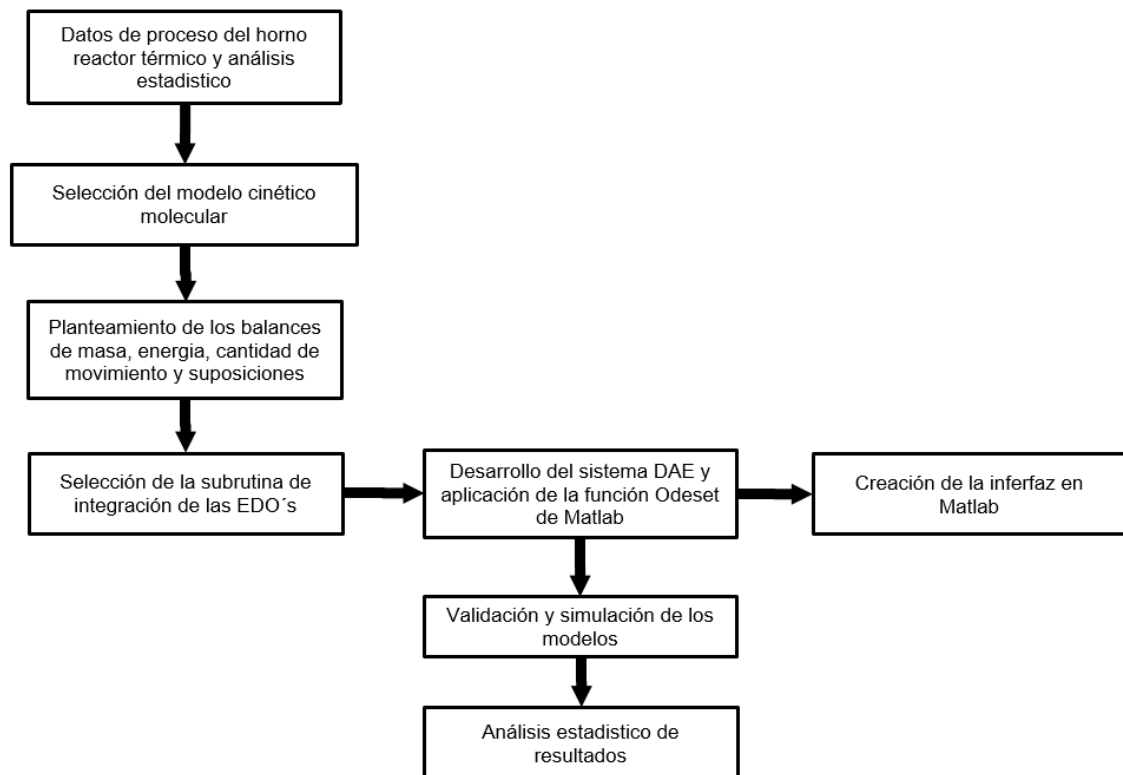
²⁴ FROMENT. Kinetics and reactor design in the thermal cracking for olefins production. Chemical engineering science, 1992. v. 47. N° 9-11. p. 2167.

²⁵ SCHIETEKAT, et al. Catalytic coating for reduced coke formation in steam cracking reactors. Industrial and engineering chemistry research, Sept 2015. p. A.

4. METODOLOGÍA

Para definir las condiciones operacionales que permitan aumentar la producción de etileno a partir de la simulación de la pirólisis de mezclas de etano-propano y propano puro en un horno-reactor térmico existente en la planta de Etileno II de la Refinería, se requiere, inicialmente, desarrollar, resolver y validar el modelo matemático de la pirólisis térmica del etano. Posteriormente, el modelo cinético se modificó para ser usado con las cinéticas para las mezclas de etano-propano y propano puro. El procedimiento específico utilizado en esta tesis está compuesto de las etapas que indica la Figura 3.

Figura 3. Etapas realizadas durante el presente trabajo.



4.1 DATOS DE PROCESO DEL HORNO REACTOR TÉRMICO Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Existen varias fuentes de información de las variables operacionales de los hornos reactores térmicos (HRT) de la planta Etileno II, entre ellas:

1. La fuente "Process Information" (PI) la cual es alimentada directamente de los sistemas de control distribuido, guarda información de variables tales como presiones, temperaturas y flujos. Los datos almacenados se pueden descargar hasta con un minuto de historia pero, para el presente análisis, se tuvo en cuenta la información promedio del día.
2. Sistema de información de análisis de laboratorio donde se almacenan los resultados de las cromatografías de las muestras.
3. Variables de captura manual que registran los operadores en las rondas estructuradas que ejecutan diariamente turno a turno.
4. Los resultados de los cromatógrafos en línea. Dicha información no es registrada en ninguna base de datos, por tanto, solo podrá usarse para validar el modelo en tiempo real.

Dado que la planta tiene cuatro hornos reactores térmicos idénticos en su diseño y construcción, se tomó la decisión de evaluar la información asociada al HRT N°2 debido a que es el horno con más horas de operación y mejor estado de la instrumentación.

Los datos de las principales variables operacionales fueron depurados y analizados, inicialmente, descartando la información incompleta; por ejemplo, la no registrada debido a la falla en la señal de algún instrumento de medición.

Seguidamente, la información se clasificó por ciclos de operación. Cada ciclo de operación tiene tres estados a saber: uno está asociado al decoquisado de los

serpentines; otro al tiempo que el HRT puede durar en condición de stand-by o relevo y otro, al tiempo de operación.

Con la información ordenada, se realizó un análisis estadístico de caja y bigotes y los datos comprendidos entre el primer y tercer cuartil se usaron para la definición de las condiciones de operación de variables como flujo de carga, presiones, temperaturas y relación vapor/carga al serpentín con un intervalo de confianza del 95%.

Dicha información es útil para definir los límites de las corridas que se llevarán a cabo y, así, poder determinar el mejor rango operativo. Por ejemplo, una corrida puede realizarse a cierta temperatura con flujos de carga y vapor pero el requerimiento de calor sobrepasa el valor de diseño, por tanto, dicha corrida no se puede tomar en cuenta para la definición de las condiciones de operación.

4.2 SELECCIÓN DEL MODELO CINÉTICO MOLECULAR

Para seleccionar el modelo cinético se tuvo en cuenta, principalmente, la efectividad de los resultados del modelo con datos de la industria, además de los requerimientos de cómputo para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales, que estuvieran al alcance del presente trabajo. De acuerdo con la bibliografía consultada, se hallaron tres tipos de modelos. Los primeros, son modelos empíricos, los cuales no involucran reacciones y las ecuaciones que contemplan, están en función del tiempo de residencia o la longitud del reactor (serpentín); dichos modelos contemplan balances globales de materia y energía alrededor del reactor y su desarrollo requiere de gran cantidad de trabajo experimental quedando restringidos a un rango específico de composición de carga y tipo de horno. No se recomienda usar modelos empíricos para extrapolar

condiciones fuera del rango de validación ni para evaluar cambios de composición de carga ni para modificar los diseños originales.

De otro lado, están los modelos cinéticos que usan radicales libres, muy complejos, con muy alto *Stiff* y con alta demanda de cómputo, como es el caso de la pirólisis de propano planteada por Trimm y Turner²⁶, con 40 reacciones, 8 compuestos y 5 radicales libres. Para el alcance del presente trabajo no se requiere que la cinética incluya los radicales libres, por consiguiente, este tipo de modelos cinéticos no se tienen en cuenta.

Finalmente, están los modelos que se han denominado de esquemas moleculares, introducidos en 1962 a partir de manipulaciones algebraicas de los modelos de radicales libres, logrando reducir el número de ecuaciones y eliminando los radicales libres. Este tipo de modelos puede tener, por ejemplo, 8 reacciones y 8 tipos de moléculas en la pirólisis del etano; 9 reacciones y 10 tipos de moléculas en la pirólisis del propano.

La principal ventaja de los modelos cinéticos moleculares radica en que se reduce la condición *stiff* en las ecuaciones diferenciales del balance de masa, reduciendo así los requerimientos de cómputo con la ventaja que los resultados, evidenciados en la literatura, para la pirólisis del etano y propano son muy similares a los observados a nivel industrial²⁷. Por lo anterior, en el presente trabajo se usaron los modelos cinéticos moleculares y específicamente los planteados por G. Froment *et al.*

²⁶ ALBRIGHT, et al., Op. Cit., p. 208.

²⁷ SHOKROLLAHI, et al., Op. Cit., p. 555.

4.3 PLANTEAMIENTO DE LOS BALANCES DE MASA, ENERGÍA, CANTIDAD DE MOVIMIENTO Y SUPOSICIONES

Para poder simular la pirólisis del etano, propano y sus mezclas se requirió definir unas suposiciones que permitieron simplificar el modelo pero que, al mismo tiempo, no afectaron su validez, y un conjunto de ecuaciones de continuidad y tres modelos cinéticos (uno para la pirólisis de etano; otro para el propano y otro para las mezclas de etano-propano). Así mismo, se requirió de un balance de energía y otro de cantidad de movimiento para generar los perfiles de temperatura y caída de presión del reactor, los cuales están incluidos en detalle en los Anexos C, D y E.

Una vez seleccionado el tipo de modelo cinético a usar, con sus respectivos parámetros pre-exponenciales, energías de activación, constantes de equilibrio para las reacciones reversibles, capacidades caloríficas en función de la temperatura y entalpías de formación, se plantearon las ecuaciones de velocidad de reacción. Luego se procedió a realizar las ecuaciones de balance de masa para cada compuesto de cada modelo cinético molecular. (Ver anexos mencionados anteriormente.)

4.4 SELECCIÓN DE LA SUBROUTINA DE INTEGRACIÓN DE LAS ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS

Una característica de los sistemas de ecuaciones diferenciales del balance de materia de la pirólisis es que presentan condiciones *stiff*; este problema se debe, principalmente, a la gran diferencia de los valores de concentración entre componentes, hasta 4 órdenes de magnitud; de 10^{-2} mol/L para los compuestos

moleculares a 10^{-6} mol/L para los radicales libres²⁸ los cuales no se tienen en cuenta en este trabajo. Así mismo, la velocidad de consumo y generación son diferentes, es decir, se tienen unas variables cambiando lentamente mientras que otras lo hacen rápidamente. En algunos casos, las variables de cambio rápido son pasajeras, esto porque desaparecen rápidamente quedando luego las variables de cambio lento dominando el proceso. Matemáticamente, es necesario que el método numérico usado para tratar con condiciones *stiff*, tenga paso variable para realizar las iteraciones dependiendo de la situación que esté resolviendo y, al mismo tiempo, sea capaz de ajustar el orden del método de integración. Matlab tiene disponibles las rutinas `ode15s` y `ode23s` para resolver IVP (*Initial Value Problems*) de sistemas DAE (*Differential Algebraic Equation*) con condiciones *stiff*, las cuales tienen las siguientes particularidades:

1. **Ode15s** usa fórmulas de diferenciación numérica o NDF (*Numerical Differentiation Formulas*) y tiene la opción de hacer diferenciación hacia atrás o BDF (*Backward Differentiation Formulas*) más conocidas como multipaso *Gear* y son de tipo corrector-predicor, el cual combina un método explícito con uno implícito, donde el primero predice una aproximación de la solución y el segundo la corrige²⁹.
2. **Ode23s** y **ode23tb** se pueden usar para sistemas con alto *stiff*. Estos solvers se fundamentan en la modificación de Rosenbrock con paso fijo, similar al método de Runge-Kutta, excepto que incluye el término Jacobiano. Se considera que usa un método implícito³⁰.

²⁸ FROMENT. Thermal cracking for olefins production. Fundamentals and their application to industrial problems. Op. Cit., p. 1277.

²⁹ BEERS. Numerical methods for chemical engineering. EEUU, Cambridge University Press, 2007. p. 176.

³⁰ RAMIREZ. Computational methods for process simulation, 2 ed. Oxford, Butterworth-Heinemann, 1997. p. 164.

3. La rutina ode15s es de orden variable (hasta grado 5) y emplea un programa que varía el tamaño del paso, fundamentado en la modificación de Klopfenstein a los métodos de diferenciación hacia atrás o BDF³¹.

Por lo anterior, el solver que se usó en este trabajo fue el ODE15s ya que las ecuaciones del balance de masa no tienen radicales libres pero la condición de *Stiff* aún existe.

4.5 DESARROLLO DEL SISTEMA Y APLICACIÓN DE LA FUNCIÓN ODESET DE MATLAB

Las ecuaciones diferenciales generadas en este tipo de proceso son de la forma $M(t,y)y' = f(t,y)$ las cuales se pueden resolver con los ODE's de Matlab³².

$M(t,y)$ = Matriz de masa la cual puede ser “completa” o “dispersa”.

Los balances de masa se plantearon de manera simultánea para todos los componentes dejando las derivadas a la izquierda de las ecuaciones y, del mismo modo, se incluyeron las ecuaciones del balance de energía y cantidad de movimiento. Al hacer uso de la suposición realizada del estado cuasi-estable, todo lo que está al lado derecho de las ecuaciones no depende del tiempo, por tanto, los sistemas de ecuaciones generados, se pueden representar de manera vectorial como:

$$\frac{d\vec{Y}}{dz} = f(\vec{Y}, \vec{\Theta})$$

³¹ RAMIREZ, Op. Cit., p.163.

³² MATHWORKS®. Ode15s. The MathWorks, Inc. 1994-2016.

Donde

\vec{Y} = Representa el vector de las variables de estado.

$\vec{\Theta}$, representa el vector parámetros que conforman el modelo matemático como:

$\vec{\Theta}$ = [Parámetros de Arrhenius, Cp's, Entalpias, etc.]^T

En forma matricial, lo anterior se puede representar como:

$$\begin{bmatrix} \frac{dC_A}{dz} \\ \frac{dC_B}{dz} \\ \dots \\ \frac{dC_n}{dz} \\ \frac{dT}{dz} \\ \frac{dP}{dz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\pi}{4}(r_1 + r_2 + \dots + r_n) \\ \frac{\pi}{4}(r_1 + r_2 + \dots + r_n) \\ \frac{\pi}{4}(r_1 + r_2 + \dots + r_n) \\ \dots \\ \frac{1}{\sum F_j C_{p_j}} \left[Q(z) \pi d_t + \left(\frac{\pi}{4} d_t^2 \right) \sum r_i (-\Delta H) \right] \\ \frac{\frac{d}{dz} \left(\frac{1}{M_m} \right) + \frac{1}{M_m} \left[\frac{1}{T} \frac{dT}{dz} + \left(\frac{2f}{d_t} + \frac{\zeta}{\pi r_b} \right) \right]}{\frac{1}{M_m p_t} - \frac{p_t}{\alpha G^2 RT}} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} C_A \\ C_B \\ C_n \\ \dots \\ T \\ P \end{bmatrix}$$

Una vez generados los vectores, se realizó la escritura de la estructura del Ode15s para solución de las ecuaciones diferenciales como:

[z_sol,y_sol] = ode15s(@sistem_piro, [0, z_f], y_0, Options, constantes, entrada)

Donde:

z_sol = Es el vector distancias para el cual se devuelve un valor en el vector de estado y_sol.

[0, z_f] = Distancia inicial y final del reactor.

y_0 = Vector condiciones iniciales de entrada.

Options = Estructura para modificar el ODE mediante ODESET.

constantes, entrada = Vector de parámetros que conforman el modelo matemático.

Luego se siguieron los siguientes pasos para la creación de los vectores:

1. Definición del vector columna “condiciones de entrada”, el cual está conformado por las composiciones másicas, presión, temperatura, flujos de carga y vapor, diámetro del reactor y días de operación.
2. Definición del vector columna “constantes” donde están principalmente todos los valores de los parámetros de Arrhenius y otros como el Cp.
3. Definición del vector columna “condiciones iniciales”, el cual contiene los moles de entrada por componente, temperatura de entrada y presión de entrada.
4. Definición del vector de derivadas function $dydz = \text{sistem_pirop}(z, y, \text{constantes}, \text{entrada})$ donde se plantean las ecuaciones diferenciales del balance de masa, energía y cantidad de movimiento.

En algunos casos los sistemas de ecuaciones con *stiff* tienen propiedades que hacen que los métodos clásicos de solución numérica fracasen, es por esto que los ODES de Matlab se pueden modificar usando “options”, una estructura de parámetros que sirve para cambiar las propiedades de integración mediante la función “odeset”. Para llevar a cabo dicha modificación se siguieron los siguientes pasos:

```
Options=odeset('Refine','1','MassSingular','maybe','MStateDependence','none');
```

1. Se incluyó el factor de refinamiento de la solución, por defecto **'Refine','1'**. Esto no altera el tamaño del paso que por defecto tiene el ODE15s. Al usar un

- número >1 en dicha opción, el tamaño del paso se divide en pasos más pequeños, por tanto, aumenta el número de iteraciones.
2. Se incluyó la opción '**MassSingular**','**maybe**' la cual hace que el solver verifique si se trata de un problema de ecuaciones diferenciales algebraicas DAE.
 3. Así mismo, se definió el estado de dependencia de la matriz de masa mediante '**MStateDependence**','**none**'. Esta opción es requerida por el ODE15s para ecuaciones diferenciales de la forma mencionadas anteriormente.

4.6 CREACIÓN DE LA INTERFAZ EN MATLAB

La creación de la interfaz visual tiene como objetivo, permitir un entorno amigable para cualquier usuario de los paquetes de simulación de la pirólisis de etano, propano y mezclas etano-propano, desarrolladas en el presente trabajo.

Al no interactuar directamente con el código, indudablemente, esta herramienta permitirá a los ingenieros y operadores de la planta Etileno II, tomar mejores decisiones respecto a la operación para maximizar la conversión, selectividad y tiempo de operación de los hornos reactores térmicos.

Se utilizó GUIDE, una herramienta de programación grafica disponible en MATLAB para crear UI's (*User Interface*), la que permite ejecutar programas que necesitan entradas manuales de datos. El ingreso de los datos de entrada y salida están en las unidades que, normalmente se manejan en la planta para facilitar el uso de esta herramienta. Una imagen de la interfaz se puede observar en el Anexo Q.

La interfaz está dividida en dos secciones. En la parte izquierda de la imagen del horno, están las entradas, las cuales están compuestas de:

- Entrada de los días de operación que tiene el HRT.
- Valor de la temperatura de entrada de la carga en °F.
- Valor de la presión de entrada de la carga en psig.
- Valor del flujo de vapor de dilución en lb/h.
- Valor del flujo de hidrocarburo carga en lb/h.
- Entradas de las fracciones másicas de la carga.

Una vez se ha cargado la información requerida en las entradas, se oprime el botón CALCULAR y el programa reporta los resultados en las celdas de la parte derecha de la imagen del horno. Dicho reporte está compuesto principalmente de los siguientes datos:

- Reporte de la conversión en %.
- Reporte del espesor de la capa de coque a la salida del reactor en mm.
- Reporte de la temperatura del gas de salida en °F.
- Genera perfiles gráficos de temperatura, caída de presión, generación y consumo de los componentes involucrados en las reacciones de pirólisis.

4.7 VALIDACIÓN Y SIMULACIÓN DE LOS MODELOS

Para la validación de los modelos, inicialmente, se llevó a cabo una simulación del HRT N°2 con la información de diseño; esto para evaluar el comportamiento del modelo realizado, posteriormente, este fue validado con datos reales de planta.

Con el modelo de etano validado, se procedió a incorporar la cinética de la pirólisis de mezclas de etano-propano y la del propano puro, los cuales fueron validados con información reportada por la literatura científica, dado que, en la refinería de Barrancabermeja, no se cuenta con este tipo de información de proceso.

Finalmente, se llevaron a cabo las corridas de los modelos de pirólisis de propano y pirólisis de mezclas de etano-propano con los parámetros de diseño de los HRT's de la planta Etileno II.

En cuanto a la pirólisis de etano, una vez validado el modelo, este puede ser usado para cualquier horno reactor de la planta Etileno II que se encuentre operando a las condiciones actuales y tiempo de operación.

4.8 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS

Mediante un diseño factorial no replicado de dos niveles y tres factores (2^3) se determinaron las mejores condiciones de operación que afectan la selectividad a etileno en cada uno de los casos de pirólisis de etano, propano puro y mezclas de etano-propano. La variable de respuesta evaluada en todos los casos fue la selectividad a etileno y las variables manipuladas para determinar las mejores condiciones de operación fueron la temperatura de reacción, la relación vapor/carga, el contenido de propano para el caso de la pirólisis de mezclas y el flujo de carga para el caso de la pirólisis de propano puro.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la sección 5.1 se presentan los resultados de la validación de los modelos pirólisis de etano, propano y mezclas etano-propano. En la sección 5.1.1 se muestra la validación del modelo de etano usando los datos de diseño y posteriormente con datos reales de planta. A continuación, en las secciones 5.1.2 y 5.1.3, se presentan los resultados de la validación de los modelos de pirólisis de propano y mezclas de etano propano usando datos de literatura científica. Finalmente, en las secciones 5.2 y 5.3, se evalúan los modelos de pirólisis de propano y mezclas de etano-propano con las especificaciones mecánicas de los HRT's de la planta Etileno II.

5.1 VALIDACIÓN DE LOS MODELOS

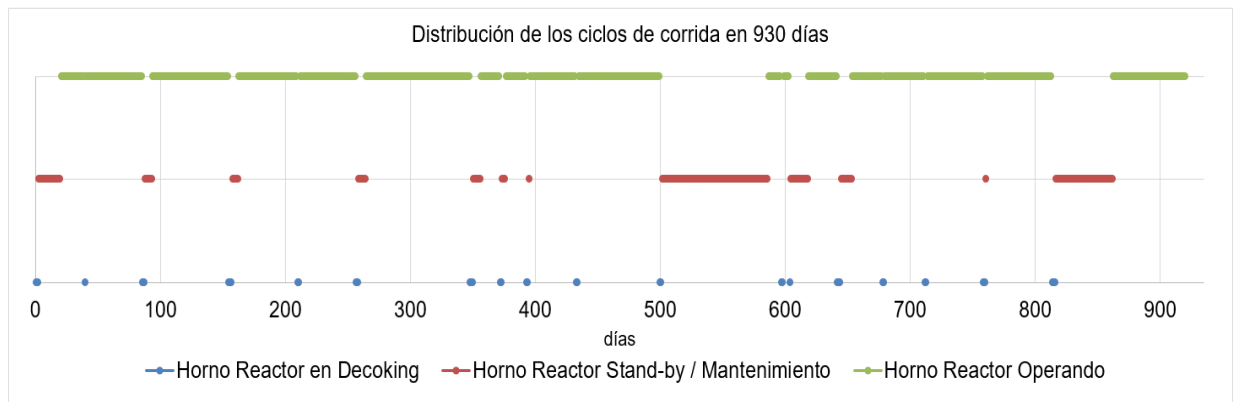
Un horno reactor térmico (HRT) tiene durante su ciclo normal de operación tres estados: uno está asociado al decoquisado de los serpentines; otro, al tiempo que el HRT puede durar en condición de stand-by o relevo y, finalmente, al tiempo que dura operando. Se tomó un periodo de análisis de 930 días, equivalente a 18 ciclos de trabajo para el HRT N°2. La información se depuró hasta quedar solo con los datos correspondientes a los ciclos de mejor desempeño y estabilidad operacional.

Inicialmente se retiran del análisis los ciclos 11 y 18, dado que el HRT N°2 fue intervenido mecánicamente en dichos ciclos como se indica la Tabla 4. Los estados por ciclo que tuvo el HRT N° 2, durante un periodo de tiempo de 930 días, se indican en la Figura 4.

Tabla 4. Días entre decoquisados del HRT N°2 en 930 días.

Ciclo	Días decoking	Días Stand-by	Días de Operación	Días entre decoking
1	2	18	19	37
2	1	0	45	45
3	2	6	62	68
4	2	5	47	52
5	2	0	45	45
6	1	7	83	90
7	2,5	6	15	21
8	2,5	4	16	20
9	2	1	37	38
10	1,5	0	65	65
11	2,5	85	11	96
12	1,5	0	5	5
13	1,5	14	23	37
14	2	9	24	33
15	1,5	0	32	32
16	1,5	0	45	45
17	1	1	53	54
18	2,5	46,5	70,4	117

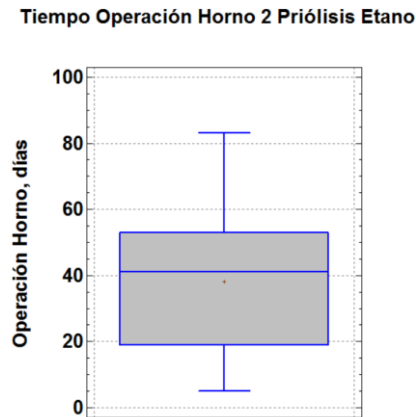
Figura 4. Distribución de los ciclos de operación del HRT N°2 en 930 días.



El diagrama de caja y bigotes de la Figura 5 muestra el rango de operación del HRT N°2, comprendido entre 5 a 85 días de operación con una media de 38 días; es por esto que, se tendrán en cuenta los datos comprendidos entre el primer y tercer cuartil correspondientes al rango 20 a 53 de los días de operación continua

para la definición de las condiciones de operación de flujo de carga, temperatura y presión de entrada al serpentín.

Figura 5. Diagrama de caja y bigotes del tiempo de operación del HRT N°2.



Los ciclos 2, 4, 5, 9, 15, 16 y 17, indicados en la Tabla 4, cumplen dicho criterio del rango de tiempo de operación continua. De este conjunto de datos se detectó que los ciclos 2, 4, 5 y 9 no tienen disponible el flujo de carga a cada serpentín, por tanto, estos datos son descartados.

Posteriormente se determinó con la herramienta Statgraphics el intervalo de confianza del 95% para la media del flujo de carga del HRT N°2 de los ciclos 15, 16 y 17 en $12187,8 \pm 738,07$ [11449,8 - 12925,9] Lb/h. De este nuevo conjunto de datos, se determinó la relación vapor carga, la cual tuvo que ser calculada ya que la información del flujo de vapor de dilución no migró a la base de datos Process Information.

Los datos cuyo resultado dieron negativos se descartaron y solo se tuvo en cuenta la información cuya relación vapor carga estuvo entre 0,2 a 0,6 lb vapor / lb carga. Los datos de presión de entrada al serpentín se obtuvieron con la información

reportada en las rondas realizadas por los operadores y se complementó con los resultados de los análisis de laboratorio.

Con esta información, se determinaron los valores promedio de flujo de carga, presión de entrada, temperatura de entrada y salida del gas de los serpentines, la cual se resume en la Tabla 5. Más detalle de la información de diseño, ver Anexo A.

Tabla 5. Condiciones operativas promedio del HRT N° 2.

Condición de presión de entrada a los serpentines:

Estadístico	Serpentín A	Serpentín B	Serpentín C	Serpentín D
Presión promedio, psig	31,9	31,8	33,2	33,1
Desviación estándar, psig	5,35	4,88	5,61	5,58
Valor mínimo, psig	20	20	20	20
Valor máximo, psig	45	40	45	45

Condición de Flujo de carga, relación de vapor y temperatura a los serpentines:

Etano Carga	12103	lb/h
Relación Vapor/ Carga	0,32	lb vapor / lb carga
Temp. entrada carga	854	°F
Temp. salida zona radiante	1480	°F

Para el desarrollo del presente trabajo se tuvieron en cuentas las siguientes consideraciones:

1. Se asume que el flujo de gases en el serpentín tiene régimen tipo tapón dado que es altamente turbulento, con valores del número Reynolds superiores a 300.000 para este tipo de reactores.
2. Que el efecto de los gradientes radiales son despreciables comparados con los axiales, por eso, no se considera dicha variación.

3. Que la dispersión axial de la masa y calor son despreciables, es decir, el efecto difusivo es muy pequeño comparado con el convectivo.
4. Que los efectos hidrodinámicos de entrada y salida de gases son despreciables comparados con la caída de presión debida a los tramos rectos y cambio de dirección de las úes del serpentín.
5. La mezcla de gases tiene comportamiento de gas ideal dadas las condiciones de operación a baja presión y alta temperatura.
6. El sistema se consideró en estado cuasi estable dada la baja velocidad de deposición del coque con respecto al tiempo.
7. Que el vapor de dilución es un inerte, dada la baja reacción que existe entre este y el coque^{33 34}.

En general, el balance de masa se puede representar como:

$$\frac{dF_j}{dZ} = \frac{\pi}{4} d_t^2 \sum \alpha_{ij} r_i \quad (1)$$

Donde,

$$\frac{dF_j}{dZ}$$

= Variación del flujo molar del compuesto j con respecto a la longitud del serpentín.

$\sum \alpha_{ij} r_i$ = Sumatoria de las velocidades de reacción de cada compuesto.

$\frac{\pi}{4} d_t^2$ = Área de la sección transversal del serpentín.

³³ GÜNDÜR. Rate-based modeling of steam ethane cracker. A thesis for the degree of master of science in chemical engineering of Middle East Technical University, January 2015. p. 130.

³⁴ SUNDARAM, FROMENT. Kinetics of coke deposition in the thermal cracking of propane. Op. Cit., p.642.

Todas las velocidades de reacción son de la siguiente forma:

$$r_A = k_1 \left[\frac{F_A}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) - \frac{F_B F_C}{K_c F_T^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right] \quad (2)$$

Las cuales se basan en el modelo general:



En el balance de energía se tuvo en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Dentro del reactor, el principal mecanismo de transferencia de calor es por convección.
2. El $Q(z)$ es constante en toda la longitud del serpentín.

Para un horno reactor no isotérmico, el balance de energía está dado por³⁵ :

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{1}{\sum F_j C_{p_j}} \left[Q(z) \pi d_t + \frac{\pi d_t^2}{4} \sum r_i (-\Delta H) \right] \quad (4)$$

Donde,

$\sum F_j C_{p_j}$ = Sumatoria del producto entre el flujo molar del compuesto i y su capacidad calorífica, [=] $\frac{J}{s \cdot K}$

³⁵ SUNDARAM, FROMENT. Kinetics of coke deposition in the thermal cracking of propane. Op. Cit., p. 641.

$Q(z)\pi d_t$ = Densidad neta de calor (*Flux*) de la zona radiante a la pared externa del serpentín. [=] $\frac{J}{s \cdot m^2}$

$\sum r_i(-\Delta H)$ = Velocidad de consumo de energía requerida por la reacción i. En su mayoría, son reacciones endotérmicas [=] $\frac{J}{m^3}$

La ecuación de caída de presión tiene en cuenta la pérdida por fricción en los tramos rectos de acuerdo con la ecuación de Fanning y la pérdida de presión por fricción y cambio de dirección en las curvas con la ecuación de Nekrasov³⁶.

$$-\frac{dp_t}{dZ} = \alpha \left[\frac{2f}{d_t} + \frac{\xi}{\pi r_b} \right] \rho_g u^2 + \alpha \rho_g u \frac{du}{dZ} \quad (5)$$

$$u = \frac{M_m F_t}{\rho_g \frac{\pi d_t^2}{4}} = \frac{G}{M_m} \frac{RT}{p_t} \quad (6)$$

Donde

$$G = \rho_g \cdot u \quad [=] \frac{kg}{m^2 s}$$

Derivando u con respecto a z se obtiene:

$$\frac{du}{dZ} = \frac{GR}{p_t} \left[T \frac{d\left(\frac{1}{M_m}\right)}{dZ} + \frac{1}{M_m} \frac{dT}{dZ} \right] - \frac{G}{M_m} \frac{RT}{p_t^2} \frac{dp_t}{dZ} \quad (7)$$

³⁶ FROMENT, BISCHOFF, DE WILDE. Chemical reactor analysis and design. Op. Cit., p. 442.

$$\frac{dp_t}{dZ} = \frac{\frac{d}{dZ} \left(\frac{1}{M_m} \right) + \frac{1}{M_m} \left[\frac{1}{T} \frac{dT}{dZ} + \left(\frac{2f}{d_t} + \frac{\xi}{\pi r_b} \right) \right]}{\frac{1}{M_m p_t} - \frac{p_t}{\alpha G^2 RT}} \quad (8)$$

Donde,

$$\frac{d}{dZ} \left(\frac{1}{M_m} \right) = \frac{d}{dZ} \left(\frac{\sum_j F_j}{G\Omega} \right) = \frac{\sum_j \frac{dF_j}{dZ}}{G\Omega} \quad (9)$$

$\Omega =$ Sección transversal del reactor, m^2

El factor de fricción para los tramos rectos se determina con la fórmula de Knudsen y Katz.

$$f = 0,046Re^{0,2} \quad (10)$$

Y

$$Re = \frac{d_t G}{\mu} \quad (11)$$

El factor ξ que se emplea para determinar la caída de presión adicional debido a las curvas está dado por Nekrasov como:

$$\xi = \left(0,7 + \frac{\Lambda}{90^\circ} 0,35 \right) \xi' \quad (12)$$

Donde

$$\xi' = \left(0,051 + 0,19 \frac{d_t}{r_b} \right) \quad (13)$$

Λ = Ángulo descrito por la curva del tubo.

r_b = Radio de la curvatura descrito por el tubo.

5.1.1 Validación modelo de pirólisis de etano Una primera etapa de la validación del modelo de etano consistió en la comparación de la simulación obtenida, usando los parámetros de diseño del HRT N°2 indicados en la Tabla 6 con los datos registrados en los Data sheets existentes de la unidad.

Después de correr el programa de pirólisis de etano en Matlab, la información se consolidó y se analizó para determinar la conversión y la selectividad del reactor como se indica en la Tabla 7:

Tabla 6. Parámetros de diseño del HRT N°2 requeridos para hacer la simulación en Matlab de la pirólisis de etano.

Servicio: Cracking térmico de etano a 60% de conversión

DATOS DE DISEÑO PARA UNA CELDA DEL HORNO

FLUIDO	TIPO DE HIDROCARBURO	ETANO		Unidad	ETANO		Unidad
	CANTIDAD TOTAL (INCL VAPOR DE PROCESO)	25038		Lb/h	787,65		gm/s
	Vapor de dilución. (wt H2O/wt H.C.)	0,4			0,4		
	Presión normal de operación in/otu	30,15	14,08	psig	309145	198376	Pa
	Caida de presión del serpentín (sección radiante)		16,07	psi		110768	Pa
	Temperatura normal de operación, in/out	1184	1553	°F	913,2	1118,15	K
	Flux de calor promedio en superficie exterior tubo	18580		Btu/Ft ² ·h	58612,5		J/h·m ²
	Superficie exterior total del serpentín	1504		Ft ²		139,73	m ²
	Temperatura de piel max calculada	1854	1880	°F	1285	1300	K
	Temperatura de piel max permitida	1915	1925	°F	1319	1325	K
TUBOS	Díámetro interno	4,252		inch	108		mm
	Longitud recta del tubo	26,904		Ft	8,20		m
	N° de tubos totales	40			40		
	N° de flujos paralelos (serpentes)	4			4		
	Diseño vertical / horizontal	Vertical			Vertical		
	Espesor mínimo de pared	0,275		inch	0,006985		m
	Velocidad a la salida del serpentín	678		Ft/s	206,65		m/s

Fuente: COMPAÑÍA TÉCNICA INTERNACIONAL DE PROYECTOS. Manual operativo de la planta Etileno II, 1977. s.l., p. K-03.

Tabla 7. Comparación de condiciones de operación y composición del gas efluente entre los datos arrojados por la simulación pirólisis etano y los reportados como datos de diseño del HRT N°2 (data sheet).

Variable	Data sheet	Simulacion pirólisis etano	Unidad	Data sheet	Simulacion pirólisis etano	Unidad
Temperatura salida gas de proceso	1.118	1.118	K	1.553	1.553	°F
Presión entrada	309.145	309.145	Pa	30,15	30,15	psig
Presión salida	197.825	226.600	Pa	14,00	18,17	psig
Delta-P	111.320	82.545	Pa	16,15	11,98	psi
Qz	58.613	69.318	J/s-m ²	58.613	69318	J/s-m ²
Capa de coque a 760 hrs operación	-	17,4	mm	-	17,4	mm
Reducción del diámetro a 760 hs operación	-	32,22	%	-	32,22	%
Conversión	60,0%	68,5%	%	60,0%	68,5%	%
Selectividad a Etileno	90,7%	78,2%	%	90,7%	78,2%	%
Selectividad a Propileno	-	0,8%	%	-	0,8%	%

Componentes gas efluente del HRT	Diseño, %mol	Diseño nomalizado, % mol	Simulacion Pirólisis Etano, %mol	Diferencia absoluta modelo vs diseño
H ₂	35,39%	35,54%	37,36%	1,82%
CH ₄	5,19%	5,21%	7,88%	2,66%
C ₂ H ₂	0,22%	0,22%	0,283%	0,06%
C ₂ H ₄	32,71%	32,85%	32,31%	0,54%
C ₂ H ₆	24,76%	24,87%	18,90%	5,97%
C ₃ H ₆	0,73%	0,73%	0,31%	0,42%
C ₃ H ₈	0,043%	0,043%	0,19%	0,15%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0,53%	0,53%	2,76%	2,23%
Total	99,57%	100,00%	100,00%	

Se observan algunas diferencias en la predicción de las condiciones de operación del horno. La caída de presión reportada por el modelo es 226,6 kPa (18,17 psi) vs el diseño 197,82 kPa (14psi). Con respecto a la selectividad reportada por el modelo es 78,2%; 12,5% menor a la de diseño. La conversión del modelo de pirólisis de etano es 68,5%; 8,5 % superior a la de diseño. Sin embargo, el desconocimiento de la cinética empleada para el diseño original de los reactores, podría explicar la diferencia en los datos. Cabe destacar que, las desviaciones absolutas observadas en las concentraciones de los componentes del gas efluente son bastante bajas; sólo la estimación del etano supera el 5% de desviación, por

lo que la simulación realizada en este estudio a partir del modelo propuesto por Froment *et al.* se considera adecuada para el propósito del presente trabajo.

La segunda etapa de la validación, como ya se había mencionado en la metodología, consistió en comparar la simulación realizada en las condiciones de operación actuales de cualquiera de los tres HRT's que se encuentren operando en la planta Etileno II. Así las cosas, la siguiente comparación de resultados es para dos HRT's. El primero corresponde al HRT N° 1 que se encontraba operando con 18800 lb/h de carga de etano y 1520 °F de temperatura de reacción en el momento de la evaluación, y el segundo es el HRT N° 3 que estaba entrando en servicio con 3000 lb/h de carga de etano y 1380 °F de temperatura de reacción.

La muestra de gases que se analizó en el laboratorio industrial de la refinería, corresponde a la mezcla de los dos efluentes de los HRT's. Para ello, se usó un cromatógrafo de gases Agilent 7890A GC siguiendo el método ASTM D7833-14.

En la Tabla 8 se indican los resultados obtenidos mediante el modelo de pirólisis de etano de cada uno de los HRT's (No. 1 y 3) evaluados con las condiciones de carga descritas anteriormente.

Tabla 8. Comparativo resultados cromatografía mezclas de gases efluentes de los HRTs y mezcla de gases modelo pirólisis etano para los HRT N° 1 y HRT N° 3.

Componentes gas efluente del HRT	Cromatografía (CG), %mol	CG normalizada, %mol	Cromatografo en línea planta Etileno II, % mol	Simulación modelo pirólisis etano, %mol	Diferencia absoluta modelo vs CG
H ₂	28,07%	28,42%	35,66%	30,68%	2,26%
CH ₄	6,53%	6,61%	4,77%	6,49%	0,12%
C ₂ H ₂	0,16%	0,16%	0,15%	0,34%	0,18%
C ₂ H ₄	28,38%	28,73%	24,84%	27,06%	1,68%
C ₂ H ₆	34,16%	34,59%	34,19%	32,67%	1,92%
C ₃ H ₆	0,68%	0,69%	0,0053%	0,36%	0,33%
C ₃ H ₈	0,450%	0,46%	0%	0,49%	0,04%
C ₄ H ₆	0,338%	0,34%	0,00283%	1,91%	1,57%
Total	98,77%	100,00%	99,61%	100%	

De la Tabla 8 se puede observar que la diferencia absoluta de la composición de los componentes presentes en el efluente obtenida experimentalmente por cromatografía y arrojadas por el modelo son bastante bajas, no superando el 3%.

Además de lo anterior, se llevaron a cabo 6 corridas adicionales, en el anexo H están reportados los resultados obtenidos. El Anexo H3 Corrida N° 1 incluye los resultados de la simulación obtenidos individualmente para cada horno correspondientes a la mezcla de gases reportada en la Tabla 8.

En el Anexo O se presentan imagines del cromatógrafo donde se realizaron las cromatografías.

5.1.2 Validación modelo de pirólisis de propano El modelo de pirólisis de propano está basado en el horno reactor térmico que usó G. Froment y K. Sundaram en 1978³⁷. Los resultados de la simulación del modelo de pirólisis

³⁷ SUNDARAM, FROMENT. Citado por BERRENI, WANG. Op. Cit., p.2878.

obtenidos en este estudio, a la misma conversión reportada por los autores, fueron comparados con estos últimos con el fin de validar el modelo propuesto.

Debido a la falta de acoplamiento entre la zona radiante y el reactor, no fue posible realizar el perfil del $q(z)$ descrito por los autores³⁸; sin embargo, el valor empleado está muy cercano a la media logarítmica del artículo en mención, (55.898 J/m²·s). Se observa que el perfil de temperatura de la Figura 6 es muy similar al reportado por Froment *et al.*³⁹ pero en este caso, la temperatura a la salida del reactor es 23 K superior. El primer punto de inflexión está coincidiendo aproximadamente a los 20m.

La caída de presión del modelo es menor en 40,4 kPa (5,8 psi) a la reportada por dichos autores, la cual es considerable si tiene en cuenta que la diferencia de espesor de coque en el presente modelo y los resultados de Froment es de 2,2 mm, con lo que se comprueba lo mencionado anteriormente en la sección 4.2 sobre la formación de coque. Con referencia a la predicción esperada del espesor de la capa de coque a 700 horas de operación, esta era de 9,8 mm y se obtuvo un valor de 7,52 mm con el modelo de pirólisis de propano, tal como se puede observar en la Figura 7. En el Anexo D.5 se pueden observar los demás perfiles generados de esta simulación.

³⁸ SUNDARAM, FROMENT. Kinetics of coke deposition in the thermal cracking of propane. Op. Cit., p. 642.

³⁹ *Ibíd.* p. 642.

Figura 6. Perfil de temperatura modelo pirólisis del propano.

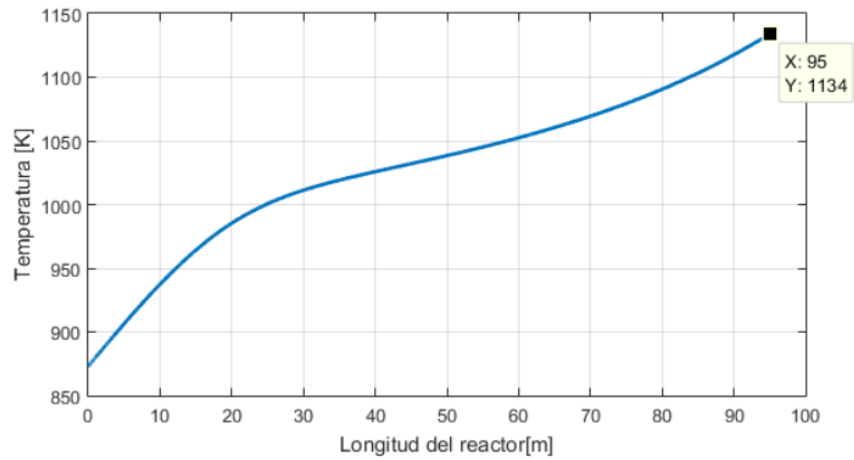
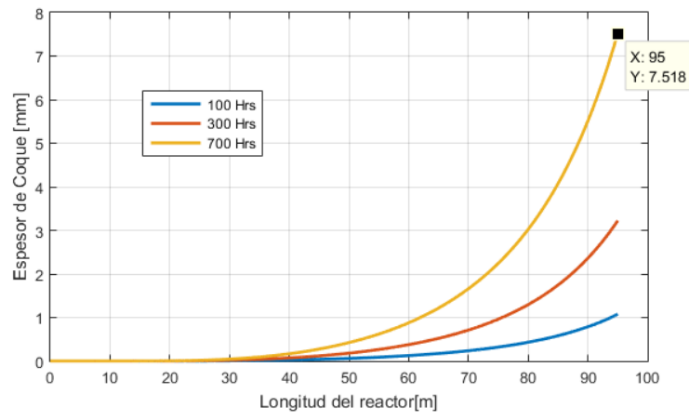


Figura 7. Perfil del espesor de la capa de coque del modelo pirólisis del propano.



La Tabla 9 resume la composición del gas efluente donde se puede observar que el modelo predijo adecuadamente la prueba realizada a la misma conversión reportada por Froment⁴⁰.

⁴⁰ SUNDARAM, FROMENT. Citado por BERRENI, WANG. Op. Cit., p.2879.

Tabla 9. Comparativo de los principales productos de la pirólisis de propano entre los resultados de Froment et al. y la simulación del presente trabajo.

Componentes gas efluente	Froment, %wt	Modelo pirólisis propano, %wt	Diferencia absoluta
H ₂	1,20%	1,66%	0,46%
CH ₄	24,00%	25,31%	1,31%
C ₂ H ₂		0,22%	
C ₂ H ₄	34,50%	35,14%	0,64%
C ₂ H ₆		3,49%	
C ₃ H ₆	14,70%	14,08%	0,62%
C ₃ H ₈	9,30%	9,38%	0,08%
C ₄ H ₆		3,50%	
C ₄ H ₈		0,58%	
C ₆		6,64%	
Total		100,00%	

Variable	Froment	Modelo pirólisis propano
Temperatura salida gas de proceso, K	1111	1134
Presión salida, Pa	200.000	240.400
Qz, J/mol·s ²	55.898	53.500
Velocidad de depositación de coque, gm/m ² h		22,12
Capa de coque a 700 hrs operación, mm	9,8	7,52
Reducción del diámetro a 700 hs operación, %	18,4	13,92
Conversión, %	90,6%	90,5%
Selectividad a Etileno, %	-	61,9%
Selectividad a Propileno, %	-	16,5%

Por otro lado, se realizaron simulaciones del presente modelo de pirólisis de propano usando el valor medio logarítmico de $q(z)$ del artículo y otra a la misma temperatura de salida reportada por el autor. En el primer caso, se pudo evidenciar que los valores de espesor de capa de coque son muy similares pero las desviaciones de las composiciones del gas efluente aumentaron 2% en promedio y la temperatura de salida del modelo fue de 1150 K vs 1111 K reportada por los autores. Dichos resultados se pueden observar en el Anexo D.5.2.

En cuanto a la prueba efectuada a la misma temperatura, ésta se logró simular variando el $q(z)$ hasta obtener la misma temperatura de salida del modelo de Froment⁴¹ observándose que las desviaciones de las composiciones del gas efluente aumentaron 2,8 % en promedio, así mismo, el espesor de la capa de coque fue de 5,1 mm vs 9,8 mm y la conversión del propano fue 6% inferior. Los datos obtenidos en esta condición de menor temperatura de reacción reflejan menor producción de coque y gas que es lo esperado cuando disminuye la severidad de la reacción (Ver Anexo D.5.3).

De acuerdo con los datos reportados por las simulaciones realizadas en Matlab, se concluye que el modelo está prediciendo adecuadamente los resultados de la pirólisis de propano y se podrá emplear en los HRT's de la planta Etileno II, teniendo en cuenta que todos los valores obtenidos en los tres escenarios contemplados se encuentran en el rango normal de operación de diseño de los HRT's de la planta Etileno II reportados en el Anexo A.

5.1.3 Validación modelo de pirólisis de propano y sus mezclas con etano

El modelo de la pirólisis de propano y sus mezclas con etano a 50/50 en %peso se compara con los resultados reportados por G. Froment *et al.* en 1977⁴²; dado que, la bibliografía no suministra toda la información del diseño mecánico del reactor donde se llevó a cabo la pirólisis de mezclas de etano-propano, en esta parte del estudio fue necesario tomar los valores de los parámetros faltantes (longitud de los tramos rectos y longitud de curvatura de las úes) de aquellos dados para el reactor industrial reportado en el artículo del mismo autor referente a pirólisis de etano⁴³.

⁴¹ SUNDARAM, FROMENT. Kinetics of coke deposition in the thermal cracking of propane. Op. Cit., p. 642.

⁴²SUNDARAM, FROMENT. Modeling of thermal cracking kinetics – 1. Thermal cracking of ethane, propane and their mixtures. Op. Cit., p. 607.

⁴³SUNDARAM, VAN DAMME and FROMENT. Coke deposition in the thermal cracking of ethane. AIChE Journal, Nov. 1981. vol. 27. N° 6. p. 949.

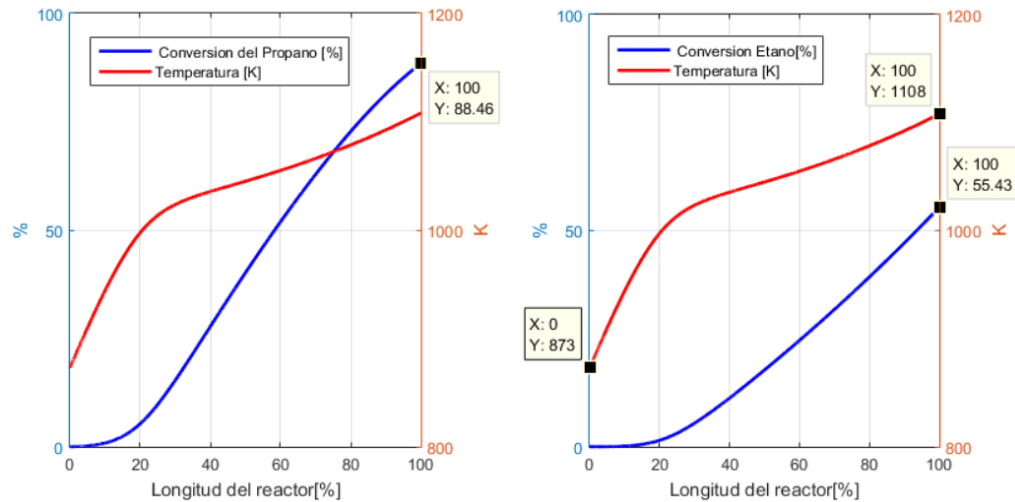
La Tabla 10 consolida los resultados de la simulación realizada y los obtenidos por Froment *et al.* Se observa que la desviación absoluta del etano es el valor más alto con 4,15%; esto demuestra dependencia respecto a la longitud total del reactor y no tanto del número de tubos del serpentín ya que el resto de resultados estuvieron con desviaciones absolutas inferiores al 3,5%.

Tabla 10. Comparativo entre los resultados de Froment et al. y la simulación del presente trabajo de los principales productos de la pirólisis de propano y sus mezclas.

Componentes gas efluente del HRT	Froment 1977, % wt	Modelo pirólisis mezclas etano-propano, %wt	Diferencia Absoluta
H ₂	3,00%	2,69%	0,31%
CH ₄	12,00%	13,75%	1,75%
C ₂ H ₂		0,10%	
C ₂ H ₄	38,00%	41,51%	3,51%
C ₂ H ₆	26,00%	21,85%	4,15%
C ₃ H ₆	8,00%	8,80%	0,80%
C ₃ H ₈		5,66%	
C ₄ H ₆		1,36%	
C ₄ H ₈		1,41%	
C ₆		2,87%	
Total		100,00%	

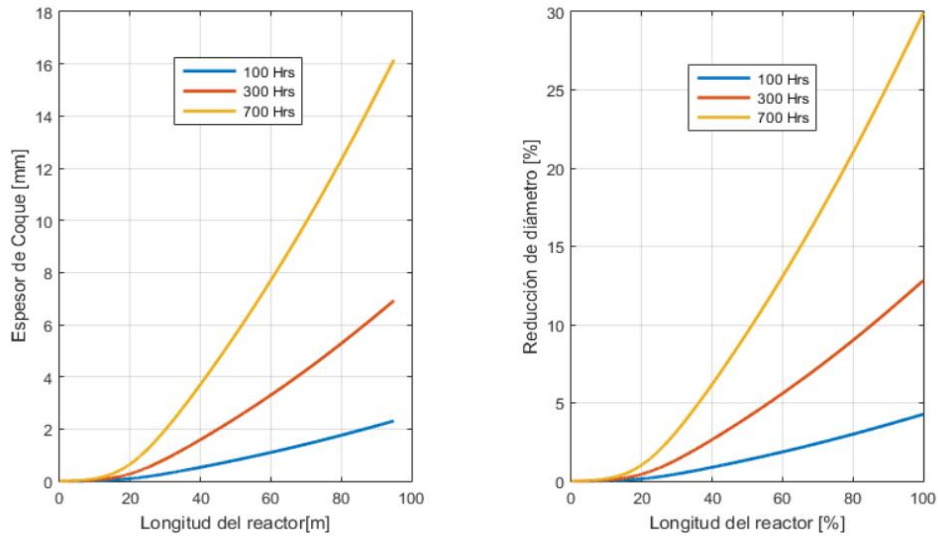
En la Figura 8 se puede observar el perfil de temperatura a lo largo del reactor contra la curva de conversión del etano con 55,43% a la salida del reactor y 88,5% para el propano a una temperatura de reacción de 1108 K (1535 °F).

Figura 8. Conversión del etano y propano vs temperatura modelo de mezclas.



Por otro lado, el efecto del tiempo de operación sobre la acumulación de coque en la pared interna del reactor se indica en la Figura 9. Como se puede observar, a 700 horas de operación, la capa de coque calculada a la salida del reactor es de aproximadamente 16 mm, esto equivale a una reducción del diámetro de casi el 30%. Al comparar el espesor de esta capa de coque con la generada en la simulación de la pirólisis de propano, es evidente que la pirólisis de mezclas genera más coque. En el anexo E.5 están las figuras de los perfiles de consumo y generación de productos, temperatura y caída de presión.

Figura 9. Efecto del tiempo de operación sobre el espesor de la capa de coque y reducción del diámetro del serpentín en la pirólisis del propano y sus mezclas.



Lo anterior demuestra que los resultados obtenidos son muy buenos y el modelo podrá usarse para llevar a cabo la pirólisis de mezclas de etano-propano con las especificaciones mecánicas de los hornos reactores de la planta Etileno II.

5.2 SIMULACIÓN DEL MODELO DE PIRÓLISIS DE PROPANO APLICADO A LOS HRT'S DE LA PLANTA ETILENO II

Dos simulaciones se llevaron a cabo: la primera; con el modelo de la sección 5.1.2, el reactor usado por Froment en la pirólisis del propano⁴⁴ pero con las condiciones de carga de diseño del HRT N°2; y la segunda, cambiando los parámetros de diseño mecánico a los correspondientes del HRT N°2. Esto con el fin de comparar los resultados entre los dos reactores.

⁴⁴ SUNDARAM, FROMENT. Kinetics of coke deposition in the thermal cracking of propane. Op. Cit., p. 641.

Los parámetros de diseño del HRT N°2 que se incluyeron en el modelo de pirólisis de propano fueron: la presión de entrada (309,14 kPa), longitud del reactor (90,41 m), diámetro interno del serpentín (0,108 m), flujo de carga (563,2 gm/s) y vapor de dilución (225,3 gm/s). Se mantuvo la misma temperatura de carga al reactor que usó Froment *et al.* en la pirólisis del propano (873 K) ya que siendo una variable muy influyente, la utilización de otro valor no permitiría una comparación adecuada de resultados.

Cabe recordar que la longitud total del reactor HRT N°2 es 4 m menor que la del reactor usado por Froment *et al.* La Tabla 11 indica los resultados de los flujos molares por componente a la entrada y salida para el modelo del HRT N°2.

Tabla 11. Resultados de composición molar de la simulación de pirólisis de propano en HRT N°2 de la planta Etileno II.

Componentes	Entrada, mol/s	Salida, mol/s	%mol
H ₂	0	4,695	18,42%
CH ₄	0	8,962	35,17%
C ₂ H ₂	0	0,046	0,18%
C ₂ H ₄	0	7,065	27,73%
C ₂ H ₆	0	0,689	2,71%
C ₃ H ₆	0	1,930	7,57%
C ₃ H ₈	12,77	1,248	4,90%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0	0,297	1,17%
C ₄ H ₈ (Buteno)	0	0,064	0,25%
C ₆	0	0,485	1,90%
Total	12,77	25,482	100%

En la Tabla 12 se puede observar que al ser mayor el volumen del reactor empleado por Froment, la densidad de calor es menor que la del HRT N°2 para alcanzar el mismo valor de temperatura. Así mismo, la conversión a etileno es levemente superior como se esperaría al tener un reactor de mayor volumen que opere a la misma condición de temperatura y cantidad de carga que uno más pequeño.

Tabla 12. Resultados de la simulación de pirólisis de propano en HRT N°2 de la planta Etileno II.

Variable	Simulación con HRT Froment	HRT N°2 Planta Etileno II
Temperatura salida gas de proceso, K	1132	1132
Presión salida, Pa	252900	254600
Qz, J/mol·s ²	52900	55500
Velocidad de deposición de coque, gm/m ² h	17,19	16,51
Capa de coque a 700 hrs operación, mm	7,522	7,84
Reducción del diámetro a 700 hs operación, %	13,93	14,52
Conversión, %	90,8%	90,2%
Selectividad a Etileno, %	61,5%	61,3%
Selectividad a Propileno, %	16,2%	16,8%

La velocidad de deposición de coque en el HRT N°2 es menor que la calculada con el reactor de Froment; sin embargo, el espesor de la capa de coque es menor en este último, siendo totalmente lógico ya que se dispone de mayor área interna para distribuir el coque formado por la reacción de pirólisis. Del mismo modo, la presión de salida es menor en el reactor empleado por Froment; dada la mayor longitud de este, existe mayor caída de presión.

La distribución másica indicada en la Tabla 13 sería la composición esperada para el gas efluente del HRT N°2 de la planta Etileno II para el caso de la pirólisis del propano.

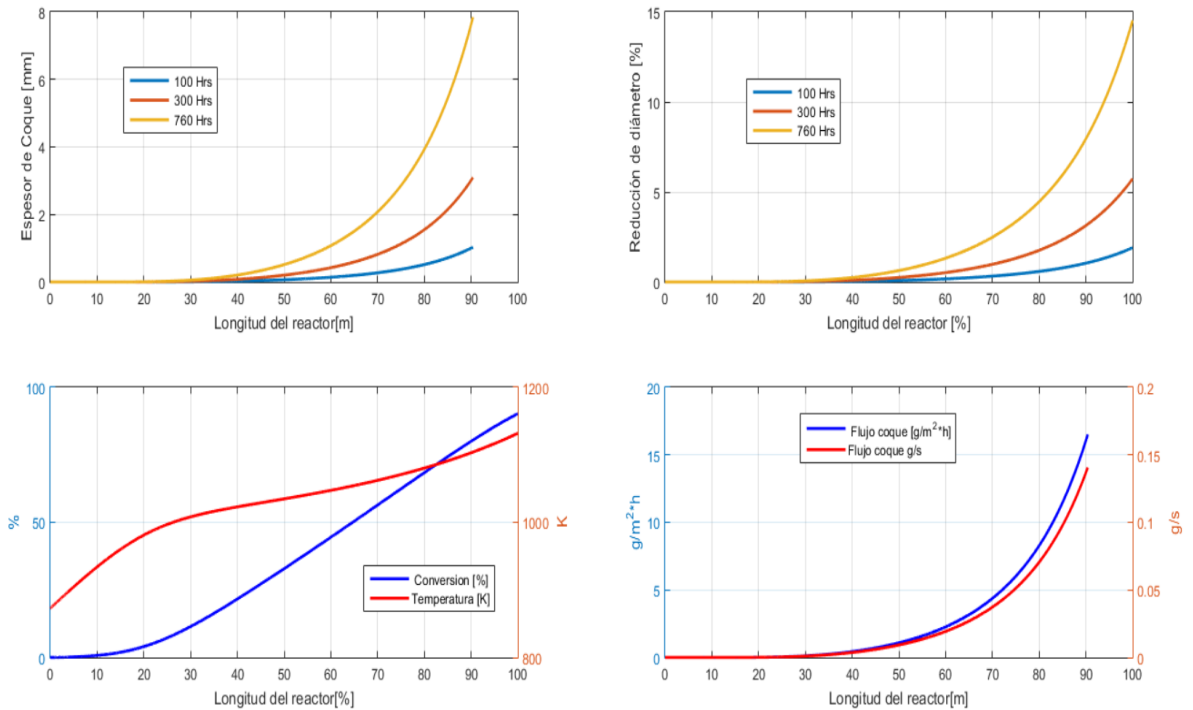
Tabla 13. Análisis de desviaciones entre simulaciones de pirólisis de propano del modelo de Froment y HRT N°2 de la planta Etileno II.

Composición gas efluente del HRT	Simulación con HRT Froment, %w	HRT N°2 Planta Etileno II, %w	Diferencia absoluta
H ₂	1,66%	1,66%	0,00%
CH ₄	25,66%	25,35%	0,31%
C ₂ H ₂	0,21%	0,21%	0,00%
C ₂ H ₄	35,23%	34,95%	0,29%
C ₂ H ₆	3,72%	3,66%	0,06%
C ₃ H ₆	13,95%	14,32%	0,37%
C ₃ H ₈	9,16%	9,71%	0,55%
C ₄ H ₆	2,90%	2,83%	0,07%
C ₄ H ₈	0,64%	0,64%	0,01%
C ₆	6,87%	6,68%	0,18%
Total	100,00%	100,00%	

Los perfiles de temperatura, conversión, velocidad de deposición y espesor de capa de coque a diferentes tiempos de operación del HRT se pueden ver en la Figura 10.

En el anexo D.6 se pueden observar las Figuras de los demás perfiles generados por Matlab para la simulación de este caso.

Figura 10. Valores esperados de espesor de la capa de coque, reducción del diámetro, conversión y temperatura, simulación de pirólisis de propano en HRT N°2 de la planta Etileno II.



5.3 SIMULACIÓN DEL MODELO DE PIRÓLISIS DE MEZCLAS DE ETANO-PROPANO APLICADO A LOS HRT'S DE LA PLANTA ETILENO II

Al igual que en el caso de la simulación de la pirólisis del propano, se incluyeron los parámetros de diseño del HRT N°2 ya reportados en el modelo anterior y se realizaron las simulaciones de la pirólisis de mezclas con las condiciones de diseño de flujo de carga y presión de entrada del HRT N°2 en el reactor

especificado por Froment⁴⁵. La temperatura de carga para ambos casos fue de 873 K y la mezcla de etano/propano en la carga fue 50%p/50%p, respectivamente.

En la Tabla 14 se indican los flujos molares a la entrada y salida del reactor HRT N° 2 y la composición molar del gas efluente. Es claro, en este caso, que se requiere mayor densidad de flujo de calor para operar a la misma temperatura de salida del reactor usado por Froment y este valor está en el rango operativo de los HRT's de la planta Etileno II.

Tabla 14. Resultados de la simulación de pirólisis de mezclas de etano-propano 50/50 %p en HRT N°2 de la planta Etileno II.

Componentes	Entrada, mol/s	Salida, mol/s	%mol
H ₂		7,629	27,59%
CH ₄		4,862	17,58%
C ₂ H ₂		0,0216	0,08%
C ₂ H ₄		8,389	30,34%
C ₂ H ₆	9,365	4,252	15,38%
C ₃ H ₆		1,230	4,45%
C ₃ H ₈	6,385	0,764	2,76%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)		0,1401	0,51%
C ₄ H ₈ (Buteno)		0,1619	0,59%
C ₆		0,2044	0,74%
Total	15,750	27,654	100%

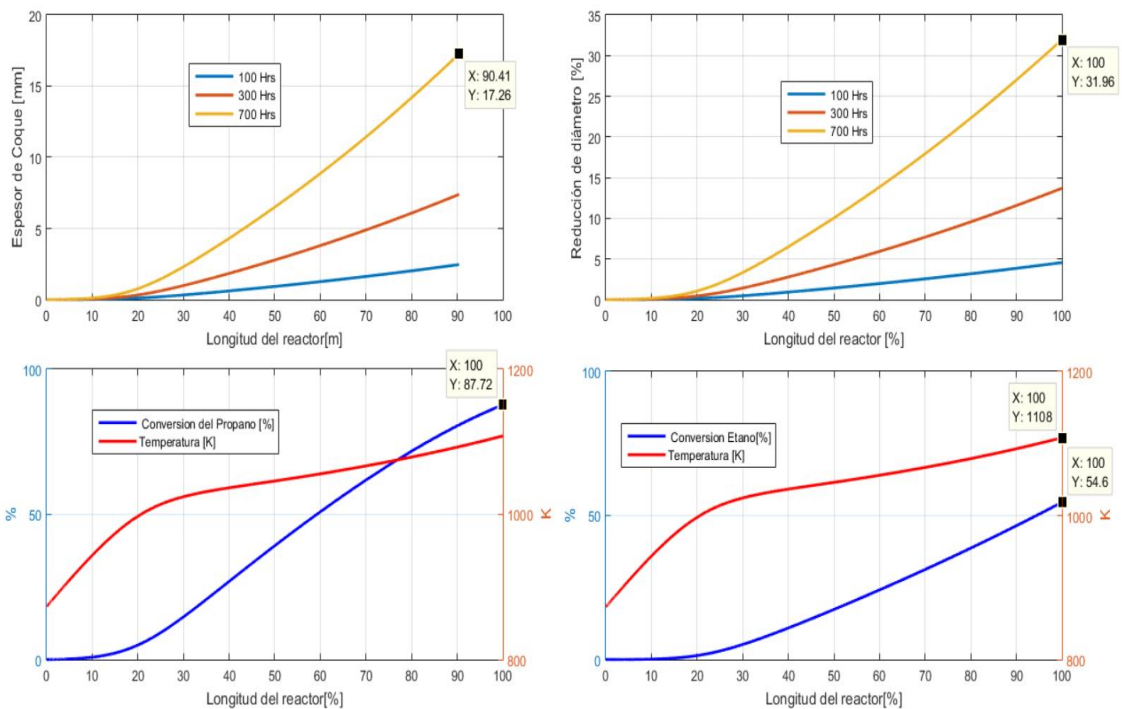
Variable	Simulación HRT Froment	HRT N°2 Planta Etileno II
Temperatura salida gas de proceso, K	1108	1108
Presión salida, Pa	245800	249400
Qz, J/mol·s ²	61500	64100
Velocidad de depositación de coque, gm/m ² h	38,33	39,45
Capa de coque a 700 hrs operación, mm	16,77	17,26
Reducción del diámetro a 700 hs operación, %	31,06	31,96
Conversión C ₃ H ₈ , %	88,5%	88,0%
Conversión C ₂ H ₆ , %	55,2%	54,6%
Selectividad a Etileno, %	78,4%	78,2%
Selectividad a Propileno, %	74,2%	75,6%

⁴⁵ SUNDARAM, FROMENT. Modeling of thermal cracking kinetics – 1. Thermal cracking of ethane, propane and their mixtures. Op. Cit., p. 607.

De otro lado, se puede observar en la Tabla 14 que la velocidad de deposición de coque es 0,49 gm/m²·h mayor en el HRT N° 2. Debido a que el propileno es un precursor de coque y, al estar en mayor concentración a la salida del reactor HRT N°2, es de esperar mayor tendencia a la formación de coque tal como lo han reportado los investigadores^{46 47 48}.

Un perfil del crecimiento de la capa de coque y reducción del diámetro a lo largo del serpentín se presenta en la Figura 11. Así mismo, la Figura 11 presenta el perfil de temperatura y conversión tanto del etano y propano a 1108 K (1535 °F).

Figura 11. Valores esperados de espesor de la capa de coque, reducción del diámetro, conversión y temperatura, simulación de pirólisis de mezclas etano-propano en HRT N°2 de la planta Etileno II.



⁴⁶ SUNDARAM, FROMENT. Kinetics of coke deposition in the thermal cracking of propane. Op. Cit., p. 640.

⁴⁷ SUNDARAM, VAN DAMME and FROMENT. Coke deposition in the thermal cracking of ethane. Op. Cit., p. 948.

⁴⁸ SHOKROLLAHI, et al. Op. Cit., p. 552.

La Tabla 15 tiene la distribución másica que se esperaría al llevar a cabo la pirólisis de mezclas de etano-propano en cualquiera de los HRT's de la planta Etileno II. Comparando estos resultados con el diseño de pirólisis de etano de la planta Etileno II, el contenido de propileno pasaría de 0,75%p a 5,86%p; el metano pasaría de 6,81%p a 13,56%p; el hidrógeno pasaría de 4,03% a 2,65%p.

De otro lado, la selectividad a etileno y propileno es significativamente mayor cuando disminuye el contenido de propano en la corriente de alimento. Esto demuestra que existe un óptimo donde se puede maximizar la selectividad a los productos valiosos y al mismo tiempo que se minimice la formación de coque⁴⁹.

Tabla 15. Análisis de desviaciones entre simulaciones de pirólisis de mezclas de etano-propano 50/50 %p del modelo de Froment y HRT N°2 de la planta Etileno II.

Componentes gas efluente del HRT	Simulación HRT Froment, %w	HRT N°2 Planta Etileno II, %w	Diferencia absoluta
H ₂	2,68%	2,65%	0,02%
CH ₄	13,77%	13,56%	0,21%
C ₂ H ₂	0,10%	0,10%	0,00%
C ₂ H ₄	41,33%	40,92%	0,41%
C ₂ H ₆	21,87%	22,23%	0,36%
C ₃ H ₆	8,81%	9,00%	0,19%
C ₃ H ₈	5,63%	5,86%	0,23%
C ₄ H ₆	1,36%	1,32%	0,05%
C ₄ H ₈	1,60%	1,58%	0,02%
C ₆	2,86%	2,78%	0,09%
Total	100,00%	100,00%	

Posteriormente, se realizaron tres corridas a diferentes contenidos de propano y se evaluaron a 1111 K (1540 °F). La temperatura de carga se mantuvo en 873 K (1112 °F). Los resultados se presentan en la Tabla 16 de donde se puede observar que en la medida en que aumenta el contenido de propano en la

⁴⁹ BERRENI, Mehdi and WANG, Meidhong. Modelling and dynamic optimization of thermal cracking of propane for ethylene manufacturing. Op. Cit., p. 2882 – 2885.

corriente de alimento al reactor, la densidad de calor disminuye al mismo tiempo que se obtiene menor espesor de capa de coque a las 700 h de operación.

Tabla 16. Resultados de corridas a diferentes relaciones de carga etano-propano.

Variable	25 / 75 %wt mezcla C2H6 / C3H8	50 / 50 %wt mezcla C2H6 / C3H8	75 / 25 %wt mezcla C2H6 / C3H8
Temperatura salida gas de proceso, K	1111	1111	1111
Presión entrada, Pa	309145	309145	309145
Presión salida, Pa	253000	243800	239900
QZ, J/mol·s ²	59590	65150	71050
Velocidad de depositación de coque, gm/m ² h	38,37	40,01	42,93
Capa de coque a 700 hrs operación, mm	16,79	17,5	18,78
Reducción del diámetro a 700 hs operación, %	31,09	32,41	34,78
Conversión C3H8, %	87,2%	88,4%	89,3%
Conversión C2H6, %	46,8%	56,1%	59,4%
Selectividad a Etileno, %	71,1%	78,5%	86,1%
Selectividad a Propileno, %	20,6%	21,4%	27,8%

En la Tabla 17 se puede observar, claramente, la relación directa entre el incremento del valor de concentración de etileno y el del contenido de etano en la carga.

Tabla 17. Composiciones a diferentes relaciones etano-propano evaluadas a 1111K.

Componentes gas efluente del HRT	25/75 %wt mezcla C2H6/C3H8	50/50 %wt mezcla C2H6/C3H8	75/25 %wt mezcla C2H6/C3H8
H ₂	2,12%	2,70%	3,29%
CH ₄	18,63%	13,70%	8,62%
C ₂ H ₂	0,15%	0,10%	0,06%
C ₂ H ₄	36,83%	41,69%	46,43%
C ₂ H ₆	13,11%	21,51%	29,41%
C ₃ H ₆	12,67%	8,84%	5,71%
C ₃ H ₈	9,48%	5,68%	2,60%
C ₄ H ₆	1,83%	1,37%	0,85%
C ₄ H ₈	1,25%	1,58%	1,32%
C ₆	3,93%	2,83%	1,72%
Total	100,00%	100,00%	100,00%

Cabe resaltar que la selectividad a propileno de la Tabla 16 aumenta de manera inversa a la concentración de propano en la carga. Esto último se debe, principalmente, a que la conversión del propano es muy alta, por tanto, el propano no convertido es menor y esto favorece la selectividad.

5.4 DISEÑO Y ANÁLISIS DE FACTORES PARA DETERMINAR LAS MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL HRT N° 2

Dado que se dispone de dos alternativas de carga, la primera es la pirólisis de propano y la segunda, la pirólisis de mezclas de etano-propano, es necesario realizar un diseño factorial no replicado de dos niveles y tres factores (2^3) para cada caso, con el fin de identificar las mejores condiciones de temperatura, relación vapor/carga y tipo de carga que favorece la selectividad a etileno.

En las corridas del modelo de la pirólisis de mezclas, se mantuvo constante la temperatura de entrada y el flujo de carga al reactor (873K y 564 g/s). Los datos de las corridas se indican en el Anexo I.

En las corridas del modelo de pirólisis de propano, se mantuvo constante la temperatura de carga pero se varió el flujo de entrada entre 360 y 564 g/s. Los datos de las corridas se indican en el Anexo J.

5.4.1 Análisis del caso de pirólisis de etano El hallazgo de la baja conversión actual de los HRT's de la planta Etileno II motivó la consideración de otro aspecto a tener en cuenta en la producción de etileno, este es, aprovechar la carga de etano de tal modo que la selectividad a etileno sea lo más alta posible, de este modo se realizó un análisis de factores entre las variables más importantes de la pirólisis de etano con el fin de que los operadores de la planta Etileno II tengan una mejor operación de los HRT's. Los rangos de las variables consideradas se

establecieron con la experiencia que se tiene en la operación de dichos hornos reactores térmicos. Los resultados de las corridas se indican en el Anexo K.

Mediante la ayuda de la herramienta computacional Minitab, se llevaron a cabo los diseños de los análisis factoriales. La aleatorización de las variables y los resultados de las corridas, realizadas en Matlab para determinar la conversión y selectividad, se reportan, como se indica, en la Tabla 18.

Tabla 18. Aleatorización de las corridas para determinar los efectos de los factores principales sobre la selectividad a etileno en el modelo de pirólisis de etano.

02_Septiembre_2016

Corridas aleatorizadas del modelo de pirólisis de etano

Temperatura carga = 797,6K (Corresponde al HRT N°1)

Composición de carga: Corresponde a la mezcla entre corriente de Turbo y reciclo interno de etano de planta.

Corrida	Temperatura de reacción	Rel vapor/carga	Flujo_Carga	Flujo_Vapor	Conversión a 760 h	Selectividad a Etileno
	K	adm	gm/s	gm/s	%	%
1	1064	0,3	360	108	41,78	86,38
2	1116	0,3	360	108	68,56	76,96
3	1064	0,7	360	252	38,95	89,69
4	1116	0,7	360	252	65,72	82,76
5	1064	0,3	564	169,2	33,41	88,98
6	1116	0,3	564	169,2	57,84	83,24
7	1064	0,7	564	394,8	19,96	97,21
8	1116	0,7	564	394,8	48,28	92,16
9	1046	0,5	462	231	25,24	93,01
10	1134	0,50	462	231	69,21	82,09
11	1090	0,16	462	76	52,97	77,47
12	1090	0,84	462	386	39,40	93,65
13	1090	0,50	290	145	59,24	78,88
14	1090	0,50	634	317	34,09	93,48
15	1090	0,50	462	231	48,02	87,88

Valor min	1064	0,3	360	108	20,0	76,96
Valor max	1116	0,7	564	394,8	68,6	97,21

Mediante un diagrama de Pareto de efectos se compara la magnitud relativa y la significancia estadística de los efectos principales e interacciones. La Figura 12

indica, claramente, que los tres factores principales tienen un efecto significativo sobre la selectividad a etileno.

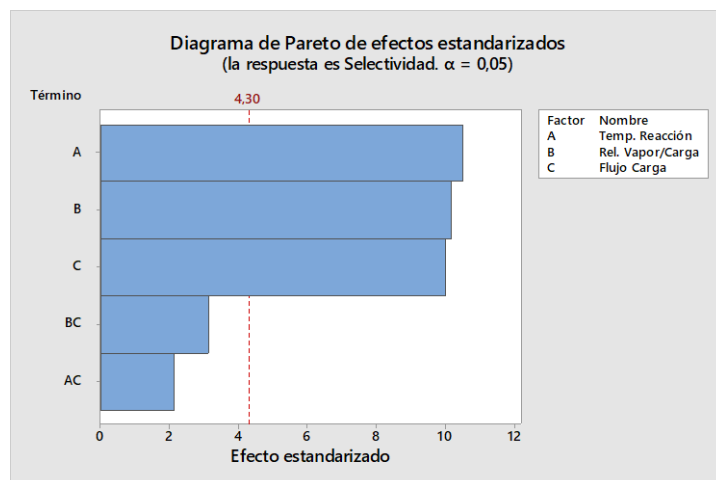
Donde:

A= Temperatura de reacción.

B= Relación vapor/carga.

C = Flujo de carga la reactor.

Figura 12. Diagrama de Pareto de los efectos principales sobre la selectividad a etileno en la pirólisis de etano.



Se retiran del modelo las interacciones BC y AC con lo que se obtiene la ecuación para la selectividad en función de los factores principales:

$$S_{C_2H_4} = 200,2 - 0,1282 \cdot T_{rxn} + 19,57 \cdot Rel_{vapor/carga} + 0,03614 \cdot F_{Carga} \quad (14)$$

Con un coeficiente de correlación R^2 de 94,38% y una desviación estándar de 1,71%.

Donde:

$S_{C_2H_4}$ = Selectividad a etileno, %.

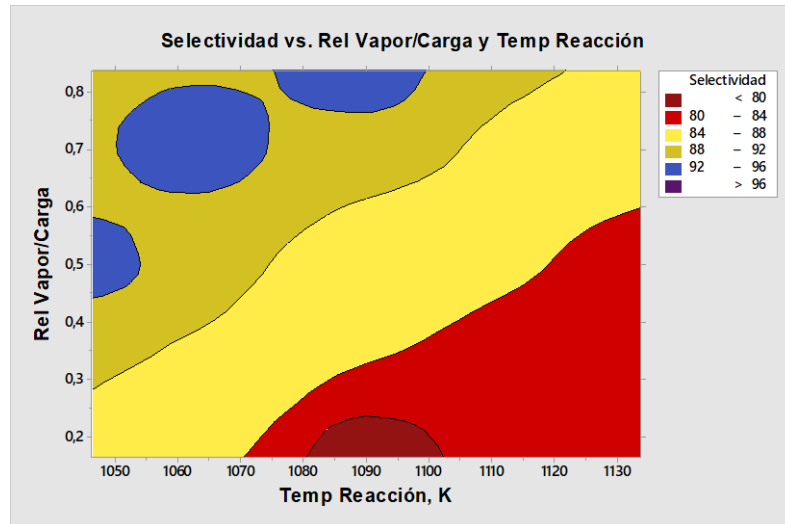
T_{rxn} = Temperatura de reacción, K.

$Rel_{vapor/carga}$ = Relación másica vapor de dilución/hidrocarburo alimentado.

F_{Carga} = Flujo de etano carga.

El gráfico de contornos de la Figura 13 indica, claramente, que en la pirólisis de etano, la selectividad a etileno se favorece a baja temperatura de reacción y alta relación vapor/carga.

Figura 13. Gráfico de contorno entre la relación vapor/carga, temperatura de reacción y la selectividad a etileno en la pirólisis de etano.



5.4.2 Análisis del caso de pirólisis de mezclas de etano-propano Mediante la ayuda de la herramienta computacional Minitab, se llevaron a cabo los diseños de los análisis factoriales. La aleatorización de las variables y los resultados de las corridas realizadas en Matlab para determinar la conversión y selectividad se reportan, como se indica, en la Tabla 19.

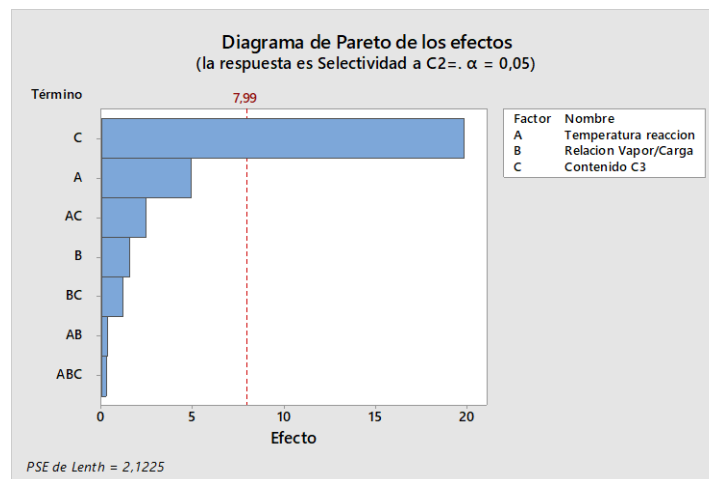
Inicialmente se corre el modelo con todos los factores y todas las interacciones, como se puede observar en la Figura 14.

Tabla 19. Aleatorización de las corridas para determinar los efectos de los factores principales sobre la selectividad a etileno en el modelo de pirólisis de mezclas.

Corrida	Temperatura de reacción	Rel vapor/carga	Contenido C3	Flujo_Carga	Flujo_Vapor	Conversión Global	Selectividad a Etileno	Selectividad a Propileno
	K	adm	%	gm/s	gm/s	%	%	%
1	1064	0,3	20,0%	564	169,2	43,16%	85,6%	38,3%
2	1130	0,3	20,0%	564	169,2	71,48%	87,5%	27,8%
3	1064	0,7	20,0%	564	394,8	34,67%	87,8%	39,2%
4	1130	0,7	20,0%	564	394,8	64,06%	91,0%	30,2%
5	1064	0,3	80,0%	564	169,2	57,50%	64,2%	29,8%
6	1130	0,3	80,0%	564	169,2	80,81%	71,5%	15,7%
7	1064	0,7	80,0%	564	394,8	46,66%	64,5%	35,1%
8	1130	0,7	80,0%	564	394,8	77,20%	72,0%	21,4%

Valor min	1064	0,3	0,2	564	169,2	0,35	0,64	15,7%
Valor max	1130	0,7	0,8	564	394,8	0,81	0,91	39,2%

Figura 14. Diagrama de Pareto de los efectos principales sobre la selectividad a etileno en la pirólisis de mezclas de etano-propano.



La Figura 14 indica que el principal efecto significativo ($\alpha = 0,05$) sobre la selectividad a etileno, es el contenido de propano; por tanto, se retiran las interacciones ABC y AB del análisis y se obtiene un nuevo diagrama de Pareto donde ahora se observa en la Figura 15 que los factores A, B y la interacción AC

superan la línea de referencia de 4.3 y, por ende, se toman estos efectos para la definición de la ecuación de la selectividad.

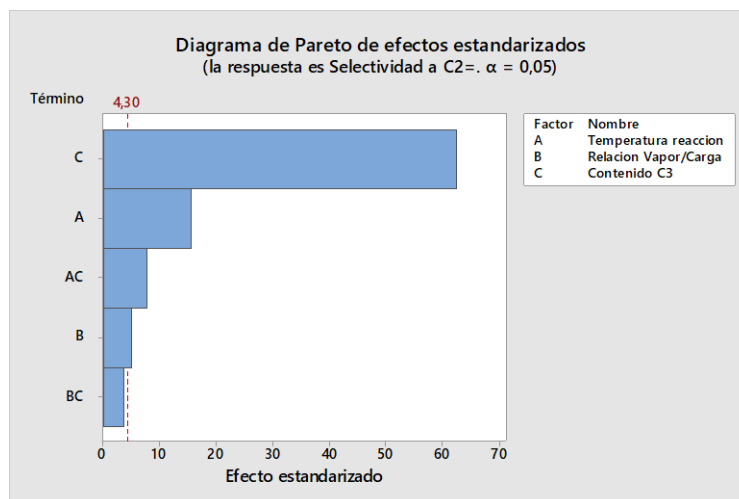
Donde,

A= Temperatura de reacción.

B= Relación vapor/carga.

C = Contenido de propano.

Figura 15. Diagrama de Pareto de los efectos principales sobre la selectividad a etileno en la pirólisis de mezclas de etano-propano sin las interacciones AB y ABC.



De este modo, la ecuación para la selectividad en función de los tres factores principales y la interacción AC es:

$$S_{C_2H_4} = (80,2 + 0,011 \cdot T_{rxn} + 4,406 \cdot Rel_{vapor/carga} - 177,6 \cdot W_{C_3H_8} + \dots + 0,1318 \cdot T_{rxn} \cdot W_{C_3H_8}) \cdot 100 \quad (15)$$

Con un coeficiente de correlación R^2 de 99,66% y una desviación estándar de 0,572%.

Donde,

$S_{C_2H_4}$ = Selectividad a etileno, %.

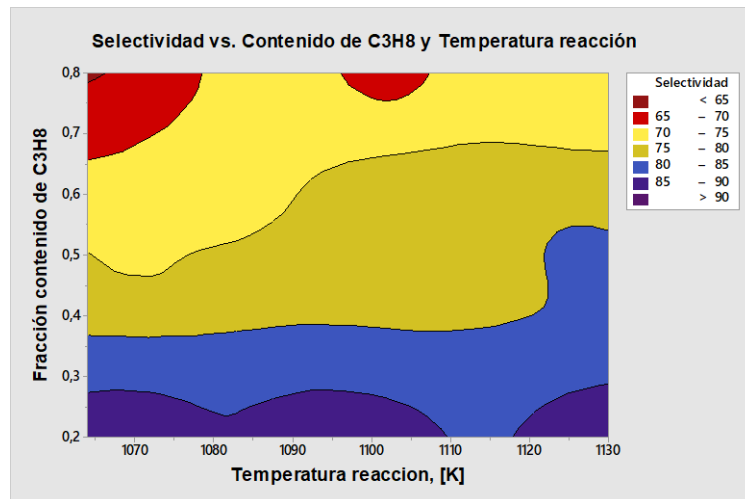
T_{rxn} = Temperatura de reacción, K.

$Rel_{vapor/carga}$ = Relación másica vapor de dilución/hidrocarburo alimentado.

$W_{C_3H_8}$ = Fracción másica de propano en la carga.

En el caso de la pirólisis de mezclas de etano-propano, el gráfico de contornos de la Figura 16 indica que se pueden obtener selectividades a etileno superiores al 85% siempre que se minimice el contenido de propano. En este caso, con contenidos de propano entre 35 y 70%, se pueden lograr selectividades a etileno del 70 al 80%.

Figura 16. Gráfico de contorno entre la relación vapor/carga, temperatura de reacción y la selectividad a etileno en la pirólisis de mezclas etano-propano.



En la Tabla 20 se reporta el análisis de varianza del modelo donde se puede observar que el efecto del factor relación de vapor/carga no es significativo, aunque haya superado la línea de referencia de significancia estadística; sin embargo, al ser esta una variable muy importante en el proceso de pirólisis, se decide mantener dicho factor en el modelo estadístico definido en la ecuación 15.

Tabla 20. Análisis de varianza de los efectos de la temperatura de reacción y relación vapor/carga sobre la variable de respuesta selectividad.

Termino	Media	Desviación estándar	Varianza	Suma cuadrados	Efecto	Valor T	Valor P
Temperatura reacción, K	1097	35,3	1244,6	9635984	5,74	15,62	0,004
Relación vapor/carga	0,5	0,2128	0,0457	2,32	1,62	5,1	0,036
Contenido de propano, %	0,5	0,321	0,103	2,7	-19,895	-62,66	0
Selectividad	78,02	11,09	123,06	49555,3	-0,336	0,03	0,109
Temperatura reacción * Contenido propano	-	-	-	-	2,45	7,72	0,016
Relación vapor/carga * Contenido propano	-	-	-	-	-1,2	-3,81	0,062

5.4.3 Análisis del caso de pirólisis de propano Mediante la ayuda de la herramienta computacional Minitab, se llevaron a cabo los diseños de los análisis factoriales. La aleatorización de las variables y las corridas realizadas en Matlab para determinar la selectividad a etileno se reportan en la Tabla 21.

Tabla 21. Aleatorización de las corridas para determinar los efectos de los factores principales sobre la selectividad a etileno en el modelo de pirólisis de propano.

Corrida	Temperatura de reacción	Rel vapor/carga	Flujo_Carga	Flujo_Vapor	Selectividad a Etileno
	K	adm	gm/s	gm/s	%
1	1064	0,3	360	108	54,65
2	1130	0,3	360	108	60,50
3	1064	0,7	360	252	57,07
4	1130	0,7	360	252	63,13
5	1064	0,3	564	169,2	55,20
6	1130	0,3	564	169,2	60,56
7	1064	0,7	564	394,8	56,88
8	1130	0,7	564	394,8	62,57

La Figura 17 indica que los principales efectos significativos ($\alpha = 0.05$) que superan la línea de referencia y que favorecen la selectividad a etileno son la temperatura de reacción y la relación vapor/carga, por tanto, se retira el factor C y las interacciones AB, AC y ABC del análisis.

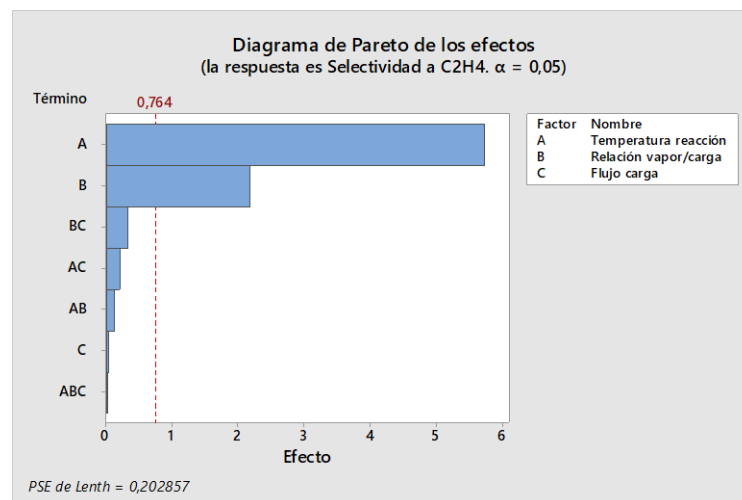
Donde,

A= Temperatura de reacción.

B= Relación vapor/carga.

C = Flujo de carga.

Figura 17. Diagrama de Pareto de los efectos principales sobre la selectividad a etileno en la pirólisis de propano.



Luego de correr el modelo en Minitab sin el factor C y las interacciones ya mencionadas, la ecuación de selectividad para dicho modelo es:

$$S_{C_2H_4} = -39,33 + 0,08698 \cdot T_{rxn} + 5,459 \cdot Rel_{vapor/carga} \quad (16)$$

Con un coeficiente de correlación R^2 de 99,52% y una desviación estándar de 0,269%.

Donde:

$S_{C_2H_4}$ = Selectividad a etileno, %.

T_{rxn} = Temperatura de reacción, K.

$Rel_{vapor/carga}$ = Relación másica vapor de dilución/hidrocarburo alimentado.

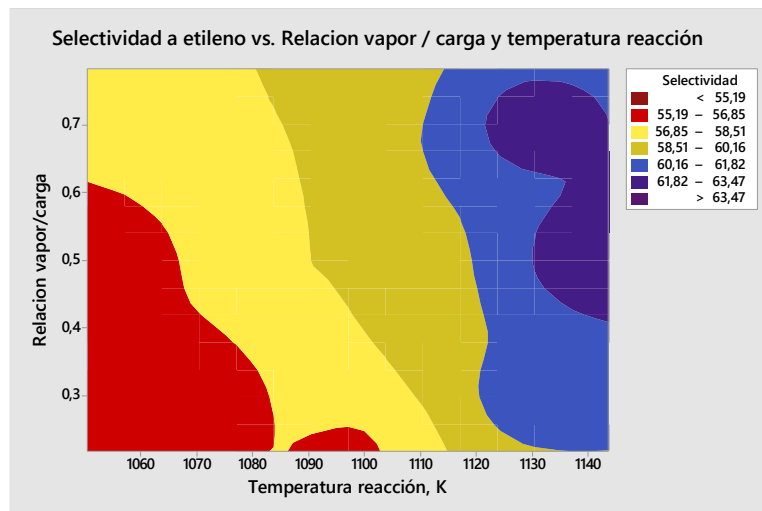
Tabla 22. Análisis de varianza de los efectos de la temperatura de reacción y relación vapor/carga a la variable de respuesta selectividad en modelo pirólisis de propano.

Termino	Media	Desviación estándar	Varianza	Suma cuadrados	Efecto	Valor T	Valor P
Temperatura reacción, K	1097	35,3	1244,6	9635984	5,74	30,17	0,000
Relación vapor/carga, lb vapor/lb carga	0,5	0,2138	0,0457	2,32	2,18	11,48	0,0000
Flujo carga, g/s	462	109	11890,3	1790784	-	-	-
Selectividad, %	58,82	3,29	10,83	27755	-	-	-

La Tabla 22 indica que los valores P son menores a la significancia considerada ($\alpha = 0.05$), por tanto, confirman la selección de los dos factores considerados en el modelo.

De otro lado, el gráfico de contornos de la Figura 18 indica que la máxima selectividad que se puede lograr con los HRT's de la planta es de 60% a la temperatura máxima de diseño de 1118 K (1553 °F).

Figura 18. Contorno de respuesta entre la temperatura de reacción, la relación vapor/carga y la selectividad a etileno en la pirólisis de propano.



5.5 MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las mejores condiciones de operación se definieron teniendo en cuenta los siguientes criterios:

1. Máxima rentabilidad anual.
2. El ciclo de corrida de un HRT termina cuando el espesor de capa de coque calculada a la salida del reactor es de 20 mm. Este valor se toma como el 55% del espesor de la capa calculada para la condición actual de operación de los hornos reactores térmicos de la planta Etileno II equivalente a 85 días de operación (Ver anexo H10).

De este modo es posible comparar qué condiciones de operación favorecen el máximo tiempo de corrida de los HRT's independientemente del tipo de pirólisis que se esté evaluando.

Modelo pirólisis de mezclas etano-propano:

Para el caso de la pirólisis de mezclas de etano-propano y de acuerdo con los resultados del análisis factorial llevado a cabo se definen los siguientes rangos de operación:

1. El rango más adecuado de mezcla está entre el 20 y 80% de C_3H_8 .
2. La temperatura de reacción está entre 1064K (1455°F) y 1118K (1553°F).
3. La relación vapor carga está entre 0,3 y 0,7 lb vapor/ lb carga al reactor.

Así mismo, se puede afirmar que:

1. Maximizar el vapor favorece la selectividad a etileno y reduce la formación de coque.
2. El espesor de la capa de coque a la salida del reactor varió entre 9,78mm (18% reducción del diámetro) a 21,89 mm (40,54% reducción del diámetro) a 760 horas de operación continua. Por tanto, el tiempo de operación en este modo,

estaría limitado entre 40 y 80 días dependiendo del contenido de propano, la temperatura de reacción y la relación vapor/carga.

3. La selectividad a propileno está comprendida entre el 23 y 39% equivalente a una producción anual entre 9965 a 10800 Tn/año.

Modelo pirólisis de propano:

Para el caso de la pirólisis de propano y de acuerdo con los resultados del análisis factorial llevado a cabo se definen los siguientes rangos de operación:

1. El rango temperatura de reacción más adecuada para llevar a cabo la pirólisis de propano está comprendido entre 1050K (1430°F) y 1118K (1553°F).
2. La selectividad a etileno esperada en el rango de temperatura seleccionado está entre 54,6% y 60,6% pudiéndose lograr selectividades hasta de 63% pero no posibles, actualmente, por restricciones de metalurgia y volumen del reactor.
3. El rango de vapor de dilución/carga está entre 0,3 a 0,6 lb vapor/lb carga al reactor. El principal efecto de la variación del vapor se refleja en la velocidad de deposición de coque pero, como se evidencia en el Anexo P, la mayor rentabilidad anual se obtiene minimizando la relación vapor/carga a pesar de favorecer la formación de coque.

Así mismo se puede afirmar que:

1. El espesor de la capa de coque varió entre 2 mm y 12 mm a 760 horas de operación, siendo mínima cuando se opera a baja severidad y alta relación vapor/carga.
2. Se estima un tiempo de operación entre 95 a 180 días de operación continua, dependiendo de las condiciones de temperatura y relación vapor/carga a las que se opere.
3. La selectividad a propileno está comprendida entre el 18 y 26% equivalente a una producción anual entre 10556 a 13430 Tn/año.

6. CONCLUSIONES

- Los resultados de las simulaciones de la pirólisis de etano, a las condiciones reales de operación de los hornos de la planta Etileno II, estuvieron acordes a los resultados de las cromatografías realizadas en laboratorio industrial. Las desviaciones absolutas observadas en las concentraciones de los componentes del gas efluente y los de la simulación, son bastante bajas; sólo la estimación del etano superó el 5% de desviación.
- En el caso de la pirólisis de etano se pudo determinar que la conversión real de los hornos de la planta Etileno II está entre 20 y 30% por debajo del valor del diseño y mediante la herramienta desarrollada se pudo comprobar que esto se debe, principalmente, a que la temperatura de carga es significativamente inferior a la del diseño e, incluso, a la reportada en la literatura. La situación actual en que se está llevando a cabo la pirólisis de etano tiene un impacto económico potencial de \$10.436,8 KUS\$/año por horno reactor, ver Anexo N. Así las cosas, es imperativo recuperar la transferencia de calor en la zona convectiva de los hornos reactores de la planta Etileno II para poder aumentar la temperatura de entrada de carga al reactor de 800K (700°F) al valor de diseño 913K (762°F). Otros efectos de esta situación son la alta densidad de flujo de calor que están suministrando los quemadores para poder satisfacer el requerimiento de temperatura de reacción y el desaprovechamiento de, aproximadamente, el 30% del reactor como precalentador de carga. De otro lado, la estimación de la capa coque y la velocidad de acumulación estuvo acorde con los datos de caída de presión observados en planta para los tiempos de operación evaluados.

- La consideración de modelar inicialmente la pirólisis de etano y luego validar dicho modelo con las condiciones reales de la planta fue totalmente acertada ya que facilitó la realización de los modelos de pirólisis de propano puro y mezclas de este con etano. Así mismo, el haber validado previamente dichos modelos con datos de literatura científica donde emplearon hornos reactores térmicos (HRT's) muy similares a los que se tienen en la planta Etileno II da un grado de confianza muy alto para la toma de la decisión de llevar a cabo la pirólisis de propano o mezclas de este con etano en los hornos reactores de la planta Etileno II.
- La definición de las condiciones de operación para la pirólisis de mezclas de etano-propano y propano puro estuvo enmarcada, principalmente, en los límites de capacidad de calor de los quemadores, la metalurgia de los tubos de la zona radiante y la relación vapor/carga. Por tanto, los rangos de operación recomendados garantizan que no se pondrá en riesgo la seguridad ni la integridad de los equipos estudiados. Sin embargo, es muy importante tener en cuenta que cambiará la composición del gas efluente de los hornos reactores y que el contenido de propileno se incrementará desde 0,7%p hasta valores de 15%p para el caso de la pirólisis de propano puro. Indudablemente, este aspecto tendrá que tenerse en cuenta y deberá ser evaluado el impacto de este cambio en las condiciones de proceso y equipos aguas abajo de los hornos. Así mismo, se pudo demostrar que la pirólisis de mezclas de etano-propano produce mayor cantidad de coque comparada con la pirólisis de propano puro, cuando estas son evaluadas a las mismas condiciones de temperatura de reacción y tiempo de operación. Esto favorece la pirólisis de propano puro sobre la de mezclas de este con etano ya que los tiempos de operación son mayores y el requerimiento energético es menor.
- Para llevar a cabo una simulación de la operación de un reactor de este tipo, es importante tener en cuenta el tiempo de operación que el HRT tiene

acumulado, debido a que el coque depositado en ese tiempo reduce el volumen del reactor y, con ello, la selectividad y conversión.

- Dado que las condiciones de carga y temperatura no siempre se podrán mantener en un único punto, lo mejor es consultar los gráficos de contorno para determinar las mejores condiciones, simularlas en la herramienta de Matlab y analizar los resultados antes de hacer ajustes al reactor. El empezar a incorporar este tipo de metodología de análisis en los operadores de la planta, garantizará que la operación siempre esté orientada a ser más eficiente y rentable, maximizando la selectividad a etileno.
- Los hornos reactores térmicos de la planta Etileno II tienen la capacidad (diseño) de llevar a cabo la pirólisis de mezclas de etano-propano o propano puro en las condiciones de operación mencionadas anteriormente y no es requerido hacer cambios mecánicos ni al reactor ni a los quemadores de gas.

7. RECOMENDACIONES

- Es importante tener en cuenta que la pirólisis de propano aumentará la producción de propileno de 1.132 a 13.400 Tn/año; por tanto, es muy importante evaluar el cambio en las condiciones de operación y si los equipos aguas abajo de los HRT's podrán manejar este aumento de producción.
- Es importante asegurar la correcta medición del diferencial de presión del intercambiador de calor que baja la temperatura de los gases a la salida del reactor para poder determinar el impacto que pueda tener la pirólisis de mezclas de etano-propano sobre este equipo, ya que es posible que se aumente la deposición de coque de acuerdo con la literatura consultada; por tanto, se recomienda asegurar que las tomas de presión tengan una frecuencia de limpieza para asegurar la lectura correcta.
- Se recomienda instalar termocuplas en los dos últimos tramos rectos de salida de cada serpentín para monitorear la temperatura de pared externa de tubo ya que esta es la zona que se expone a la más alta temperatura debido a la alta deposición de coque que allí ocurre.
- Se recomienda realizar la simulación de la zona radiante y la zona convectiva de los hornos reactores para acoplarlo a los modelos realizados en el presente trabajo y, de este modo, tener una herramienta lo suficientemente rigurosa que permita optimizar la operación para así, maximizar el tiempo de operación, la producción a etileno y minimizar el consumo de gas combustible.

BIBLIOGRAFIA

ALBRIGHT, Lilly; CRYNES, Billy and CORCORAN, William. *Pyrolysis: Theory and Industrial Practice*. New York: Academic Press, 1983.

BEERS, K. J. *Numerical methods for chemical engineering*. New York: Cambridge University Press, 2007.

BERRENI, Mehdi and WANG, Meidhong. «Modelling and dynamic optimization of thermal cracking of propane for ethylene manufacturing.» *Computers and chemical engineering* 35 (2011): 2876 - 2885.

CHAUVEL, Alain and LEFEVBRE, Gills. *Petrochemical process*. Instituto Francés del Petróleo, 1989.

COMPAÑIA TÉCNICA DE PROYECTOS, CTIP. *Manual Operativo Planta Etileno II*. Roma: CTIP, 1980.

DEL PILAR DUARTE, Alba. *Tesis: Simulación de un horno reactor tubular para la pirolisis del etano*. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1978.

FROMENT, G. «Thermal Cracking for olefins production. Fundamentals and their application to industrial problems.» *Chemical Engineering Science* 36 (1981): 1271 -1282.

FROMENT, Gilbert; BISCHOFF, Kenneth and DE WILDE, Juray. *Chemical reactor analysis and design*. 3. John Wiley & Sons, INC, 2011.

FROMENT, Gilbert. «Kinetics and reactor design in the thermal cracking for olefins production.» *Chemical Engineering Science* 1992: 2163 -2177.

GÜNDÜR, Selin. *Rate-based modeling of steam ethane cracking*. Middle East, 2015.

KUBOTA MATERIALS. «www.kubotamaterials.com/alloys/heat_resistant/HK-40.pdf.» s.f. 22 de 07 de 2016.

<http://www.kubotamaterials.com/alloys/heat_resistant/HK-40.pdf>.

M.S. Shokrolahi, et al. «Modeling of ethane pyrolysis. A study on effects of steam and carbon dioxide on ethylene and hydrogen productions.» *Elsevier* (2012): 550 - 560.

REID, Robert; PRAUSNITZ, John and POLING, Bruce. *The properties of gases and liquids*. Typeset: McGraw-Hill, 1987.

KARIMZADEH, Ramin; GODINI, Hamid and GHASHGHAEI, Mohammad. «Flowsheeting of steam cracking furnaces.» *Chemical engineering research and design* 87 (2009): 36 - 46.

RAMANA, M.; PLEHIERS, M. and FROMENT, Gilbert.. «The coupled simulation of heat transfer and reaction in a pyrolysis furnace.» *Chemical engineering science* 43.6 (1988): 1223 - 1229.

RAMIREZ, W. Fred. *Computational methods for process simulation*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.

SCHIETEKAT, Carl, et al. «Catalytic coating for reduced coke formation in steam cracking reactors.» *Industrial and engineering chemistry research*. 2015.

SMITH, VAN NESS, ABBOTT. *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. Mc Graw Hill, 1997.

SUNDARAM, K. and FROMENT, G. «Kinetics of coke deposition in the thermal cracking of propane.» *Chemical Engineering Science* 34 1979: 635 - 644.

SUNDARAM, K. and FROMENT, G. «Thermal cracking of ethane, propane and their mixtures.» *Chemical engineering science* 32 1977: 601 - 608.

SUNDARAM, K.; VAN DAMME, P. and FROMENT, Gilbert. «Coke deposition in the thermal cracking of ethane.» *AiChe journal* 27.6 1981: 946 - 951.

TECHNNIP Group. Ethylene production. *Youtube*. [Video en línea], Diciembre 2013. Disponible en internet: <https://www.youtube.com/watch?v=QLmh0jJE2zE>>. 07 de 2016.

ZHANG, Nan, TONG, Qui and CHEN, Bingzhen. «CFD simulation of propane cracking tube using detailed radical kinetic mechanism.» *Chinese Journal of Chemical Engineering* 21.12 2013: 1319-1331.

ZINK, JOHN. «Curva quemadores pared radiante.» 2013.

ANEXOS

Anexo A. Información de diseño mecánico y de proceso de los hornos reactores de la planta Etileno II requeridos para llevar a cabo la simulación.

DATOS DE DISEÑO PARA UNA CELDA DEL HORNO REACTOR DE PIROLISIS DE PLANTA ETILENO II

Servicio: **Cracking térmico de etano a 60% de conversión**

FLUIDO	TIPO DE HIDROCARBURO	ETANO		Unidad	ETANO		Unidad
	CANTIDAD TOTAL (INCL VAPOR DE PROCESO)	25038		Lb/h	787,65		gm/s
	Vapor de dilución. (wt H ₂ O/wt H.C.)	0,4			0,4		
Presión normal de operación	in/otu	30,15	14,08	psig	309145	198376	Pa
Caida de presión del serpentín (sección radiante)			16,07	psi		110768	Pa
Temperatura normal de operación,	in/out	1184	1553	°F	913,2	1118,15	K
Duty, sección radiante LHV		69.384.450		Btu/h	73155494,8		kJ/h
Eficiencia sección radiante		40		%	40,0		%
Calor neto transferido		27892550		Btu/h	29262197,9		kJ/h
Flux de calor promedio en superficie exterior tubo		18580		Btu/Ft ² .h	58612,5		J/h.m ²
Superficie exterior total del serpentín		1504		Ft ²		139,73	m ²
Temperatura de piel max calculada		1854	1880	°F	1285	1300	K
Temperatura de piel max permitida		1915	1925	°F	1319	1325	K
TUBOS	Diámetro interno	4,252		inch	108		mm
	Longitud recta del tubo	26,904		Ft	8,20		m
	N° de tubos totales	40			40		
	N° de flujos paralelos (serpentes)	4			4		
	Diseño vertical / horizontal	Vertical			Vertical		
	Espesor mínimo de pared	0,275		inch	0,006985		m
Velocidad a la salida del serpentín		678		Ft/s	206,65		m/s

Condiciones normales de operación por diseño

Variable	Unidad	Normal	Mínimo	Maximo
Etano carga por horno	Lb/h	17.884	9.000	20.500
Vapor dilución por horno	Lb/h	7.154	4.300	15.984
Presión entrada serpentín	psig	30,15	-	-
Presión salida del serpentín	psig	14,08	-	-
Temperatura entrada al serpentín	°F	1.184	-	1.230
Temperatura salida del serpentín	°F	1.553	-	1.580

Variable	Unidad	Normal	Mínimo	Maximo
Etano carga por serpentín	gm/s	563,2	283,4	645,6
Vapor dilución por serpentín	gm/s	225,3	135,4	503,4
Presión entrada zona precalentamiento	Pa	309.145,0	-	-
Presión salida del serpentín	Pa	198.376,4	-	-
Temperatura entrada al serpentín	K	913,2	-	938,7
Temperatura salida del serpentín	K	1.118,2	-	1.133,2

Composición diseño gas carga a HRT

Componente	% mol	% peso	Peso Molecular	Peso Molecular Mezcla
Metano	1,09	0,58	16,04	0,17
Etileno	0,39	0,36	28,05	0,11
Etano	97,22	97,16	30,07	29,23
Propileno	0,21	0,29	42,08	0,09
Propano	1,09	1,6	44,1	0,48

30,09

Composición diseño gas Efluente del HRT

Componente	%mol	%mol normalizado	Peso Molecular	Peso Molecular Mezcla
Hidrogeno	35,15	35,39%	2	0,71
Metano	5,19	5,22%	16,04	0,84
Acetileno	0,22	0,22%	26,04	0,06
Etileno	32,71	32,93%	28,05	9,24
Etano	24,76	24,93%	30,07	7,50
Propileno	0,73	0,73%	42,08	0,31
Propano	0,043	0,04%	44,1	0,02
1-3 Butadieno	0,53	0,53%	54,09	0,29
Total	99,333	100,0%		18,95

Flujo de Carga diseño, g/s	564,00
Flujo Carga diseño, mol/s	18,75
Flujo Efluente diseño, mol/s	29,76

Flujos molares del gas carga por diseño

Componente	Flujo molar Carga, mol/s
Metano	0,204
Etileno	0,073
Etano	18,224
Propileno	0,039
Propano	0,204
moles totales	18,75

Flujos molares del gas efluente por diseño

Componente	Flujo molar Efluente, mol/s
Hidrogeno	10,53
Metano	1,55
Acetileno	0,07
Etileno	9,80
Etano	7,42
Propileno	0,22
Propano	0,01
1-3 Butadieno	0,16
moles totales	29,76

Por diseño:

Conversión diseño, %	59,30%
Selectividad a Etileno, %	90,7%

Composición gas efluente por diseño en flujos másicos

Componentes	Peso Molecular, g/mol	Entrada, g/s	Salida, g/s	Composición gas efluente, %wt
H ₂	2	0,00	22,72	4,03%
CH ₄	16,04	3,28	38,42	6,81%
C ₂ H ₂	26,04	0,00	2,24	0,40%
C ₂ H ₄	28,05	2,05	275,59	48,88%
C ₂ H ₆	30,07	547,88	172,81	30,65%
C ₃ H ₆	42,08	1,64	4,00	0,71%
C ₃ H ₈	44,1	9,02	2,56	0,45%
C ₄ H ₆	54,09	0	45,45	8,06%
C ₄ H ₈	56,11	0	0,00	0,00%
C ₆	78,11	0	0,00	0,00%
Total		563,86	563,78	100%

Anexo B. Datos de planta seleccionados a partir de la base datos de la planta.

La siguiente tabla muestra los datos que se seleccionaron del banco global de datos para definir las condiciones normales de operación del horno reactor térmico. Estos datos se seleccionaron porque son de periodos estables de operación y donde la instrumentación estuvo operando satisfactoriamente.

Día del Ciclo	Ciclo	Fecha	Vapor dilución, Lb/h	Etano carga a Horno2 Lb/h	Relación Vapor Carga	Carga Etano-Vapor serpiente 1 Lb/h	Carga Etano-Vapor serpiente 2 Lb/h	Carga Etano-Vapor serpiente 3 Lb/h	Carga Etano-Vapor serpiente 4 Lb/h	Temperatura carga serpiente 1 °F	Temperatura carga serpiente 2 °F	Temperatura carga serpiente 3 °F	Temperatura carga serpiente 4 °F	Temperatura zona radiante serpiente 1 °F	Temperatura zona radiante serpiente 2 °F	Temperatura zona radiante serpiente 3 °F	Temperatura zona radiante serpiente 4 °F
687	15	10/05/2015	5929,76	12713,51	0,47	4659,13	4658,57	4662,39	4663,18	902,66	1005,48	945,80	1008,64	1499,74	1466,88	1497,71	1499,13
689	15	12/05/2015	4726,53	12013,48	0,39	4160,83	4175,14	4204,06	4199,98	875,49	992,86	927,72	996,67	1506,70	1464,48	1507,21	1499,59
708	15	31/05/2015	3258,49	11646,76	0,28	3813,90	3673,55	3698,33	3719,46	782,98	912,95	847,12	923,83	1494,47	1446,84	1499,88	1487,24
728	16	20/06/2015	4055,25	11676,10	0,35	3939,99	3932,27	3964,09	3894,99	744,92	813,75	763,05	825,05	1475,77	1447,78	1476,20	1472,82
729	16	21/06/2015	3520,96	12463,26	0,28	4046,16	3988,14	3989,67	3960,23	731,95	804,89	750,90	818,49	1469,13	1443,51	1469,94	1465,20
735	16	27/06/2015	6463,10	12179,26	0,53	4709,19	4861,67	4521,75	4549,75	818,22	810,64	759,29	823,00	1452,87	1485,63	1456,86	1462,33
736	16	28/06/2015	5823,25	11863,32	0,49	4416,96	4417,63	4419,05	4432,92	762,67	814,24	775,50	831,86	1462,01	1456,72	1465,45	1469,79
738	16	30/06/2015	3392,19	12471,33	0,27	4001,51	3848,80	3936,95	4076,27	749,68	797,98	756,39	804,74	1460,27	1459,31	1460,61	1467,01
739	16	1/07/2015	2995,07	11829,59	0,25	3756,15	3516,19	3788,87	3763,44	734,15	805,23	766,45	826,67	1463,74	1451,49	1468,37	1471,53
743	16	5/07/2015	2564,00	12428,65	0,21	3810,39	3715,47	3796,77	3670,02	713,02	860,24	827,10	890,85	1479,15	1428,94	1491,05	1486,57
765	17	27/07/2015	4633,43	12882,93	0,36	4360,67	4357,54	4429,44	4368,71	876,58	939,69	881,07	944,01	1496,20	1488,79	1495,46	1511,36
768	17	30/07/2015	4029,19	11768,31	0,34	3963,58	3888,25	4012,27	3933,41	811,97	893,14	845,20	902,93	1504,91	1486,13	1505,96	1514,52
769	17	31/07/2015	3277,61	12917,98	0,25	4005,04	4027,26	4125,16	4038,13	755,43	848,57	805,38	862,39	1501,67	1475,90	1502,12	1508,73
790	17	21/08/2015	2768,77	11715,35	0,24	3779,02	3820,70	3378,65	3505,75	836,45	843,86	850,52	871,63	1483,54	1502,45	1493,60	1536,60
793	17	24/08/2015	2972,43	11538,00	0,26	3559,62	3690,84	3826,41	3433,55	828,52	860,33	829,87	880,43	1476,33	1477,33	1481,06	1500,36
796	17	27/08/2015	2383,97	11538,86	0,21	3712,61	3794,54	3544,71	2870,97	784,86	790,61	815,77	843,76	1446,23	1482,06	1461,73	1510,65
		Promedios	3924,62	12102,92	0,32	4043,42	4022,91	4018,66	3942,55	794,35	862,15	821,70	878,44	1479,55	1466,51	1483,33	1491,46

Anexo C. Parámetros cinéticos, balances de materia, energía y cantidad de movimiento para el modelo de la pirólisis del etano:

Anexo C.1 Modelo cinético y parámetros para determinar la velocidad de reacción:

Tabla C.1.1. Parámetros para determinar constante cinética modelo pirólisis de etano.

Rxn	Ecuación de la reacción	A [=] $\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$ o s^{-1}	E [=] $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	ΔH° [=] $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
1	$\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	4.65E^{13}	2.73E^5	136.330
2	$2\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_4$	3.85E^{11}	2.73E^5	-11.560
3	$\text{C}_3\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	5.89E^{10}	2.15E^5	124.390
4	$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	4.69E^{10}	2.12E^5	82.670
5	$\text{C}_3\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	3.794E^{11}	1.54E^5	133.250
6	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6$	1.03E^{12}	1.73E^5	-170.750
7	$2\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CH}_4$	6.37E^{23}	5.30E^5	71.102
8	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$	7.08E^{13}	2.53E^5	-22.980
9	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Coque}$	5.00E^{14}	2.24E^5	
10	$\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{Coque}$	2.77E^9	1.16E^5	
11	$\text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{Coque}$	5.61E^{18}	2.74E^5	

Fuente: (M.S. Shokrolahi)

Tabla C.1.2. Entalpias de formación compuestos reacciones de pirólisis del etano:

Compuesto	Compuesto	Valor	Unidad
H ₂	Hidrógeno	0	J/mol
CH ₄	Metano	-74520	J/mol
C ₂ H ₂	Acetileno	227480	J/mol
C ₂ H ₄	Etileno	52510	J/mol
C ₂ H ₆	Etano	-83820	J/mol
C ₃ H ₆	Propileno	19710	J/mol
C ₃ H ₈	Propano	-104680	J/mol
C ₄ H ₆	Butadieno	109240	J/mol
Coque	Coque	0	J/mol

Fuente: SMITH, J.; VAN NESS, H. and ABBOTT, M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. 5ta edición. p. 731.

Anexo C.2 Ecuaciones de las constantes para determinar la velocidad de reacción:

Para las reacciones dobles se determinan la constante en el equilibrio termodinámico y se corrige por temperatura mediante la ecuación de Van't Hoff.

$$\ln \left(\frac{K_2(T_2)}{K_1(T_1)} \right) = \exp \left[\frac{\Delta H_{RX}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

Tabla C.2.1 Valores de las constantes de equilibrio de las reacciones dobles del etano, propano y propileno.

Ecuación	Constante	1048K	1073K	1098K
$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	K_e	8,90E-03	1,28E-02	1,80E-02
$C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$	K_e	7,40E-02	1,02E-01	1,38E-01
$C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	K_e	9,85E-03	1,38E-02	1,89E-02

Fuente: (K. a. SUNDARAM, Thermal cracking of ethane, propane and their mixtures)

Las ecuaciones para determinar el valor de las constantes cinéticas en función de la temperatura son:

Rxn Constante velocidad de reacción

$$1 \quad k_1 = 4.65E^{13} \exp \left[\frac{-2.73E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$2 \quad k_2 = 3.85E^{11} \exp \left[\frac{-2.73E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$3 \quad k_3 = 5.89E^{10} \exp \left[\frac{-2.15E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$4 \quad k_4 = 4.69E^{10} \exp \left[\frac{-2.12E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$5 \quad k_5 = 6.81E^8 \exp \left[\frac{-1.54E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$6 \quad k_6 = 1.03E^9 \exp \left[\frac{-1.73E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$7 \quad k_7 = 6.37E^{23} \exp \left[\frac{-5.30E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$8 \quad k_8 = 7.08E^{10} \exp \left[\frac{-2.53E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$9 \quad k_9 = 5.00E^{14} \exp \left[\frac{-2.24E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$10 \quad k_{10} = 2.77E^9 \exp \left[\frac{-1.16E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$11 \quad k_{11} = 5.61E^{18} \exp \left[\frac{-2.74E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

Anexo C.3 Ecuaciones de velocidad de reacción:

Las velocidades de reacción para la pirólisis del etano son:

$$r_1 = k_1 \frac{F_{C_2H_6}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) - k_{-1} \frac{F_{C_2H_4}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \frac{F_{H_2}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right)$$

$$r_1 = k_1 \frac{F_{C_2H_6}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) - \frac{k_1}{K_c} \frac{F_{C_2H_4}}{F_T} \frac{F_{H_2}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2$$

Por tanto,

$$1 \quad r_1 = k_1 \left[\frac{F_{C_2H_6}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) - \frac{F_{C_2H_4} F_{H_2}}{K_c F_T^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$2 \quad r_2 = k_2 \left[\frac{F_{C_2H_6}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]$$

$$3 \quad r_3 = k_3 \left[\frac{F_{C_3H_8}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]$$

$$4 \quad r_4 = k_4 \left[\frac{F_{C_3H_8}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]$$

$$5 \quad r_5 = k_5 \left[\frac{F_{C_3H_8}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) - \frac{F_{C_2H_2} F_{CH_4}}{K_c F_T^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$6 \quad r_6 = k_6 \left[\frac{F_{C_2H_2} F_{C_2H_4}}{F_T^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$7 \quad r_7 = k_7 \left[\frac{F_{C_2H_6}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]$$

$$8 \quad r_8 = k_8 \left[\frac{F_{C_2H_6} F_{C_2H_4}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$9 \quad r_9 = k_9 \left[\frac{F_{C_2H_4}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]^{1.34}$$

$$10 \quad r_{10} = k_{10} \left[\frac{F_{C_3H_6}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]^{1.34}$$

$$11 \quad r_{11} = k_{11} \left[\frac{F_{C_4H_6}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]^{1.37}$$

Anexo C.4 Ecuaciones diferenciales del balance de masa

Compuesto	Nombre	Velocidad de reacción
C_2H_6	Etano	$\frac{dF_{C_2H_6}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (-r_1 - r_2 - r_7 - r_8)$
C_2H_4	Etileno	$\frac{dF_{C_2H_4}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_1 + r_4 - r_6 - 0.5r_7 - r_8 - r_9)$
H_2	Hidrógeno	$\frac{dF_{H_2}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_1 + r_3)$
C_3H_8	Propano	$\frac{dF_{C_3H_8}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (0.5r_2 - r_3 - r_4 - r_5)$
CH_4	Metano	$\frac{dF_{CH_4}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (0.5r_2 + r_4 + r_5 + r_7 + r_8)$
C_3H_6	Propileno	$\frac{dF_{C_3H_6}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_3 + r_8 - r_{10})$
C_2H_2	Acetileno	$\frac{dF_{C_2H_2}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_5 - r_6)$
C_4H_6	Butadieno	$\frac{dF_{C_4H_6}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_6 - r_{11})$
Coque	Coque	$\frac{dF_{Coke}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_9 + r_{10} + r_{11})$

Anexo C.5 Balance de energía:

Se determinan los $C_{pi}(T)$ de cada compuesto y posteriormente se establecen las ecuaciones del cambio de entalpia entre 298K y el valor de la temperatura en función de la longitud del reactor $T(z)$.

Tabla C.5.1. Valores de las constantes para determinar $C_{pi}(T)$

$C_p/R = A + BT + CT^2 + DT^2$						
Compuesto	A	B	C	D	Valor Constante evaluada en T1=298K	R*Constante evaluada en T1
H2	3,249	4,22E-04	0	8,30E+03	-9,59E+02	-7,974E+03
CH4	1,702	9,08E-03	-2,16E-06	0	-8,91E+02	-7,411E+03
C2H2	6,132	1,95E-03	0	-1,30E+05	-2,35E+03	-1,954E+04
C2H4	1,424	1,44E-02	-4,39E-06	0	-1,02E+03	-8,520E+03
C2H6	1,131	1,92E-02	-5,56E-06	0	-1,14E+03	-9,492E+03
C3H6	1,637	2,27E-02	-6,92E-06	0	-1,44E+03	-1,193E+04
C3H8	1,213	2,88E-02	-8,82E-06	0	-1,56E+03	-1,299E+04
C4H6	2,734	2,68E-02	-8,88E-06	0	-1,93E+03	-1,601E+04
C4H8	1,967	3,16E-02	-9,87E-06	0	-1,90E+03	-1,583E+04
C _(s)	1,771	7,71E-04	0,00E+00	-8,67E+04	-8,53E+02	-7,092E+03
C6	-0,206	3,91E-02	-1,33E-05	0	-1,56E+03	-1,294E+04

Fuente: SMITH, J.; VAN NESS, H. and ABBOTT, M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. 5ta edición. p. 729-730.

Tabla C.5.2. Cambio de entalpia entre 298K y T(z) para la pirólisis del etano:

$$\int_{298}^T C_{p_{C_2H_6}} dT = 8,314 \cdot \left(1,131 \cdot T + \frac{19,225E^{-3}}{2} \cdot T^2 - \frac{5,561E^{-6}}{3} \cdot T^3 \right) - 9,491E^3$$

$$\int_{298}^T C_{p_{C_2H_4}} dT = 8,314 \cdot \left(1,424 \cdot T + \frac{14,394E^{-3}}{2} \cdot T^2 - \frac{4,392E^{-6}}{3} \cdot T^3 \right) - 8,519E^3$$

$$\int_{298}^T C_{p_{H_2}} dT = 8,314 \cdot \left(3,249 \cdot T + \frac{0,422E^{-3}}{2} \cdot T^2 \right) - 7,97E^3$$

$$\int_{298}^T C_{p_{C_3H_8}} dT = 8,314 \cdot \left(1,213 \cdot T + \frac{28,785E^{-3}}{2} \cdot T^2 - \frac{8,824E^{-6}}{3} \cdot T^3 \right) - 1,2984E^4$$

$$\int_{298}^T Cp_{CH_4} dT = 8,314 \cdot \left(1,702 \cdot T + \frac{9,081E^{-3}}{2} \cdot T^2 - \frac{2,164E^{-6}}{3} \cdot T^3 \right) - 7,41E^3$$

$$\int_{298}^T Cp_{C_3H_6} dT = 8,314 \cdot \left(1,637 \cdot T + \frac{22,706E^{-3}}{2} \cdot T^2 - \frac{6,915E^{-6}}{3} \cdot T^3 \right) - 1,193E^4$$

$$\int_{298}^T Cp_{C_2H_2} dT = 8,314 \cdot \left(6,132 \cdot T + \frac{1,952E^{-3}}{2} \cdot T^2 + \frac{1,299E^5}{T} \right) - 1,954E^4$$

$$\int_{298}^T Cp_{C_4H_6} dT = 8,314 \cdot \left(2,734 \cdot T + \frac{26,786E^{-3}}{2} \cdot T^2 - \frac{8,882E^{-6}}{3} \cdot T^3 \right) - 1,601E^4$$

$$\int_{298}^T Cp_{Coque} dT = 8,314 \cdot \left(1,771 \cdot T + \frac{0,771E^{-3}}{2} \cdot T^2 + \frac{0,867E^5}{T} \right) - 7,092E^3$$

Partiendo de la ecuación general del balance de energía:

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{1}{\sum F_j Cp_j} \left[Q(z) \pi d_t + \frac{\pi d_t^2}{4} \sum r_i (-\Delta H) \right]$$

Se determina:

$\sum F_j Cp_j = F_{C_2H_6} * Cp_{C_2H_6} + F_{C_2H_4} * Cp_{C_2H_4} + F_{H_2} * Cp_{H_2} + F_{C_3H_8} * Cp_{C_3H_8} + \dots$
 $\dots F_{CH_4} * Cp_{CH_4} + F_{C_3H_6} * Cp_{C_3H_6} + F_{C_2H_2} * Cp_{C_2H_2} + F_{C_4H_6} * Cp_{C_4H_6} + F_{H_2O} * Cp_{H_2O}$
 Entalpia neta de cada reacción a la condición de temperatura en función de la longitud del reactor, está dada por:

$$\Delta H_{ri} = \Delta H_i^\circ + \int_{298}^T C_{pi} dT$$

$$\sum r_i \Delta H_i = r_1 * \Delta H_{r1} + r_2 * \Delta H_{r2} + r_3 * \Delta H_{r3} + r_4 * \Delta H_{r4} + r_5 * \Delta H_{r5} + \dots$$

$$\dots r_6 * \Delta H_{r6} + r_7 * \Delta H_{r7} + r_8 * \Delta H_{r8} + r_9 * \Delta H_{r9} + r_{10} * \Delta H_{r10} + r_{11} * \Delta H_{r11}$$

Anexo C.6 Balance de Cantidad de movimiento:

La caída de presión en el serpentín está dada por la siguiente ecuación, (FROMENT y BISCHOFF Kenneth and DE WILDE 442):

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

Donde,

$\alpha = 1$ si $U_g [=] \frac{m}{s}$ y $P [=] Pa$ (FROMENT y BISCHOFF Kenneth and DE WILDE 432)

$$G = U_g \rho_g [=] \frac{m \text{ kg}}{s \text{ m}^3} = \frac{kg}{s \cdot m^2}$$

Para el cálculo de la caída de presión $dP(z)$ se requiere calcular $\frac{d}{dZ} \left(\frac{1}{M_m} \right)$, el peso molecular, la densidad, velocidad del gas, número de Reynolds, factor de fricción, viscosidad del gas, y el factor ξ como sigue:

$$M_m = \sum y_i * M_i = \frac{1}{F_T} \sum F_i * M_i [=] \frac{gm}{mol}$$

$$M_m = \frac{1}{1000 * F_T} \left[F_{C_2H_6} * 30.07 + F_{C_2H_4} * 28.05 + F_{C_3H_8} * 44.1 + F_{CH_4} * 16.04 + F_{C_3H_6} * 42.08 + F_{C_2H_2} * 26.04 + F_{C_4H_6} * 54.09 + F_{H_2O} * 18.15 \right] [=] \frac{kg}{mol}$$

Para el cálculo de la densidad de gas, se parte de la premisa del comportamiento de gas ideal como se había establecido en el punto 5 del Planteamiento de los balances de masa, energía, cantidad de movimiento.

$$\rho_g = \frac{P M_m}{R T} [=] \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Cálculo de la velocidad del gas:

El flujo volumétrico está dado por:

$$\dot{V} = \frac{\dot{n}RT}{P} [=] \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

Y la velocidad del gas se determina como:

$$U_g = \frac{\dot{V}}{\Omega} = \frac{4\dot{n}RT}{\pi d_t^2 P} = \frac{4F_T RT}{\pi d_t^2 P}$$

Reemplazando $\frac{\rho_g}{M_m} = \frac{P}{RT}$ en la ecuación de velocidad de gas:

$$U_g = \frac{4F_T}{\pi d_t^2 \frac{P}{RT}} = \frac{4F_T}{\pi d_t^2 \frac{\rho_g}{M_m}} = \frac{F_T M_m}{\Omega \rho_g}$$

$$U_g = \frac{4F_T M_m}{\pi d_t^2 \rho_g} [=] \frac{\frac{\text{mol}}{\text{s}} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{\text{m}^2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Cálculo de la variación $\frac{d}{dz} \left(\frac{1}{M_m} \right)$:

Despejando M_m de la ecuación $U_g = \frac{F_T M_m}{\Omega \rho_g}$, se obtiene:

$$\frac{1}{M_m} = \frac{F_T}{U_g \Omega \rho_g}$$

$$\frac{d}{dZ} \left(\frac{1}{M_m} \right) = \frac{1}{U_g \Omega \rho_g} \frac{dF_T}{dZ}$$

$$\frac{d}{dZ} \left(\frac{1}{M_m} \right) = \frac{4}{\pi d_t^2 U_g \rho_g} \sum \frac{dF_i}{dZ}$$

Reemplazando tales variables en la ecuación general de caída de presión, se obtiene la fórmula que se cargó en el modelo.

$$\frac{dp_t}{dZ} = \frac{\frac{4}{\pi d_t^2 U_g \rho_g} \sum \frac{dF_i}{dZ} + \frac{1}{M_m} \left[\frac{1}{T} \frac{dT}{dZ} + Fr \right]}{\frac{1}{M_m p_t} - \frac{p_t}{(U_g \rho_g)^2 RT}}$$

Cálculo del número de Reynolds:

$$Re = \frac{\rho_g U_g d_t}{\mu} [=] \frac{\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \frac{\text{m}}{\text{s}} \text{m}}{\frac{\text{kg}}{\text{m s}}}$$

Cálculo de la viscosidad del gas:

Para el cálculo de la viscosidad se emplearon los métodos de Chung *et al* para la viscosidad por componente y el método de Buddenberg y Wilke para determinar la viscosidad de mezclas de gases a baja presión.

La ecuación de Chung *et al.* es:

$$\mu_i = 40.785 \frac{F_c(MT)^{1/2}}{V_c^3 \Omega_v}$$

donde,

μ_i = Viscosidad, μP

M = Peso molecular, gm/mol

T = Temperatura, K

V_c = Volumen crítico, cm^3/mol

Ω_v = Factor de colisión integral.

$F_c = 1 - 0.2756\omega + 0.059035\eta_r^4 + \kappa$

ω = Factor acentrico, K

κ = Factor de corrección para sustancias polares

η_r^4 = Momento dipolo, *debyes*⁴

El factor de colisión integral Ω_v se calcula con la ecuación empírica de Neufeld et al.

$$\Omega_v = 1.16145(T^*)^{-0.14874} + 0.52487\exp(-0.7732T^*) + 2.16178 \exp(-2.43787T^*)$$

$$T^* = 1.2593T_r$$

El momento dipolo se calcula con:

$$\eta_r = 131.3 \frac{\mu}{(V_c T_c)^{1/2}}$$

Los datos de los puntos críticos se listan a continuación:

Tabla C6.1. Propiedades físicas de los componentes requeridos para calcular la viscosidad.

Componete	MolWt	Tfp	Tb	Tc	Pc	Vc	Zc	Ω_v	η_r
	Molecular weight	Normal freezing point	Normal boiling point @ 1atm	Critical temperature	Critical pressure	Critical volume	Critical compressibility factor	Pitzer's acentric factor	Dipole moment
	g/mol	K	K	K	bar	cm ³ /mol	$P_c V_c / RT_c$	adm	debyes
H ₂	2.016	14.0	20.3	33.0	12.9	64.3	0.303	-0.216	0.0
CH ₄	16.043	90.7	111.6	190.4	46.0	99.2	0.288	0.011	0.0
C ₂ H ₂	26.038	-	188.4	308.3	61.4	112.7	0.270	0.190	0.0
C ₂ H ₄	28.054	104.0	169.3	282.4	50.4	130.4	0.280	0.089	0.0
C ₂ H ₆	30.070	89.9	184.6	305.4	48.8	148.3	0.285	0.099	0.0
C ₃ H ₆	42.081	87.9	225.5	364.9	46.0	181.0	0.274	0.144	0.4
C ₃ H ₈	44.094	85.5	231.1	369.8	42.5	203.0	0.281	0.153	0.0
C ₄ H ₆	54.092	164.2	268.7	425.0	43.3	221.0	0.270	0.195	0.0
H ₂ O	18.015	273.2	373.2	647.3	221.2	57.1	0.235	0.344	1.8

Fuente: (R. Reid)

La viscosidad de la mezcla se determina mediante la fórmula Buddenberg y Wilke.

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{1 + \frac{1}{X_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n X_j \Phi_{ij}}$$

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

Donde,

μ_i, μ_j = Viscosidad del componente i y j a la condición de P y T de la mezcla.

X_i, X_j = Fracción molar del componente i y j a la condición de P y T de la mezcla.

M_i, M_j = Peso molecular del componente i y j.

Cálculo del factor de fricción:

Para números de Re entre 500 y 2.000.000 se usa la expresión de Knudsen-Katz:

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

El factor ξ que se usa como ecuación suplementaria para la caída de presión en las curvas está dado por Nekrasov:

$$\xi = \left(0,7 + \frac{\Lambda}{90^\circ} 0,35 \right) \xi'$$

Donde

$$\xi' = \left(0,051 + 0,19 \frac{d_t}{r_b} \right)$$

Para el caso del HRT estudio, se tienen los siguientes datos:

$$\begin{aligned}\Lambda &= 180^\circ \\ r_b &= 0.12\text{m} \\ d_t &= 0.108\text{m} \\ \xi' &= \left(0,051 + 0,19 \frac{0.108}{0.12}\right) \\ \xi' &= 0.22\end{aligned}$$

Por tanto,

$$\begin{aligned}\xi &= \left(0,7 + \frac{180^\circ}{90^\circ} 0,35\right) * 0.222' \\ \xi &= 0.3108\end{aligned}$$

El término $\frac{\xi}{\pi r_b}$ de la ecuación de caída de presión es:

$$\frac{\xi}{\pi r_b} = \frac{0.3108}{\pi * 0.12} = 0.8244$$

Caída de presión en los tramos rectos, ecuación de Fanning:

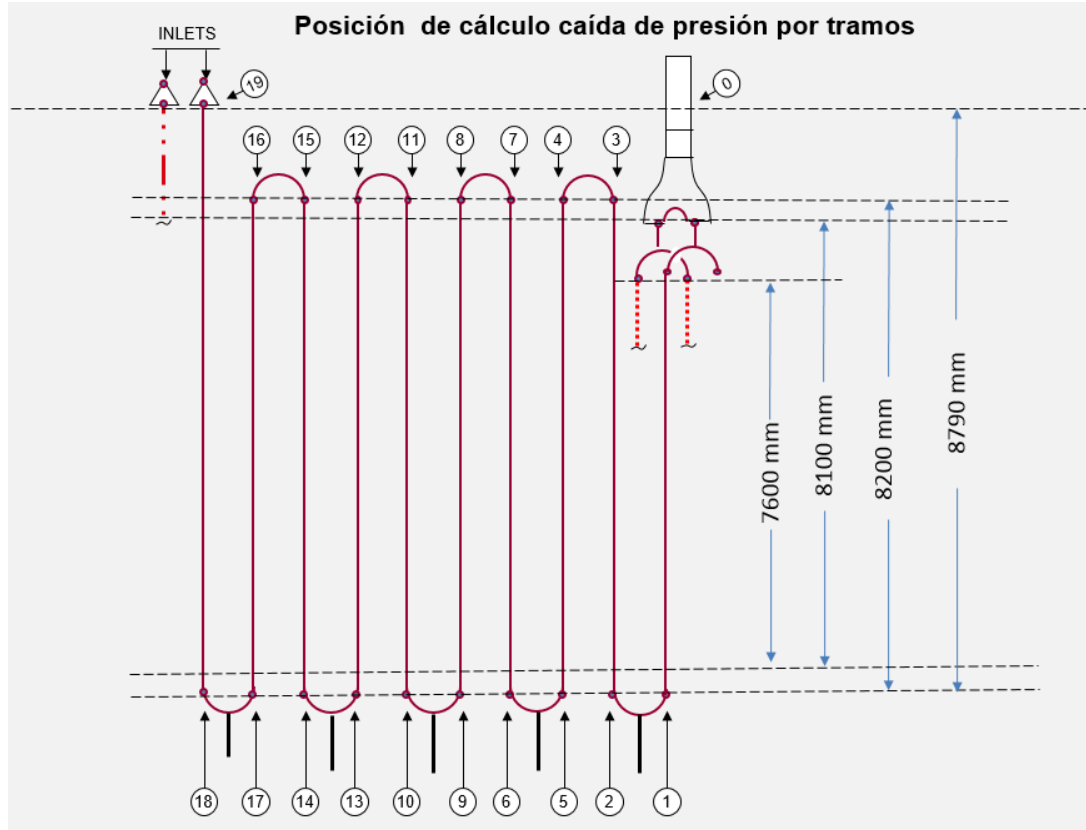
$$\frac{2f}{d_t} = \frac{2 * 0.046\text{Re}^{-0.2}}{d_t}$$

Caída de presión de las curvas, ecuación de Fanning más el término $\frac{\xi}{\pi r_b}$:

$$\frac{2f}{d_t} + \frac{\xi}{\pi r_b} = \frac{2 * 0.046\text{Re}^{-0.2}}{d_t} + 0.8244$$

El reactor tiene las siguientes dimensiones:

Figura C.6.1 Diseño del serpentín del HRT N°2 caso estudio.



La longitud equivalente de las curvas se dedujo de la información de diseño como sigue:

$$\text{Área del serpentín} = 34.932 \text{ m}^2$$

$$\text{Diámetro exterior del tubo} = 0.123 \text{ m}$$

$$\text{Longitud reactor} = \frac{34.932 \text{ m}^2}{\pi * 0.123 \text{ m}}$$

$$\text{Longitud reactor} = 90.4 \text{ m}$$

Despreciando las dos semicurvas de salida y tomando todo el tramo como recto entre los puntos 0-1 de la Figura C.6.1 se obtiene la longitud total de tramos rectos como:

$$\text{Longitud tubería recta} = 8 * 8.2\text{m} + 2 * 8.79\text{m}$$

$$\text{Longitud tubería recta} = 83.18\text{m}$$

Por tanto, la longitud de las 9 curvas equivale a:

$$\text{Longitud Ues} = 7.23 \text{ m}$$

$$\text{Longitud de cada U} = 0.803 \text{ m}$$

Ahora se determinan las medidas de avance entre tramo recto-restricción a lo largo del serpentín para que Matlab pueda calcular la caída de presión dependiendo si está en tramo recto o curvo:

Tabla C.6.12 Avance entre tramos de tubería recta y curvas del serpentín del HRT N°2 para el cálculo de la caída de presión.

Posición N°	Longitud de avance, m	Posición N°	Longitud de avance, m
0	0	10	45.608
1	8.79	11	53.808
2	9.594	12	54.611
3	17.794	13	62.811
4	18.597	14	63.615
5	26.797	15	71.815
6	27.601	16	72.618
7	35.801	17	80.818
8	36.609	18	81.622
9	44.804	19	90.412

Mediante el siguiente condicional, Matlab determina cuándo sumar el efecto de las curvas:

```
if z<=8.79 || z>=9.594 && z<=17.794 || z>=18.597 && z<=26.797 || z>=27.601 &&
z<=35.801 || z>=36.604 && z<=44.804 || z>=45.608 && z<=53.808 || z>=54.611
&& z<=62.811 || z>=63.615 && z<=71.815 || z>=72.618 && z<=80.818 ||
z>=81.622 && z<=90.412;
    Fr=(0.092*Re^(-0.2))/entrada.d;
else
    Fr=(0.092*Re^(-0.2))/entrada.d + 0.8244;

end;
```

Anexo C.7 Código cargado en Matlab para realizar la pirólisis del etano:

```
% Programa para la Simulacion de un Horno de Pirolis de Etano
%   Planta Etileno II Refineria Barrancabermeja
%   Unidad de Craqueo Catalitico I (UOP I)
% Validación del DataSheet de los HRT´s de la PLanta Etileno II.
% MOdelo: Corrige caída de presión por reducción de diámetro.

function programa_principal = pirolisis_prueba2()

programa_principal = 0; %No interesa es solo para guardar la variable

% Subrutina de Condiciones de Entradas
entrada = condiciones_entrada();

% Subrutina Constantes
constantes = condiciones_constantes();

% Subrutina Condiciones de Frontera
y_0 = condiciones_estadoinicial(entrada);

% Longitud del reactor
z_f = 90.41;

% Modificacion del solver
Options=odeset('Refine','1','MassSingular','maybe','MStateDependence','maybe');
% Solucion Simulacion
```

```
[z_sol,y_sol] = ode15s(@sistem_pirop, [0, z_f], y_0, Options, constantes, entrada);
```

```
% Grafica de resultados 1
```

```
plot_result1(z_sol,y_sol,entrada,constantes,z_f);
```

```
% Grafica de resultados 2
```

```
plot_result2(z_sol,y_sol);
```

```
% Grafica de resultados 3
```

```
plot_result3(z_sol,y_sol,y_0,entrada,constantes,z_f);
```

```
programa_principal = 1; %No interesa es solo para guardar la variable
```

```
return;
```

```
function entrada = condiciones_entrada()
```

```
entrada.dt = 5*4.166; % Dias de operación,4.166 dias = 100 hrs de operación.
```

```
entrada.d = 0.108; % Diametro interno del reactor
```

```
entrada.Tin = 913.2; % Temperatura en K
```

```
entrada.Pin = 309145; % Presion en Pa
```

```
entrada.FeH = 564; % Flujo de entrada de hidrocarburo g/s
```

```
entrada.FeV = 225.3; % Flujo de entrada de vapor g/s
```

```
entrada.XC2H6 = 0.9716; % Fraccion Masica de Etano (diseño =0.9716)
```

```
entrada.XC2H4 = 0.00364; % Fraccion Masica de etileno (diseño =0.0036)
```

```
entrada.XH2 = 0; % Fraccion Masica de Hidrogeno
```

```
entrada.XC3H8 = 0.016; % Fraccion Masica de Propano (diseño = 0.01609
```

```
entrada.XCH4 = 0.00581; % Fraccion Masica de Metano (diseño=0.00581)
```

```
entrada.XC3H6 = 0.0029; % Fraccion Masica de Propileno (diseño=0.0029)
```

```
entrada.XC2H2 = 0; % Fraccion Masica de Acetileno
```

```
entrada.XC4H6 = 0; % Fraccion Masica de Butadieno
```

```
entrada.XC = 0; % Fraccion Masica de Carbono
```

```
return;
```

```

function constantes = condiciones_constantes()

constantes.R = 8.314472; % Constante de los gases R [pa.m3/K*mol]=[J/K*mol]

% ko [s-1 o L*mol-1*s-1]
constantes.ko1 = 4.65e13;
constantes.ko2 = 3.85e11;
constantes.ko3 = 5.89e10;
constantes.ko4 = 4.69e10;
constantes.ko5 = 6.81e8;
constantes.ko6 = 1.03e9; % Se dividió entre 1000 para pasar los L a m3.
constantes.ko7 = 6.37e23;
constantes.ko8 = 7.08e10; % Se dividió entre 1000 para pasar los L a m3.
constantes.ko9 = 1.93e7; % Se dividió entre 1000 para pasar los L a m3. Es la
constante del coque.

%Ea energia de activacion [J/mol]
constantes.Ea1 = 2.73e5;
constantes.Ea2 = 2.73e5;
constantes.Ea3 = 2.15e5;
constantes.Ea4 = 2.12e5;
constantes.Ea5 = 1.54e5;
constantes.Ea6 = 1.73e5;
constantes.Ea7 = 5.3e5;
constantes.Ea8 = 2.53e5;
constantes.Ea9 = 208600;

%Calor que se transfiere en las paredes, J/s*m2

```

constantes.qz=71970; %El valor de diseño es 58612 J/s.m2

%Densidad del Coque % [Kg/m^3]

constantes.DensiC=1600;

return;

function y_0 = condiciones_estadoinicial(entrada)

% Condiciones de frontera para resolver el balance de masa, energia y caida
% de presion

y_0= zeros(12,1);

y_0(1)= entrada.XC2H6*entrada.FeH/30.07; % Flujo molar de entrada de etano
[mol/s]

y_0(2)= entrada.XC2H4*entrada.FeH/28.05; % Flujo molar de entrada de etileno
[mol/s]

y_0(3)= entrada.XH2*entrada.FeH/2; % Flujo molar de entrada de Hidrogeno
[mol/s]

y_0(4)= entrada.XC3H8*entrada.FeH/44.1; % Flujo molar de entrada de Propano
[mol/s]

y_0(5)= entrada.XCH4*entrada.FeH/16.04; % Flujo molar de entrada de Metano
[mol/s]

y_0(6)= entrada.XC3H6*entrada.FeH/42.08; % Flujo molar de entrada de
Propileno [mol/s]

y_0(7)= entrada.XC2H2*entrada.FeH/26.04; % Flujo molar de entrada de
Acetileno [mol/s]

y_0(8)= entrada.XC4H6*entrada.FeH/54.09; % Flujo molar de entrada de
Butadieno [mol/s]

y_0(9)= entrada.XC*entrada.FeH/12; % Flujo molar de entrada de Carbono
[mol/s]

y_0(10)= entrada.FeV/18.15; % Flujo molar de entrada de Agua [mol/s]

y_0(11)= entrada.Tin; % Temperatura de entrada [K]

```

y_0(12)= entrada.Pin;           % Presión de entrada [Pa]
return;
function dydz = sistem_pirop(z, y, constantes, entrada)
%Definir Variables
dydz=zeros(12,1);
FC2H6=y(1);
FC2H4=y(2);
FH2=y(3);
FC3H8=y(4);
FCH4=y(5);
FC3H6=y(6);
FC2H2=y(7);
FC4H6=y(8);
FC=y(9);
FH2O=y(10);
T=y(11);
P=y(12);

```

```

% Calculo de las constantes cineticas de reaccion

```

```

k1 = constantes.ko1*exp(-constantes.Ea1/(constantes.R*T));
k2 = constantes.ko2*exp(-constantes.Ea2/(constantes.R*T));
k3 = constantes.ko3*exp(-constantes.Ea3/(constantes.R*T));
k4 = constantes.ko4*exp(-constantes.Ea4/(constantes.R*T));
k5 = constantes.ko5*exp(-constantes.Ea5/(constantes.R*T));
k6 = constantes.ko6*exp(-constantes.Ea6/(constantes.R*T));
k7 = constantes.ko7*exp(-constantes.Ea7/(constantes.R*T));
k8 = constantes.ko8*exp(-constantes.Ea8/(constantes.R*T));
k9 = constantes.ko9*exp(-constantes.Ea9/(constantes.R*T));

```

% Definicion de las constantes de equilibrio

KK1 = 8.9e-3/(exp((-136330/8.314)*((1/1048)-(1/T))));

KK5 = 9.85e-3/(exp((-133450/8.314)*((1/1048)-(1/T))));

% Calculo del flujo total

FT= sum(y(1:10));

%Definicion de las cineticas % [mol/m³*s]

r1=k1*((FC2H6/FT)*(P/(constantes.R*T))-((FC2H4*FH2)/(1000*KK1*FT^2))...
*((P/(constantes.R*T))^2));

r2=k2*((FC2H6/FT)*(P/(constantes.R*T)));

r3=k3*((FC3H8/FT)*(P/(constantes.R*T)));

r4=k4*((FC3H8/FT)*(P/(constantes.R*T)));

r5=k5*((FC3H6/FT)*(P/(constantes.R*T))-((FC2H2*FCH4)/(1000*KK5*FT^2))...
*((P/(constantes.R*T))^2));

r6=k6*((FC2H2*FC2H4/FT^2)*(P/(constantes.R*T))^2);

r7=k7*((FC2H6/FT)*(P/(constantes.R*T)));

r8=k8*((FC2H6*FC2H4/FT^2)*(P/(constantes.R*T))^2);

r9= k9 *(((1- (((entrada.XC2H6*entrada.FeH/30.07)-FC2H6)
/(entrada.XC2H6*entrada.FeH/30.07))) *P)/(constantes.R*T*(1+
((entrada.FeV/18.15)/sum(y(1:9))))...)

```

+ ( ((entrada.XC2H6*entrada.FeH/30.07)-
FC2H6)/(entrada.XC2H6*entrada.FeH/30.07) )); % r9 [=] mol coke / m2*s.

```

```

%Prueba

```

```

%espesor=(3600*1440*r9/1.6e6);

```

```

%display(espesor,'Espesor de coque [m]');

```

```

%Definicion de Cp

```

```

CpC2H6=constantes.R*(1.131+19.225e-3*T-5.561e-6*T^2);

```

```

CpC2H4=constantes.R*(1.424+14.394e-3*T-4.392e-6*T^2);

```

```

CpH2=constantes.R*(3.249+0.422e-3*T+0.083e5*T^(-2));

```

```

CpC3H8=constantes.R*(1.213+28.785e-3*T-8.824e-6*T^2);

```

```

CpCH4=constantes.R*(1.702+9.081e-3*T-2.164e-6*T^2);

```

```

CpC3H6=constantes.R*(1.637+22.706e-3*T-6.915e-6*T^2);

```

```

CpC2H2=constantes.R*(6.132+1.952e-3*T-1.299e5*T^(-2));

```

```

CpC4H6=constantes.R*(2.734+26.786e-3*T-8.882e-6*T^2);

```

```

CpC=constantes.R*(1.771+0.771e-3*T-0.867e5*T^(-2)); %Se selecciono el
grafito solido

```

```

CpH2O=constantes.R*(3.47+1.450e-3*T+0.121e5*T^(-2));

```

```

%Sumatoria del producto del flujo molar con el calor especifico

```

```

suma_FT Cp = FC2H6*CpC2H6 + FC2H4*CpC2H4 + FH2*CpH2 +

```

```

FC3H8*CpC3H8...

```

```

+ FCH4*CpCH4 + FC3H6*CpC3H6 + FC2H2*CpC2H2 + FC4H6*CpC4H6...

```

```

+ FH2O*CpH2O+FC*CpC;

```

```

%Calculo de $cp*dt entre [298 - T]K, para el H2O entre Tin y T.

```

```

IcpdtC2H6=constantes.R*(1.131*T+19.225e-3/2*T^2-5.561e-6/3*T^3)-9.4914e+03;

```

```

IcpdtC2H4=constantes.R*(1.424*T+14.394e-3/2*T^2-4.392e-6/3*T^3)-8.5196e+03;

```

```

IcpdtH2=constantes.R*(3.249*T+0.422e-3/2*T^2-0.083e5*T^(-1))-7.9739e+03;

```

```

lcpdtC3H8=constantes.R*(1.213*T+28.785e-3/2*T^2-8.824e-6/3*T^3)-1.2984e+04;
lcpdtCH4=constantes.R*(1.702*T+9.081e-3/2*T^2-2.164e-6/3*T^3)-7.4104e+03;
lcpdtC3H6=constantes.R*(1.637*T+22.706e-3/2*T^2-6.915e-6/3*T^3)-1.1931e+04;
lcpdtC2H2=constantes.R*(6.132*T+1.952e-3/2*T^2+1.299e5*T^-1)-7.395e+05;
lcpdtC4H6=constantes.R*(2.734*T+26.786e-3/2*T^2-8.882e-6/3*T^3)-1.6011e+04;
lcpdtC=constantes.R*(1.771*T+0.771e-3/2*T^2+0.867e5*T^-1)-7.0913e+03;
%Se selecciono el grafito solido
lcpdtH2O=constantes.R*(3.47*(T-entrada.Tin)+1.450e-3/2*(T^2-entrada.Tin^2)-
0.121e5*(T^-1-entrada.Tin^-1));

```

%Calculo de dH° para cada reaccion

```

dH01= 136330; %J/mol
dH02= -11560; %J/mol
dH03= 124390; %J/mol
dH04= 82670; %J/mol
dH05= 133250; %J/mol
dH06= -170750; %J/mol
dH07= 71110; %J/mol
dH08= -23500; %J/mol
dH09= 52510; %J/mol

```

%Calculo de d\$cpdt para cada reaccion

```

dlcpdt1= lcpdtH2+lcpdtC2H4-lcpdtC2H6;

```

```

dlcpdt2= lcpdtCH4+lcpdtC3H8-2*lcpdtC2H6;

```

```

dlcpdt3= lcpdtH2+lcpdtC3H6-lcpdtC3H8;

```

$$dlcpdt4= lcpdtCH4+lcpdtC2H4-lcpdtC3H8;$$

$$dlcpdt5= lcpdtCH4+lcpdtC2H2-lcpdtC3H6;$$

$$dlcpdt6= lcpdtC4H6-(lcpdtC2H4+lcpdtC2H2);$$

$$dlcpdt7= 2*lcpdtCH4+lcpdtC2H4-2*lcpdtC2H6;$$

$$dlcpdt8= lcpdtCH4+lcpdtC3H6-(lcpdtC2H4+lcpdtC2H6);$$

$$dlcpdt9= lcpdtC-lcpdtC2H4;$$

%Definicion de entalpia de reacciones

$$dH1= dH01+dlcpdt1;$$

$$dH2=dH02+dlcpdt2;$$

$$dH3=dH03+dlcpdt3;$$

$$dH4=dH04+dlcpdt4;$$

$$dH5=dH05+dlcpdt5;$$

$$dH6=dH06+dlcpdt6;$$

$$dH7=dH07+dlcpdt7;$$

$$dH8=dH08+dlcpdt8;$$

$$dH9=dH09+dlcpdt9;$$

%Sumatoria del producto de la reaccion con la entalpia de reaccion

$$\text{suma_rdH}=r1*dH1+r2*dH2+r3*dH3+r4*dH4+r5*dH5+r6*dH6+r7*dH7+r8*dH8+r9*dH9;$$

%Calculo del peso molecular

```
PM = (FC2H6*30.07+FC2H4*28.05+FH2*2+FC3H8*44.1+FCH4*16.04...
      +FC3H6*42.08+FC2H2*26.04+FC4H6*54.09+FC*12+FH2O*18.15)/(1000*FT);
```

```
%Calculo de la densidad
```

```
dens_gas=P*PM/(constantes.R*T);
```

```
%Calculo de la velocidad del gas
```

```
vel_gas = (4*FT*PM)/((pi*((1-2e-
3*(24*3600*12*y(9)*entrada.dt/(pi*90.41*entrada.d*constantes.DensiC)))
)^2)*dens_gas);
```

```
display(vel_gas,'velocidad');
```

```
display(z,'longitud');
```

```
%Calculo de la viscosidad
```

```
visc_gas =2.592e-5;
```

```
%Calculo del numero de Reynolds
```

```
Re=(entrada.d-2e-
```

```
3*(24*3600*12*y(9)*entrada.dt/(pi*90.41*entrada.d*constantes.DensiC)))
*s*vel_gas/visc_gas;
```

```
if z<=8.79 || z>=9.594 && z<=17.794 || z>=18.597 && z<=26.797 || z>=27.601 &&
z<=35.801 || z>=36.604 && z<=44.804 || z>=45.608 && z<=53.808 || z>=54.611
&& z<=62.811 || z>=63.615 && z<=71.815 || z>=72.618 && z<=80.818 ||
z>=81.622 && z<=90.41;
```

```
Fr=(0.092*Re^(-0.2))/(entrada.d-2e-
3*(24*3600*12*y(9)*entrada.dt/(pi*90.41*entrada.d*constantes.DensiC)));
```

```
else
```

```
Fr=(0.092*Re^(-0.2))/(entrada.d-2e-
3*(24*3600*12*y(9)*entrada.dt/(pi*90.41*entrada.d*constantes.DensiC))) + 0.8244;
```

end;

%Sumatoria de las derivadas de los flujos

sum_dydz=sum(dydz(1:10));

%Ecuaciones de Balance de masa

dydz(1)=((pi*(entrada.d-2e-
3*(24*3600*12*y(9)*entrada.dt/(pi*90.41*entrada.d*constantes.DensiC)))^2)/4)*(-
r1-2*r2-2*r7-r8);%Balance etano

dydz(2)=((pi*(entrada.d-2e-
3*(24*3600*12*y(9)*entrada.dt/(pi*90.41*entrada.d*constantes.DensiC)))^2)/4)*(r1
+r4-r6+r7-r8);%-r9);%Balance etileno

dydz(3)=((pi*(entrada.d-2e-
3*(24*3600*12*y(9)*entrada.dt/(pi*90.41*entrada.d*constantes.DensiC)))^2)/4)*(r1
+r3);%Balance de hidrogeno

dydz(4)=((pi*(entrada.d-2e-
3*(24*3600*12*y(9)*entrada.dt/(pi*90.41*entrada.d*constantes.DensiC)))^2)/4)*(r2-
r3-r4);%Balance de propano

dydz(5)=((pi*(entrada.d-2e-
3*(24*3600*12*y(9)*entrada.dt/(pi*90.41*entrada.d*constantes.DensiC)))^2)/4)*(r2
+r4+r5+2*r7+r8);%Balance del metano

dydz(6)=((pi*(entrada.d-2e-
 $3 \cdot (24 \cdot 3600 \cdot 12 \cdot y(9) \cdot \text{entrada.dt} / (\pi \cdot 90.41 \cdot \text{entrada.d} \cdot \text{constantes.DensiC}))^2 / 4) \cdot (r3 - r5 + r8); \% \text{Balance Propileno}$

dydz(7)=((pi*(entrada.d-2e-
 $3 \cdot (24 \cdot 3600 \cdot 12 \cdot y(9) \cdot \text{entrada.dt} / (\pi \cdot 90.41 \cdot \text{entrada.d} \cdot \text{constantes.DensiC}))^2 / 4) \cdot (r5 - r6); \% \text{Balance Acetileno}$

dydz(8)=((pi*(entrada.d-2e-
 $3 \cdot (24 \cdot 3600 \cdot 12 \cdot y(9) \cdot \text{entrada.dt} / (\pi \cdot 90.41 \cdot \text{entrada.d} \cdot \text{constantes.DensiC}))^2 / 4) \cdot (r6); \% \text{Balance de butadieno}$

dydz(9)= (pi*(entrada.d-2e-
 $3 \cdot (24 \cdot 3600 \cdot 12 \cdot y(9) \cdot \text{entrada.dt} / (\pi \cdot 90.41 \cdot \text{entrada.d} \cdot \text{constantes.DensiC}))) \cdot (r9) / 12;$
 %Balance de coque

dydz(10)=0; %Balance del agua

%Balance de energia

dydz(11)=(constantes.qz*pi*(entrada.d-2e-
 $3 \cdot (24 \cdot 3600 \cdot 12 \cdot y(9) \cdot \text{entrada.dt} / (\pi \cdot 90.41 \cdot \text{entrada.d} \cdot \text{constantes.DensiC}))) + ((\pi \cdot (\text{entrada.d} - 2e - 3 \cdot (24 \cdot 3600 \cdot 12 \cdot y(9) \cdot \text{entrada.dt} / (\pi \cdot 90.41 \cdot \text{entrada.d} \cdot \text{constantes.DensiC}))^2 / 4) \cdot \text{suma_rdH}) \dots$
 /suma_FTCp;

%Ecuacion de caida de presion

```
dydz(12)=(((4*sum_dydz)/(pi*(entrada.d-2e-
3*(24*3600*12*y(9)*entrada.dt/(pi*90.41*entrada.d*constantes.DensiC))))^2*dens_
gas*vel_gas))+(((1/T)*dydz(11)+Fr/PM))/((1/(P*PM))-
(P/(constantes.R*T*(dens_gas*vel_gas)^2)));
```

```
return;
```

```
function plote1 = plot_result1(z_sol, y_sol, entrada, constantes, z_f)
```

```
plote1=0;
```

```
figure;
```

```
%Primera gráfica
```

```
subplot(2,2,1);
```

```
p=plot(z_sol, y_sol(:,1), z_sol, y_sol(:,2)); % Consumo de etano y producción de
etileno
```

```
xlabel('Longitud del reactor[m]');
```

```
ylabel('Flujo Molar [mol/s]');
```

```
legend('Consumo Etano', 'Producción Etileno')
```

```
p(1).LineWidth=2;
```

```
p(2).LineWidth=2;
```

```
grid on
```

```
%Segunda gráfica
```

```
subplot(2,2,2);
```

```
[ax,h1,h2]=plotyy(z_sol,(3600/(pi*entrada.d*z_f))*12*y_sol(:,9),z_sol,
12*y_sol(:,9));
```

```
xlabel('Longitud del reactor[m]');
```

```
legend('Flujo coque [g/m^2*h]', 'Flujo coque g/s')
```

```
set(get(ax(1), 'Ylabel'), 'String', 'g/m^2*h');
```

```
set(get(ax(2),'Ylabel'),'String','g/s');
set(h1,'Color','blue','LineWidth',2);
set(h2,'Color','red','LineStyle','-','LineWidth',2);
grid on
```

```
%Tercera grafica
```

```
subplot(2,2,3);
p=plot(z_sol, y_sol(:,3));
xlabel('Longitud del reactor[m]');
ylabel('Flujo Molar de Hidrogeno [mol/s]');
p(1).LineWidth=2;
grid on
```

```
%Cuarta grafica
```

```
subplot(2,2,4);
p=plot(z_sol, y_sol(:,4));
xlabel('Longitud del reactor [m]');
ylabel('Flujo Molar de Propano [mol/s]');
p(1).LineWidth=2;
grid on
```

```
plote1 = 1;
```

```
return
```

```
function plote2 = plot_result2(z_sol, y_sol)
```

```
plote2=0;
```

```
figure;
```

```
%Quinta grafica
```

```
subplot(2,2,1);
```

```
p=plot(z_sol, y_sol(:,5));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de Metano [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

```
%Sexta grafica
```

```
subplot(2,2,2);  
p=plot(z_sol, y_sol(:,6));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de Propileno [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

```
%Septima grafica
```

```
subplot(2,2,3);  
p=plot(z_sol, y_sol(:,7));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de Acetileno [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

```
%Octava grafica
```

```
subplot(2,2,4);  
p=plot(z_sol, y_sol(:,8));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de Butadieno [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

```

plote2=1;
return
function plote3 = plot_result3(z_sol, y_sol,y_0,entrada,constantes,z_f)

plote3=0;
figure;

%Novena grafica
subplot(3,2,1);
p=plot(z_sol,
24*3600*12*y_sol(:,9)*entrada.dt/(pi*z_f*entrada.d*constantes.DensiC),...
z_sol, 24*3600*12*y_sol(:,9)*3*entrada.dt/(pi*z_f*entrada.d*constantes.DensiC),...
z_sol, 24*3600*12*y_sol(:,9)*7.6*entrada.dt/(pi*z_f*entrada.d*constantes.DensiC));
p(1).LineWidth=2;
p(2).LineWidth=2;
p(3).LineWidth=2;
legend(' 100 Hrs',' 300 Hrs',' 760 Hrs')
xlabel('Longitud del reactor[m]');
ylabel('Espesor de Coque [mm]');
grid on

%Decima grafica
subplot(3,2,2);
p=plot(z_sol, y_sol(:,10));
xlabel('Longitud del reactor[m]');
ylabel('Flujo Molar de Vapor de Agua [mol/s]');
p(1).LineWidth=2;
grid on

```

```
%Treceava grafica
```

```
subplot(3,2,3);  
p = plot(100*z_sol/z_f,  
((2*24*3600*12*y_sol(:,9)*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f))/(entra  
da.d*1000))*100,...  
100*z_sol/z_f,  
((2*24*3600*12*y_sol(:,9)*3*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f))/(entr  
ada.d*1000))*100,...  
100*z_sol/z_f,  
((2*24*3600*12*y_sol(:,9)*7.6*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f))/(e  
ntrada.d*1000))*100);  
xlabel('Longitud del reactor [%]');  
ylabel('Reducción de diámetro [%]');  
legend(' 100 Hrs', ' 300 Hrs', ' 760 Hrs')  
p(1).LineWidth=2;  
p(2).LineWidth=2;  
p(3).LineWidth=2;  
grid on
```

```
%Doce grafica
```

```
subplot(3,2,4);  
p=plot(z_sol, y_sol(:,12));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Presion [Pa]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

```
%Once grafica
```

```
subplot(3,2,5);  
p=plot(z_sol, y_sol(:,11));
```

```

xlabel('Longitud del reactor [m]');
ylabel('Temperatura [K]');
p(1).LineWidth=2;
grid on

%Treceava grafica
subplot(3,2,6);
p = plot(100*z_sol/z_f, ((y_0(1)-y_sol(:,1))/y_0(1))*100);
xlabel('Longitud del reactor [%]');
ylabel('Conversión del Etano [%]');
legend('Conversión')
p(1).LineWidth=2;
grid on
%entrada.XC2H6*entrada.FeH/30.07)
plote3=0;

return;

```

Anexo C.8 Resultados modelo pirólisis etano vs data-sheet:

Después de correr el modelo en Matlab, se obtuvieron los siguientes resultados:

Componentes	Entrada, mol/s	Salida mol/s	%mol
H ₂		11,36	37,36%
CH ₄	0,204	2,395	7,88%
C ₂ H ₂		0,08591	0,28%
C ₂ H ₄	0,073	9,825	32,31%
C ₂ H ₆	18,220	5,747	18,90%
C ₃ H ₆	0,039	0,095	0,31%
C ₃ H ₈	0,205	0,058	0,19%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)		0,8403	2,76%
C ₄ H ₈ (Buteno)			0,00%
C ₆			0,00%
Total	18,741	30,406	100%

La siguiente tabla compara los resultados del modelo con las variables de temperatura y presión de salida de diseño de los HRT's de la planta Etileno II.

Variable	Data Sheet	Simulacion Pirólisis Etano, %mol	Unidad	Data Sheet	Simulacion Pirólisis Etano, %mol	Unidad
Temperatura salida gas de proceso	1118	1118	K	1552,73	1552,73	°F
Presión entrada	309145	309145	Pa	30,15	30,15	psig
Presión salida	197825	226600	Pa	14,00	18,17	psig
Delta-P	111319,6	82544,6	Pa	16,15	11,98	psi
Qz	58613	69318	J/s-m ²	-	69318	J/s-m ²
Capa de coque a 760 hrs operación	-	17,4	mm	-	17,4	mm
Reducción del diámetro a 760 hs operación	-	32,22	%	-	32,22	%
Conversión	60,0%	68,5%	%	60,0%	68,5%	%
Selectividad a Etileno	-	78,2%	%	-	78,2%	%
Selectividad a Propileno	-	0,8%	%	-	0,8%	%

Componente	Diseño, %mol	Normalización diseño, % mol	Simulacion Pirólisis Etano, %mol	Diferencia Absoluta	Diferencia Relativa
H ₂	35,39%	35,54%	37,36%	1,82%	5,12%
CH ₄	5,19%	5,21%	7,88%	2,66%	51,12%
C ₂ H ₂	0,22%	0,22%	0,283%	0,06%	27,88%
C ₂ H ₄	32,71%	32,85%	32,31%	0,54%	1,64%
C ₂ H ₆	24,76%	24,87%	18,90%	5,97%	23,99%
C ₃ H ₆	0,73%	0,73%	0,31%	0,42%	57,39%
C ₃ H ₈	0,043%	0,043%	0,19%	0,15%	341,26%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0,53%	0,53%	2,76%	2,23%	419,20%
Total	99,57%	100,00%	100,00%		

Figura C8.1. Consumo de Etano alimentado al reactor vs la formación de etileno a lo largo de toda la longitud del serpentín. Modelo de pirólisis de etano.

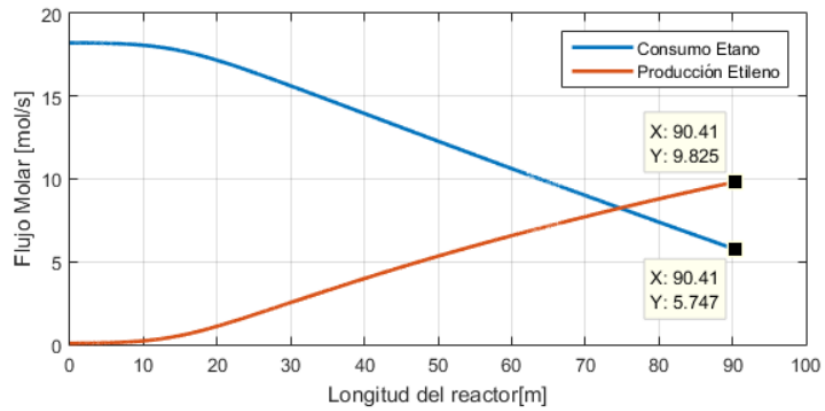


Figura C8.2. Perfil de temperatura del modelo de la pirólisis de etano.

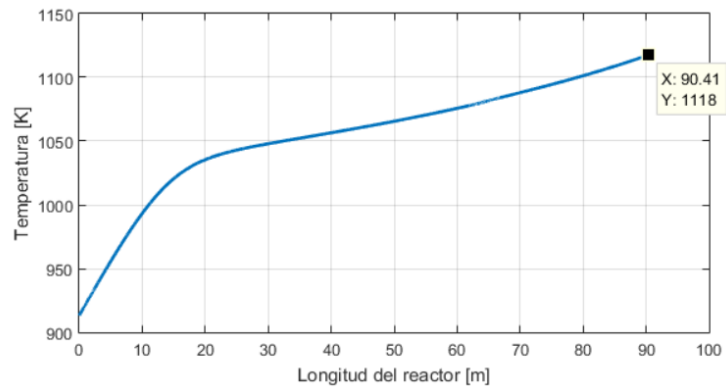


Figura C8.3. Perfil de caída de presión para el modelo de la pirólisis de etano.

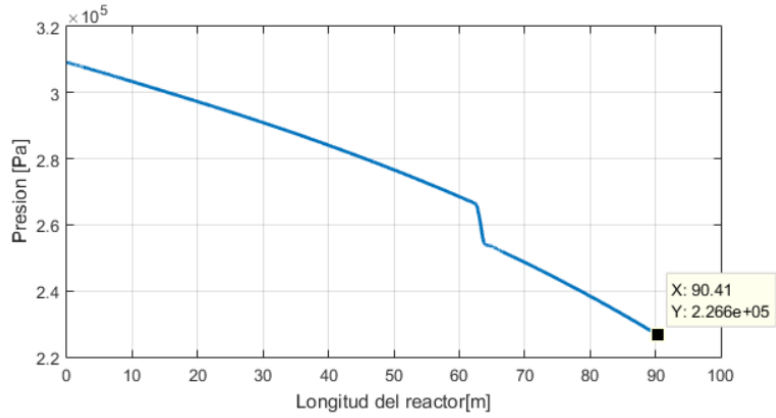
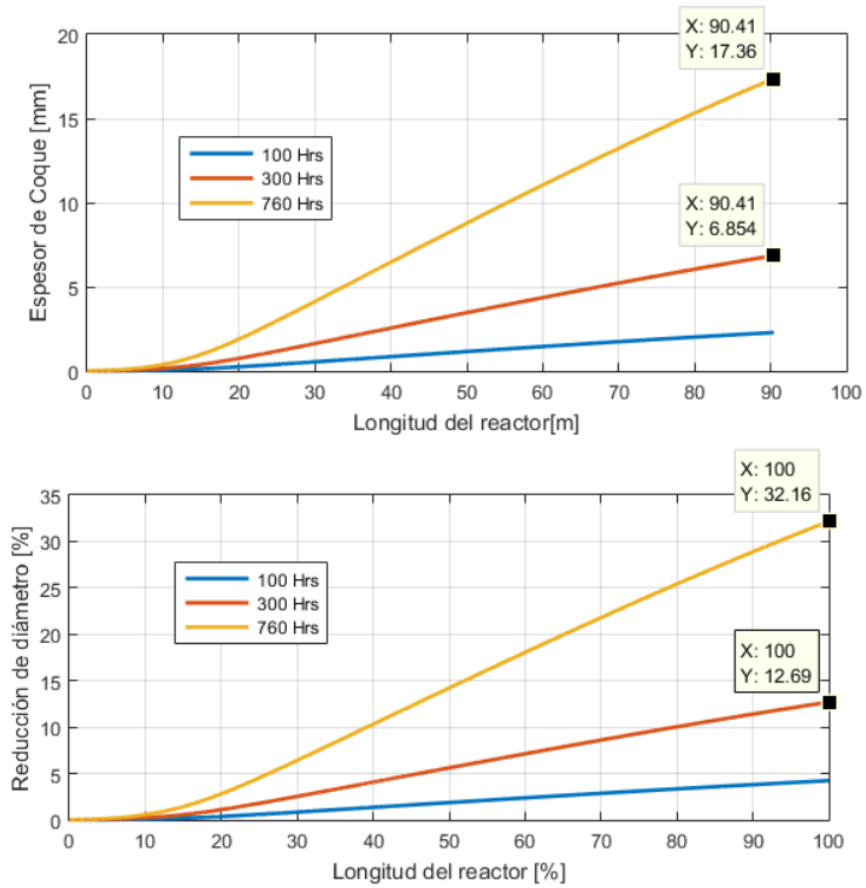


Figura C8.4. Efecto del tiempo de operación sobre el espesor de la capa de coque y reducción del diámetro del serpentín en la pirólisis del etano.



Anexo D. Parámetros cinéticos, balances de materia, energía y cantidad de movimiento para el modelo de la pirólisis del propano.

Anexo D.1 Modelo cinético y parámetros para determinar la velocidad de reacción:

Tabla D1.1. Parámetros para determinar constante cinética modelo pirólisis de propano.

Rxn	Reacción	$A [=] s^{-1} \text{ o } \frac{L}{mol \cdot s}$	$E [=] \frac{J}{mol}$	$\Delta H^\circ [=] \frac{J}{mol}$
1	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	$4.69E^{10}$	$2.12E^5$	82.670
2	$C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$	$5.89E^{10}$	$2.15E^5$	124.390
3	$C_3H_8 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$	$2.536E^{13}$	$2.47E^5$	-11940
4	$2C_3H_6 \rightarrow 3C_2H_4$	$1.514E^{11}$	$2.34E^5$	117030
5	$2C_3H_6 \rightarrow 0.5 C_6 + 3CH_4$	$1.423E^9$	$1.905E^5$	-262980
6	$C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	$3.794E^{11}$	$2.486E^5$	133250
7	$C_3H_6 + C_2H_6 \rightarrow C_4H_8 + CH_4$	$5.55E^{14}$	$2.513E^5$	-10950
8	$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	$4.65E^{13}$	$2.73E^5$	136330



Fuente: (K. a. SUNDARAM, Thermal cracking of ethane, propane and their mixtures)

Tabla D1.2. Entalpias de formación de los compuestos del modelo de pirólisis de propano.

Compuesto	Compuesto	Valor	Unidad
H ₂	Hidrógeno	0	J/mol
CH ₄	Metano	-74520	J/mol
C ₂ H ₂	Acetileno	227480	J/mol
C ₂ H ₄	Etileno	52510	J/mol
C ₂ H ₆	Etano	-83820	J/mol
C ₃ H ₆	Propileno	19710	J/mol
C ₃ H ₈	Propano	-104680	J/mol
C ₄ H ₆	Butadieno	109240	J/mol
C ₄ H ₈	Buteno	-540	J/mol
C ₆	Benceno	82930	J/mol
C	Carbono	0	J/mol

Fuente: SMITH, J.; VAN NESS, H. and ABBOTT, M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. 5ta edición. p. 731.

Las constantes de velocidad de reacción se determinan mediante Arrhenius como se indica en la Tabla D1.1.3.

Tabla D.1.3. Constantes de reacción para el modelo de la pirólisis de propano.

Rxn Constante velocidad de reacción

$$1 \quad k_1 = 4.69\text{E}^{10} \exp \left[\frac{-2.12\text{E}^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$2 \quad k_2 = 5.89E^{10} \exp \left[\frac{-2.147E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$3 \quad k_3 = 2.536E^{13} \exp \left[\frac{-2.47E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$4 \quad k_4 = 1.514E^{11} \exp \left[\frac{-2.34E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$5 \quad k_5 = 1.423E^9 \exp \left[\frac{-1.905E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$6 \quad k_6 = 3.794E^{11} \exp \left[\frac{-2.49E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$7 \quad k_7 = 5.553E^{14} \exp \left[\frac{-2.51E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$8 \quad k_8 = 4.652E^{13} \exp \left[\frac{-2.73E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$9 \quad k_9 = 1.026E^{12} \exp \left[\frac{-1.73E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$10 \quad k_{10} = 9.7E^{14} \exp \left[\frac{-3.78E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

$$11 \quad k_{11} = 1.93E^7 \exp \left[\frac{-2.08E^5}{8.314 \cdot T} \right]$$

Tabla D1.4. Cambio de entalpia entre 298K y T(z) para la pirólisis del propano:

$$\int_{298}^T Cp_{C_2H_6} dT = 8,314 \cdot \left(1,131 \cdot T + \frac{19,225E^{-3}}{2} \cdot T^2 - \frac{5,561E^{-6}}{3} \cdot T^3 \right) - 9,491E^3$$

$$\int_{298}^T Cp_{C_2H_4} dT = 8,314 \cdot \left(1,424 \cdot T + \frac{14,394E^{-3}}{2} \cdot T^2 - \frac{4,392E^{-6}}{3} \cdot T^3 \right) - 8,519E^3$$

$$\int_{298}^T Cp_{H_2} dT = 8,314 \cdot \left(3,249 \cdot T + \frac{0,422E^{-3}}{2} \cdot T^2 \right) - 7,97E^3$$

$$\int_{298}^T Cp_{C_3H_8} dT = 8,314 \cdot \left(1,213 \cdot T + \frac{28,785E^{-3}}{2} \cdot T^2 - \frac{8,824E^{-6}}{3} \cdot T^3 \right) - 1,2984E^4$$

$$\int_{298}^T Cp_{CH_4} dT = 8,314 \cdot \left(1,702 \cdot T + \frac{9,081E^{-3}}{2} \cdot T^2 - \frac{2,164E^{-6}}{3} \cdot T^3 \right) - 7,41E^3$$

$$\int_{298}^T Cp_{C_3H_6} dT = 8,314 \cdot \left(1,637 \cdot T + \frac{22,706E^{-3}}{2} \cdot T^2 - \frac{6,915E^{-6}}{3} \cdot T^3 \right) - 1,193E^4$$

$$\int_{298}^T Cp_{C_2H_2} dT = 8,314 \cdot \left(6,132 \cdot T + \frac{1,952E^{-3}}{2} \cdot T^2 + \frac{1,299E^5}{T} \right) - 1,954E^4$$

$$\int_{298}^T C_{p_{C_4H_6}} dT = 8,314 \cdot \left(2,734 \cdot T + \frac{26,786E^{-3}}{2} \cdot T^2 - \frac{8,882E^{-6}}{3} \cdot T^3 \right) - 1,601E^4$$

$$\int_{298}^T C_{p_{C_4H_8}} dT = 8,314 \cdot \left(1,967 \cdot T + \frac{31,63E^{-3}}{2} \cdot T^2 - \frac{9,873E^{-6}}{3} \cdot T^3 \right) - 1,58E^4$$

$$\int_{298}^T C_{p_{Coque}} dT = 8,314 \cdot \left(1,771 \cdot T + \frac{0,771E^{-3}}{2} \cdot T^2 + \frac{0,867E^5}{T} \right) - 7,092E^3$$

Anexo D.2 Ecuaciones de velocidad de reacción:

Tabla D2.1. Velocidades de reacción del modelo de la pirólisis de propano.

$$1 \quad r_1 = k_1 \left[\frac{F_{C_3H_8}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]$$

$$2 \quad r_2 = k_2 \left[\frac{F_{C_3H_8}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) - \frac{F_{C_3H_6} F_{H_2}}{K_c F_T^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$3 \quad r_3 = k_3 \left[\frac{F_{C_3H_8} F_{C_2H_4}}{F_T^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$4 \quad r_4 = k_4 \left[\frac{F_{C_3H_6}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]$$

$$5 \quad r_5 = k_5 \left[\frac{F_{C_3H_6}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]$$

$$6 \quad r_6 = k_6 \left[\frac{F_{C_3H_6}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) - \frac{F_{C_2H_2} F_{CH_4}}{K_c F_T^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$7 \quad r_7 = k_7 \left[\frac{F_{C_3H_6} F_{C_2H_6}}{F_T^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$8 \quad r_8 = k_8 \left[\frac{F_{C_2H_6}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) - \frac{F_{C_2H_4} F_{H_2}}{K_c F_T^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$9 \quad r_9 = k_9 \left[\frac{F_{C_2H_4} F_{C_2H_2}}{F_T^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

Anexo D.3 Ecuaciones diferenciales del balance de masa.

Tabla D.3.1. Ecuaciones del balance de masa para la pirólisis de propano.

Compuesto	Nombre	Velocidad de reacción
H ₂	Hidrógeno	$\frac{dF_{H_2}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_2 + r_8)$
CH ₄	Metano	$\frac{dF_{CH_4}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_1 + \frac{3}{2} r_5 + r_6 + r_7)$
C ₂ H ₂	Acetileno	$\frac{dF_{C_2H_2}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_6 - r_9)$
C ₂ H ₄	Etileno	$\frac{dF_{C_2H_4}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_1 - r_3 + \frac{3}{2} r_4 + r_8 - r_9)$
C ₂ H ₆	Etano	$\frac{dF_{C_2H_6}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_3 - r_7 - r_8)$

Compuesto	Nombre	Velocidad de reacción
C_3H_6	Propileno	$\frac{dF_{C_3H_6}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_2 + r_3 - r_4 - r_5 - r_6 - r_7)$
C_3H_8	Propano	$\frac{dF_{C_3H_8}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (-r_1 - r_2 - r_3)$
C_4H_6	Butadieno	$\frac{dF_{C_4H_6}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_9)$
C_4H_8	Buteno	$\frac{dF_{C_4H_8}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_7 - r_{10})$

Anexo D.4 Código cargado en Matlab para la pirólisis del propano en HRT N°2 de la Planta Etileno II.

```

% Programa de Simulacion de un Horno de Pirolis de propano
%   Departamenteo de Craqueo Catalítico I
%
% Modelo para simular la Pirólisis de Propano en el HRT N°2 de la Planta
%           Etileno II
%
% Fecha corrida: 25 Agosto 2016.

% NOta:

function programa_principal = pirólisis_propano_prueba()

programa_principal = 0; %No interesa es solo para guardar la variable

```

```
% Subrutina de Condiciones de Entradas
```

```
entrada = condiciones_entrada();
```

```
% Subrutina Constantes
```

```
constantes = condiciones_constantes();
```

```
% Subrutina Condiciones de Frontera
```

```
y_0 = condiciones_estadoinicial(entrada);
```

```
% Longitud del reactor
```

```
z_f = 90.41;
```

```
% Modificacion del solver
```

```
Options=odeset('Refine','1','MassSingular','maybe','MStateDependence','maybe');
```

```
% Solucion Simulacion
```

```
[z_sol,y_sol] = ode15s(@sistem_pirop, [0, z_f], y_0, Options, constantes, entrada);
```

```
% Grafica de resultados 1
```

```
plot_result1(z_sol,y_sol);
```

```
% Grafica de resultados 2
```

```
plot_result2(z_sol,y_sol);
```

```
% Grafica de resultados 3
```

```
plot_result3(z_sol,y_sol,y_0,entrada,constantes,z_f);
```

```
% Grafica de resultados 4
```

```
plot_result4(z_sol,y_sol,y_0,entrada,constantes,z_f);
```

```

programa_principal = 1; %No interesa es solo para guardar la variable
return;
function entrada = condiciones_entrada()
entrada.dt = 4.1664; % 4.1664 dias= 100 Hrs de operación.
entrada.d = 0.108; % diámetro interno [=] m
entrada.Tin = 873; % Temperatura en K
entrada.Pin = 309145; % Presion en Pa
entrada.FeH = 564; % Flujo de entrada de hidrocarburo g/s
entrada.FeV = 225.6; % Flujo de entrada de vapor g/s

% entrada de Fracciones Masicas
entrada.XC3H8 = 1; % Fraccion de Propano [1]
entrada.XC2H4 = 0; % Fraccion de Etileno [2]
entrada.XCH4 = 0; % Fraccion de metano [3]
entrada.XC3H6 = 0; % Fraccion de propileno [4]
entrada.XH2 = 0; % Fraccion de Hidrogeno [5]
entrada.XC2H6 = 0; % Fraccion de Etano [6]
entrada.XC6 = 0; % Fraccion de Benceno [7]
entrada.XC2H2 = 0; % Fraccion de Acetileno [8]
entrada.XC4H8 = 0; % Fraccion Buteno [9]
entrada.XC4H6 = 0; % Fraccion de Butadieno [10]
entrada.XC = 0; % Fracción de coque [11]
return;
function constantes = condiciones_constantes()

constantes.R = 8.314472; % Constante de los gases R [Pa.m3/K*mol]=[J/K*mol]

% ko [s-1 o L*mol-1*s-1]
constantes.ko1 = 4.692e10;

```

constantes.ko2 = 5.88e10;
 constantes.ko3 = 2.536e10; % Se dividio entre 1000 por unidades de litros a m³
 constantes.ko4 = 1.514e11;
 constantes.ko5 = 1.423e9;
 constantes.ko6 = 3.794e11;
 constantes.ko7 = 5.553e11; % Se dividio entre 1000 por unidades de litros a m³
 constantes.ko8 = 4.652e13;
 constantes.ko9 = 1.026e9; % Se dividio entre 1000 por unidades de litros a m³
 constantes.k010= 6.96e7;
 constantes.k011= 9.74e14; % Se dividio entre 1000 por unidades de litros a m³.
 constantes.k012= 1.93e7; % Tomada del Articulo del Etano Froment 1981, se dividio entre 1000 por unidades de litros a m³.
 %constantes.k013= 1.25e8;

%Ea energia de activacion [J/mol]

constantes.Ea1 = 211851.98831;
 constantes.Ea2 = 214740.87906;
 constantes.Ea3 = 247272.300981;
 constantes.Ea4 = 233623.338888;
 constantes.Ea5 = 190499.317552;
 constantes.Ea6 = 248653.944383;
 constantes.Ea7 = 251249.759259;
 constantes.Ea8 = 272979.241855;
 constantes.Ea9 = 172747.293235;
 constantes.Ea10 = 144000;
 constantes.Ea11 = 378484.6; %..Articulo 1979 Propileno Precursor

constantes.Ea12 = 208600; %..Articulo 1979 Etileno Precursor % Tomada del
Articulo del Etano Froment 1981%

%constantes.Ea13= 454800.4; %..Articulo 1979 Propano Precursor paralelo

%Calor que se transfiere en las paredes,J/s*m2.

constantes.qz=55500; %55898.24 corresponde a la media logaritmica del articulo
de Froment

%Densidad del Coque % [Kg/m^3]

constantes.DensiC=1600;

return;

function y_0 = condiciones_estadoinicial(entrada)

% Condiciones de frontera para resolver el balance de masa, energia y caida
% de presion

y_0= zeros(14,1);

y_0(1)= entrada.XC3H8*entrada.FeH/44.1; %[1] mol/s

y_0(2)= entrada.XC2H4*entrada.FeH/28.05; %[2] mol/s

y_0(3)= entrada.XCH4*entrada.FeH/16.04; %[3] mol/s

y_0(4)= entrada.XC3H6*entrada.FeH/42.08; %[4] mol/s

y_0(5)= entrada.XH2*entrada.FeH/2; %[5] mol/s

y_0(6)= entrada.XC2H6*entrada.FeH/30.07; %[6] mol/s

y_0(7)= entrada.XC6*entrada.FeH/78.11; %[7] mol/s

y_0(8)= entrada.XC2H2*entrada.FeH/26.04; %[8] mol/s

y_0(9)= entrada.XC4H8*entrada.FeH/56.1; %[9] mol/s

y_0(10)= entrada.XC4H6*entrada.FeH/54.09; %[10] mol/s

y_0(11)= entrada.XC*entrada.FeH/12; %[11] mol/s

y_0(12)= entrada.FeV/18.15; %[12] mol/s

y_0(13)= entrada.Tin; %[13] K

```

y_0(14)= entrada.Pin;          %[14] Pa

return;

function dydz = sistem_piro(z, y, constantes, entrada)
%Definir Variables
dydz=zeros(14,1);

%Flujos molares de cada componente en el reactor:
FC3H8 = y(1);    %[1] mol/s
FC2H4 = y(2);    %[2] mol/s
FCH4  = y(3);    %[3] mol/s
FC3H6 = y(4);    %[4] mol/s
FH2   = y(5);    %[5] mol/s
FC2H6 = y(6);    %[6] mol/s
FC6   = y(7);    %[7] mol/s
FC2H2 = y(8);    %[8] mol/s
FC4H8 = y(9);    %[9] mol/s
FC4H6 = y(10);   %[10] mol/s
FC    = y(11);   %[11] mol/s
FH2O  = y(12);   %[12] mol/s
T     = y(13);   %[13] K
P     = y(14);   %[14] Pa

% Calculo de las constantes cineticas de reaccion

k1 = constantes.ko1*exp(-constantes.Ea1/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%
l/(mol*sec) %%
k2 = constantes.ko2*exp(-constantes.Ea2/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%
l/(mol*sec) %%

```

```

k3 = constantes.ko3*exp(-constantes.Ea3/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%
l/(mol*sec) %%
k4 = constantes.ko4*exp(-constantes.Ea4/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%
l/(mol*sec) %%
k5 = constantes.ko5*exp(-constantes.Ea5/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%
l/(mol*sec) %%
k6 = constantes.ko6*exp(-constantes.Ea6/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%
l/(mol*sec) %%
k7 = constantes.ko7*exp(-constantes.Ea7/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%
l/(mol*sec) %%
k8 = constantes.ko8*exp(-constantes.Ea8/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%
l/(mol*sec) %%
k9 = constantes.ko9*exp(-constantes.Ea9/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%
l/(mol*sec) %%
k10= constantes.k010*exp(-constantes.Ea10/(constantes.R*T));
k11= constantes.k011*exp(-constantes.Ea11/(constantes.R*T)); %Formación de
coque Propileno
k12= constantes.k012*exp(-constantes.Ea12/(constantes.R*T)); %Formación de
coque Etileno
%k13= constantes.k013*exp(-constantes.Ea12/(constantes.R*T)); %Formación de
coque Propano

% Definicion de las constantes de equilibrio
KK2 = 7.4e-2/(exp((-124390/8.314)*((1/1048)-(1/T)))); % (mol/l)^dn
KK6 = 9.85e-3/(exp((-133250/8.314)*((1/1048)-(1/T)))); % (mol/l)^dn
KK8 = 8.9e-3/(exp((-136330/8.314)*((1/1048)-(1/T)))); % (mol/l)^dn

% Calculo del flujo molar total en el reactor.
FT= sum(y(1:12));

```

%Definicion de las cineticas

$$r1=k1*((FC3H8/FT)*(P/(constantes.R*T)));$$

$$r2=k2*((FC3H8/FT)*(P/(constantes.R*T))-((FH2*FC3H6)/(1000*KK2*FT^2))... \\ *((P/(constantes.R*T))^2));$$

$$r3=k3*((FC3H8*FC2H4/FT^2)*(P/(constantes.R*T))^2);$$

$$r4=k4*((FC3H6/FT)*(P/(constantes.R*T)));$$

$$r5=k5*((FC3H6/FT)*(P/(constantes.R*T)));$$

$$r6=k6*((FC3H6/FT)*(P/(constantes.R*T))-((FC2H2*FCH4)/(1000*KK6*FT^2))... \\ *((P/(constantes.R*T))^2));$$

$$r7=k7*((FC3H6*FC2H6/FT^2)*(P/(constantes.R*T))^2);$$

$$r8=k8*((FC2H6/FT)*(P/(constantes.R*T))-((FC2H4*FH2)/(1000*KK8*FT^2))... \\ *((P/(constantes.R*T))^2));$$

$$r9=k9*((FC2H4*FC2H2/FT^2)*(P/(constantes.R*T))^2);$$

$$r10=k10*((FC4H8/FT)*(P/(constantes.R*T)));$$

$$r11= k11 * ((FC3H6/(entrada.XC3H8*entrada.FeH/44.1))* (P/(constantes.R*T))) / \\ (1+((entrada.FeV/18.15)/(entrada.XC3H8*entrada.FeH/44.1+ \\ entrada.XC2H4*entrada.FeH/28.05+entrada.XCH4*entrada.FeH/16.04+entrada.X \\ C3H6*entrada.FeH/42.08...$$

+entrada.XH2*entrada.FeH/2+entrada.XC2H6*entrada.FeH/30.07+entrada.XC6*entr
 entrada.FeH/78.11+entrada.XC2H2*entrada.FeH/26.04+...
 entrada.XC4H8*entrada.FeH/56.1+entrada.XC4H6*entrada.FeH/54.09))...
 + (((entrada.XC3H8*entrada.FeH/44.1)-
 FC3H8)/(entrada.XC3H8*entrada.FeH/44.1))); % r11 [=] gm coke / m2*s.

r12= k12 * (((FC2H4/(entrada.XC3H8*entrada.FeH/44.1))* (P/(constantes.R*T)))
 / (1+((entrada.FeV/18.15)/(entrada.XC3H8*entrada.FeH/44.1+
 entrada.XC2H4*entrada.FeH/28.05+entrada.XCH4*entrada.FeH/16.04+entrada.X
 C3H6*entrada.FeH/42.08...

+entrada.XH2*entrada.FeH/2+entrada.XC2H6*entrada.FeH/30.07+entrada.XC6*entr
 entrada.FeH/78.11+entrada.XC2H2*entrada.FeH/26.04+...
 entrada.XC4H8*entrada.FeH/56.1+entrada.XC4H6*entrada.FeH/54.09))...
 + (((entrada.XC3H8*entrada.FeH/44.1)-
 FC3H8)/(entrada.XC3H8*entrada.FeH/44.1))); % r12 [=] gm coke / m2*s.

%display(r11,'velocid');

%Definicion de Cp

CpC3H8=constantes.R*(1.213+28.785e-3*T-8.824e-6*T^2); %[1]

CpC2H4=constantes.R*(1.424+14.394e-3*T-4.392e-6*T^2); %[2]

CpCH4=constantes.R*(1.702+9.081e-3*T-2.164e-6*T^2); %[3]

CpC3H6=constantes.R*(1.637+22.706e-3*T-6.915e-6*T^2); %[4]

CpH2=constantes.R*(3.249+0.422e-3*T+0.083e5*T^(-2)); %[5]

CpC2H6=constantes.R*(1.131+19.225e-3*T-5.561e-6*T^2); %[6]

CpC6=constantes.R*(-0.206+39.064e-3*T-13.301e-6*T^2); %[7]

CpC2H2=constantes.R*(6.132+1.952e-3*T-1.299e5*T^(-2)); %[8]

CpC4H8=constantes.R*(1.967+31.63e-3*T-9.873e-6*T^2); %[9]

CpC4H6=constantes.R*(2.734+26.786e-3*T-8.882e-6*T^2); %[10]

CpC=constantes.R*(1.771+0.771e-3*T-0.867e5*T^(-2)); %[11] Se selecciono el grafito solido

CpH2O=constantes.R*(3.47+1.450e-3*T+0.121e5*T^(-2)); %[12]

%Sumatoria del producto del flujo molar con el calor especifico

suma_FT Cp =

FC3H8*CpC3H8+FC2H4*CpC2H4+FCH4*CpCH4+FC3H6*CpC3H6...

+FH2*CpH2+FC2H6*CpC2H6+FC6*CpC6+FC2H2*CpC2H2+FC4H8*CpC4H8...

+FC4H6*CpC4H6+FH2O*CpH2O+FC*CpC;

%Calculo de $\int_{cp} dt$ entre [298 - T]K

IcpdtC3H8=constantes.R*(1.213*T+28.785e-3/2*T^2-8.824e-6/3*T^3)-1.2984e+04;

IcpdtC2H4=constantes.R*(1.424*T+14.394e-3/2*T^2-4.392e-6/3*T^3)-8.5196e+03;

IcpdtCH4=constantes.R*(1.702*T+9.081e-3/2*T^2-2.164e-6/3*T^3)-7.4104e+03;

IcpdtC3H6=constantes.R*(1.637*T+22.706e-3/2*T^2-6.915e-6/3*T^3)-1.1931e+04;

IcpdtH2=constantes.R*(3.249*T+0.422e-3/2*T^2-8.3e3*T^(-1))-7.97e+03;

IcpdtC2H6=constantes.R*(1.131*T+19.225e-3/2*T^2-5.561e-6/3*T^3)-9.4914e+03;

IcpdtC6=constantes.R*(-0.206*T+39.064e-3/2*T^2-13.301e-6/3*T^3)-1.2935e+04;

IcpdtC2H2=constantes.R*(6.132*T+1.952e-3/2*T^2+1.299e5*T^(-1))-1.9537e+04;

IcpdtC4H8=constantes.R*(1.967*T+31.63e-3/2*T^2-9.873e-6/3*T^3)- 1.5826e+04;

IcpdtC4H6=constantes.R*(2.734*T+26.786e-3/2*T^2-8.882e-6/3*T^3)-1.6011e+04;

IcpdtC=constantes.R*(1.771*T+0.771e-3/2*T^2+0.867e5*T^(-1))-7.0913e+03; %Se selecciono el grafito solido

IcpdtH2O=constantes.R*(3.47*(T-entrada.Tin)+1.450e-3/2*(T^2-entrada.Tin^2)-0.121e5*(T^-1-entrada.Tin^-1));

%Calculo de dH° para cada reaccion

$$dH01 = 82670; \text{ \%J/mol}$$

$$dH02 = 124390; \text{ \%J/mol}$$

$$dH03 = -11940; \text{ \%J/mol}$$

$$dH04 = 118110; \text{ \%J/mol}$$

$$dH05 = -221515; \text{ \%J/mol}$$

$$dH06 = 133250; \text{ \%J/mol}$$

$$dH07 = -10950; \text{ \%J/mol}$$

$$dH08 = 136330; \text{ \%J/mol}$$

$$dH09 = -170750; \text{ \%J/mol}$$

$$dH010 = 83108; \text{ \%J/mol}$$

$$dH011 = 19710; \text{ \%J/mol}$$

$$dH012 = 52510; \text{ \%J/mol}$$

$$\%dH013 = -103850; \text{ \%J/mol}$$

%Calculo de $d\$\text{cpdt}$ para cada reaccion

$$dlcpdt1 = lcpdtCH4 + lcpdtC2H4 - lcpdtC3H8;$$

$$dlcpdt2 = lcpdtH2 + lcpdtC3H6 - lcpdtC3H8;$$

$$dlcpdt3 = lcpdtC2H6 + lcpdtC3H6 - lcpdtC3H8 - lcpdtC2H4;$$

$$dlcpdt4 = 3 * lcpdtC2H4 - 2 * lcpdtC3H6;$$

$$dlcpdt5 = 0.5 * lcpdtC6 + 3 * lcpdtCH4 - 2 * lcpdtC3H6;$$

$$dlcpdt6 = lcpdtC2H2 + lcpdtCH4 - lcpdtC3H6;$$

$d_{lcpdt7} = l_{cpdtC4H8} + l_{cpdtCH4} - l_{cpdtC3H6} - l_{cpdtC2H6};$

$d_{lcpdt8} = l_{cpdtC2H4} + l_{cpdtH2} - l_{cpdtC2H6};$

$d_{lcpdt9} = l_{cpdtC4H6} - l_{cpdtC2H4} - l_{cpdtC2H2};$

$d_{lcpdt10} = l_{cpdtC6} - l_{cpdtC4H8};$

$d_{lcpdt11} = l_{cpdtC} - l_{cpdtC3H6};$

$d_{lcpdt12} = l_{cpdtC} - l_{cpdtC2H4};$

$\%d_{lcpdt13} = l_{cpdtC} - l_{cpdtC3H8};$

%Definicion de entalpia de reacciones

$dH1 = dH01 + d_{lcpdt1};$

$dH2 = dH02 + d_{lcpdt2};$

$dH3 = dH03 + d_{lcpdt3};$

$dH4 = dH04 + d_{lcpdt4};$

$dH5 = dH05 + d_{lcpdt5};$

$dH6 = dH06 + d_{lcpdt6};$

$dH7 = dH07 + d_{lcpdt7};$

$dH8 = dH08 + d_{lcpdt8};$

$dH9 = dH09 + d_{lcpdt9};$

$dH10 = dH010 + d_{lcpdt10};$

$dH11 = dH011 + d_{lcpdt11};$

$dH12 = dH012 + d_{lcpdt12};$

$\%dH13 = dH013 + d_{lcpdt13};$

%Sumatoria del producto de la reaccion con la entalpia de reaccion

```
suma_rdH=r1*dH1+r2*dH2+r3*dH3+r4*dH4+r5*dH5+r6*dH6+r7*dH7+r8*dH8+r9*d  
H9+r10*dH10+r11*dH11+r12*dH12;%+r11*dH11++r13*dH13+
```

```
%Calculo del peso molecular Kg/mol.
```

```
PM =
```

```
(FC2H6*30.07+FC2H4*28.05+FH2*2+FC3H8*44.1+FCH4*16.04+FC3H6*42.08+F  
C2H2*26.04+FC4H6*54.09+FH2O*18.15+FC6*78.11+FC4H8*56.1+FC*12)/(1000*  
FT);
```

```
%Calculo de la densidad, Kg/m3
```

```
dens_gas=P*PM/(constantes.R*T);
```

```
%Calculo de la velocidad del gas, m/s.
```

```
vel_gas = (4*FT*PM)/((pi*entrada.d^2)*dens_gas);
```

```
%Calculo de la viscosidad
```

```
visc_gas =2.592e-5;
```

```
%Calculo del numero de Reynolds
```

```
Re=entrada.d*dens_gas*vel_gas/visc_gas;
```

```
% Tiempo de residencia:
```

```
TR=((pi/4)*entrada.d^2*90.41*dens_gas)/(FT*PM);
```

```
display(TR,'Tiempo de residencia');
```

```

if z<=8.79 || z>=9.594 && z<=17.794 || z>=18.597 && z<=26.797 || z>=27.601 &&
z<=35.801 || z>=36.604 && z<=44.804 || z>=45.608 && z<=53.808 || z>=54.611
&& z<=62.811 || z>=63.615 && z<=71.815 || z>=72.618 && z<=80.818 ||
z>=81.622 && z<=90.41;

```

```

    Fr=(0.092*Re^(-0.2))/(entrada.d-2e-
3*(24*3600*12*y(9)*7.6*entrada.dt/(pi*90.41*entrada.d*constantes.DensiC)));

```

```

else

```

```

    Fr=(0.092*Re^(-0.2))/(entrada.d-2e-
3*(24*3600*12*y(9)*7.6*entrada.dt/(pi*90.41*entrada.d*constantes.DensiC))) +
0.8244;

```

```

end;

```

```

%Sumatoria de las derivadas de los flujos

```

```

sum_dydz=sum(dydz(1:12));

```

```

%Ecuaciones de Balance de masa

```

```

dydz(1)=((pi*entrada.d^2)/4)*(-r1-r2-r3);           %Balance Propano

```

```

dydz(2)=((pi*entrada.d^2)/4)*(r1-r3+3*r4+r8-r9);   %Balance Etileno

```

```

dydz(3)=((pi*entrada.d^2)/4)*(r1+3*r5+r6+r7);     %Balance Metano

```

```

dydz(4)=((pi*entrada.d^2)/4)*(r2+r3-2*r4-2*r5-r6-r7); %Balance Propileno

```

```

dydz(5)=((pi*entrada.d^2)/4)*(r2+r8);             %Balance Hidrogeno

```

```

dydz(6)=((pi*entrada.d^2)/4)*(r3-r7-r8);           %Balance Etano

dydz(7)=((pi*entrada.d^2)/4)*(0.5*r5+r10);         %Balance C6

dydz(8)=((pi*entrada.d^2)/4)*(r6-r9);             %Balance de Acetileno

dydz(9)=((pi*entrada.d^2)/4)*(r7-r10);            %Balance de Buteno

dydz(10)=((pi*entrada.d^2)/4)*(r9);               %Balance de Butadieno

dydz(11)= pi*entrada.d*(r11+r12)/12; %           %Balance de coque mol/s
+r13+r12

dydz(12)=0;                                       %Balance de Agua

```

%Balance de energia

```

dydz(13)=(constantes.qz*pi*entrada.d+((pi*entrada.d^2)/4)*-
suma_rdH)/suma_FTCp;

```

%Ecuacion de caida de presion

```

dydz(14)=(((4*sum_dydz)/(pi*entrada.d^2*dens_gas*vel_gas))+(((1/T)*dydz(12)+Fr
)/PM))/((1/(P*PM))-(P/(constantes.R*T*(dens_gas*vel_gas)^2)));

```

```

%display(r11,'velocid');

```

```
return;
```

```
function plote1 = plot_result1(z_sol, y_sol)
```

```
plote1=0;
```

```
figure;
```

```
%Gráfica N°1.
```

```
subplot(2,2,1);
```

```
p=plot(z_sol, y_sol(:,1), z_sol, y_sol(:,2)); % Consumo de etano y producción de etileno
```

```
xlabel('Longitud del reactor[m]');
```

```
ylabel('Flujo Molar [mol/s]');
```

```
legend('Consumo Propano','Producción Etileno')
```

```
p(1).LineWidth=2;
```

```
p(2).LineWidth=2;
```

```
grid on
```

```
%Gráfica N°2.
```

```
subplot(2,2,2);
```

```
p=plot(z_sol, y_sol(:,1), z_sol, y_sol(:,4)); % Consumo de Propano y producción de propileno
```

```
xlabel('Longitud del reactor[m]');
```

```
ylabel('Flujo Molar [mol/s]');
```

```
legend('Consumo Propano','Producción Propileno')
```

```
p(1).LineWidth=2;
```

```
p(2).LineWidth=2;
```

```
grid on
```

```
%Gráfica N°3.
```

```
subplot(2,2,3);
```

```
p=plot(z_sol, y_sol(:,3));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de Metano [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

```
%Gráfica N°4.
```

```
subplot(2,2,4);  
p=plot(z_sol, y_sol(:,5));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de Hidrógeno [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

```
plote1 = 1;
```

```
return
```

```
function plote2 = plot_result2(z_sol, y_sol)
```

```
plote2=0;
```

```
figure;
```

```
%Gráfica N°5.
```

```
subplot(2,2,1);  
p=plot(z_sol, y_sol(:,6));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de Etano [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

```
%Gráfica N°6.
```

```
subplot(2,2,2);
```

```
p=plot(z_sol, y_sol(:,7));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de C6 [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

```
%Gráfica N°7.
```

```
subplot(2,2,3);  
p=plot(z_sol, y_sol(:,8));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de Acetileno [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

```
%Gráfica N°8.
```

```
subplot(2,2,4);  
p=plot(z_sol, y_sol(:,9));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de C4H8 [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

```
plote2=1;
```

```
return
```

```
function plote3 = plot_result3(z_sol,y_sol,y_0,entrada,constantes,z_f)
```

```
plote3=0;
```

```
figure;
```

```
%Gráfica N°91.
```

```
subplot(3,2,1);
```

```

p=plot(z_sol,
24*3600*12*y_sol(:,11)*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f),...
z_sol,
24*3600*12*y_sol(:,11)*3*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f),...
z_sol,24*3600*12*y_sol(:,11)*7*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f));
p(1).LineWidth=2;
p(2).LineWidth=2;
p(3).LineWidth=2;
legend(' 100 Hrs',' 300 Hrs',' 700 Hrs')
xlabel('Longitud del reactor[m]');
ylabel('Espesor de Coque [mm]');
grid on

```

%Gráfica N°10.

```

subplot(3,2,2);
p=plot(100*z_sol/z_f,
((2*24*3600*12*y_sol(:,11)*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f))/(en
trada.d*1000))*100,...
100*z_sol/z_f,
((2*24*3600*12*y_sol(:,11)*3*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f))/(en
trada.d*1000))*100,...
100*z_sol/z_f,
((2*24*3600*12*y_sol(:,11)*7*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f))/(en
trada.d*1000))*100);
xlabel('Longitud del reactor [%]');
ylabel('Reducción de diámetro [%]');
legend(' 100 Hrs',' 300 Hrs',' 700 Hrs')
p(1).LineWidth=2;
p(2).LineWidth=2;

```

```
p(3).LineWidth=2;  
grid on
```

```
%Gráfica N°11.
```

```
subplot(3,2,3);  
p=plot(z_sol, y_sol(:,10));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de C4H6 [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

```
%Gráfica N°12.
```

```
subplot(3,2,4);  
[ax,h1,h2]=plotyy(100*z_sol/z_f,((y_0(1)-  
y_sol(:,1))/y_0(1))*100,100*z_sol/z_f,y_sol(:,13));  
xlabel('Longitud del reactor[%]');  
legend('Conversion [%]','Temperatura [K]')  
set(get(ax(1),'Ylabel'),'String','%');  
set(get(ax(2),'Ylabel'),'String','K');  
set(h1,'Color','blue','LineWidth',2);  
set(h2,'Color','red','LineStyle','-','LineWidth',2);  
%p(1).;  
%p(2).LineWidth=2;  
grid on
```

```
%Gráfica N°.
```

```
%subplot(3,2,4);  
%[ax,h1,h2]=plotyy(z_sol,(3600/(pi*entrada.d*z_f))*12*y_sol(:,11),z_sol,  
12*y_sol(:,11));  
%xlabel('Longitud del reactor[m]');
```

```

%legend(' Flujo coque [g/m^2*h]', 'Flujo coque g/s')
%set(get(ax(1), 'Ylabel'), 'String', 'g/m^2*h');
%set(get(ax(2), 'Ylabel'), 'String', 'g/s');
%set(h1, 'Color', 'blue', 'LineWidth', 2);
%set(h2, 'Color', 'red', 'LineStyle', '-', 'LineWidth', 2);
%p(1).;
%p(2).LineWidth=2;
%grid on

```

```

%Gráfica N°.
%subplot(3,2,);
%plot(z_sol, y_sol(:,12));
%xlabel('Longitud del reactor[m]');
%ylabel('Flujo Molar de H2O [mol/s]');

```

```

%Gráfica N°13.
subplot(3,2,5);
p=plot(z_sol, y_sol(:,13));
xlabel('Longitud del reactor[m]');
ylabel('Temperatura [K]');
p(1).LineWidth=2;
grid on

```

```

%Gráfica N°14.
subplot(3,2,6);
p=plot(z_sol, y_sol(:,14));
xlabel('Longitud del reactor[m]');
ylabel('Presion [Pa]');
p(1).LineWidth=2;
grid on

```

```

plote3=0;
return;
function plote4 = plot_result4(z_sol,y_sol,y_0,entrada,constantes,z_f)

plote4=0;

figure;
% Gráfica N°15.
subplot(2,2,1);
p=plot(z_sol,
24*3600*12*y_sol(:,11)*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f),...
z_sol,
24*3600*12*y_sol(:,11)*3*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f),...
z_sol,24*3600*12*y_sol(:,11)*7*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f));
p(1).LineWidth=2;
p(2).LineWidth=2;
p(3).LineWidth=2;
legend(' 100 Hrs',' 300 Hrs',' 700 Hrs')
xlabel('Longitud del reactor[m]');
ylabel('Espesor de Coque [mm]');
grid on

% Gráfica N°16.
subplot(2,2,2);
p=plot(100*z_sol/z_f,
((2*24*3600*12*y_sol(:,11)*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f))/(entr
ada.d*1000))*100,...

```

```

100*z_sol/z_f,
((2*24*3600*12*y_sol(:,11)*3*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f))/(en
trada.d*1000))*100,...
100*z_sol/z_f,
((2*24*3600*12*y_sol(:,11)*7*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f))/(en
trada.d*1000))*100);
xlabel('Longitud del reactor [%]');
ylabel('Reducción de diámetro [%]');
legend(' 100 Hrs',' 300 Hrs',' 700 Hrs')
p(1).LineWidth=2;
p(2).LineWidth=2;
p(3).LineWidth=2;
grid on

```

%Gráfica N°17.

```

subplot(2,2,3);
[ax,h1,h2]=plotyy(100*z_sol/z_f,((y_0(1)-
y_sol(:,1))/y_0(1))*100,100*z_sol/z_f,y_sol(:,13));
xlabel('Longitud del reactor[%]');
legend(' Conversion [%]','Temperatura [K]')
set(get(ax(1),'Ylabel'),'String','%');
set(get(ax(2),'Ylabel'),'String','K');
set(h1,'Color','blue','LineWidth',2);
set(h2,'Color','red','LineStyle','-','LineWidth',2);
grid on

```

%Gráfica N°18.

```

subplot(2,2,4);
p=plot(z_sol, y_sol(:,14));

```

```

xlabel('Longitud del reactor[m]');
ylabel('Presion [Pa]');
p(1).LineWidth=2;
grid on

```

```

plote4=0;

```

```

return;

```

Anexo D.5 Resultados corridas de validación del modelo pirólisis de propano con artículo de Froment 1978.

Figura D5.1. Modelo de pirólisis de propano. Consumo de propano alimentado al reactor vs la formación de etileno y propileno a lo largo de toda la longitud del serpentín.

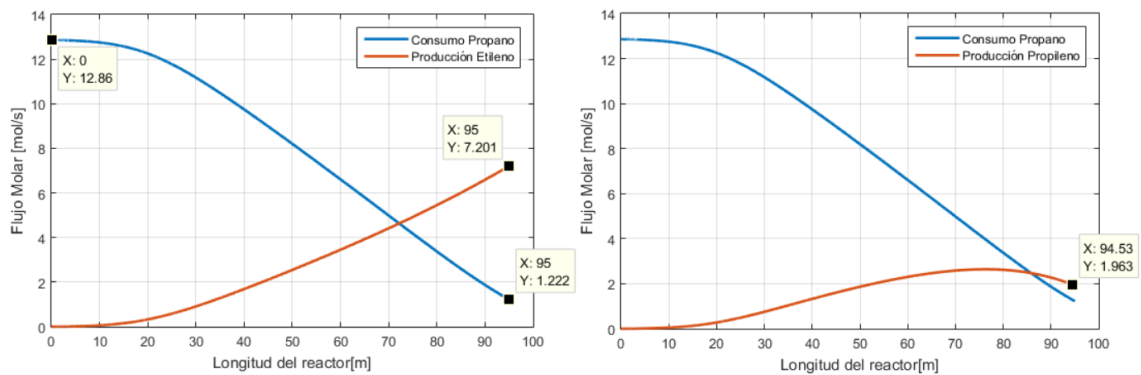


Figura D5.2. Perfil de temperatura modelo pirólisis de propano.

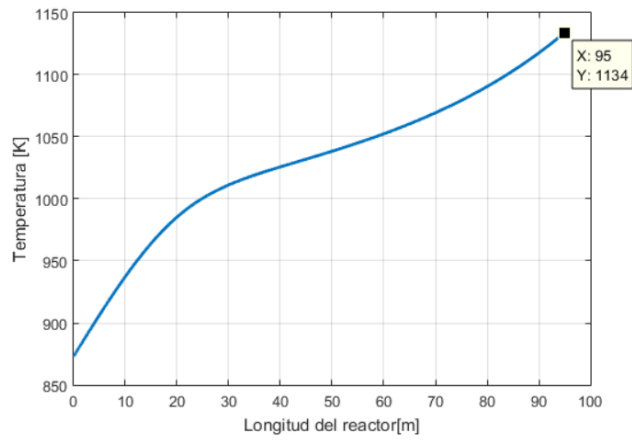


Figura D5.3. Perfil de caída de presión para el modelo de pirólisis de propano.

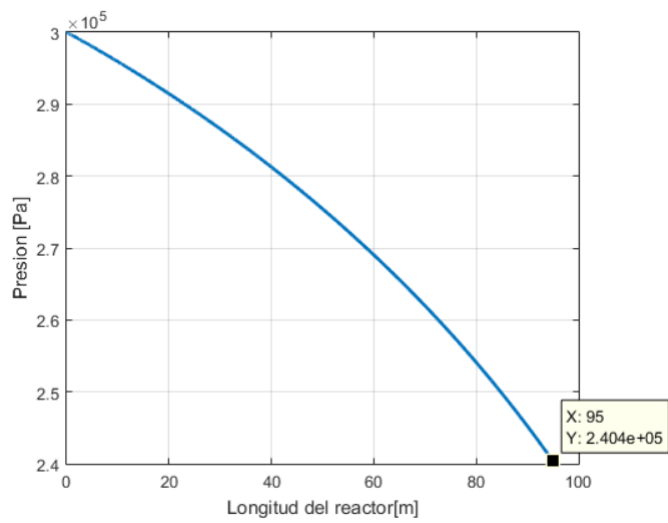
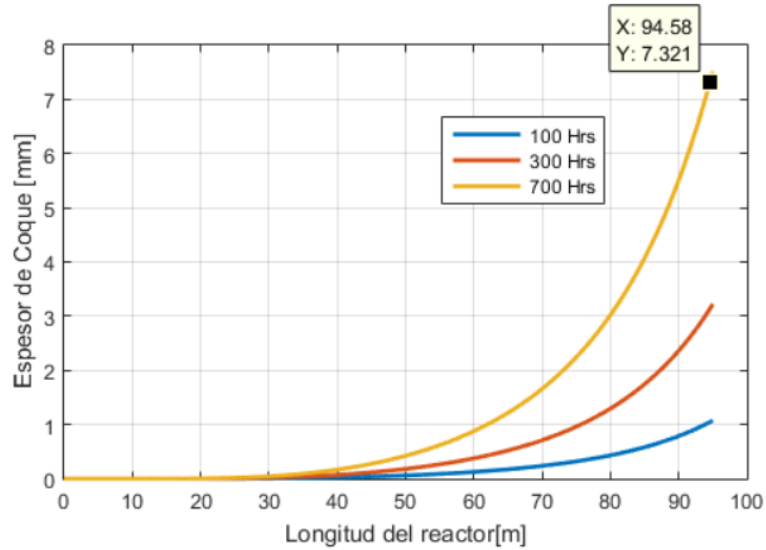


Figura D5.4. Efecto del tiempo de operación sobre el espesor de la capa de coque en la pared interna diámetro del serpentín en la pirólisis del propano.



La reducción del diámetro esperada era de 18.4% y la determinada con el modelo de pirólisis de propano fue de 13.92%.

Figura D5.5. Reducción del diámetro del reactor por efecto de la deposición de coque.

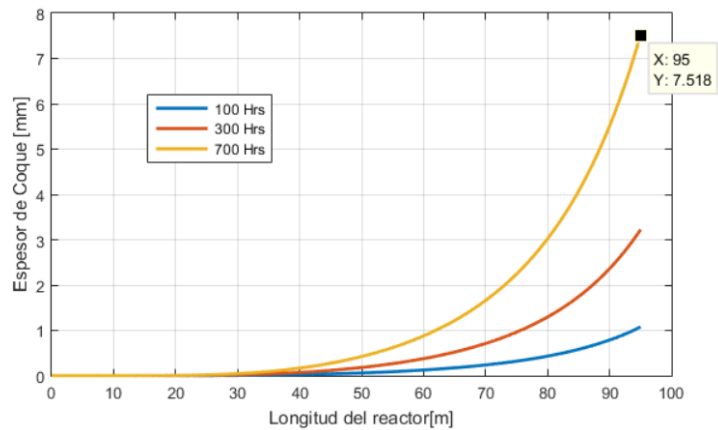


Tabla D.5.1. Escenario q(z) del modelo igual al valor medio logarítmico reportado por Froment:

Resultados del modelo Pirólisis de Propano Matlab, mol/s

Flujos molares del reactor, mol/s	Entrada	Salida	%mol
H ₂	0	4,96	18,76%
CH ₄	0	9,693	36,67%
C ₂ H ₂	0	0,0453	0,17%
C ₂ H ₄	0	7,692	29,10%
C ₂ H ₆	0	0,6666	2,52%
C ₃ H ₆	0	1,575	5,96%
C ₃ H ₈	12,86	0,797	3,02%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0	0,3718	1,41%
C ₄ H ₈ (Buteno)	0	0,06578	0,25%
C ₆	0	0,5667	2,14%
Total	12,860	26,433	100%

Variable	Froment	Simulación
Temperatura salida gas de proceso, K	1111	1150
Presión salida, Pa	200000	239100
Qz, J/mol·s ²	55898	55898
Velocidad de depositación de coque, gm/m ² h		22,12
Capa de coque a 700 hrs operación, mm	9,8	9,7
Reducción del diámetro a 700 hs operación, %	18,4	17,9
Conversión, %	90,6%	93,8%
Selectividad a Etileno, %	-	63,8%
Selectividad a Propileno, %	-	13,1%

Componentes gas efluente	Froment, %wt	Modelo pirólisis propano, %wt	Diferencia Absoluta, %wt	Diferencia Relativa
H ₂	1,20%	1,73%	0,53%	44,55%
CH ₄	24,00%	27,19%	3,19%	13,28%
C ₂ H ₂		0,21%		
C ₂ H ₄	34,50%	37,73%	3,23%	9,36%
C ₂ H ₆		3,51%		
C ₃ H ₆	14,70%	11,59%	3,11%	21,16%
C ₃ H ₈	9,30%	6,15%	3,15%	33,91%
C ₄ H ₆		3,52%		
C ₄ H ₈		0,65%		
C ₆		7,74%		
Total		100,00%		

Tabla D.5.3. Escenario Temperatura salida del modelo igual a la temperatura de salida reportada por Froment :

Resultados del modelo Pirólisis de Propano Matlab, mol/s

Componente	Flujo molar componente entrada, mol/s	Flujo molar componente salida, mol/s	%mol
H ₂	0	4,471	17,98%
CH ₄	0	8,033	32,30%
C ₂ H ₂	0	0,05091	0,20%
C ₂ H ₄	0	6,439	25,89%
C ₂ H ₆	0	0,6157	2,48%
C ₃ H ₆	0	2,336	9,39%
C ₃ H ₈	12,86	2,037	8,19%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0	0,2998	1,21%
C ₄ H ₈ (Buteno)	0	0,2104	0,85%
C ₆	0	0,378	1,52%
Total	12,860	24,871	100%

Variable	Froment	Modelo pirólisis propano
Temperatura salida gas de proceso, K	1.111	1.111
Presión salida, Pa	200.000	242.200
Qz, J/mol·s ²	55.898	49.500
Velocidad de depositación de coque, gm/m ² h		16,06
Capa de coque a 700 hrs operación, mm	9,8	5,1
Reducción del diámetro a 700 hs operación, %	18,4	9,44
Conversión, %	90,6%	84,2%
Selectividad a Etileno, %	-	59,5%
Selectividad a Propileno, %	-	21,6%

Froment vs Modelo Matlab pirólisis de propano

Componentes gas efuente	Froment, %wt	Modelo pirólisis propano, %wt	Diferencia Absoluta, %wt	Diferencia Relativa
H ₂	1,20%	1,53%	0,33%	27,61%
CH ₄	24,00%	22,07%	1,93%	8,06%
C ₂ H ₂		0,23%		
C ₂ H ₄	34,50%	30,93%	3,57%	10,34%
C ₂ H ₆		3,17%		
C ₃ H ₆	14,70%	16,83%	2,13%	14,52%
C ₃ H ₈	9,30%	15,38%	6,08%	65,42%
C ₄ H ₆		2,78%		
C ₄ H ₈		2,02%		
C ₆		5,06%		
Total		100,00%		

Anexo D.6 Resultados del modelo pirólisis de propano con especificaciones mecánicas de los HRT's de la planta Etileno II.

Figura D6.1. Perfil de consumo de propano y generación de etileno y propileno para la pirólisis del propano en el HRT N°2.

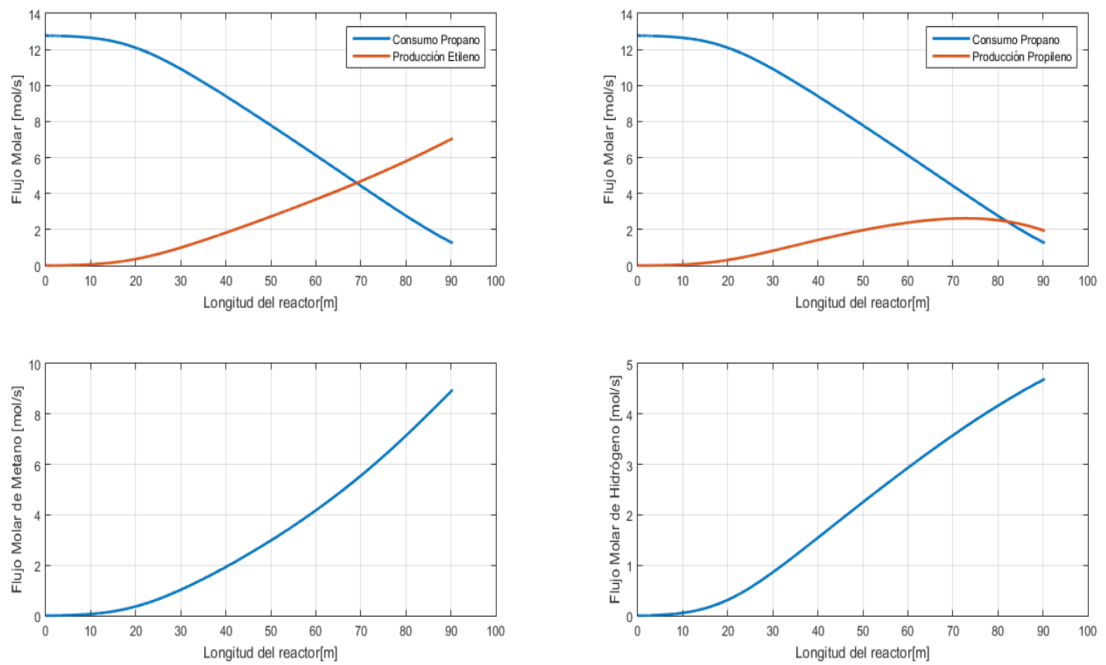


Tabla D6.1. Resultado del modelo de pirólisis de propano con especificaciones mecánicas reportadas por Froment en 1978 y condiciones de carga y presión del diseño del HRT N° 2.

Temperatura entrada carga = 873K

Resultados del modelo Pirólisis de Propano Matlab, mol/s

Flujos molares por componentes, mol/s	Entrada	Salida	%mol
H ₂	0	4,709	18,41%
CH ₄	0	9,072	35,47%
C ₂ H ₂	0	0,0454	0,18%
C ₂ H ₄	0	7,124	27,85%
C ₂ H ₆	0	0,7015	2,74%
C ₃ H ₆	0	1,880	7,35%
C ₃ H ₈	12,770	1,178	4,61%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0	0,3046	1,19%
C ₄ H ₈ (Buteno)	0	0,0651	0,25%
C ₆	0	0,4986	1,95%
Total	12,770	25,578	100%

Tabla D6.2. Resultado del modelo de pirólisis de propano con especificaciones mecánicas de diseño del HRT N° 2.

Temperatura entrada carga = 873K

Resultados del modelo Pirólisis de Propano Matlab, mol/s

Componentes	Entrada	Salida	%mol
H ₂	0	4,695	18,42%
CH ₄	0	8,962	35,17%
C ₂ H ₂	0	0,04632	0,18%
C ₂ H ₄	0	7,065	27,73%
C ₂ H ₆	0	0,6893	2,71%
C ₃ H ₆	0	1,930	7,57%
C ₃ H ₈	12,770	1,248	4,90%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0	0,2971	1,17%
C ₄ H ₈ (Buteno)	0	0,06436	0,25%
C ₆	0	0,4852	1,90%
Total	12,770	25,482	100%

Anexo E. Parámetros cinéticos, balances de materia, energía y cantidad de movimiento para el modelo de pirólisis mezclas de etano y propano

Anexo E. 1 Modelo cinético y parámetros.

Tabla E1.1. Parámetros para determinar constante cinética modelo pirólisis de mezclas de etano - propano.

Rxn	Ecuación de la reacción	A [=] s ⁻¹ o $\frac{m}{m \cdot t}$	E [=] $\frac{J}{mol}$	ΔH° [=] $\frac{J}{mol}$
1	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	4.69E ¹⁰	2.12E ⁵	82.670
2	$C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$	5.89E ¹⁰	2.15E ⁵	124.390
3	$C_3H_8 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$	2.536E ¹³	2.47E ⁵	-11940
4	$2C_3H_6 \rightarrow 3C_2H_4$	1.514E ¹¹	2.34E ⁵	117030
5	$2C_3H_6 \rightarrow 0.5 C_6 + 3CH_4$	1.423E ⁹	1.905E ⁵	-262980
6	$C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	3.794E ¹¹	2.486E ⁵	133250
7	$C_3H_6 + C_2H_6 \rightarrow C_4H_8 + CH_4$	1.00E ¹⁴	2.513E ⁵	-10950
8	$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	4.65E ¹³	2.73E ⁵	136330
9	$C_2H_4 + C_2H_2 \rightarrow C_4H_6$	1.026E ¹²	1.73E ⁵	-170750

10	$C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	$7.083E^{13}$	$2.53E^5$	-170750
11	$C_2H_4 \rightarrow$ Coque	$1.93E^7$	$2.08E^5$	
12	$C_3H_6 \rightarrow$ Coque	$5.82E^{11}$	$3.08E^5$	

Fuente: (K. a. SUNDARAM, Thermal cracking of ethane, propane and their mixtures)

Anexo E.2 Ecuaciones de velocidad de reacción.

Tabla E2.1. Velocidades de reacción del modelo de la pirólisis de propano y sus mezclas.

$$1 \quad r_1 = k_1 \left[\frac{F_{C_3H_8}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]$$

$$2 \quad r_2 = k_2 \left[\frac{F_{C_3H_8}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) - \frac{F_{C_3H_6} F_{H_2}}{K_c F_T^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$3 \quad r_3 = k_3 \left[\frac{F_{C_3H_8} F_{C_2H_4}}{F_T^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$4 \quad r_4 = k_4 \left[\frac{F_{C_3H_6}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]$$

$$5 \quad r_5 = k_5 \left[\frac{F_{C_3H_6}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) \right]$$

$$6 \quad r_6 = k_6 \left[\frac{F_{C_3H_6}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) - \frac{F_{C_2H_2} F_{CH_4}}{K_c F_T^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$7 \quad r_7 = k_7 \left[\frac{F_{C_3H_6} F_{C_2H_6}}{F_T^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$8 \quad r_8 = k_8 \left[\frac{F_{C_2H_6}}{F_T} \left(\frac{P_t}{RT} \right) - \frac{F_{C_2H_4} F_{H_2}}{K_c F_T^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

$$9 \quad r_9 = k_9 \left[\frac{F_{C_2H_4} F_{C_2H_2}}{F_T^2} \left(\frac{P_t}{RT} \right)^2 \right]$$

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

Anexo E.3 Ecuaciones diferenciales del balance de masa.

Tabla E3.1. Ecuaciones del balance de masa del modelo de la pirólisis de propano y sus mezclas.

Compuesto	Nombre	Velocidad de reacción
H ₂	Hidrógeno	$\frac{dF_{H_2}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_2 + r_8)$
CH ₄	Metano	$\frac{dF_{CH_4}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_1 + \frac{3}{2} r_5 + r_6 + r_7 + r_8)$
C ₂ H ₂	Acetileno	$\frac{dF_{C_2H_2}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_6 - r_9)$
C ₂ H ₄	Etileno	$\frac{dF_{C_2H_4}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_1 - r_3 + \frac{3}{2} r_4 + r_8 - r_9 - r_{10})$
C ₂ H ₆	Etano	$\frac{dF_{C_2H_6}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_3 - r_7 - r_8 - r_{10})$

$$\text{C}_3\text{H}_6 \quad \text{Propileno} \quad \frac{dF_{\text{C}_3\text{H}_6}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_2 + r_3 - r_4 - r_5 - r_6 - r_7)$$

$$\text{C}_3\text{H}_8 \quad \text{Propano} \quad \frac{dF_{\text{C}_3\text{H}_8}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (-r_1 - r_2 - r_3)$$

$$\text{C}_4\text{H}_6 \quad \text{Butadieno} \quad \frac{dF_{\text{C}_4\text{H}_6}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_9)$$

$$\text{C}_4\text{H}_8 \quad \text{Buteno} \quad \frac{dF_{\text{C}_4\text{H}_8}}{dz} = \frac{\pi}{4} d_t^2 (r_7)$$

Anexo E.4 Código cargado en Matlab pirólisis mezclas de etano y propano.

```
% Programa para la Simulación de propano y sus mezclas en un Horno
Reactor de Pirolis.
% Unidad de Craqueo Catalitico I (UOP I)
% Dia de Corrida: 23 de agosto de 2016
```

```
function programa_principal = pirólisis_Mezcla()
```

```
programa_principal = 0; %No interesa es solo para guardar la variable
```

```
% Subrutina de Condiciones de Entradas
```

```
entrada = condiciones_entrada();
```

```
% Subrutina Constantes
```

```
constantes = condiciones_constantes();
```

```
% Subrutina Condiciones de Frontera
```

```
y_0 = condiciones_estadoinicial(entrada);
```

```

% Longitud del reactor
z_f = 95;

% Modificacion del solver
Options=odeset('Refine','1','MassSingular','maybe','MStateDependence','maybe');
% Solucion Simulacion
[z_sol,y_sol] = ode15s(@sistem_pirop, [0, z_f], y_0, Options, constantes, entrada);

% Grafica de resultados 1
plot_result1(z_sol,y_sol);

% Grafica de resultados 2
plot_result2(z_sol,y_sol);

% Grafica de resultados 3
plot_result3(z_sol,y_sol,entrada,constantes,z_f);

programa_principal = 1; %No interesa es solo para guardar la variable
return;
function entrada = condiciones_entrada()
entrada.dt = 4.1664; % 4.1664 dias= 100 Hrs de operación.
entrada.d = 0.108;
entrada.Tin = 873; %Temperatura en K
entrada.Pin = 300000; % Presion en Pa
entrada.FeH = 545; % Flujo de entrada de hidrocarburo g/s
entrada.FeV = 218; % Flujo de entrada de vapor g/s

% entrada de Fraccion Masa.
entrada.XC3H8 = 0.5; % Fraccion de Propano [1]

```

```

entrada.XC2H4 = 0.0; % Fraccion de Etileno [2]
entrada.XCH4 = 0.0; % Fraccion de metano [3]
entrada.XC3H6 = 0.0; % Fraccion de propileno [4]
entrada.XH2 = 0; % Fraccion de Hidrogeno [5]
entrada.XC2H6 = 0.5; % Fraccion de Etano [6]
entrada.XC6 = 0; % Fraccion de Benceno [7]
entrada.XC2H2 = 0; % Fraccion de Acetileno [8]
entrada.XC4H8 = 0; % Fraccion Buteno [9]
entrada.XC4H6 = 0; % Fraccion de Butadieno [10]
entrada.XC = 0; % Fracción de coque [11]

```

```
return;
```

```
function constantes = condiciones_constantes()
```

```
constantes.R = 8.314472; % Constante de los gases R [pa.m3/K*mol]=[J/K*mol]
```

```
% ko [s-1 o L*mol-1*s-1]
```

```
constantes.ko1 = 4.692e10;
```

```
constantes.ko2 = 5.88e10;
```

```
constantes.ko3 = 2.536e10; % Se dividio entre 1000 por unidades de litros a m^3
```

```
constantes.ko4 = 1.514e11;
```

```
constantes.ko5 = 1.423e9;
```

```
constantes.ko6 = 3.794e11;
```

```
constantes.ko7 = 1.0e11; % Se dividio entre 1000 por unidades de litros a m^3
```

```
constantes.ko8 = 4.652e13;
```

```
constantes.ko9 = 1.026e9; % Se dividio entre 1000 por unidades de litros a m^3
```

```
constantes.ko10 = 7.083e10; % Se dividio entre 1000 por unidades de litros a m^3
```

```
constantes.ko11 = 1.93e7; % Precursor de Coque Etileno %Se dividio entre 1000 por unidades de litros a m^3
```

```
constantes.ko12 =5.82e11;    % Precursor de Coque Propileno %Se dividio entre
1000 por unidades de litros a m^3
```

```
%Ea energia de activacion [J/mol]
```

```
constantes.Ea1 = 211851.98831;
```

```
constantes.Ea2 = 214740.87906;
```

```
constantes.Ea3 = 247272.300981;
```

```
constantes.Ea4 = 233623.338888;
```

```
constantes.Ea5 = 190499.317552;
```

```
constantes.Ea6 = 248653.944383;
```

```
constantes.Ea7 = 251249.759259;
```

```
constantes.Ea8 = 272979.241855;
```

```
constantes.Ea9 = 172747.293235;
```

```
constantes.Ea9 = 172747.293235;
```

```
constantes.Ea10 =253008.214498;
```

```
constantes.Ea11 =208600;    % Coque por Etileno
```

```
constantes.Ea12 =308000;    % Coque por Propileno
```

```
%Calor que se transfiere en las paredes
```

```
constantes.qz=59590.4791;
```

```
%Densidad del Coque % [Kg/m^3]
```

```
constantes.DensiC=1600;
```

```
return;
```

```
function y_0 = condiciones_estadoinicial(entrada)
```

```
% Condiciones de frontera para resolver el balance de masa, energia y caida
```

```
% de presion
```

```
y_0= zeros(14,1);
```

```
y_0(1)= entrada.XC3H8*entrada.FeH/44.1;    %[1]
```

```

y_0(2)= entrada.XC2H4*entrada.FeH/28.05;   %[2]
y_0(3)= entrada.XCH4*entrada.FeH/16.04;   %[3]
y_0(4)= entrada.XC3H6*entrada.FeH/42.08;   %[4]
y_0(5)= entrada.XH2*entrada.FeH/2;        %[5]
y_0(6)= entrada.XC2H6*entrada.FeH/30.07;   %[6]
y_0(7)= entrada.XC6*entrada.FeH/78.11;    %[7]
y_0(8)= entrada.XC2H2*entrada.FeH/26.04;   %[8]
y_0(9)= entrada.XC4H8*entrada.FeH/56.1;    %[9]
y_0(10)= entrada.XC4H6*entrada.FeH/54.09;  %[10]
y_0(11)= entrada.XC*entrada.FeH/12;        %[11]
y_0(12)= entrada.FeV/18;                   %[11]
y_0(13)= entrada.Tin;                      %[12]
y_0(14)= entrada.Pin;                      %[13]

```

```
return;
```

```
function dydz = sistem_pirop(z, y, constantes, entrada)
```

```
  %Definir Variables
```

```
dydz=zeros(14,1);
```

```
FC3H8 = y(1);   %[1]
```

```
FC2H4 = y(2);   %[2]
```

```
FCH4 = y(3);   %[3]
```

```
FC3H6 = y(4);   %[4]
```

```
FH2 = y(5);   %[5]
```

```
FC2H6 = y(6);   %[6]
```

```
FC6 = y(7);   %[7]
```

```
FC2H2 = y(8);   %[8]
```

```
FC4H8 = y(9);   %[9]
```

```
FC4H6 = y(10);  %[10]
```

```
FC = y(11);     %[11]
```

```
FH2O = y(12);    %[11]
```

```
T    = y(13);    %[12]
```

```
P    = y(14);    %[13]
```

```
% Calculo de las constantes cineticas de reaccion
```

```
k1 = constantes.ko1*exp(-constantes.Ea1/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%  
l/(mol*sec) %%
```

```
k2 = constantes.ko2*exp(-constantes.Ea2/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%  
l/(mol*sec) %%
```

```
k3 = constantes.ko3*exp(-constantes.Ea3/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%  
l/(mol*sec) %%
```

```
k4 = constantes.ko4*exp(-constantes.Ea4/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%  
l/(mol*sec) %%
```

```
k5 = constantes.ko5*exp(-constantes.Ea5/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%  
l/(mol*sec) %%
```

```
k6 = constantes.ko6*exp(-constantes.Ea6/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%  
l/(mol*sec) %%
```

```
k7 = constantes.ko7*exp(-constantes.Ea7/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%  
l/(mol*sec) %%
```

```
k8 = constantes.ko8*exp(-constantes.Ea8/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%  
l/(mol*sec) %%
```

```
k9 = constantes.ko9*exp(-constantes.Ea9/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%  
l/(mol*sec) %%
```

```
k10 = constantes.ko10*exp(-constantes.Ea10/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%  
l/(mol*sec) %%
```

```
k11 = constantes.ko11*exp(-constantes.Ea11/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%  
l/(mol*sec) %%
```

```
k12 = constantes.ko12*exp(-constantes.Ea12/(constantes.R*T)); % sec^-1 %%  
l/(mol*sec) %%
```

% Definicion de las constantes de equilibrio

KK2 = 7.4e-2/(exp((-124390/8.314)*((1/1048)-(1/T)))); % (mol/l)^dn

KK6 = 9.85e-3/(exp((-133250/8.314)*((1/1048)-(1/T)))); % (mol/l)^dn

KK8 = 8.9e-3/(exp((-136330/8.314)*((1/1048)-(1/T)))); % (mol/l)^dn

% Calculo del flujo total

FT= sum(y(1:12));

%Definicion de las cineticas

r1=k1*((FC3H8/FT)*(P/(constantes.R*T)));

r2=k2*((FC3H8/FT)*(P/(constantes.R*T))-((FH2*FC3H6)/(1000*KK2*FT^2))...
*((P/(constantes.R*T))^2));

r3=k3*((FC3H8*FC2H4/FT^2)*(P/(constantes.R*T))^2);

r4=k4*((FC3H6/FT)*(P/(constantes.R*T)));

r5=k5*((FC3H6/FT)*(P/(constantes.R*T)));

r6=k6*((FC3H6/FT)*(P/(constantes.R*T))-((FC2H2*FCH4)/(1000*KK6*FT^2))...
*((P/(constantes.R*T))^2));

r7=k7*((FC3H6*FC2H6/FT^2)*(P/(constantes.R*T))^2);

r8=k8*((FC2H6/FT)*(P/(constantes.R*T))-((FC2H4*FH2)/(1000*KK8*FT^2))...
*((P/(constantes.R*T))^2));

r9=k9*((FC2H4*FC2H2/FT^2)*(P/(constantes.R*T))^2);

$$r_{10} = k_{10} \cdot ((FC_{2H6} \cdot FC_{2H4} / FT^2) \cdot (P / (\text{constantes} \cdot R \cdot T))^2);$$

$$r_{11} = k_{11} \cdot \left(\left(1 - \left(\frac{\text{entrada} \cdot XC_{2H6} \cdot \text{entrada} \cdot FeH / 30.07 - FC_{2H6}}{\text{entrada} \cdot XC_{2H6} \cdot \text{entrada} \cdot FeH / 30.07} \right) \right) \cdot P \right) / (\text{constantes} \cdot R \cdot T \cdot \left(1 + \left(\frac{\text{entrada} \cdot FeV / 18.15}{\sum(y(1:11))} \right) \right) \dots \\ + \left(\left(\frac{\text{entrada} \cdot XC_{2H6} \cdot \text{entrada} \cdot FeH / 30.07 - FC_{2H6}}{\text{entrada} \cdot XC_{2H6} \cdot \text{entrada} \cdot FeH / 30.07} \right) \right)); \quad \% r_{11} [=] \text{ mol coke / m}^2 \cdot \text{s}.$$

$$r_{12} = k_{12} \cdot \left(\left(1 - \left(\frac{\text{entrada} \cdot XC_{3H8} \cdot \text{entrada} \cdot FeH / 44.1 - FC_{3H6}}{\text{entrada} \cdot XC_{3H8} \cdot \text{entrada} \cdot FeH / 44.1} \right) \right) \cdot P \right) / (\text{constantes} \cdot R \cdot T \cdot \left(1 + \left(\frac{\text{entrada} \cdot FeV / 18.15}{\sum(y(1:11))} \right) \right) \dots \\ + \left(\left(\frac{\text{entrada} \cdot XC_{3H8} \cdot \text{entrada} \cdot FeH / 44.1 - FC_{3H8}}{\text{entrada} \cdot XC_{3H8} \cdot \text{entrada} \cdot FeH / 44.1} \right) \right)); \quad \% r_{11} [=] \text{ mol coke / m}^2 \cdot \text{s}.$$

%Definicion de Cp

$$Cp_{C3H8} = \text{constantes} \cdot R \cdot (1.213 + 28.785e-3 \cdot T - 8.824e-6 \cdot T^2); \quad \%[1]$$

$$Cp_{C2H4} = \text{constantes} \cdot R \cdot (1.424 + 14.394e-3 \cdot T - 4.392e-6 \cdot T^2); \quad \%[2]$$

$$Cp_{CH4} = \text{constantes} \cdot R \cdot (1.702 + 9.081e-3 \cdot T - 2.164e-6 \cdot T^2); \quad \%[3]$$

$$Cp_{C3H6} = \text{constantes} \cdot R \cdot (1.637 + 22.706e-3 \cdot T - 6.915e-6 \cdot T^2); \quad \%[4]$$

$$Cp_{H2} = \text{constantes} \cdot R \cdot (3.249 + 0.422e-3 \cdot T + 0.083e5 \cdot T^{-2}); \quad \%[5]$$

$$Cp_{C2H6} = \text{constantes} \cdot R \cdot (1.131 + 19.225e-3 \cdot T - 5.561e-6 \cdot T^2); \quad \%[6]$$

$$Cp_{C6} = \text{constantes} \cdot R \cdot (-0.206 + 39.064e-3 \cdot T - 13.301e-6 \cdot T^2); \quad \%[7]$$

$$Cp_{C2H2} = \text{constantes} \cdot R \cdot (6.132 + 1.952e-3 \cdot T - 1.299e5 \cdot T^{-2}); \quad \%[8]$$

$$Cp_{C4H8} = \text{constantes} \cdot R \cdot (1.967 + 31.63e-3 \cdot T - 9.873e-6 \cdot T^2); \quad \%[9]$$

$$Cp_{C4H6} = \text{constantes} \cdot R \cdot (2.734 + 26.786e-3 \cdot T - 8.882e-6 \cdot T^2); \quad \%[10]$$

$$Cp_C = \text{constantes} \cdot R \cdot (1.771 + 0.771e-3 \cdot T - 0.867e5 \cdot T^{-2}); \quad \%[11] \text{ Se selecciono el grafito solido}$$

$$Cp_{H2O} = \text{constantes} \cdot R \cdot (3.47 + 1.450e-3 \cdot T + 0.121e5 \cdot T^{-2}); \quad \%[11]$$

%Sumatoria del producto del flujo molar con el calor especifico

suma_FT C_p =

FC₃H₈* C_p C₃H₈+FC₂H₄* C_p C₂H₄+FCH₄* C_p CH₄+FC₃H₆* C_p C₃H₆...
+FH₂* C_p H₂+FC₂H₆* C_p C₂H₆+FC₆* C_p C₆+FC₂H₂* C_p C₂H₂+FC₄H₈* C_p C₄H₈...
+FC₄H₆* C_p C₄H₆+FH₂O* C_p H₂O+FC* C_p C;

%Calculo de $\int C_p dt$ entre [298 - T]K

lcpdtC₃H₈=constantes.R*(1.213*T+28.785e-3/2*T²-8.824e-6/3*T³)-1.2984e+04;
lcpdtC₂H₄=constantes.R*(1.424*T+14.394e-3/2*T²-4.392e-6/3*T³)-8.5196e+03;
lcpdtCH₄=constantes.R*(1.702*T+9.081e-3/2*T²-2.164e-6/3*T³)-7.4104e+03;
lcpdtC₃H₆=constantes.R*(1.637*T+22.706e-3/2*T²-6.915e-6/3*T³)-1.1931e+04;
lcpdtH₂=constantes.R*(3.249*T+0.422e-3/2*T²-0.083e5*T⁽⁻¹⁾)-7.9739e+03;
lcpdtC₂H₆=constantes.R*(1.131*T+19.225e-3/2*T²-5.561e-6/3*T³)-9.4914e+03;
lcpdtC₆=constantes.R*(-0.206*T+39.064e-3/2*T²-13.301e-6/3*T³)-1.2935e+04;
lcpdtC₂H₂=constantes.R*(6.132*T+1.952e-3/2*T²+1.299e5*T⁽⁻¹⁾)-1.9537e+04;
lcpdtC₄H₈=constantes.R*(1.967*T+31.63e-3/2*T²-9.873e-6/3*T³)- 1.5826e+04;
lcpdtC₄H₆=constantes.R*(2.734*T+26.786e-3/2*T²-8.882e-6/3*T³)-1.6011e+04;
lcpdtC=constantes.R*(1.771*T+0.771e-3/2*T²+0.867e5*T⁽⁻¹⁾)-7.0913e+03;

%Se selecciono el grafito solido

lcpdtH₂O=constantes.R*(3.47*(T-entrada.Tin)+1.450e-3/2*(T²-entrada.Tin²)-
0.121e5*(T⁽⁻¹⁾-entrada.Tin⁽⁻¹⁾));

%Calculo de dH° para cada reaccion

dH01= 82670; %J/mol

dH02= 124390; %J/mol

dH03= -11940; %J/mol

dH04= 118110; %J/mol

dH05= -221515; %J/mol

dH06= 133250; %J/mol

dH07= -10950; %J/mol

dH08= 136330; %J/mol

dH09= -170750; %J/mol

dH010=-23500; %J/mol

dH011=52510; %J/mol

dH012=19710; %J/mol

%Calculo de d\$cpdt para cada reaccion

dIcpdt1= IcpdtCH4+IcpdtC2H4-IcpdtC3H8;

dIcpdt2= IcpdtH2+IcpdtC3H6-IcpdtC3H8;

dIcpdt3= IcpdtC2H6+IcpdtC3H6-IcpdtC3H8-IcpdtC2H4;

dIcpdt4= 3*IcpdtC2H4-2*IcpdtC3H6;

dIcpdt5= 0.5*IcpdtC6+3*IcpdtCH4-2*IcpdtC3H6;

dIcpdt6= IcpdtC2H2+IcpdtCH4-IcpdtC3H6;

dIcpdt7= IcpdtC4H8+IcpdtCH4-IcpdtC3H6-IcpdtC2H6;

dIcpdt8= IcpdtC2H4+IcpdtH2-IcpdtC2H6;

dIcpdt9= IcpdtC4H6-IcpdtC2H4-IcpdtC2H2;

dIcpdt10= IcpdtCH4+IcpdtC3H6-IcpdtC2H6-IcpdtC2H4;

dIcpdt11= IcpdtC-IcpdtC2H4;

dlcpdt12= lcpdtC-lcpdtC3H6;

%Definicion de entalpia de reacciones

dH1 = dH01+dlcpdt1;

dH2 = dH02+dlcpdt2;

dH3 = dH03+dlcpdt3;

dH4 = dH04+dlcpdt4;

dH5 = dH05+dlcpdt5;

dH6 = dH06+dlcpdt6;

dH7 = dH07+dlcpdt7;

dH8 = dH08+dlcpdt8;

dH9 = dH09+dlcpdt9;

dH10= dH010+dlcpdt10;

dH11= dH011+dlcpdt11;

dH12= dH012+dlcpdt12;

%Sumatoria del producto de la reaccion con la entalpia de reaccion

suma_rdH=r1*dH1+r2*dH2+r3*dH3+r4*dH4+r5*dH5+r6*dH6+r7*dH7+r8*dH8+r9*dH9+r10*dH10+r11*dH11+r12*dH12;

%Calculo del peso molecular

PM =

(FC2H6*30.07+FC2H4*28.05+FH2*2+FC3H8*44.1+FCH4*16.04+FC3H6*42.08+FC2H2*26.04+FC4H6*54.09+FH2O*18.15+FC6*78.11+FC4H8*56.1+FC*12)/(1000*FT);

%Calculo de la densidad

dens_gas=P*PM/(constantes.R*T);

```
%Calculo de la velocidad del gas
```

```
vel_gas = (4*FT*PM)/((pi*entrada.d^2)*dens_gas);
```

```
%Calculo de la viscosidad
```

```
visc_gas =2.592e-5;
```

```
%Calculo del numero de Reynolds
```

```
Re=entrada.d*dens_gas*vel_gas/visc_gas;
```

```
% Tiempo de residencia:
```

```
TR=((pi/4)*entrada.d^2*90.41*dens_gas)/(FT*PM);
```

```
display(TR,'Tiempo de residencia');
```

```
if z<= 9 || z>=9.5553 && z<=18.553 || z>=19.106 && z<=28.106 || z>=28.659 &&  
z<=37.659 || z>=38.212 && z<=47.212 || z>=47.765 && z<=56.765 || z>=57.318  
&& z<=66.318 || z>=66.871 && z<=75.871 || z>=76.424 && z<=85.424 ||  
z>=85.977 && z<=95;
```

```
    Fr=(0.092*Re^(-0.2))/entrada.d;
```

```
else
```

```
    Fr=(0.092*Re^(-0.2))/entrada.d + 0.8244;
```

```
end;
```

```
%Sumatoria de las derivadas de los flujos
```

```
sum_dydz=sum(dydz(1:12));
```

%Ecuaciones de Balance de masa

$$\text{dydz}(1)=((\pi*\text{entrada}.d^2)/4)*(-r1-r2-r3-r10); \quad \% \text{Balance Propano}$$

$$\text{dydz}(2)=((\pi*\text{entrada}.d^2)/4)*(r1-r3+3*r4+r8-r9-r10); \quad \% \text{Balance Etileno}$$

$$\text{dydz}(3)=((\pi*\text{entrada}.d^2)/4)*(r1+3*r5+r6+r7+r10); \quad \% \text{Balance Metano}$$

$$\text{dydz}(4)=((\pi*\text{entrada}.d^2)/4)*(r2+r3-2*r4-2*r5-r6-r7+r10); \quad \% \text{Balance Propileno}$$

$$\text{dydz}(5)=((\pi*\text{entrada}.d^2)/4)*(r2+r8); \quad \% \text{Balance Hidrogeno}$$

$$\text{dydz}(6)=((\pi*\text{entrada}.d^2)/4)*(r3-r7-r8); \quad \% \text{Balance Etano}$$

$$\text{dydz}(7)=((\pi*\text{entrada}.d^2)/4)*(0.5*r5+r10); \quad \% \text{Balance C6}$$

$$\text{dydz}(8)=((\pi*\text{entrada}.d^2)/4)*(r6-r9); \quad \% \text{Balance de Acetileno}$$

$$\text{dydz}(9)=((\pi*\text{entrada}.d^2)/4)*(r7); \quad \% \text{Balance de Buteno}$$

$$\text{dydz}(10)=((\pi*\text{entrada}.d^2)/4)*(r9); \quad \% \text{Balance de Butadieno}$$

$$\text{dydz}(11)= \pi*\text{entrada}.d*(r11+r12)/12; \quad \% \text{Balance de coque mol/s}$$

$$\text{dydz}(12)=0; \quad \% \text{Balance de Agua}$$

%Balance de energia

```
dydz(13)=(constantes.qz*pi*entrada.d+((pi*entrada.d^2)/4)*-suma_rdH-
((lcpdtH2O*FH2O)/95))/suma_FTCp;
```

```
%Ecuacion de caida de presion
```

```
dydz(14)=(((4*sum_dydz)/(pi*entrada.d^2*dens_gas*vel_gas))+(((1/T)*dydz(12)+Fr
)/PM))/((1/(P*PM))-(P/(constantes.R*T*(dens_gas*vel_gas)^2)));
```

```
return;
```

```
function plote1 = plot_result1(z_sol, y_sol)
```

```
plote1=0;
```

```
figure;
```

```
%Primera gráfica
```

```
subplot(2,2,1);
```

```
p=plot(z_sol, y_sol(:,6), z_sol, y_sol(:,2)); % CONsumo de etano y producción de
etileno
```

```
xlabel('Longitud del reactor[m]');
```

```
ylabel('Flujo Molar [mol/s]');
```

```
legend('Consumo Etano','Producción Etileno')
```

```
p(1).LineWidth=2;
```

```
p(2).LineWidth=2;
```

```
grid on
```

```
%Segunda gráfica
```

```
subplot(2,2,2);
```

```
p=plot(z_sol, y_sol(:,1), z_sol, y_sol(:,4)); % CONsumo de etano y producción de
etileno
```

```
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar [mol/s]');  
legend('Consumo Propano','Producción Propileno')  
p(1).LineWidth=2;  
p(2).LineWidth=2;  
grid on
```

```
%Tercera grafica
```

```
subplot(2,2,3);  
p=plot(z_sol, y_sol(:,3));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de Metano [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

```
%Cuarta grafica
```

```
subplot(2,2,4);  
p=plot(z_sol, y_sol(:,5));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de Hidrógeno [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

```
plote1 = 1;
```

```
return
```

```
function plote2 = plot_result2(z_sol, y_sol)
```

```
plote2=0;
```

```
figure;
```

```
%Quinta grafica
```

```
subplot(2,2,1);  
p=plot(z_sol, y_sol(:,6));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de Etano [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

%Sexta grafica

```
subplot(2,2,2);  
p=plot(z_sol, y_sol(:,7));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de C6 [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

%Septima grafica

```
subplot(2,2,3);  
p=plot(z_sol, y_sol(:,8));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de Acetileno [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

%Octava grafica

```
subplot(2,2,4);  
p=plot(z_sol, y_sol(:,9));  
xlabel('Longitud del reactor[m]');  
ylabel('Flujo Molar de C4H8 [mol/s]');  
p(1).LineWidth=2;  
grid on
```

```

plote2=1;
return
function plote3 = plot_result3(z_sol, y_sol, entrada, constantes, z_f)

plote3=0;
figure;
%Novena grafica
subplot(3,2,1);
p=plot(z_sol,
24*3600*12*y_sol(:,11)*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f),...
z_sol,
24*3600*12*y_sol(:,11)*3*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f),...
z_sol,24*3600*12*y_sol(:,11)*7*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f));
p(1).LineWidth=2;
p(2).LineWidth=2;
p(3).LineWidth=2;
legend(' 100 Hrs', ' 300 Hrs', ' 700 Hrs')
xlabel('Longitud del reactor[m]');
ylabel('Espesor de Coque [mm]');
grid on

%Decima grafica
subplot(3,2,2);
p=plot(100*z_sol/z_f,
((2*24*3600*12*y_sol(:,11)*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f))/(entr
ada.d*1000))*100,...

```

```

100*z_sol/z_f,
((2*24*3600*12*y_sol(:,11))*3*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f))/(en
trada.d*1000))*100,...
100*z_sol/z_f,
((2*24*3600*12*y_sol(:,11))*7*entrada.dt/(constantes.DensiC*pi*entrada.d*z_f))/(en
trada.d*1000))*100);
xlabel('Longitud del reactor [%]');
ylabel('Reducción de diámetro [%]');
legend(' 100 Hrs', ' 300 Hrs', ' 700 Hrs')
p(1).LineWidth=2;
p(2).LineWidth=2;
p(3).LineWidth=2;
grid on

```

%Onceava grafica

```

subplot(3,2,3);
p=plot(z_sol, y_sol(:,10));
xlabel('Longitud del reactor[m]');
ylabel('Flujo Molar de C4H6 [mol/s]');
p(1).LineWidth=2;
grid on

```

%Doceava grafica

```

subplot(3,2,4);
[ax,h1,h2]=plotyy(z_sol,(3600/(pi*entrada.d*z_f))*12*y_sol(:,11),z_sol,
12*y_sol(:,11));
xlabel('Longitud del reactor[m]');
legend(' Flujo coque [g/m^2*h]', 'Flujo coque g/s')
set(get(ax(1), 'Ylabel'), 'String', 'g/m^2*h');
set(get(ax(2), 'Ylabel'), 'String', 'g/s');

```

```

set(h1,'Color','blue','LineWidth',2);
set(h2,'Color','red','LineStyle','-','LineWidth',2);
%p(1).;
%p(2).LineWidth=2;
grid on

%Doce grafica
%subplot(3,2,);
%plot(z_sol, y_sol(:,12));
%xlabel('Longitud del reactor[m]');
%ylabel('Flujo Molar de H2O [mol/s]');

%Treceava gráfica
subplot(3,2,5);
p=plot(z_sol, y_sol(:,13));
xlabel('Longitud del reactor[m]');
ylabel('Temperatura [K]');
p(1).LineWidth=2;
grid on

%Catorceava grafica
subplot(3,2,6);
p=plot(z_sol, y_sol(:,14));
xlabel('Longitud del reactor[m]');
ylabel('Presion [Pa]');
p(1).LineWidth=2;
grid on

plote3=0;
return;

```

Anexo E.5 Resultados pirólisis mezclas de etano y propano.

Figura E5.1 Consumo de etano alimentado al reactor vs la formación de etileno a lo largo de toda la longitud del serpentín. Modelo de pirólisis de propano y sus mezclas.

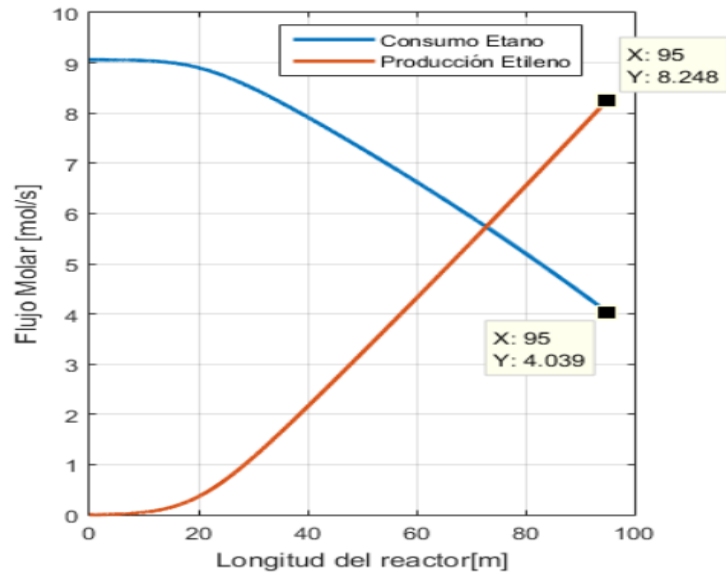


Figura E5.2 Consumo de propano alimentado al reactor vs la formación de propileno a lo largo de toda la longitud del serpentín. Modelo de pirólisis de propano y sus mezclas.

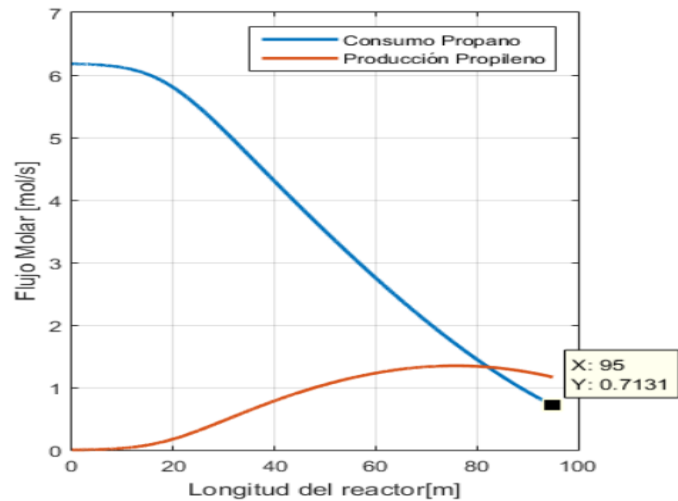


Figura E5.3 Perfil de temperatura del modelo de la pirólisis de propano y sus mezclas.

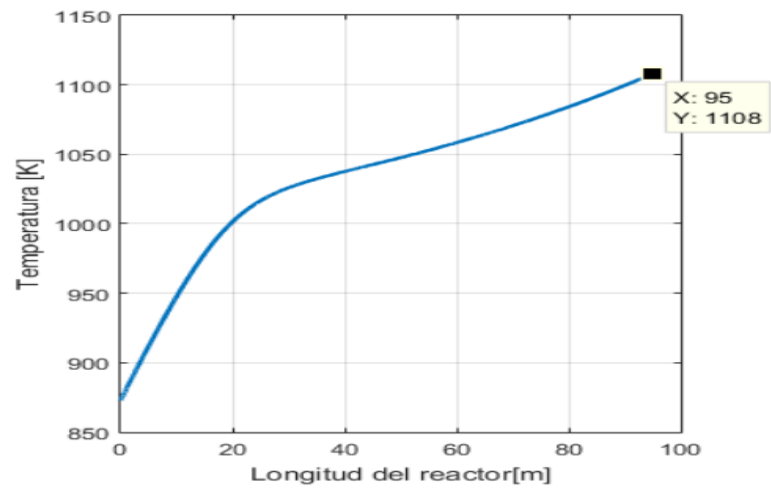
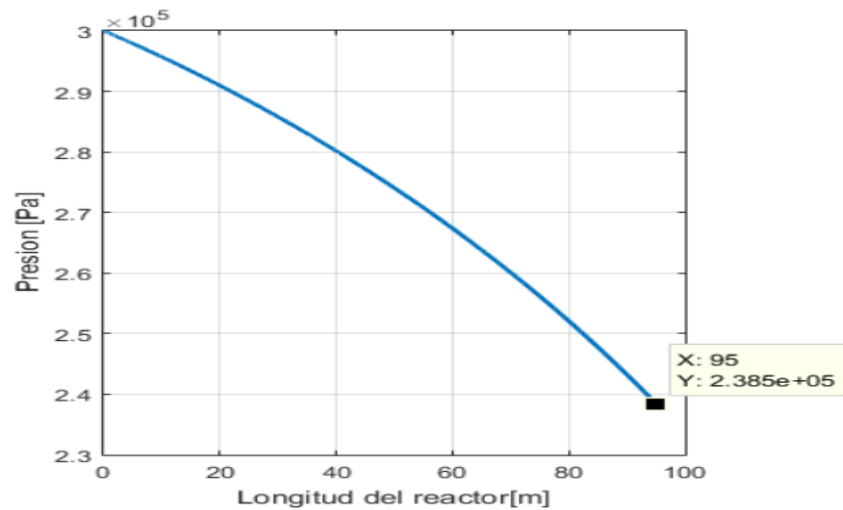


Figura E5.4 Perfil de caída de presión para el modelo de la pirólisis de propano y sus mezclas.



Anexo F. Desarrollo modelo de la deposición del coque.

Para estimar la deposición de coque en la pared interna del reactor se hizo un balance de materia de coque de la siguiente manera:

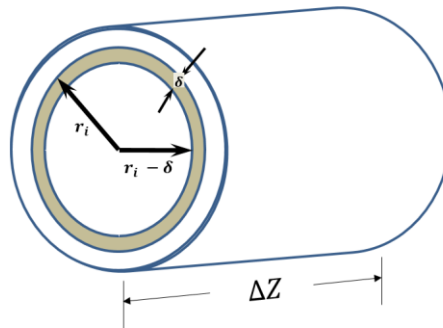
$$\dot{m}_{c,entrada} - \dot{m}_{c,salida} + A \cdot r_c = \frac{dm_c}{dt}$$

La variación de la concentración del coque se puede representar como:

$$\frac{dC_c}{dt} = r_c$$

$C_c =$ Concentración de coque por unidad de área [=] $\frac{g}{m^2}$

$r_c =$ Velocidad de deposición de coque [=] $\frac{g}{m^2 \cdot h}$



Volumen de la capa de coque está dado por:

$$V_c = 2\pi r_i \cdot \delta \cdot \Delta Z$$

r_i = Radio interno del tubo libre de coque.

δ = Espesor de la capa de coque

Por tanto, la concentración de coque se puede expresar como:

$$C_c = \frac{m_c}{A} = \frac{\rho_c \cdot V_c}{2\pi r_i \cdot \Delta Z} = \frac{\rho_c 2\pi r_i \cdot \delta \cdot \Delta Z}{2\pi r_i \cdot \Delta Z}$$

$$C_c = \rho_c \cdot \delta$$

Luego, la variación de coque queda expresada como:

$$\frac{d(\rho_c \cdot \delta)}{dt} = r_c$$

Asumiendo que la densidad y la velocidad de reacción del coque no varían:

$$d(\delta) = \frac{r_c}{\rho_c} dt$$

Integrando entre $t_1 = 0$ y $t_2 = t$, se obtiene:

$$\delta = \frac{r_c}{\rho_c} t$$

De este modo, el espesor de coque se puede determinar definiendo el tiempo de operación y conocido el espesor de coque, se debe:

1. Actualizar el diámetro para calcular el nuevo valor de caída de presión debido a la reducción del diámetro.

2. Recalcular el balance de energía para determinar la temperatura del gas a la salida del reactor y la temperatura de piel del reactor la cual aumentará debido a la resistencia térmica que presenta el coque.

Anexo G. Flujos molares, conversión y selectividad de diseño del HRT N°2

Composición gas carga a HRT				
Componente	% molar	% peso	Peso Molecular	Peso Molecular Mezcla
Metano	1,09	0,58	16,04	0,174836
Etileno	0,39	0,36	28,05	0,109395
Etano	97,22	97,16	30,07	29,234054
Propileno	0,21	0,29	42,08	0,088368
Propano	1,09	1,6	44,1	0,48069
				30,09

Composición diseño gas Efluente del HRT				
Componente	%mol	%mol normalizado	Peso Molecular	Peso Molecular Mezcla
Hidrogeno	35,15	35,39%	2	0,7077
Metano	5,19	5,22%	16,04	0,8381
Acetileno	0,22	0,22%	26,04	0,0577
Etileno	32,71	32,93%	28,05	9,2368
Etano	24,76	24,93%	30,07	7,4953
Propileno	0,73	0,73%	42,08	0,3092
Propano	0,043	0,04%	44,1	0,0191
1-3 Butadieno	0,53	0,53%	54,09	0,2886
	99,333	100,0%		18,95

Flujo de Carga diseño, g/s	564,00
Flujo Carga diseño, mol/s	18,75
Flujo Efluente diseño, mol/s	29,76

Flujos molares del gas carga por diseño

Componente	Flujo molar Carga
Metano	0,20
Etileno	0,07
Etano	18,22
Propileno	0,04
Propano	0,20
moles totales	18,75

Flujos molares del gas efluente por diseño

Componente	Flujo molar Efluente
Hidrogeno	10,53
Metano	1,55
Acetileno	0,07
Etileno	9,80
Etano	7,42
Propileno	0,22
Propano	0,01
1-3 Butadieno	0,16
moles totales	29,76

Por diseño:	
Conversión diseño, %	59,30%
Selectividad, %	90,7%

Anexo H. Resultados evaluación del modelo de pirólisis de etano con datos reales de operación de los HRT N°1 y HRT N° 3 de la planta Etileno II.

Anexo H.1 Registro de fechas de los muestreos y análisis realizados.

Inicialmente se presentan las fechas en que se realizaron los muestreos y análisis cromatográficos, las fuentes de carga a los HRT's y la condición o hecho especial relevante que estaba sucediendo al momento de la evaluación.

Tabla de corridas realizadas para la validación del modelo de etano

Corrida N°	Fecha / hora muestreo	Fecha / hora análisis	Reactor en operación	Fuentes de carga	Condición especial
1	25/09/2016 19:55	25/09/2016 20:13	HRT N°1, HRT N° 3	Lado frío cracking 1, lado frío cracking 2 y Turboexpander	HRT 3 estaba entrando en servicio, con 3 klb/h al momento del muestreo.
2	01/10/2016 2:25	01/10/2016 3:35	HRT N°1, HRT N° 3	Lado frío cracking 1, lado frío cracking 2 y Turboexpander	HRT's operando normales.
3	01/10/2016 8:36	Pendiente	HRT N°1, HRT N° 3	Lado frío cracking 1, lado frío cracking 2 y Turboexpander	HRT's operando normales.
4	03/10/2016 3:30	03/10/2016 4:32	HRT N°1, HRT N° 3	Lado frío cracking 1, lado frío cracking 2 y Turboexpander	HRT's operando normales.
5	04/10/2016 15:30	04/10/2016 17:44	HRT N°1	Lado frío cracking 1 y lado frío cracking 2	Carga insuficiente porque salió de servicio Turboexpander. Conversión del reactor 28%.
6	05/10/2016 13:50	Pendiente	HRT N°1	Lado frío cracking 1	Salió lado frío de cracking 2. Problemas en el sistema de recuperación de calor del regenerador de la FCC.
7	06/10/2016 19:10	06/10/2016 19:59	HRT N°1	Lado frío cracking 1	HRT opera a muy baja carga y se recircula etileno para poderlo mantener en servicio.

Anexo H.2 Tablas de desviaciones absolutas y relativas entre el modelo y los resultados de las cromatografías

A modo de resumen, se presenta la tabla del consolidado de las desviaciones absolutas y relativas por componente de cada una de las corridas realizadas.

Componente	Desviaciones relativas						
	Corrida N° 1	Corrida N° 2	Corrida N° 3	Corrida N° 4	Corrida N° 5	Corrida N° 6	Corrida N° 7
H ₂	7,94%	3,12%	1,26%	8,42%	36,77%	38,81%	40,93%
CH ₄	1,87%	40,08%	18,40%	27,64%	39,49%	7,09%	2,91%
C ₂ H ₂	111,91%	183,14%	245,88%	191,36%	49,23%	0,00%	84,16%
C ₂ H ₄	5,84%	11,89%	10,38%	16,69%	0,15%	5,32%	17,72%
C ₂ H ₆	5,54%	20,93%	15,43%	28,93%	46,41%	54,44%	73,12%
C ₃ H ₆	47,42%	63,00%	58,05%	58,27%	36,68%	21,51%	27,48%
C ₃ H ₈	8,22%	33,06%	96,23%	124,28%	192,33%	133,33%	126,96%

Desviaciones absolutas

Componente	Corrida N° 1	Corrida N° 2	Corrida N° 3	Corrida N° 4	Corrida N° 5	Corrida N° 6	Corrida N° 7
H ₂	5,01%	0,90%	0,36%	2,50%	11,67%	13,15%	13,79%
CH ₄	0,51%	2,78%	1,26%	2,06%	1,25%	0,29%	0,12%
C ₂ H ₂	0,19%	0,29%	0,38%	0,35%	0,10%	0,35%	0,15%
C ₂ H ₄	0,53%	3,55%	3,06%	5,15%	0,05%	1,72%	5,65%
C ₂ H ₆	6,58%	6,82%	4,96%	8,71%	13,89%	15,10%	20,63%
C ₃ H ₆	0,28%	0,54%	0,49%	0,50%	0,13%	0,10%	0,13%
C ₃ H ₈	0,02%	0,18%	0,53%	0,61%	0,08%	0,07%	0,06%
Observación	HRT N°1 operando estable. HRT N°3 entrando en servicio	HRT N° 1 y HRT N°3 operando normal	HRT N° 1 y HRT N°3 operando normal	HRT N° 1 y HRT N°3 operando normal	Deficit de carga, sale de servicio el HRT N° 3. Planta turboexpander y lado frío de la FCC apagada.	HRT N° 1 operando a baja severidad para evitar sacarlo de servicio por deficit de carga.	Entra carga del lado frío de la FCC y se aumenta carga al HRT N° 1. Continúa fuera de servicio el HRT N° 3.

Anexo H.3 Corrida N° 1

La siguiente corrida contiene los resultados de la simulación del HRT N°3 y el HRT N°1 los cuales se encontraban operando en paralelo y la carga estaba compuesta del etano del fondo de la torre separadora de etano-etileno y la corriente proveniente de la planta turboexpander. El HRT N°1 llevaba 3 días de operación y el HRT N° 3 estaba iniciando el proceso de puesta en marcha.

Resultados de la corrida del modelo de pirólisis de etano con HRT N° 3

Septiembre 25 de 2016

Hora: 7:55 p. m.

El reactor estaba iniciando operación el 25 de Septiembre de 2016, baja carga y severidad

Cinética: Pirólisis de etano

Corrección por reducción diámetro: SI

Datos de campo y DCS

Días de operación	3	d	72	h
Carga Entrada	3000	lb/h	94,5	g/s
Vapor de dilución	7070	lb/h	222,705	g/s
Relación Vapor/Carga	2,357	adm	2,357	adm
Presión entrada reactor	25	psig	273646	Pa
Presión salida reactor	7	psig	250900	Pa
Temperatura entrada reactor	945,5	°F	780,7	K
Temperatura salida reactor	1380	°F	1022,0	K
Presión gas en quemadores	22	psig	252968	Pa
Números quemadores operando	15		15	
Flux de calor		BTU/lb-ft ²	9300	J/s.m ²

Resultados de la simulación del HRT N° 3 - modelo piro etano Matlab -

Componentes	Entrada, mol/s	Salida mol/s	%mol
H ₂		0,5829	15,57%
CH ₄	0,074	0,112	3,00%
C ₂ H ₂		0,01055	0,28%
C ₂ H ₄		0,578	15,44%
C ₂ H ₆	3	2,419	64,63%
C ₃ H ₆		0,004	0,12%
C ₃ H ₈	0,055	0,033	0,89%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)		0,002574	0,07%
Total	3,129	3,743	100%

Resultados de la corrida del modelo de pirólisis de etano con H4100A

Septiembre 25 de 2016

Hora: 7:55 p. m.

El reactor inició operación el 22 de Septiembre de 2016 y se hizo la evaluación con 3 días de operación.

Cinética: Pirólisis de etano

Corrección por reducción diámetro: SI

Datos de campo y DCS

Días de operación	3	d	72	h
Carga Entrada	14800	lb/h	466,2	g/s
Vapor de dilución	7070	lb/h	222,7	g/s
Relación Vapor/Carga	0,478	adm	0,478	adm
Presión entrada reactor	34	psig	335682	Pa
Presión salida reactor		psig		Pa
Temperatura entrada reactor	945,5	°F	797	K
Temperatura salida reactor	1520	°F	1097	K
Presión gas en quemadores	23	psig	259861	Pa
Números quemadores operando	106		106	
Flux de calor		BTU/lb-ft ²	61800	J/s.m ²

Composición carga de másica a molar

Componentes carga al reactor	%wt	Peso Molecular, g/mol	Moles	%mol	Fracción molar
H ₂	0,000%	2	0,0000000	0,00%	0,00000
CH ₄	0,672%	16,04	0,0000042	1,27%	0,01268
C ₂ H ₂	0,000%	26,04	0,0000000	0,00%	0,00000
C ₂ H ₄	0,014%	28,05	0,0000000	0,01%	0,00015
C ₂ H ₆	95,565%	30,07	0,0003178	96,14%	0,96145
C ₃ H ₆	0,000%	42,08	0,0000000	0,00%	0,00000
C ₃ H ₈	3,749%	44,1	0,0000085	2,57%	0,02572
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0,000%	54,09	0,0000000	0,00%	0,00000
C ₄ H ₈ (Buteno)	0,000%	56,11	0,0000000	0,00%	0,00000
C ₆	0,000%	78,11	0,0000000	0,00%	0,00000
Total	100,00%		0,0003305	100,00%	1,000

Resultados de la simulación del HRT N° 1 - modelo piro etano Matlab -

Componentes	Entrada, mol/s	Salida mol/s	%mol
H ₂		7,773	33,08%
CH ₄	0,195	1,655	7,04%
C ₂ H ₂		0,0829	0,35%
C ₂ H ₄		6,792	28,91%
C ₂ H ₆	14,82	6,48	27,58%
C ₃ H ₆	0,000	0,094	0,40%
C ₃ H ₈	0,396	0,101	0,43%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)		0,518	2,20%
C ₄ H ₈ (Buteno)			0,00%
C ₆			0,00%
Total	15,412	23,496	100%

Resultados del modelo Matlab g/s

Flujos máxicos del reactor, g/s	Peso Molecular, g/mol	Entrada, g/s	Salida, g/s	%wt
H ₂	2	0,00	15,55	3,34%
CH ₄	16,04	3,13	26,55	5,70%
C ₂ H ₂	26,04	0,00	2,16	0,46%
C ₂ H ₄	28,05	0,00	190,52	40,88%
C ₂ H ₆	30,07	445,64	194,85	41,81%
C ₃ H ₆	42,08	0,00	3,95	0,85%
C ₃ H ₈	44,1	17,48	4,46	0,96%
C ₄ H ₆	54,09	0	28,02	6,01%
C ₄ H ₈	56,11	0	0,00	0,00%
C ₆	78,11	0	0,00	0,00%
Total		466,25	466,04	100%

Mezcla de gases efluentes HRT N° 1 + HRT N° 3 vs cromatografía laboratorio industrial:

Composición molar mezcla efluente reactores en operación

Componentes	Efluente HRT N°3, mol/s	Efluente HRT N°1, mol/s	Moles totales salida, mol/s
H ₂	0,5829	7,773	8,3559
CH ₄	0,112	1,655	1,767
C ₂ H ₂	0,011	0,083	0,093
C ₂ H ₄	0,578	6,792	7,370
C ₂ H ₆	2,419	6,480	8,899
C ₃ H ₆	0,004	0,094	0,098
C ₃ H ₈	0,033	0,101	0,134
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0,003	0,518	0,521
Total	3,743	23,496	27,238

Componentes gas efluente del HRT	Cromatografía (CG), %mol	Laboratorio Industrial normalizado, %mol	Cromatografo en línea planta Etileno II, % mol	Simulación modelo pirólisis etano, %mol	Diferencia absoluta modelo vs CG	Diferencia relativa modelo vs CG
H ₂	28,07%	28,42%	35,66%	30,68%	2,26%	7,35%
CH ₄	6,53%	6,61%	4,77%	6,49%	0,12%	1,91%
C ₂ H ₂	0,16%	0,16%	0,15%	0,34%	0,18%	52,81%
C ₂ H ₄	28,38%	28,73%	24,84%	27,06%	1,68%	6,20%
C ₂ H ₆	34,16%	34,59%	34,19%	32,67%	1,92%	5,87%
C ₃ H ₆	0,68%	0,69%	0,0053%	0,36%	0,33%	90,19%
C ₃ H ₈	0,450%	0,46%	0%	0,49%	0,04%	7,60%
C ₄ H ₆	0,338%	0,34%	0,00283%	1,91%	1,57%	82,08%
Total	98,77%	100,00%	99,61%	100%		

Resumen de resultados

	HRT N°3 Planta Etileno II	Simulación modelo etano	Unidad	HRT N°3 Planta Etileno II	Simulación modelo etano	Unidad
Temperatura salida gas de proceso	1022	1022	K	1379,93	1379,93	°F
Presión entrada	273646	273646	Pa	25,00	25,00	psig
Presión salida	250900	244600	Pa	21,70	20,79	psig
Delta-P	22746	29046,42857	Pa	3,3	4,21	psi
Qz	-	9300	J/s·m ²	-	9300	J/s·m ²
Capa de coque a 72 hrs operación	-	0,1222	mm	-	0,1222	mm
Reducción del diámetro a 72 hs operación	-	0,2262	%	-	0,2262	%
Conversión	-	19,4%	%	32,0%	19,4%	%
Selectividad a Etileno	-	99,4%	%	-	99,4%	%
Selectividad a Propileno	-	0,8%	%	-	0,8%	%

	HRT N°1 Planta Etileno II	Simulación	Unidad	HRT N°1 Planta Etileno II	Simulación	Unidad
Temperatura salida gas de proceso	1097	1097	K	1514,93	1514,93	°F
Presión entrada	335682	335682	Pa	34,00	34,00	psig
Presión salida	250900	279400	Pa	21,70	25,83	psig
Delta-P	84782	56282	Pa	12,3	8,17	psi
Qz	-	61800	J/s·m ²	-	61800	J/s·m ²
Capa de coque a 72 hrs operación	-	1,405	mm	-	1,405	mm
Reducción del diámetro a 72 hs operación	-	2,602	%	-	2,602	%
Conversión	-	56,3%	%	-	56,3%	%
Selectividad a Etileno	-	81,4%	%	-	81,4%	%
Selectividad a Propileno	-	1,1%	%	-	1,1%	%

Anexo H.4 Corrida N° 2:

En esta corrida los HRT's 1 y 3 se encontraban operando estables y en similares condiciones operativas.

Resultados de la corrida del modelo de pirólisis de etano con HRT N°3

Octubre 1 de 2016

Hora: 2:25 a. m.

El reactor inició operación el 25 de Septiembre de 2016 5:45 pm

Cinética: Pirólisis de etano

Corrección por reducción diámetro: SI

Datos de campo y DCS

Días de operación	5,36	d	128,64	h
Carga Entrada	10500	lb/h	330,75	g/s
Vapor de dilución	7900	lb/h	248,85	g/s
Relación Vapor/Carga	0,752	adm	0,752	adm
Presión entrada reactor	24	psig	266754	Pa
Presión salida reactor	8	psig	156468	Pa
Temperatura entrada reactor	912,5	°F	762,3	K
Temperatura salida reactor	1490	°F	1083,2	K
Presión gas en quemadores	22	psig	252968	Pa
Números quemadores operando	76		76	
Flux de calor		BTU/lb-ft ²	42500	J/s.m ²

	HRT N°1 Planta Etileno II	Simulación	Unidad	HRT N°1 Planta Etileno II	Simulación	Unidad
Temperatura salida gas de proceso	1083	1083	K	1489,73	-274,27	°F
Presión entrada	292602	292602	Pa	27,75	27,75	psig
Presión salida	156488	221200	Pa	8,00	17,39	psig
Delta-P	136113,8	71401,8	Pa	19,75	10,36	psi
Qz	-	48400	J/s-m ²	-	48400	J/s-m ²
Capa de coque a 208 hrs operación	-	2,52	mm	-	2,52	mm
Reducción del diámetro a 208 hs operación	-	4,67	%	-	4,67	%
Conversión		39,2%	%		39,2%	%
Selectividad a Etileno	-	91,5%	%	-	91,5%	%
Selectividad a Propileno	-	1,2%	%	-	1,2%	%

	HRT N°3 Planta Etileno II	Simulación	Unidad	HRT N°3 Planta Etileno II	Simulación	Unidad
Temperatura salida gas de proceso	1083	1083	K	1489,73	1489,73	°F
Presión entrada	266754	266754	Pa	24,00	24,00	psig
Presión salida	156468	204600	Pa	8,00	14,98	psig
Delta-P	110286	62154	Pa	16,0	9,02	psi
Qz	-	42500	J/s-m ²	-	42500	J/s-m ²
Capa de coque a 129 hrs operación	-	1,41	mm	-	1,41	mm
Reducción del diámetro a 129 hs operació	-	2,61	%	-	2,61	%
Conversión		45,8%	%	32,0%	45,8%	%
Selectividad a Etileno	-	91,4%	%	-	91,4%	%
Selectividad a Propileno	-	0,9%	%	-	0,9%	%

Composición molar mezcla efluente reactores en operación

Componentes	Efluente HRT N°3, mol/s	Efluente HRT N°1, mol/s	Moles totales salida, mol/s
H ₂	4,653	4,743	9,396
CH ₄	0,682	0,7231	1,405
C ₂ H ₂	0,070	0,08167	0,152
C ₂ H ₄	4,394	4,486	8,880
C ₂ H ₆	5,701	7,609	13,310
C ₃ H ₆	0,046	0,06059	0,106
C ₃ H ₈	0,103	0,1461	0,249
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0,138	0,126	0,264
Total	15,786	17,975	33,761

Componentes	Laboratorio Industrial, %mol	Laboratorio Industrial normalizado, %mol	Simulación modelo pirólisis etano, %mol	Diferencia Absoluta	Diferencia Relativa
H ₂	28,34%	28,73%	27,83%	0,90%	3,12%
CH ₄	6,85%	6,94%	4,16%	2,78%	40,08%
C ₂ H ₂	0,16%	0,16%	0,45%	0,29%	183,14%
C ₂ H ₄	29,45%	29,85%	26,30%	3,55%	11,89%
C ₂ H ₆	32,16%	32,60%	39,42%	6,82%	20,93%
C ₃ H ₆	0,84%	0,85%	0,31%	0,54%	63,00%
C ₃ H ₈	0,55%	0,56%	0,74%	0,18%	33,06%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0,31%	0,31%	0,78%	0,47%	149,98%
Total	98,65%	100,00%	100%		

Anexo H.5 Corrida N° 3:

Al momento de la evaluación, los HRT's 1 y 3 se encontraban operando estables y en similares condiciones operativas.

Resultados de la corrida del modelo de pirólisis de etano con H4100C

Octubre 1 de 2016

Hora: 8:36 p. m.

El reactor inició operación el 25 de Septiembre de 2016 5:45 pm

Cinética: Pirólisis de etano

Corrección por reducción diámetro: SI

Datos de campo y DCS

Días de operación	6,11	d	146,64	h
Carga Entrada	10500	lb/h	330,75	g/s
Vapor de dilución	7800	lb/h	245,7	g/s
Relación Vapor/Carga	0,743	adm	0,743	adm
Presión entrada reactor	24,5	psig	270200	Pa
Presión salida reactor	8	psig	156468	Pa
Temperatura entrada reactor	928	°F	770,9	K
Temperatura salida reactor	1500	°F	1088,7	K
Presión gas en quemadores	25,31	psig	275783	Pa
Números quemadores operando	76		76	
Flux de calor		BTU/lb-ft ²	42900	J/s.m ²

	HRT N°1 Planta Etileno II	Simulación	Unidad	HRT N°1 Planta Etileno II	Simulación	Unidad
Temperatura salida gas de proceso	1083	1083	K	1489,73	1489,73	°F
Presión entrada	300356	300356	Pa	28,88	28,88	psig
Presión salida	156468	206300	Pa	8,00	15,23	psig
Delta-P	143888,4	94056,3	Pa	20,88	13,65	psi
Qz	-	49900	J/s-m ²	-	49900	J/s-m ²
Capa de coque a 227 hrs operación	-	2,861	mm	-	2,861	mm
Reducción del diámetro a 227 hs operación	-	5,298	%	-	5,298	%
Conversión		40,6%	%		40,6%	%
Selectividad a Etileno	-	92,3%	%	-	92,3%	%
Selectividad a Propileno	-	1,4%	%	-	1,4%	%

	HRT N°3 Planta Etileno II	Simulación	Unidad	HRT N°3 Planta Etileno II	Simulación	Unidad
Temperatura salida gas de proceso	1083	1083	K	1489,73	1489,73	°F
Presión entrada	270200	270200	Pa	24,50	24,50	psig
Presión salida	156468	190800	Pa	8,00	12,98	psig
Delta-P	113732	79400	Pa	16,5	11,52	psi
Qz	-	42900	J/s-m ²	-	42900	J/s-m ²
Capa de coque a 147 hrs operación	-	1,646	mm	-	1,646	mm
Reducción del diámetro a 147 hs operación	-	3,05	%	-	3,05	%
Conversión		47,0%	%	32,0%	47,0%	%
Selectividad a Etileno	-	92,3%	%	-	92,3%	%
Selectividad a Propileno	-	1,1%	%	-	1,1%	%

Composición molar mezcla efluente reactores en operación

Componentes	Efluente HRT N°3, mol/s	Efluente HRT N°1, mol/s	Moles totales salida, mol/s
H ₂	4,697	4,853	9,55
CH ₄	0,913	0,9947	1,908
C ₂ H ₂	0,084	0,1005	0,185
C ₂ H ₄	4,424	4,583	9,007
C ₂ H ₆	5,405	7,264	12,669
C ₃ H ₆	0,051	0,06942	0,120
C ₃ H ₈	0,149	0,2176	0,367
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0,168	0,1552	0,323
Total	15,89	18,24	34,13

Componentes	Laboratorio Industrial, %mol	Laboratorio Industrial normalizado, %mol	Simulación modelo pirólisis etano, %mol	Diferencia Absoluta, %wt	Diferencia Relativa
H ₂	28,34%	28,73%	27,98%	0,36%	1,26%
CH ₄	6,85%	6,94%	5,59%	1,26%	18,40%
C ₂ H ₂	0,16%	0,16%	0,54%	0,38%	245,88%
C ₂ H ₄	29,45%	29,85%	26,39%	3,06%	10,38%
C ₂ H ₆	32,16%	32,60%	37,12%	4,96%	15,43%
C ₃ H ₆	0,84%	0,85%	0,35%	0,49%	58,05%
C ₃ H ₈	0,55%	0,56%	1,07%	0,53%	96,23%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0,31%	0,31%	0,95%	0,64%	207,28%
Total	98,65%	100,00%	100%		

Anexo H.6 Corrida N° 4:

Resultados de la corrida del modelo de pirólisis de etano con HRT N° 1

Octubre 03 de 2016

Hora: 3:30 a. m.

El reactor inició operación el 25 de Septiembre de 2016 5:45 pm

Cinética: Pirólisis de etano

Corrección por reducción diámetro: SI

Datos de campo y DCS

Días de operación	7,4	d	177,6	h
Carga Entrada	10800	lb/h	340,2	g/s
Vapor de dilución	7600	lb/h	239,4	g/s
Relación Vapor/Carga	0,704	adm	0,704	adm
Presión entrada reactor	24,25	psig	268477	Pa
Presión salida reactor	8	psig	156468	Pa
Temperatura entrada reactor	925,25	°F	769,4	K
Temperatura salida reactor	1496	°F	1086,5	K
Presión gas en quemadores	23,5	psig	263307	Pa
Números quemadores operando	76		76	
Flux de calor		BTU/lb-ft ²	43400	J/s.m ²

	HRT N°1 Planta Etileno II	Simulación	Unidad	HRT N°1 Planta Etileno II	Simulación	Unidad
Temperatura salida gas de proceso	1083	1083	K	1489,73	1489,73	°F
Presión entrada	280367	280367	Pa	25,98	25,98	psig
Presión salida	156468	206300	Pa	8,00	15,23	psig
Delta-P	123899,1	74067,0	Pa	17,98	10,75	psi
Qz	-	46500	J/s-m ²	-	46500	J/s-m ²
Capa de coque a 257 hrs operación	-	3,1	mm	-	3,1	mm
Reducción del diámetro a 257 hs operación	-	5,74	%	-	5,74	%
Conversión	-	39,0%	%	-	39,0%	%
Selectividad a Etileno	-	92,8%	%	-	92,8%	%
Selectividad a Propileno	-	1,4%	%	-	1,4%	%

	HRT N°3 Planta Etileno II	Simulación	Unidad	HRT N°3 Planta Etileno II	Simulación	Unidad
Temperatura salida gas de proceso	1083	1083	K	1489,73	1489,73	°F
Presión entrada	268477	268477	Pa	24,25	24,25	psig
Presión salida	156468	196000	Pa	8,00	13,74	psig
Delta-P	112009	72477	Pa	16,3	10,51	psi
Qz	-	43400	J/s-m ²	-	43400	J/s-m ²
Capa de coque a 147 hrs operación	-	2	mm	-	2	mm
Reducción del diámetro a 147 hs operación	-	3,714	%	-	3,714	%
Conversión	-	44,6%	%	32,0%	44,6%	%
Selectividad a Etileno	-	92,7%	%	-	92,7%	%
Selectividad a Propileno	-	1,1%	%	-	1,1%	%

Composición molar mezcla efluente reactores en operación

Componentes	Efluente HRT N°3, mol/s	Efluente HRT N°1, mol/s	Moles totales salida, mol/s
H ₂	4,591	4,459	9,05
CH ₄	0,891	0,9095	1,800
C ₂ H ₂	0,085	0,09273	0,178
C ₂ H ₄	4,342	4,224	8,566
C ₂ H ₆	5,816	7,12	12,936
C ₃ H ₆	0,053	0,06503	0,118
C ₃ H ₈	0,160	0,2062	0,366
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0,156	0,1397	0,296
Total	16,09	17,22	33,31

Componentes	Laboratorio Industrial, %mol	Laboratorio Industrial normalizado, %mol	Simulación modelo pirólisis etano, %mol	Diferencia Absoluta	Diferencia Relativa
H ₂	29,43%	29,67%	27,17%	2,50%	8,42%
CH ₄	7,41%	7,47%	5,40%	2,06%	27,64%
C ₂ H ₂	0,18%	0,18%	0,53%	0,35%	191,36%
C ₂ H ₄	30,62%	30,87%	25,72%	5,15%	16,69%
C ₂ H ₆	29,88%	30,12%	38,83%	8,71%	28,93%
C ₃ H ₆	0,85%	0,85%	0,36%	0,50%	58,27%
C ₃ H ₈	0,49%	0,49%	1,10%	0,61%	124,28%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0,35%	0,35%	0,89%	0,53%	151,01%
Total	99,20%	100,00%	100%		

Anexo H.7 Corrida N° 5:

Resultados de la corrida del modelo de pirólisis de etano con HRT N° 1

Octubre 04 de 2016

Hora: 3:30 p. m.

El reactor inició operación el 22 de Septiembre de 2016 10 am

Cinética: Pirólisis de etano

Corrección por reducción diámetro: SI

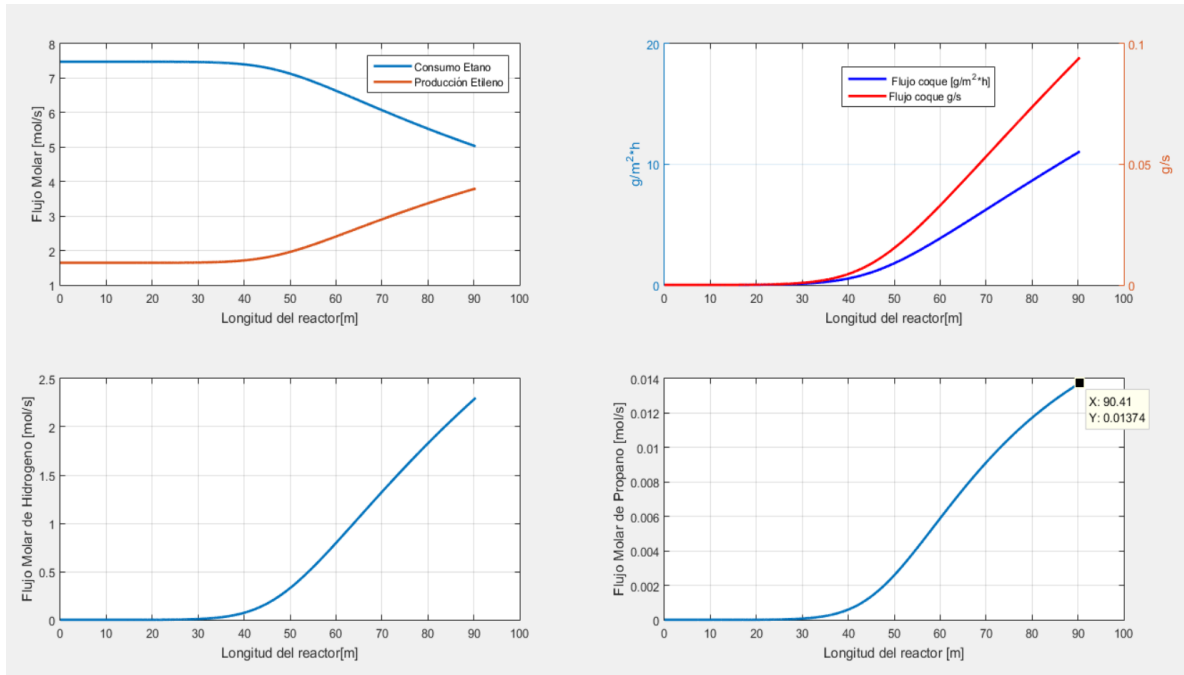
Datos de campo y DCS

Días de operación	12,23	d	293,52	h
Carga Entrada	8600	lb/h	270,9	g/s
Vapor de dilución	8480	lb/h	267,1	g/s
Relación Vapor/Carga	0,986	adm	0,986	adm
Presión entrada reactor	22,88	psig	258999	Pa
Presión salida reactor	8	psig	156468	Pa
Temperatura entrada reactor	865,25	°F	736,1	K
Temperatura salida reactor	1470	°F	1072,0	K
Presión gas en quemadores	25	psig	273646	Pa
Números quemadores operando	56		56	
Flux de calor		BTU/lb-ft ²	29800	J/s.m ²

	HRT N°1 Planta Etileno II	Simulación	Unidad	HRT N°1 Planta Etileno II	Simulación	Unidad
Temperatura salida gas de proceso	1072	1072	K	1469,93	1469,93	°F
Presión entrada	258999	258999	Pa	22,88	22,88	psig
Presión salida	156468	210100	Pa	8,00	15,78	psig
Delta-P	102531,3	48899,1	Pa	14,88	7,09	psi
Qz	-	29800	J/s.m ²	-	29800	J/s.m ²
Capa de coque a 294 hrs operación	-	2,03	mm	-	2,03	mm
Reducción del diámetro a 294 hs operación	-	3,759	%	-	3,759	%
Conversión		32,8%	%		32,8%	%
Selectividad a Etileno	-	87,9%	%	-	87,9%	%
Selectividad a Propileno	-	1,1%	%	-	1,1%	%

Composición gas efluente del HRT, %wt	Laboratorio Industrial, %mol	Simulación, %mol	Diferencia Absoluta	Diferencia Relativa
H ₂	31,73%	20,06%	11,67%	36,77%
CH ₄	3,17%	1,92%	1,25%	39,49%
C ₂ H ₂	0,204%	0,305%	0,10%	49,23%
C ₂ H ₄	33,18%	33,13%	0,05%	0,15%
C ₂ H ₆	29,94%	43,83%	13,89%	46,41%
C ₃ H ₆	0,363%	0,23%	0,13%	36,68%
C ₃ H ₈	0,041%	0,12%	0,08%	192,33%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0,38%	0,40%	0,02%	6,01%
Total	99,01%	100,00%		

Figura H7. Perfiles de consumo y generación productos en la pirólisis del etano a condiciones reales de planta.



Anexo H.8 Corrida N° 6:

Resultados de la corrida del modelo de pirólisis de etano con HRT N° 1

Octubre 05 de 2016

Hora: 1:50 p. m.

El reactor inició operación el 22 de Septiembre de 2016 10 am

Cinética: Pirólisis de etano

Corrección por reducción diámetro: SI

Datos de campo y DCS

Días de operación	13,16	d	315,84	h
Carga Entrada	14800	lb/h	466,2	g/s
Vapor de dilución	7370	lb/h	232,2	g/s
Relación Vapor/Carga	0,498	adm	0,498	adm
Presión entrada reactor	32,31	psig	324050	Pa
Presión salida reactor	7,12	psig	150402	Pa
Temperatura entrada reactor	950,75	°F	783,6	K
Temperatura salida reactor	1509	°F	1093,7	K
Presión gas en quemadores	28	psig	294325	Pa
Números quemadores operando	86		86	
Flux de calor		BTU/lb-ft ²	50050	J/s.m ²

Resultados de la simulación del HRT N° 1 - modelo piro etano Matlab -

Componentes	Entrada, mol/s	Salida mol/s	%mol
H ₂	0,4662	4,16	20,72%
CH ₄	0,349	0,886	4,41%
C ₂ H ₂		0,07069	0,35%
C ₂ H ₄	2,825	6,131	30,54%
C ₂ H ₆	12,650	8,597	42,83%
C ₃ H ₆		0,076	0,38%
C ₃ H ₈	0,000	0,024	0,12%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)		0,13	0,65%
C ₄ H ₈ (Buteno)			0,00%
C ₆			0,00%
Total	16,290	20,074	100%

	HRT N°1 Planta Etileno II	Simulación modelo pirólisis etano, %mol	Unidad	HRT N°1 Planta Etileno II	Simulación modelo pirólisis etano, %mol	Unidad
Temperatura salida gas de proceso	1093,7	1094	K	1509	1509,53	°F
Presión entrada	324050	324050	Pa	32,31	32,31	psig
Presión salida	150402	214500	Pa	7,12	16,42	psig
Delta-P	173648,3	109550,4	Pa	25,19	15,89	psi
Qz	-	50050	J/s-m ²	-	50050	J/s-m ²
Capa de coque a 294 hrs operación	-	4,37	mm	-	4,37	mm
Reducción del diámetro a 294 hs operación	-	8,092	%	-	8,092	%
Conversión		32,0%	%		32,0%	%
Selectividad a Etileno	-	81,6%	%	-	81,6%	%
Selectividad a Propileno	-	1,9%	%	-	1,9%	%

Componentes gas efluente del HRT	Cromatografía (CG), %mol	Simulación modelo pirólisis etano, %mol	Diferencia absoluta modelo vs CG	Diferencia relativa modelo vs CG
H ₂	33,87%	20,72%	13,15%	63,44%
CH ₄	4,12%	4,41%	0,29%	6,62%
C ₂ H ₂		0,352%	0,35%	100,00%
C ₂ H ₄	32,26%	30,54%	1,72%	5,62%
C ₂ H ₆	27,73%	42,83%	15,10%	35,25%
C ₃ H ₆	0,48%	0,38%	0,10%	27,40%
C ₃ H ₈	0,05%	0,12%	0,07%	57,14%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)		0,65%		
Total	98,51%	100,00%		

Anexo H.9 Corrida N° 7:

Resultados de la corrida del modelo de pirólisis de etano con HRT N° 1

Octubre 06 de 2016

Hora: 7:10 p. m.

El reactor inició operación el 22 de Septiembre de 2016 10 am

Cinética: Pirólisis de etano

Corrección por reducción diámetro: SI

Datos de campo y DCS

Días de operación	14,38	d	345,12	h
Carga Entrada	16100	lb/h	507,15	g/s
Vapor de dilución	7300	lb/h	230,0	g/s
Relación Vapor/Carga	0,453	adm	0,453	adm
Presión entrada reactor	32,38	psig	324481	Pa
Presión salida reactor	7,05	psig	149920	Pa
Temperatura entrada reactor	926,25	°F	770,0	K
Temperatura salida reactor	1510	°F	1094,3	K
Presión gas en quemadores	26	psig	280539	Pa
Números quemadores operando	86		86	
Flux de calor		BTU/lb-ft ²	55350	J/s.m ²

	HRT N°1 Planta Etileno II	Simulación	Unidad	HRT N°1 Planta Etileno II	Simulación	Unidad
Temperatura salida gas de proceso	1094	1094	K	1509,53	1509,53	°F
Presión entrada	324481	324481	Pa	32,38	32,38	psig
Presión salida	149920	201300	Pa	7,05	14,50	psig
Delta-P	174561,6	123181,3	Pa	25,33	17,87	psi
Qz	-	55350	J/s.m ²	-	55350	J/s.m ²
Capa de coque a 294 hrs operación	-	4,596	mm	-	4,596	mm
Reducción del diámetro a 294 hs operación	-	8,511	%	-	8,511	%
Conversión		28,1%	%		28,1%	%
Selectividad a Etileno	-	84,7%	%	-	84,7%	%
Selectividad a Propileno	-	1,8%	%	-	1,8%	%

Componentes	Laboratorio Industrial , %mol	Simulacion, %mol	Diferencia Absoluta, %wt	Diferencia Relativa
H ₂	33,69%	19,90%	13,79%	40,93%
CH ₄	3,96%	3,84%	0,12%	2,91%
C ₂ H ₂	0,18%	0,33%	0,15%	84,16%
C ₂ H ₄	31,87%	26,22%	5,65%	17,72%
C ₂ H ₆	28,21%	48,84%	20,63%	73,12%
C ₃ H ₆	0,48%	0,35%	0,13%	27,48%
C ₃ H ₈	0,05%	0,12%	0,06%	126,96%
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)	0,398%	0,40%	0,00%	0,81%
Total	98,84%	100,00%		

Anexo H.10 Evaluación de la operación del HRT N°1 con 85 días de operación:

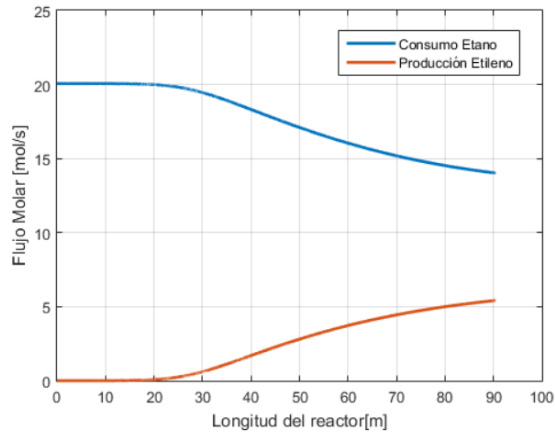
El modelo de pirólisis de etano se ajustó a las condiciones reales de planta y los resultados se resumen en la siguiente tabla.

	HRT N°1 Planta Etileno II	Simulación	Unidad	HRT N°1 Planta Etileno II	Simulación	Unidad
Temperatura salida gas de proceso	1089	1093	K	1500,53	1507,73	°F
Presión entrada	390825	390825	Pa	42,00	42,00	psig
Presión salida	156468	149275	Pa	8,00	6,96	psig
Delta-P	234357	241550	Pa	34,0	35,04	psi
Qz	-	72860	J/s-m ²	-	72860	J/s-m ²
Capa de coque a 2040 hrs operación	-	36,25	mm	-	36,25	mm
Reducción del diámetro a 2040 hs operación	-	67,12	%	-	67,12	%
Conversión	32,0%	30,1%	%	32,0%	30,1%	%
Selectividad a Etileno	-	89,7%	%	-	89,7%	%
Selectividad a Propileno	-	1,8%	%	-	1,8%	%

Es considerable la baja conversión que tiene el HRT N°1, principalmente ocasionada por la baja temperatura de entrada de la carga al reactor la cual está entre 150 a 200 °F por debajo del valor de diseño.

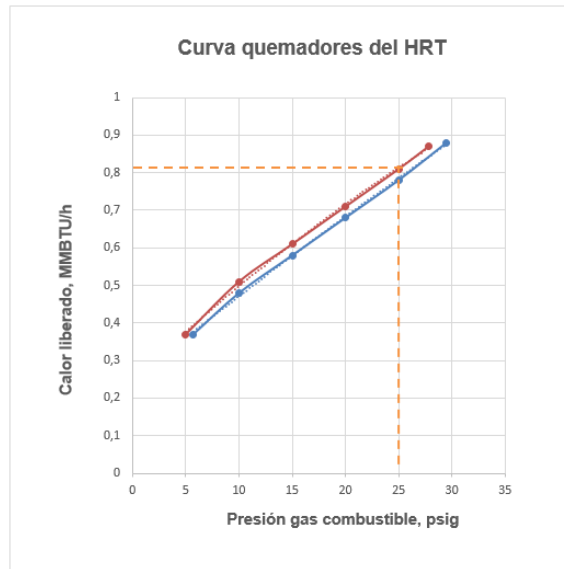
La Figura H10.1 evidencia este hecho donde se puede apreciar que el etano empieza a disminuir la concentración entre los 20 y 25 m de longitud del reactor. Al comparar este perfil con el de diseño reportado en la Figura C8.1 del Anexo C8, se puede apreciar que aproximadamente 10 m de longitud del reactor están usándose para aumentar la temperatura hasta el valor de requerido para la reacción.

Figura H10.1. Consumo de Etano alimentado al reactor vs la formación de etileno a lo largo de toda la longitud del serpentín. Modelo de pirólisis de etano.



Así mismo, los quemadores están operando al límite de diseño, como se puede observar en la Figura H10.2.

Figura H10.2. Punto operativo de los quemadores del HRT N°1. Condiciones reales de operación.



Presión gas	25	psig		
Números de quemadores	110			
Eficiencia de radiación	0,4			
Area serpentín	1504	Ft2	139,73	m ²
Calor radiante	86,845	MMBTU/h	25,452	Mega J/s
Calor absorbido	34,74	MMBTU/h	10,18	Mega J/s
Flux calor	23097	BTU/h*Ft2	72860	J/s*m ²

Además de la condición de baja temperatura de carga, se suma la alta diferencial de presión que tiene el reactor, la cual es de 34 psi a los 85 días de operación (2.040 h), este valor es concordante con el resultado de la simulación, por tanto, el valor de diferencial de presión se debe principalmente a la acumulación de coque.

Se adjuntan las gráficas de los perfiles de conversión y temperatura a manera de FIGURA de la condición real operacional del HRT.

FIGURA H10.3. Perfil de conversión de etano del modelo de la pirólisis de etano.

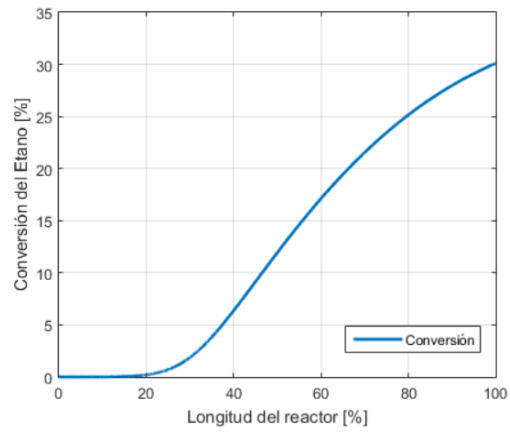


FIGURA 10.4. Perfil de temperatura del modelo de la pirólisis de etano.

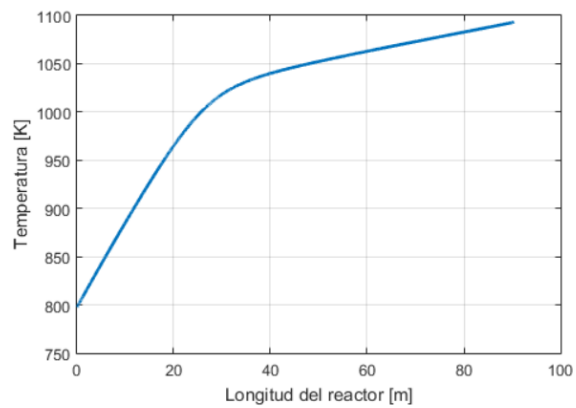


FIGURA H10.5. Efecto del tiempo de operación sobre el espesor de la capa de coque y reducción del diámetro del serpentín en la pirólisis del etano.

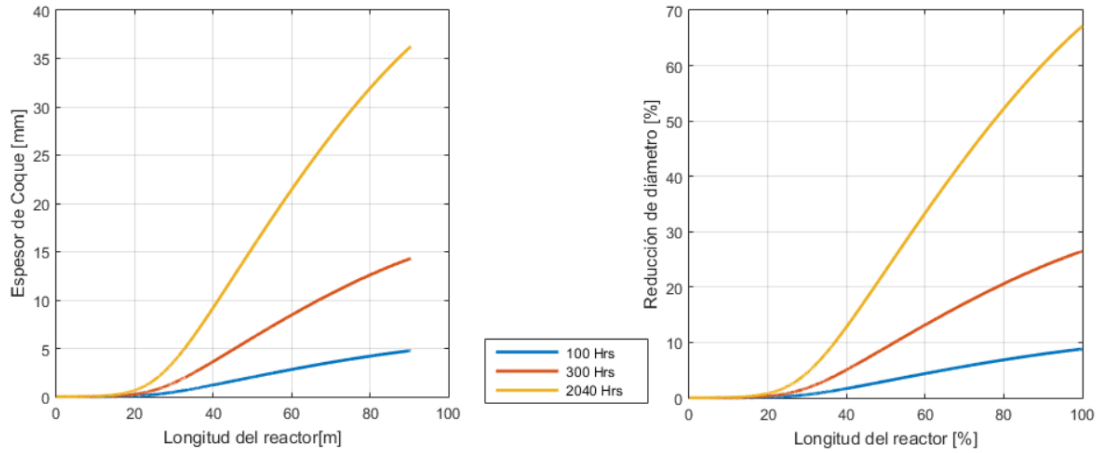
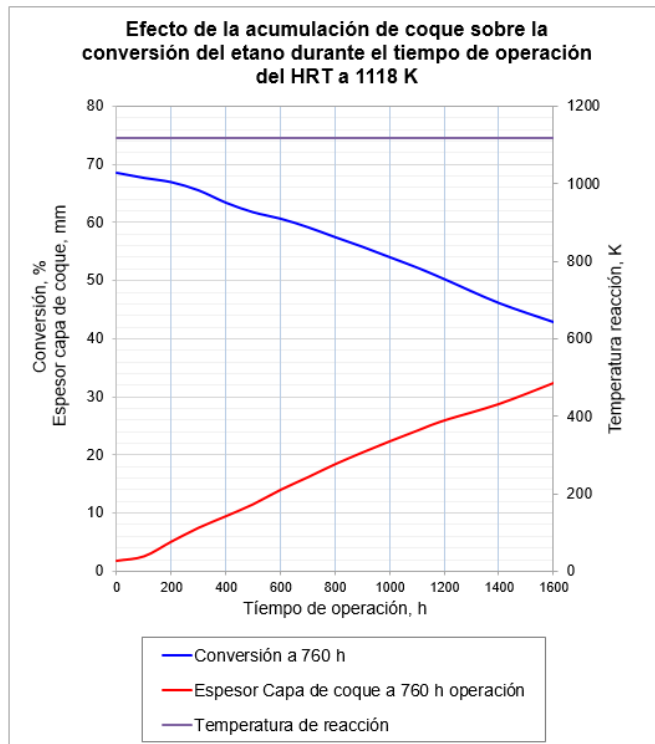


FIGURA H10.6. Pérdida de conversión en la pirólisis de etano debido a la acumulación de coque, manteniendo la misma temperatura de reacción por 62 días continuos de operación.



Anexo I. Corridas realizadas para estimar las condiciones operativas en la pirólisis de mezclas de etano-propano.

27_Agosto_2016

Corridas aleatorizadas del modelo de pirólisis de mezclas etano-propano

Corrida	Temperatura de reacción	Rel vapor/carga	Contenido C3	Flujo_Carga	Flujo_Vapor	Q(z)	Conversión Global	Selectividad a Etileno	Etano_Entrada	Etano_Salida	Propano_Entrada	Propano_Salida	Etileno_Salida	Presión_Entrada	Presión_Salida	Espesor Capa de coque @ 700 h operación	Reducción diámetro
	K	adm	%	gm/s	gm/s	Flux de Calor J/s.m2	%	%	mol/s	mol/s	mol/s	mol/s	mol/s	Pa	Pa	mm	%
1	1064	0.3	20.0%	564	169.2	50000	43.16%	85.6%	15.00	9.29	2.56	0.69	6.487	309145	260400	13.370	24.76
2	1130	0.3	20.0%	564	169.2	77800	71.48%	87.5%	15.00	4.86	2.56	0.16	10.98	309145	233500	21.89	40.54
3	1064	0.7	20.0%	564	394.8	49310	34.67%	87.8%	15.00	10.41	2.56	1.06	5.35	309145	215400	9.78	18.12
4	1130	0.7	20.0%	564	394.8	80800	64.06%	91.0%	15.00	5.88	2.56	0.43	10.23	309145	113400	16.40	30.37
5	1064	0.3	80.0%	564	169.2	44300	57.50%	64.2%	3.75	2.83	10.23	3.12	5.16	309145	266900	11.18	20.7
6	1130	0.3	80.0%	564	169.2	61000	80.81%	71.5%	3.75	1.93	10.23	0.75	8.08	309145	250700	20.67	38.27
7	1064	0.7	80.0%	564	394.8	45530	46.66%	64.5%	3.75	2.81	10.23	4.65	4.21	309145	199800	7.53	13.94
8	1130	0.7	80.0%	564	394.8	68100	77.20%	72.0%	3.75	1.71	10.23	1.48	7.77	309145	192100	15.29	28.32
9	1071	0.5	0.2	564	282	54000	43.28%	87.4%	15.00	9.19	2.56	0.77	6.642	309145	230600	12.510	23.16
10	1081	0.5	0.6	564	282	54000	57.22%	73.0%	7.50	4.51	7.67	1.98	6.34	309145	243500	12.43	23.02
11	1102	0.4	0.8	564	225.6	56000	71.28%	68.5%	3.75	2.28	10.23	1.74	6.83	309145	246800	15.19	28.14
12	1071	0.3	0.5	564	169.2	49500	52.88%	74.5%	9.38	5.84	6.40	1.59	6.22	309145	263000	13.09	24.23
13	1093	0.5	0.2	564	282	65400	55.00%	88.0%	15.00	7.42	2.56	0.48	8.50	309145	228400	15.77	29.2
14	1126	0.7	0.5	564	394.8	74400	71.00%	81.2%	9.38	3.67	6.40	0.90	9.09	309145	185600	16.18	29.95
15	1105	0.3	0.5	564	169.2	61400	67.17%	77.5%	9.38	4.41	6.40	0.77	8.21	309145	250400	17.57	32.53
16	1106	0.5	0.5	564	282	64800	65.58%	79.0%	9.38	4.38	6.40	1.05	8.17	309145	214400	15.52	28.74
17	1126	0.3	0.8	564	169.2	60200	79.62%	71.1%	3.75	1.97	10.23	0.88	7.92	309145	243600	19.71	36.5
18	1064	0.4	0.75	564	225.6	45600	54.50%	66.1%	4.69	3.35	9.59	3.14	5.14	309145	257700	10.42	19.3
19	1116	0.4	0.5	564	225.6	66800	70.69%	79.2%	9.38	3.94	6.40	0.69	8.83	309145	235000	17.85	33.06
20	1100	0.3	0.2	564	169.2	66000	59.67%	86.8%	15.00	6.75	2.56	0.33	9.09	309145	231700	18.19	33.69
21	1130	0.5	0.8	564	282	64900	80.03%	72.0%	3.75	1.81	10.23	0.99	8.05	309145	241000	18.10	33.52
22	1120	0.6	0.8	564	338.4	64000	75.48%	70.9%	3.75	1.89	10.23	1.54	7.49	309145	215400	15.32	28.38
23	1107	0.4	0.2	564	225.6	70500	62.13%	87.8%	15.00	6.33	2.56	0.32	9.59	309145	228800	18.22	33.73
Valor min	1064	0.3	0.2	564	169.2	45600	43.28%	66.05%	3.751	1.805	2.558	0.3187	5.141	309145	185600	10.42	19.3
Valor max	1130	0.7	0.8	564	394.8	74400	80.03%	88.04%	15	9.193	10.23	3.144	9.587	309145	263000	19.71	36.5

Anexo J. Corridas realizadas para estimar las condiciones operativas en la pirólisis de propano.

28_Agosto_2016

Corridas aleatorizadas del modelo de pirólisis de propano

Temperatura carga = 873K

Corrida	Temperatura de reacción	Rel vapor/carga	Flujo_Carga	Flujo_Vapor	Q(z)	Conversión Global	Selectividad a Etileno	Selectividad a Propileno	Propano_Entrada	Propano_Salida	Etileno_Salida	Propileno_Salida	Presión_Entrada	Presión_Salida	Espesor Capa de coque @ 700 h operación	Reducción diámetro
	K	adm	gm/s	gm/s	Flux de Calor Js.m2	%	%	%	mol/s	mol/s	mol/s	mol/s	Pa	Pa	mm	%
1	1064	0,3	360	108	27500	77,02	54,65	25,37	8,16	1,88	3,436	1,595	309145	277900	2,012	3,725
2	1130	0,3	360	108	34300	95,93	60,50	9,74	8,16	0,33	4,74	0,76	309145	275500	6,84	12,66
3	1064	0,7	360	252	29300	70,48	57,07	28,92	8,16	2,41	3,28	1,66	309145	276400	1,54	2,858
4	1130	0,7	360	252	37900	92,75	63,13	14,26	8,16	0,59	4,78	1,08	309145	265600	5,54	10,25
5	1064	0,3	564	169,2	41300	67,44	55,20	30,20	12,79	4,17	4,76	2,61	309145	263400	2,05	3,799
6	1130	0,3	564	169,2	54000	90,59	60,56	16,28	12,79	1,20	7,02	1,89	309145	216000	7,24	13,4
7	1064	0,7	564	394,8	41365	55,14	56,88	34,82	12,79	5,74	4,01	2,46	309145	229300	1,19	2,196
8	1130	0,7	564	394,8	58400	83,28	62,57	22,42	12,79	2,14	6,67	2,39	309145	195800	5,10	9,445
9	1097	0,50	564	282	49850	76,96	58,55	25,98	12,79	2,95	5,763	2,557	309145	243700	3,420	6,33
10	1064	0,70	564	395	41372	55,14	56,90	34,82	12,79	5,74	4,01	2,46	309145	229200	1,19	2,197
11	1097	0,50	564	282	49850	76,96	58,55	25,98	12,79	2,95	5,763	2,557	309145	243700	3,420	6,33
12	1097	0,50	564	282	49850	76,96	58,55	25,98	12,79	2,95	5,763	2,557	309145	243700	3,420	6,33
13	1144	0,50	564	282	58972	90,97	63,47	16,21	12,79	1,16	7,39	1,89	309145	218800	7,92	14,66
14	1064	0,30	564	169	41310	67,47	55,20	30,19	12,79	4,16	4,76	2,61	309145	263400	2,05	3,804
15	1097	0,50	564	282	49850	76,96	58,55	25,98	12,79	2,95	5,763	2,557	309145	243700	3,420	6,33
16	1097	0,50	564	282	49850	76,96	58,55	25,98	12,79	2,95	5,763	2,557	309145	243700	3,420	6,33
17	1097	0,78	564	442	50100	66,62	59,23	30,82	12,79	4,27	5,05	2,63	309145	175100	2,16	4
18	1050	0,50	564	282	38000	54,71	55,75	34,87	12,79	5,79	3,90	2,44	309145	252600	1,13	2,09
19	1097	0,22	564	122	47400	82,48	56,64	22,41	12,79	2,24	5,98	2,36	309145	251000	4,30	7,962
20	1130	0,30	564	169	53950	90,70	60,74	16,19	12,79	1,19	7,05	1,88	309145	216800	7,21	13,34
21	1130	0,70	564	395	58550	84,46	62,47	21,61	12,79	1,99	6,75	2,33	309145	212300	5,39	9,99
Valor min	1064	0,217157	360	108	27500	67,44	54,65	9,74	8,163	0,5915	3,28	1,08	309145	175100	1,13	2,09
Valor max	1130	0,5	564	282	54000	95,93	60,74	30,20	12,79	5,793	7,39	2,63	309145	276400	7,92	14,66

Anexo K. Corridas realizadas para estimar las condiciones operativas en la pirólisis de etano.

02_Sepiembre_2016

Corridas aleatorizadas del modelo de pirólisis de etano

Temperatura carga = 797,6K (Corresponde al HRT N°1)

Composición de carga: Corresponde a la mezcla entre corriente de Turbo y reciclo interno de etano de planta.

Corrida	Temperatura de reacción	Rel vapor/carga	Flujo_Carga	Flujo_Vapor	Q(z)	Conversión @ 760 h	Selectividad a Etileno	Etano_Entrada	Etano_Salida	Etileno_Salida	Propileno_Salida	Presión_Entrada	Presión_Salida	Esesor Capa de coque @ 700 h operación	Reducción_díámetro
	K	adm	gm/s	gm/s	Flux de Calor J/s.m ²	%	%	mol/s	mol/s	mol/s	mol/s	Pa	Pa	mm	%
1	1064	0,3	360	108	37850	41,78	86,38	11,58	6,74	4,179	0,054	309145	264000	9,320	17,26
2	1116	0,3	360	108	55950	68,56	76,96	11,58	3,64	6,11	0,07	309145	256600	14,20	26,15
3	1064	0,7	360	252	37950	38,95	89,69	11,58	7,07	4,05	0,05	309145	262800	8,35	15,45
4	1116	0,7	360	252	57550	65,72	82,76	11,58	3,97	6,30	0,06	309145	254200	13,27	24,57
5	1064	0,3	564	169,2	51050	33,41	88,98	18,14	12,08	5,39	0,09	309145	242100	11,02	20,41
6	1116	0,3	564	169,2	80350	57,84	83,24	18,14	7,65	8,73	0,11	309145	206600	17,22	31,9
7	1064	0,7	564	394,8	44290	19,96	97,21	18,14	14,52	3,52	0,04	309145	141900	6,12	11,3
8	1116	0,7	564	394,8	76400	48,28	92,16	18,14	9,38	8,07	0,08	309145	117300	12,93	23,94
9	1046	0,50	462	231	35900	25,24	93,01	14,86	11,11	3,49	0,05	309145	261200	7,21	13,35
10	1134	0,50	462	231	77900	69,21	82,09	14,86	4,58	8,44	0,08	309145	217900	16,71	30,95
11	1090	0,16	462	76	56500	52,97	77,47	14,86	6,99	6,10	0,10	309145	266200	15,00	27,77
12	1090	0,84	462	386	53500	39,40	93,65	14,86	9,01	5,48	0,05	309145	170600	9,22	17,07
13	1090	0,50	290	145	39500	59,24	78,88	9,33	3,80	4,359	0,050	309145	282900	11,120	20,59
14	1090	0,50	634	317	64400	34,09	93,48	20,39	13,44	6,497	0,076	309145	144500	11,000	20,37
15	1090	0,50	462	231	56800	48,02	87,88	14,86	7,72	6,27	0,07	309145	209700	12,10	22,4
16	1090	0,50	462	231	56800	48,02	87,88	14,86	7,72	6,27	0,07	309145	209700	12,10	22,4
17	1090	0,50	462	231	56800	48,02	87,88	14,86	7,72	6,27	0,07	309145	209700	12,10	22,4
18	1090	0,50	462	231	56800	48,02	87,88	14,86	7,72	6,27	0,07	309145	209700	12,10	22,4
19	1090	0,50	462	231	56800	48,02	87,88	14,86	7,72	6,27	0,07	309145	209700	12,10	22,4
20	1090	0,50	462	231	56800	48,02	87,88	14,86	7,72	6,27	0,07	309145	209700	12,10	22,4
Valor min	1064	0,3	360	108	35900	20,0	76,96	9,328	3,802	3,488	0,05015	309145	144500	7,208	13,35
Valor max	1116	0,7	564	394,8	80350	68,6	97,21	20,39	13,44	8,442	0,1017	309145	282900	16,71	30,95

Anexo L. Resultados muestras de gas pirólisis salida HRTs planta Etileno II:

Cromatografía Corrida N°1:

MUESTRAS DE RESULTADOS DE ANALISIS

RESULTADOS DE LA MUESTRA

Permitir paginación

ID Muestra : 204486323

Muestra :

Fecha : 25/09/2016 08:28:28 p.m.

Producto : ESPECIAL

Id Muestra USR : TURNO B: H-4100A ESPEC

Texto :



Para ocultar columnas de Observaciones y Limites seleccione esta opción

Componente	Resultado	Unidad	Limites	Registros encontrados : 15 Ingresado en	Ingresado por	Observaciones	Limites
H2S	0.004391	% mol	N/A	25/09/2016 08:31:10 p.m.	E0224145		
HIDROGENO	28.078037	% mol	N/A	25/09/2016 08:31:10 p.m.	E0224145		
OXIGENO	0.182851	% mol	N/A	25/09/2016 08:31:10 p.m.	E0224145		
NITROGENO	0.703207	% mol	N/A	25/09/2016 08:31:10 p.m.	E0224145		
DIOXIDO DE CARBONO	0.007916	% mol	N/A	25/09/2016 08:31:10 p.m.	E0224145		
MONOXIDO DE CARBONO	0.008111	% mol	N/A	25/09/2016 08:31:10 p.m.	E0224145		
METANO	6.533075	% mol	N/A	25/09/2016 08:31:10 p.m.	E0224145		
ETANO	34.185889	% mol	N/A	25/09/2016 08:31:10 p.m.	E0224145		
ETILENO	28.378827	% mol	N/A	25/09/2016 08:31:10 p.m.	E0224145		
PROPANO	0.457734	% mol	N/A	25/09/2016 08:31:10 p.m.	E0224145		
PROPILENO	0.677743	% mol	N/A	25/09/2016 08:31:10 p.m.	E0224145		
ISO-BUTANO	0.028058	% mol	N/A	25/09/2016 08:31:10 p.m.	E0224145		
N-BUTANO	0.097371	% mol	N/A	25/09/2016 08:31:10 p.m.	E0224145		
1-BUTENO	0	% mol	N/A	25/09/2016 08:38:33 p.m.	E0222731		
C5 Y MAS PESADOS	0	% mol	N/A	25/09/2016 08:38:33 p.m.	E0222731		

Cromatografía Corrida N°2:

MUESTRAS DE RESULTADOS DE ANALISIS

RESULTADOS DE LA MUESTRA

Permitir paginación

ID Muestra : 204489520
 Fecha : 01/10/2016 03:30:20 a.m.
 Id Muestra USR : SAD # 548 3AM
 Texto :

Muestra : 4100-A GAS COMBUSTIBLE
 Producto : GAS COMBUSTIBLE



Para ocultar columnas de Observaciones y Limites seleccione esta opción



Registros encontrados : 22

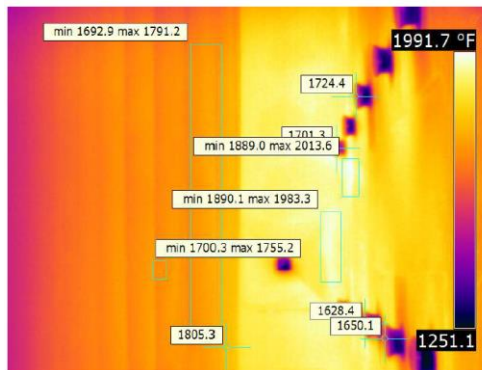
1 2

Componente	Resultado	Unidad	Limites	Ingresado en	Ingresado por	Observaciones	Limites
HIDROGENO	23.303435	% mol	N/A	01/10/2016 03:59:35 a.m.	E0224168		
OXIGENO	0.141654	% mol	N/A	01/10/2016 03:59:35 a.m.	E0224168		
NITROGENO	0.641545	% mol	N/A	01/10/2016 03:59:35 a.m.	E0224168		
MONOXIDO DE CARBONO	0.004492	% mol	N/A	01/10/2016 03:59:35 a.m.	E0224168		
DIOXIDO DE CARBONO	18.579440	% mol	N/A	01/10/2016 03:59:35 a.m.	E0224168		
METANO	5.538267	% mol	N/A	01/10/2016 03:59:35 a.m.	E0224168		
ETANO	26.115481	% mol	N/A	01/10/2016 03:59:35 a.m.	E0224168		
ETILENO	23.884182	% mol	N/A	01/10/2016 03:59:35 a.m.	E0224168		
PROPANO	0.445175	% mol	N/A	01/10/2016 03:59:35 a.m.	E0224168		
PROPILENO	0.681625	% mol	N/A	01/10/2016 03:59:35 a.m.	E0224168		
ISO-BUTANO	0.016592	% mol	N/A	01/10/2016 03:59:35 a.m.	E0224168		
N-BUTANO	0.071309	% mol	N/A	01/10/2016 03:59:35 a.m.	E0224168		
ISO-PENTANO	9.02146e-2	% mol	N/A	01/10/2016 03:59:35 a.m.	E0224168		
TOTAL OLEFINAS	0.344339	% mol	N/A	01/10/2016 03:59:35 a.m.	E0224168		
POTENCIA CALORIFICA	935.8	BTU/ft3	N/A	01/10/2016 03:59:40 a.m.	E0224168		

Anexo M. Termografías HRT's Planta Etileno II

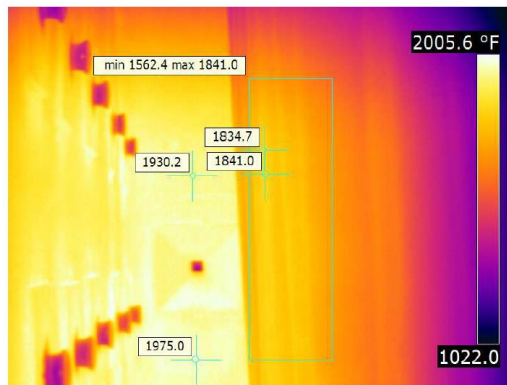
Las imágenes que a continuación se publican fueron tomadas con una cámara IR modelo FLIR P50 F NTSC. Emisividad = 0.95. Son imágenes del monitoreo que realizan los ingenieros de equipo estático de la refinería de Barrancabermeja a los hornos reactores de la planta Etileno II.

Figura 10.10.1. Termografía de la zona radiante del HRT N°2.



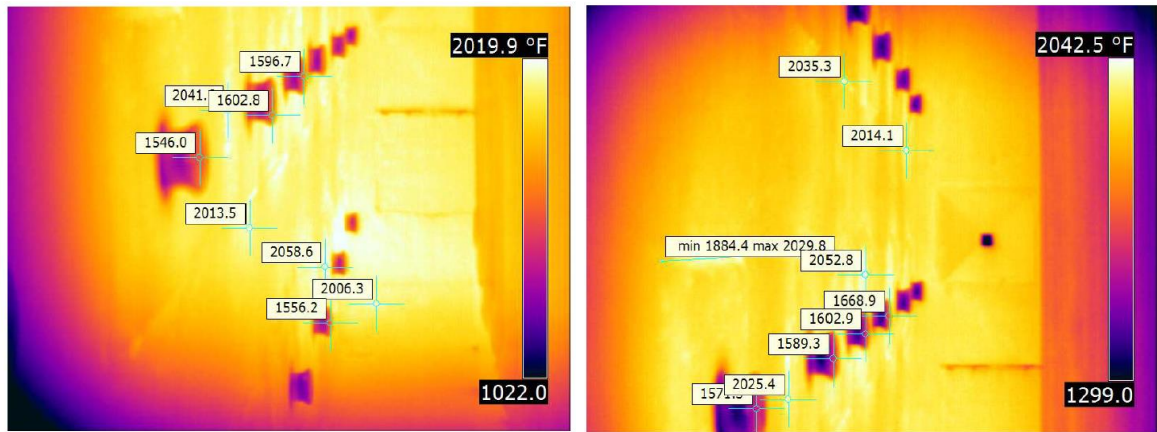
Fuente: Informe del grupo de ingeniería equipo estático de la refinería de Barrancabermeja de julio 25 de 2016. Plataforma 1, lado occidental, mirilla sur.

Figura 10.10.2. Termografía de la zona radiante del HRT N°2.



Fuente: Informe del grupo de ingeniería equipo estático de la refinería de Barrancabermeja de Febrero 25 de 2014. Plataforma 1, lado oriental, mirilla sur.

Figura 10.10.3. Termografía de la zona radiante del HRT N°2.



Fuente: Informe del grupo de ingeniería equipo estático de la refinería de Barrancabermeja de Febrero 25 de 2014. Plataforma 1, lado occidental, mirilla norte.

Anexo N. Cálculo del beneficio económico por aumento de temperatura de carga del etano a los HRT's.

La corrida 2A está simulada con las condiciones reales de temperatura de entrada de carga a la zona radiante del horno (797 K) del HRT N°1 y la corrida 2B son los resultados que se esperarían de aumentar la temperatura de carga al reactor, al valor de diseño.

Ahorro en consumo de gas combustible a quemadores de 227 KUS\$/año y por aumento en la producción de etileno de 10.209 KUS\$/año, un beneficio bruto de 10436,7 KUS\$/año, manteniendo el mismo consumo de vapor de dilución.

02_Septiembre_2016

Corridas aleatorizadas del modelo de pirólisis de etano

Temperatura carga = 797,6K (Corresponde al HRT N°1)

Composición de carga: Corresponde a la mezcla entre corriente de Turbo y reciclo interno de etano de planta.

Corrida	Temperatura de reacción	Rel vapor/carga	Flujo_Carga	Conversión @ 760 h	Selectividad a Etileno	Etano_Entrada	Etileno_Salida	Propileno_Salida	Tiempo de corrida
	K	adm	gm/s	%	%	mol/s	mol/s	mol/s	
Diseño	1118	0,40	562,6	59,28	90,74	18,22	9,80	0,22	63,33
Corrida 2A	1093	0,40	623,7	30,11	89,70	20,06	5,42	0,11	46,91
Corrida 2B	1092	0,40	623,7	52,81	85,50	20,06	9,06	0,10	39,31
Valor min	1064	0,3	360	20,0	76,96	9,328	3,488	0,05015	37,90
Valor max	1116	0,7	564	68,6	97,21	20,39	9,8	0,22	87,87

Es la misma corrida 2A pero con la temperatura de entrada de diseño de 913K:

Tiempo de corrida	KUS\$/año por C2H4	Costo Carga, KUS\$/año	Margen Bruto KUS\$/año	Costo consumo gas KUS\$/año	Margen Neto KUS\$/año	Producción Anual de Etileno	Producción Anual de Propileno
						Ton/año	Ton/año
63,33	49272,60	18412	30860	1186,47	29673,86	33623,15	1132,34
46,91	26951,94	10188	16764	1459,47	15304,39	18391,75	565,26
39,31	44700,84	17728	26973	1232,01	25741,05	30503,43	505,76
37,90	17688,20	6448,26	11239,94	732,98	10506,96	12070,26	257,60
87,87	49272,60	18412,27	30860,33	1545,17	29673,86	33623,15	1132,34

Anexo O. Cálculo del beneficio económico para la pirólisis de mezclas etano- propano.

Los beneficios económicos oscilan entre 20.467 y 33.724 KUS\$/año, siendo máximo cuando se tiene una mezcla de 20/80 %p de etano-propano y una temperatura de reacción de 1102 K (1524°F).

De las corridas realizadas, se seleccionaron las que tienen flux de calor y temperatura de reacción menor o igual al diseño del horno, equivalente a 58.612 J/s·m² y 1118 K respectivamente.

Corridas aleatorizadas del modelo de pirólisis de mezclas etano-propano
Temperatura carga = 873K

Corrida	Temperatura de reacción	Rel vapor/carga	Contenido C3	Flujo_Carga	Q(z)	Conversión Global	Selectividad a Etileno	Etano Entrada	Propano Entrada	Etileno Salida	Propileno Salida	Presión_Entrada	Presión_Salida	Espesor Capa de coque @ 760 h operación	Reducción_diámetro
	K	adm	%	gm/s	Flux de Calor J/s.m2	%	%	mol/s	mol/s	mol/s	mol/s	Pa	Pa	mm	%
1	1064	0,3	20,0%	564	50000	43,16%	85,6%	15,00	2,56	6,487	0,718	309145	260400	13,370	24,76
3	1064	0,7	20,0%	564	49310	34,67%	87,8%	15,00	2,56	5,35	0,59	309145	215400	9,78	18,12
5	1064	0,3	80,0%	564	44300	57,50%	64,2%	3,75	10,23	5,16	2,12	309145	266900	11,18	20,7
7	1064	0,7	80,0%	564	45530	46,66%	64,5%	3,75	10,23	4,21	1,96	309145	199800	7,53	13,94
9	1071	0,5	20,0%	564	54000	43,28%	87,4%	15,00	2,56	6,642	0,68	309145	230600	12,510	23,16
10	1081	0,5	60,0%	564	54000	57,22%	73,0%	7,50	7,67	6,34	1,62	309145	243500	12,43	23,02
11	1102	0,4	80,0%	564	56000	71,28%	68,5%	3,75	10,23	6,83	1,97	309145	246800	15,19	28,14
12	1071	0,3	50,0%	564	49500	52,88%	74,5%	9,38	6,40	6,22	1,39	309145	263000	13,09	24,23
18	1064	0,4	75,0%	564	45600	54,50%	66,1%	4,69	9,59	5,14	1,99	309145	257700	10,42	19,3
Valor min	1064	0,3	0,2	564	45600	43,28%	66,05%	3,751	2,558	5,141	0,675	309145	185600	10,42	19,3
Valor max	1130	0,7	0,8	564	74400	80,03%	88,04%	15	10,23	9,587	1,985	309145	263000	19,71	36,5

Beneficios económicos de la pirólisis de mezclas etano-propano

Precio Gas Combu	5	US\$/MMBTU	Precio C2H4	132	US\$/lb
Precio Ton C2H4	0,66	US\$/lb	Precio C2H6	40	US\$/lb
Precio C3H6	0,12	US\$/lb	Precio C3H8	25	US\$/lb
Precio C2H6	0,21031	US\$/lb			
Precio C3H8	0,08860	US\$/lb			
Energía diseño consumida	69,38	MMBTU/h			
Costo consumo gas por diseño	8325,60	US\$/d			
Costo diseño Consumo gas	8325,6	US\$/d			

Tiempo de corrida	Operación Ciclo	Número de ciclos /año	Dias Producción	Producción de Etileno			Producción de Propileno			Total C2H4 + C3H6 KUS\$/año	Lb Carga/d	Costo Carga US\$/lb	Costo Carga, KUS\$/año	Margen Bruto KUS\$/año	Costo consumo gas KUS\$/año	Margen Neto KUS\$/año	Producción Anual de Etileno Ton/año	Producción Anual de Propileno Ton/año
				US\$/Lb C2H4	Lb C2H4/d	KUS\$/año por C2H4	US\$/Lb	Lb C3H6/d	KUS\$/año por C3H6									
d	d		d	US\$/lb	lb/d	KUS\$/año	US\$/lb	lb/d	KUS\$/año	KUS\$/año	lb/d	US\$/lb	KUS\$/año	KUS\$/año	KUS\$/año	KUS\$/año	Ton/año	Ton/año
47,37	49,37	7,39	350,21	0,665	138636	33645	0,117	23007	984	34629	216676,0	0,041	3073,87	31555,51	1001,8	30553,7	22029,2	3655,8
64,73	66,73	5,47	354,06	0,665	114230	27722	0,117	18804	804	28527	191107,9	0,039	2631,67	25894,86	998,8	24896,0	18350,5	3020,7
56,65	58,65	6,22	352,55	0,665	110298	26768	0,117	67905	2904	29672	364897,3	0,024	3076,68	26595,50	893,5	25702,0	17643,3	10862,1
84,15	86,15	4,24	356,53	0,665	89952	21830	0,117	62807	2686	24517	365355,5	0,024	3119,95	21396,58	928,7	20467,9	14551,0	10159,9
50,63	52,63	6,94	351,13	0,665	141949	34449	0,117	21641	926	35375	218989,9	0,041	3124,62	32250,26	1084,8	31165,5	22614,5	3447,7
50,95	52,95	6,89	351,21	0,665	135516	32888	0,117	51939	2221	35109	326292,2	0,029	3270,23	31839,27	1085,0	30754,2	21594,9	8276,6
41,69	43,69	8,35	348,29	0,665	145924	35414	0,117	63064	2697	38111	377521,0	0,025	3270,67	34840,50	1115,9	33724,6	23060,0	9965,8
48,38	50,38	7,24	350,51	0,665	132823	32235	0,117	44469	1902	34136	295952,2	0,030	3162,51	30973,99	992,6	29981,4	21123,4	7072,0
60,78	62,78	5,81	353,37	0,665	109871	26664	0,117	63641	2722	29386	352876,7	0,025	3090,98	26295,10	921,9	25373,2	17615,8	10203,7
32,1	34,1	5,8	343,6	0,66	109870,5	26664,3	0,1	21641,1	925,6	29386,1	218989,9	0,0	3091,0	26295,1	921,9	25373,2	17615,8	3447,7
60,8	62,8	10,7	353,4	0,66	204887,9	49723,8	0,1	63641,0	2721,8	50709,7	388311,8	0,0	4261,6	46448,1	1478,1	45056,0	32085,0	10203,7

Anexo P. Cálculo del beneficio económico para la pirólisis del propano.

De las corridas realizadas, se seleccionaron las que tienen flux de calor y temperatura de reacción menor o igual al diseño del horno, equivalente a 58.612 J/s·m² y 1118 K respectivamente y una relación vapor/carga entre 0.3 y 0.5 lb vapor/lb carga.

Se incluyeron tres corridas adicionales para cuantificar el efecto de incrementar la temperatura de carga al reactor al valor de diseño, son las sombreadas en gris y letra azul.

Corridas aleatorizadas del modelo de pirólisis de propano
Temperatura carga = 873K

Corrida	Temperatura de reacción	Rel vapor/carga	Flujo_Carga	Flujo_Vapor	Q(z)	Conversión Global	Selectividad a Etileno	Selectividad a Propileno	Propano_Entrada	Etileno_Salida	Propileno_Salida	Presión_Entrada	Presión_Salida	Espesor Capa de coque @ 760 h operación	Reducción_ diámetro
	K	adm	gm/s	gm/s	Flux de Calor J/s.m2	%	%	%	mol/s	mol/s	mol/s	Pa	Pa	mm	%
1	1064	0,3	360	108	27500	77,02	54,65	25,37	8,16	3,436	1,595	309145	277900	2,012	3,725
5	1064	0,3	564	169,2	41300	67,44	55,20	30,20	12,79	4,76	2,61	309145	263400	2,05	3,799
9	1097	0,50	564	282	49850	76,96	58,55	25,98	12,79	5,763	2,557	309145	243700	3,420	6,33
11	1097	0,50	564	282	49850	76,96	58,55	25,98	12,79	5,763	2,557	309145	243700	3,420	6,33
12	1097	0,50	564	282	49850	76,96	58,55	25,98	12,79	5,763	2,557	309145	243700	3,420	6,33
14	1064	0,30	564	169	41310	67,47	55,20	30,19	12,79	4,76	2,61	309145	263400	2,05	3,804
15	1097	0,50	564	282	49850	76,96	58,55	25,98	12,79	5,763	2,557	309145	243700	3,420	6,33
16	1097	0,50	564	282	49850	76,96	58,55	25,98	12,79	5,763	2,557	309145	243700	3,420	6,33
18	1050	0,50	564	282	38000	54,71	55,75	34,87	12,79	3,90	2,44	309145	252600	1,13	2,09
23	1118	0,50	564	282	50750	84,97	60,66	21,11	12,79	6,59	2,29	309145	235100	5,67	10,5
24	1118	0,30	564	169	48850	88,75	59,24	17,88	12,79	6,72	2,03	309145	259300	6,66	12,34
Valor min	1050,33	0,217157	360	108	27500	54,71	54,65	9,74	8,16	3,28	0,76	309145,00	175100,00	1,13	2,09
Valor max	1143,67	0,782843	564	441,523452	58972	95,93	63,47	34,87	12,79	7,39	2,63	309145,00	277900,00	7,92	14,66

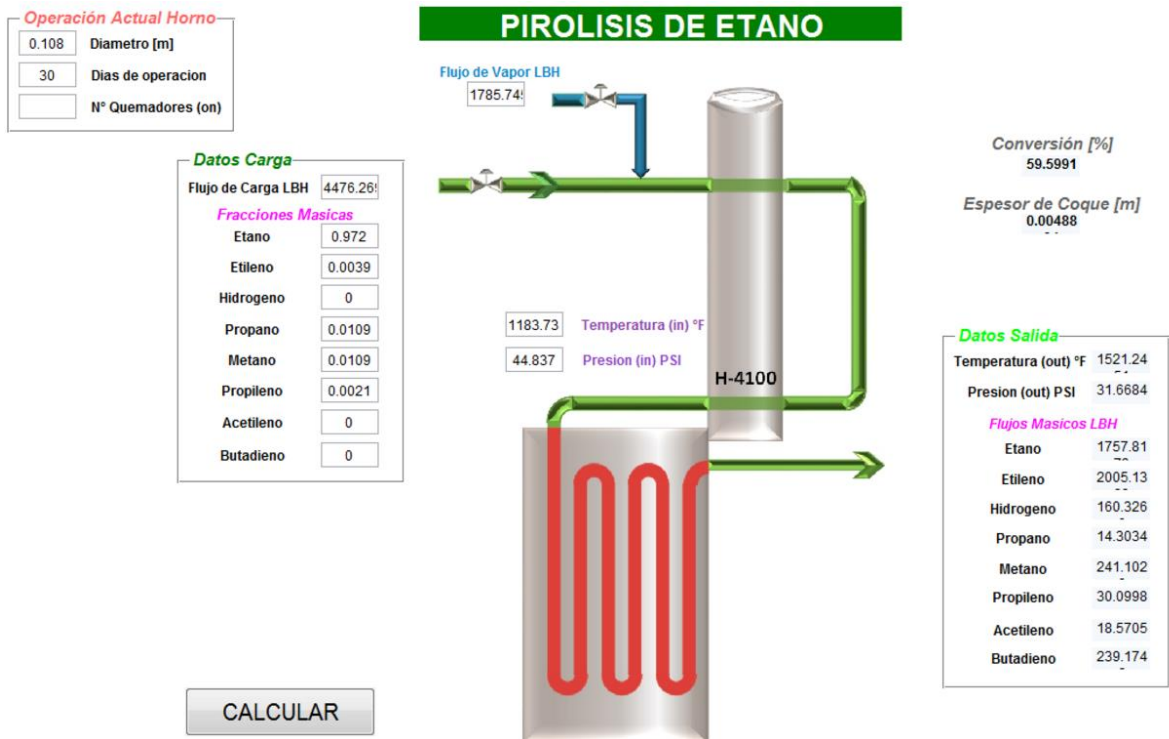
Los beneficios económicos oscilan entre 8.855 y 22.271 KUS\$/año, siendo máximo cuando la relación vapor carga es 0,3 y la temperatura, tanto de carga como de reacción, son las de diseño; 873K (1111°F) y 1118 K (1553°F).

Beneficios económicos de la pirólisis de propano

Precio Gas Combu	5	US\$/MMBTU	Precio C2H4	132	US\$/lb
Precio Ton C2H4	0,66	US\$/lb	Precio C2H6	40	US\$/lb
Precio C3H6	0,12	US\$/lb	Precio C3H8	25	US\$/lb
Precio C2H6	0,21031	US\$/lb	Precio C3H8	18	US\$/lb
Precio C3H8	0,08860	US\$/lb			
Energía real consumida	88,5	MMBTU/h			
Energía diseño consumida	69,38	MMBTU/h			
Costo consumo gas por diseño	8325,6	US\$/d			

Tiempo de corrida	Dias / Ciclo	Número de ciclos /año	Dias Producción	Producción de Etileno			Producción de Propileno			Total KUS\$/año C2H4 + C3H6	Costo Carga, KUS\$/año	Margen Bruto KUS\$/año	Costo consumo gas KUS\$/año	Margen Neto KUS\$/año	Producción Anual de Etileno	Producción Anual de Propileno
				US\$/Lb C2H4	Lb C2H4/d	KUS\$/año por C2H4	US\$/Lb	Lb C3H6/d	KUS\$/año por C3H6							
				US\$/lb	lb/d	KUS\$/año	US\$/lb	lb/d	KUS\$/año							
314,78	316,78	1,15	362,70	0,665	73432	17708,61	0,117	51137	2173,25	19882	8814	11068	570,63	10497,1	12084,2	8415,3
308,79	310,79	1,17	362,65	0,665	101749	24534,45	0,117	83519	3548,97	28083	13809	14275	856,88	13418,0	16742,1	13742,4
185,19	187,19	1,95	361,10	0,665	123164	29570,95	0,117	81980	3468,68	33040	13749	19290	1029,85	18260,3	20178,9	13431,5
185,19	187,19	1,95	361,10	0,665	123164	29570,95	0,117	81980	3468,68	33040	13749	19290	1029,85	18260,3	20178,9	13431,5
185,19	187,19	1,95	361,10	0,665	123164	29570,95	0,117	81980	3468,68	33040	13749	19290	1029,85	18260,3	20178,9	13431,5
308,34	310,34	1,18	362,65	0,665	101792	24544,52	0,117	83519	3548,94	28093	13808	14285	857,08	13428,0	16748,9	13742,2
185,19	187,19	1,95	361,10	0,665	123164	29570,95	0,117	81980	3468,68	33040	13749	19290	1029,85	18260,3	20178,9	13431,5
185,19	187,19	1,95	361,10	0,665	123164	29570,95	0,117	81980	3468,68	33040	13749	19290	1029,85	18260,3	20178,9	13431,5
560,47	562,47	0,65	363,70	0,665	83370	20160,94	0,117	78229	3333,82	23495	13849	9646	790,70	8855,5	13757,6	12909,2
111,74	113,74	3,21	358,58	0,665	140902	33593,89	0,117	73548	3090,21	36684	13654	23031	1041,13	21989,4	22924,1	11965,9
95,10	97,10	3,76	357,48	0,665	143701	34156,27	0,117	65084	2726,19	36882	13612	23271	999,08	22271,7	23307,9	10556,4
80,02	82,02	0,65	356,10	0,66	70162,40	16945,01	0,12	24462,51	1024,11	19215,61	8682,64	9646,22	570,63	8855,52	11563,11	3965,56
560,47	562,47	4,45	363,70	0,66	157828,00	37368,93	0,12	84192,06	3576,36	39891,94	13848,54	26332,89	1202,17	25131,47	25500,21	13848,42

Anexo Q. Esquema de la interfaz código-usuario de los programas de pirólisis.



Anexo R. Cromatógrafo de gases Agilent 7890A GC.

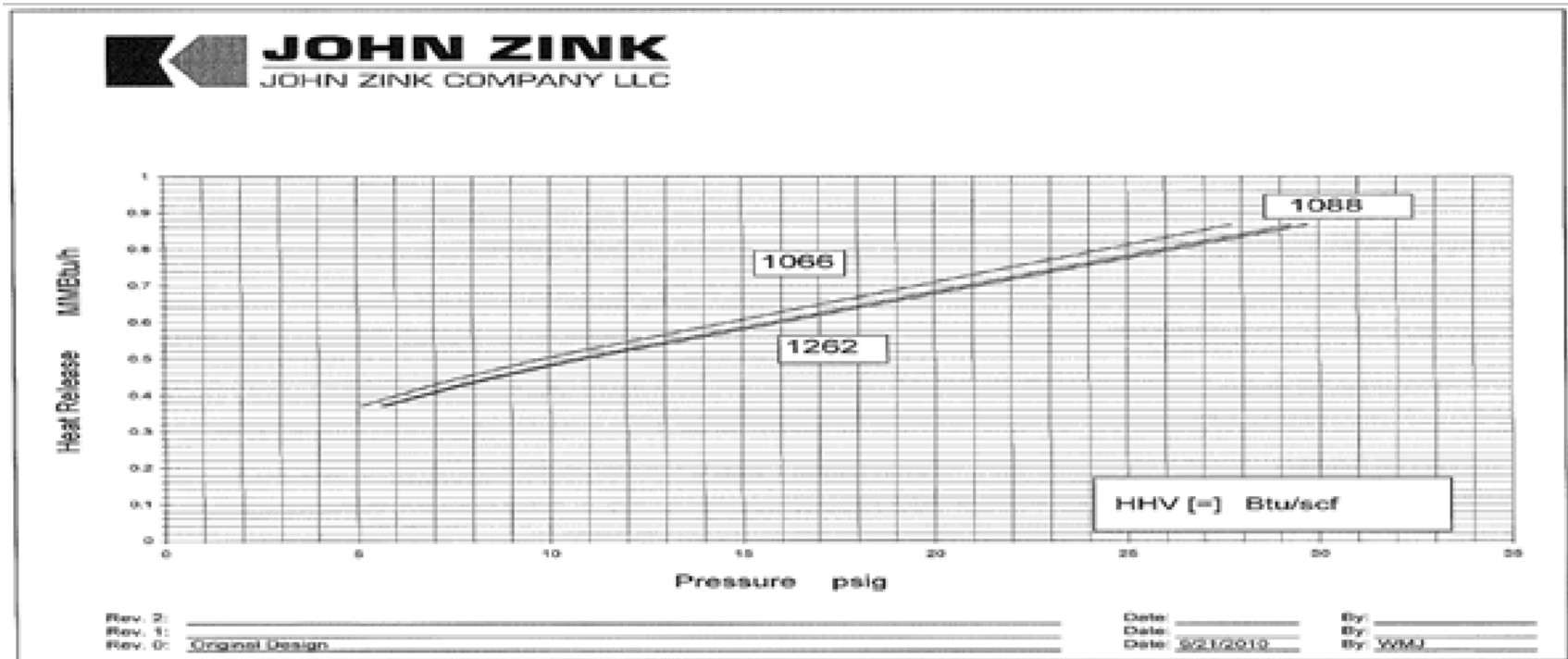


Anexo S. Formato de registro datos proceso y resultados de simulación

A continuación se presenta uno de los formatos donde se registró la información de cada una de las corridas realizadas.

INFORMACIÓN DE ENTRADA REQUERIDA PARA SIMULAR LA PIROLISIS DE ETANO			
HORNO: _____			
FECHA: _____			
Hora: _____			
FECHA DE INICIO DE OPERACION DEL HORNO: _____			
Datos de campo y DCS			
Días de operación	30	d	
Carga Entrada	15300	lb/h	
Vapor de dilución	7100	lb/h	
Presión entrada serpentín A	25	psig	
Presión entrada serpentín B	25	psig	
Presión entrada serpentín C	25	psig	
Presión entrada serpentín D	25	psig	
Presión salida reactor	5	psig	
Temperatura entrada serpentín A	380	°F	
Temperatura entrada serpentín B	380	°F	
Temperatura entrada serpentín C	380	°F	
Temperatura entrada serpentín D	380	°F	
Temperatura salida reactor (TIC)	1520	°F	
Presión gas en quemadores	21	psig	
Números quemadores operando	100		
Composición carga			
Componentes carga al reactor	Cromatografo fondo T4105 %mol	Cromatografía Turbo %mol	
H ₂			
CH ₄			
C ₂ H ₂			
C ₂ H ₄			
C ₂ H ₆			
C ₃ H ₈			
C ₄ H ₆ (1,3 Butadieno)			
C ₄ H ₈ (Buteno)			
C ₅			
Total	1,000	1,000	
Resultados muestra enviada a laboratorio			
Componentes efluente reactor	Laboratorio %mol	Cromatografo %mol	Simulación %mol
H ₂			
CH ₄			
C ₂ H ₂			
C ₂ H ₄			
C ₂ H ₆			
C ₃ H ₈			
C ₄ H ₆			
C ₄ H ₈ (1,3 Butadieno)			
C ₄ H ₈ (Buteno)			
C ₅			
Total			
Observaciones de la corrida.			
1. Solo se pesó el H ₂ en el C, el cromatografo no se midió nada solo la corriente de este horno.			
2. La carga al horno no es solo de la T4105			

Anexo T. Curva quemadores de gas HRT's de la planta Etileno II.



Fuente: (ZINK). Con permiso de John Zink.