

Simulación en COMSOL Multiphysics de un horno reactor térmico para la producción de etileno y propileno a partir de cargas de etano y propano

Mayra Alejandra Uribe Jiménez, Carlos David Ortega Candela

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingenieros Químicos

Director

Ramiro Martínez Rey

Ingeniero químico PhD

Co-director

Jeferson Oswaldo Ruíz Lizarazo

Ingeniero metalúrgico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2020

Dedicatoria

A mi hermano, la persona más genial del mundo.

Mayra Alejandra Uribe Jiménez

Agradecimientos

Agradezco infinitamente a mis papás por apoyarme incondicionalmente a lo largo de toda mi carrera. También agradezco a mi hermana Yuri y a Pipe por toda su paciencia mientras desarrollaba este proyecto y por escucharme hablar sobre todos los problemas que se me presentaron, además agradezco a mi hermana por prestarme el computador para correr las simulaciones, esto me permitió terminar mi proyecto en menos tiempo. También quiero agradecer a mi hermana Diana por apoyarme y aconsejarme en el momento más difícil de mi proyecto.

Agradecimientos a mis amigas Paula Rodríguez, Paula Brokate, Diana Zaraza y Camila Quintero por todo lo que compartimos a lo largo de la carrera y también a Óscar Ardila por todos los favores y las ayudas prestadas mientras trabajábamos en nuestros proyectos.

Agradezco a Jeferson Ruíz por enseñarme a manejar el software y por su ayuda para obtener el perfil de caída de presión en el módulo de EDP en forma de coeficientes y a José Adenauer Galán por permitir usar sus datos para establecer los datos iniciales de las simulaciones.

Finalmente, al profesor Ramiro Martínez Rey por dirigir este proyecto y por su ayuda para establecer la ecuación de depósito de coque.

Mayra Alejandra Uribe Jiménez

Tabla de Contenido

Introducción	17
1 Objetivos	20
1.1 Objetivo General	20
1.2 Objetivos específicos	20
2 Marco Teórico	21
2.1 Estado del Arte.....	22
3 Metodología	25
3.1 Selección del mecanismo de reacción.....	26
3.2 Planteamiento del modelo matemático	27
3.3 Depuración de los datos de operación del reactor	32
3.4 Simulación del modelo en COMSOL Multiphysics®	32
3.5 Validación de resultados	34
4 Resultados	36
4.1 Efecto del tamaño de la malla	36
4.2 Validación de los resultados	38

4.3 Resultados de las simulaciones para la pirólisis de diferentes mezclas etano/propano en el HRT.	48
5 Conclusiones	52
Referencias Bibliográficas	54

Lista de Tablas

Tabla 1. Tiempo de cómputo de la simulación del HRT N°2 con diferentes tamaños de malla. .	36
Tabla 2. Desviación máxima de las principales variables de operación en la pirólisis de etano del HRT N°2 para los diferentes tamaños de malla.	37
Tabla 3. Comparativo de la composición del gas efluente y las variables de operación de salida entre la simulación de pirólisis de etano con COMSOL Multiphysics® y los datos reportados por el fabricante del HRT N°2 (Compañía Técnica Internacional de Proyectos, 1980).	38
Tabla 4. Comparativo de los principales productos de los gases efluentes y las variables operacionales de salida entre los datos obtenidos por la simulación en COMSOL Muliphysics® y la cromatografía en línea del HRT N°1 y HRT N°3 (Galán Osorio, 2017).	42
Tabla 5. Comparativo de los resultados obtenidos entre la simulación de mezclas etano/propano (50 %w) y los datos reportados por Froment (K. M. Sundaram & Froment, 1977).	44
Tabla 6. Comparación entre los resultados obtenidos en la simulación de este trabajo y los reportados por Froment para la pirólisis de propano (K. Sundaram & Froment, 1979).	45
Tabla 7. Comparación de la reducción del diámetro a la salida del reactor debido a la acumulación de coque para la pirólisis de propano entre la simulación realizada en COMSOL y los datos reportados por Froment (K. Sundaram & Froment, 1979).	46
Tabla 8. Variables de salida del reactor para las diferentes cargas con el reactor limpio y con depósito de coque.	49

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama esquemático de un HRT típico.....	21
Figura 2. Metodología utilizada en este proyecto.	25
Figura 3. Resistencias térmicas en serie en el HRT.	30
Figura 4. Perfil de flujo molar de los principales compuestos obtenidos con COMSOL Multiphysics® para la simulación de la pirólisis de etano en el HRT N°2 con los datos reportados por el fabricante.....	40
Figura 5. Perfiles de temperatura y caída de presión obtenidos en COMSOL Multiphysics® para la pirólisis de etano en el HRT N°2.....	41
Figura 6. Comparación entre el porcentaje de reducción del diámetro del reactor obtenido en la simulación y reportado por Froment (K. Sundaram & Froment, 1979) para el reactor con 100 h de operación.	47
Figura 7. Perfil de flujo molar de etileno y propileno y perfil de temperatura a lo largo del reactor para el reactor limpio y con acumulación de coque para una carga de etano/propano 50/50% w.50	
Figura 8. Producción de etileno y propileno a la salida del reactor al inicio de la operación y cuando se presenta acumulación de coque para cargas al reactor de etano/propano.	51

Lista de Apéndices

Anexo A. Modelo geométrico del serpentín del HRT N°2 de la planta Etileno II de la GRB. ...	58
Anexo B. Modelo cinético y parámetros cinéticos que describen el proceso.	60
Anexo C. Deducción del balance de masa para el HRT en 1D.	64
Anexo D. Consideraciones adicionales para el balance de energía.	66
Anexo E. Datos mecánicos y datos operacionales del reactor necesarios para llevar a cabo las simulaciones de pirólisis en el HRT en COMSOL Multiphysics®	71
Anexo F. Resultados de la simulación en COMSOL de los HRT N°1 y N°3 con sus respectivos datos de operación.	74
Anexo G. Resultados de la simulación en COMSOL de los HRT N°1 y N°3 con sus respectivos datos de operación.	78

Lista de Símbolos

\wedge	Ángulo de curvatura ($^{\circ}$)
$\Delta H_{r,j}(z)$	Calor de reacción (kJ/mol) para la reacción j
$\zeta(z)$	Factor de curvatura ($-$)
$\gamma_{i,j}$	Coefficiente estequiométrico ($-$) del compuesto i en la reacción j
$\delta(z)$	Espesor de la capa de coque (m)
φ_c	Densidad del coque (kg/m^3)
λ_c	Coefficiente de transferencia de calor por conducción del coque [kJ/(s · m · K)]
$\lambda_t(z)$	Coefficiente de transferencia de calor por conducción del tubo [kJ/(s · m · K)]
A_c	Factor pre – exponencial para la reacción del coque [(kg/kmol) · (m/s)]
A_j	Factor pre – exponencial (s^{-1}), ($\text{m}^3/\text{kmol s}$)
$C_{C_3H_6}(z)$	Concentración molar del propileno (mol/m^3)
C_i	Concentración másica (kg/m^3) del compuesto i
$C_{pm_i}(z)$	Capacidad calorífica específica [kJ/kg · K] del compuesto i
D_e	Diámetro externo de la tubería (m)
D_i	Diámetro interno de la tubería (m)

D_s	<i>Diámetro interno de la tubería con depósito de coque (m)</i>
E_c	<i>Energía de activación de la reacción del coque (kJ/kmol)</i>
$E_{a,j}$	<i>Energía de activación (kJ/* kmol)</i>
$F_i(z)$	<i>Flujo másico (kg/s) del compuesto i</i>
$Fr(z)$	<i>Factor de fricción (m^{-1})</i>
h	<i>Coeficiente de transferencia de calor por convección en el reactor</i> [kJ/(s · m · K)]
h_{∞}	<i>Coeficiente de transferencia de calor por convección en el horno</i> [kJ/(s · m · K)]
L	<i>Longitud total del reactor (m)</i>
Mm	<i>Masa molar (kg/mol)</i>
n	<i>Exponente del número de Prandtl (–)</i>
NC	<i>Número del compuesto (–)</i>
NR	<i>Número de reacciones (–)</i>
n_{ij}	<i>Orden de reacción (–) para el compuesto i en la reacción j</i>
N_{steam}	<i>Flujo molar de la corriente (kmol/s)</i>
Nu	<i>Número de Nusselt (–)</i>
$P(z)$	<i>Presión (Pa)</i>
Pr	<i>Número de Prandtl (–)</i>
$\dot{Q}(z)$	<i>Tasa de transferencia de calor (W)</i>
$Q_{(z)}$	<i>Flux de calor promedio en la superficie del reactor (W/m^2)</i>
Q_{ext}	<i>Calor externo añadido al sistema (W/m^3)</i>

R	<i>Constante de los gases ideales [kJ/(K · m)]</i>
R_b	<i>Radio de curvatura de la tubería (m)</i>
$Re(z)$	<i>Número de Reynolds (–)</i>
$r_c(z)$	<i>Tasa de reacción del coque [kg/(m² · s)]</i>
$r_j(z)$	<i>Tasa de la reacción j [kmol/(s · m³)]</i>
$T(z)$	<i>Temperatura del gas de proceso (K)</i>
T_∞	<i>Temperatura del horno (K)</i>
$V_{E.F}$	<i>Valor final de la variable a la salida del reactor para un tamaño de malla extremadamente fina</i>
$V_{E.G}$	<i>Valor final de la variable a la salida del reactor para un tamaño de malla extremadamente gruesa</i>
V_{react}	<i>Volumen del reactor (m³)</i>

Resumen

Título: Simulación en COMSOL Multiphysics de un horno reactor térmico para la producción de etileno y propileno a partir de cargas de etano y propano*

Autores: Mayra Alejandra Uribe Jiménez – Carlos David Ortega Candela**

Palabras Claves: Pirólisis, HRT, COMSOL Multiphysics, Etano/Propano, Etileno, Propileno, Coque.

Descripción:

En la Refinería de Barrancabermeja se ha planteado la propuesta de alimentar uno de los hornos reactores térmicos (HRT) de la planta Etileno II con corrientes de etano/propano, para las cuales no fue diseñado originalmente, para producir etileno y propileno. En este trabajo se estudia la pirólisis de mezclas etano/propano y el efecto de la acumulación de coque en las condiciones operacionales de un HRT de la planta.

Se simuló la pirólisis de etano, propano y mezclas etano/propano en el HRT usando COMSOL Multiphysics® como herramienta computacional. La simulación incluyó un modelo matemático para describir los fenómenos fisicoquímicos involucrados y se utilizó la cinética planteada por Froment y colaboradores para las reacciones de pirólisis y la acumulación del coque en el HRT (G. F. Froment, Van de Steene, Van Damme, Narayanan, & Goossens, 1976), (K. Sundaram & Froment, 1979). El modelo se validó con los datos reportados en la literatura y los datos de operación de la planta.

Se concluyó que es posible alimentar el HRT con diferentes mezclas etano/propano para producir etileno e incrementar la producción de propileno. También se determinó el efecto de la acumulación de coque en la operación del reactor.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ramiro Martínez Rey. Codirector: Jeferson Oswaldo Ruíz Lizarazo

Abstract

Title: Comsol Multiphysics simulation of a thermal cracking reactor for ethylene and propylene production from ethane/propane feeds*

Authors: Mayra Alejandra Uribe Jiménez – Carlos David Ortega Candela**

Key Words: Thermal cracking, TCR, COMSOL Multiphysics®, Ethane / Propane, Ethylene, Propylene, Coke.

Description:

In the Barrancabermeja Refinery, it is proposed to feed one of the thermal cracking reactor (TCR) of the Ethylene II Plant with ethane / propane currents, for which it was not originally designed, to produce ethylene and propylene. In this work, thermal cracking of ethane / propane mixtures and coke accumulation effect on the TCR operational conditions are studied.

Thermal cracking of ethane, propane and ethane / propane mixtures in the TCR were simulated using COMSOL Multiphysics® as computational tool. Simulation includes a mathematical model to describe physicochemical phenomena involved and the kinetics proposed by Froment and collaborators were used for thermal cracking reactions and coke accumulation in the TCR (GF Froment, Van de Steene, Van Damme, Narayanan, & Goossens , 1976), (K. Sundaram & Froment, 1979). The model was validated with the data reported in the literature and the plant operation data.

It was concluded that it is possible to feed the TCR with different ethane / propane mixtures to produce ethylene and increase the production of propylene. Coke accumulation effects on reactor operation was also determined.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ramiro Martínez Rey. Codirector: Jeferson Oswaldo Ruíz Lizarazo

Introducción

El etileno y el propileno son compuestos muy importantes en la industria petroquímica debido a su rentabilidad económica y a su capacidad de reaccionar con compuestos de bajo costo, por ejemplo, agua y oxígeno (Amghizar, Vandewalle, Van Geem, & Marin, 2017) para la obtención de productos ampliamente usados en la vida diaria y en la industria como resinas, fibras, y plásticos como el polietileno y polipropileno (Shokrollahi Yancheshmeh et al., 2013).

La principal ruta de obtención de estos compuestos es mediante la pirólisis térmica de hidrocarburos (Crynes, Albright, & Tan, 2003), el 95% de la producción mundial de etileno y el 60% de la producción mundial de propileno son obtenidos por este proceso (Feli, Darvishi, Bakhtyari, Rahimpour, & Raeissi, 2017). Las materias primas pueden ser hidrocarburos gaseosos o corrientes líquidas como nafta y gasóleo (Sadrameli, 2015), el tipo de carga utilizada depende de la disponibilidad de la materia prima y su respectivo precio (Amghizar et al., 2017). En Colombia se utiliza principalmente etano como subproducto de la refinación del petróleo (Ramírez Hernández, 2012).

La refinería de Barrancabermeja cuenta con cuatro hornos reactores térmicos (HRT) en la unidad de Etileno II, diseñada para la producción de 20000 lb/h de etileno de alta pureza (99.9% v/v), obtenido a partir de la pirólisis de etano. Actualmente, solo se usan tres HRT en la operación normal de la planta, dos de ellos operan entre el 60 y 70% de la capacidad de carga para la que

fueron diseñados y el tercer horno permanece como relevo para reemplazar al que sale a mantenimiento, mientras que el cuarto HRT se encuentra fuera de servicio (Galán Osorio, 2017).

En los últimos años el cambio en el precio del crudo a nivel mundial ha obligado a la industria a implementar mejoras en el proceso productivo para cumplir con los requerimientos del mercado con una inversión mínima (Amghizar et al., 2017). Considerando que en la refinería son producidas corrientes secundarias que no son comercializables por ser directamente competitivas con el gas natural usado en los hogares y el transporte (UPME, 2015) se ha planteado la propuesta de alimentar uno de los HRT de la planta Etileno II con corrientes mixtas de etano y propano para la producción de etileno y propileno sin realizar modificaciones en el diseño mecánico del reactor. Es importante reiterar que, los HRT de la planta fueron diseñados para la pirólisis de cargas de etano puro. En la Universidad Industrial de Santander se han realizado investigaciones con el fin de determinar las condiciones de operación necesarias para aumentar la producción de etileno y propileno en la unidad de Etileno II con mezclas de hidrocarburos ligeros en la alimentación al reactor teniendo en cuenta la acumulación de coque en MATLAB (Galán Osorio, 2017); además, se realizó una simulación físico-química en 0D de la producción de etileno y propileno, sin el fenómeno de depósito de coque sobre la superficie del material del serpentín, para esta simulación se usó como herramienta computacional COMSOL Multiphysics® (Amaya Ardila & Arenas Naranjo, 2018).

El conjunto de ecuaciones diferenciales que describen los balances para las reacciones de pirólisis en el HRT deben ser resueltas simultáneamente para cada especie química involucrada (Berreni & Wang, 2011). El carácter “*stiff*” de estas ecuaciones diferenciales reduce la precisión de los resultados obtenidos por medio de resolvedores convencionales (Beers, 2009), por esto se

hace necesario el uso de herramientas computacionales más sofisticadas como es el paquete de ingeniería de las reacciones en el software COMSOL Multiphysics®. Este software permite darle solución al sistema de ecuaciones diferenciales mediante el método de elementos finitos (FEM), generando elementos sobre el sistema de control unidimensional y asignando un sistema de solución a cada nodo de la unión elemental, permitiendo un acoplamiento de físicas, lo que hace posible la resolución de fenómenos fisicoquímicos simultáneos (COMSOL, 2018).

El presente trabajo tiene como objetivo realizar la simulación en COMSOL Multiphysics® de la pirólisis de mezclas etano/propano para la producción de etileno y propileno a partir de los esquemas de reacciones planteados por Froment y colaboradores en un HRT de la Planta Etileno II de la Refinería de Barrancabermeja en 1D que tenga en cuenta el fenómeno de acumulación del coque.

1 Objetivos

1.1 Objetivo General

Desarrollar un modelo multifísico (reacciones químicas, depósito de coque, balance de masa, balance térmico y balance de cantidad de movimiento) en 1D de la pirólisis de mezclas de etano/propano para obtener etileno y propileno en un horno reactor térmico (HRT) existente en la planta Etileno II de la Gerencia Refinería Barrancabermeja utilizando el software COMSOL Multiphysics®.

1.2 Objetivos específicos

Implementar el mecanismo de reacción apropiado para la pirólisis térmica del etano y mezclas etano/propano, incluyendo la producción de coque a partir de la bibliografía existente.

Plantear el modelo matemático en 1D que describa los fenómenos de transferencia de masa, energía y cantidad de movimiento de la pirólisis de mezclas etano/propano en el HRT.

Desarrollar el modelo matemático en COMSOL Multiphysics® de la pirólisis térmica de mezclas de etano/propano utilizando los datos de la planta del HRT de la refinería, teniendo en cuenta el modelo de reacción, el depósito de coque y el calor radiante del horno.

Validar el modelo desarrollado en el objetivo anterior con los datos disponibles en la literatura científica y con los datos obtenidos de la corrida de la planta.

2 Marco Teórico

La pirólisis, está definida como las reacciones de descomposición química de moléculas de hidrocarburos ligeros a altas temperaturas en una atmósfera inerte (IUPAC, 2012). El horno reactor térmico es el corazón del proceso y comprende dos secciones, como se observa en la

Figura 1. En la sección de convección la alimentación del HRT se mezcla con vapor de agua para aumentar su temperatura antes de entrar a la sección de radiación y para disminuir la caída de presión ocasionada por la formación de coque en el reactor durante el proceso (Sadrameli, 2015). La acumulación de coque disminuye la eficiencia del proceso y obliga a parar el equipo para el decoquizado, aumentando los costos de mantenimiento (Ramírez Hernández, 2012).

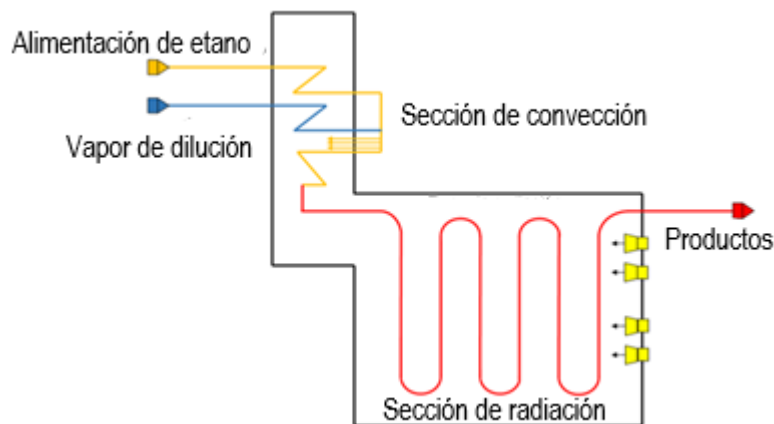


Figura 1. Diagrama esquemático de un HRT típico.

En la sección de radiación del HRT se encuentra el serpentín donde se llevan a cabo las reacciones de pirólisis (Sadrameli, 2015). Estas reacciones son termodinámicamente endotérmicas, esto obliga a que la sección de radiación posea un diseño que permite a la cámara de combustión suministrar la energía que requieren las reacciones (Fahim, Alsahhaf, & Elkilani, 2010), debido a esto la superficie del reactor puede llegar a alcanzar temperaturas de 850-1100°C. A estas temperaturas, las aleaciones utilizadas para los reactores deben poseer una excelente resistencia térmica a la carbonización, por esto se han desarrollado varias aleaciones especiales, tales como HK-40, HP-40 NB y HP-40 WNB. El material de los tubos del serpentín es acero austenítico HK-40 y la temperatura máxima de operación para el material es de 1325 K (Galán Osorio, 2017). En el Anexo A se observa el modelo geométrico del serpentín del HRT N°2 de la planta.

2.1 Estado del Arte

El estudio de la pirólisis térmica inició en 1932 cuando Rice y colaboradores encontraron evidencia experimental de la aparición de radicales libres en la descomposición térmica de moléculas orgánicas (Rice, Johnston, & Evering, 1932); dos años más tarde, Rice y Herzfeld propusieron un mecanismo de reacción en cadena a partir del modelo de radicales libres para la pirólisis de etano (Rice & Herzfeld, 1934). Actualmente, el mecanismo de radicales libres la pirólisis térmica está aceptado en la literatura (Zhang, Qiu, & Chen, 2013), (Willems & Froment, 1988), (Moldoveanu, 2019) y comprende un amplio conjunto de complejas reacciones de deshidrogenación y ruptura de enlaces C-C y C-H (G. Froment, 1992). Estas reacciones generalmente presentan etapas de iniciación, propagación e isomerización y terminación (Balasubramanian, 2017). Las reacciones

de terminación ocurren cuando un radical en fase gaseosa reacciona con una molécula de la superficie sólida del reactor (Rice et al., 1932). El coque sólido formado como un subproducto durante la pirólisis es esencialmente carbono puro, que tiene numerosos radicales libres en su superficie (Wauters & Marin, 2002).

El modelo de radicales libres es complejo y puede contar con más de 2000 reacciones químicas (Dente, Ranzi, & Goossens, 1979). Además, el comportamiento de los compuestos durante las reacciones es muy desigual: algunos compuestos se generan o consumen rápidamente, mientras que otros se mantienen prácticamente constantes (Ramírez Hernández, 2012). Esta diferencia en el comportamiento de las especies reaccionantes es lo que se denomina comportamiento “*stiff*” y hace que el sistema sea complicado de tratar matemáticamente (Beers, 2009). La complejidad del sistema propició que a partir del modelo de radicales libres se derivaran los modelos de ecuaciones moleculares, propuestos por Froment y colaboradores (G. F. Froment et al., 1976), (K. Sundaram & Froment, 1979), (K. M. Sundaram & Froment, 1977).

Inicialmente, los mecanismos de reacción fueron obtenidos en plantas pilotos que operaban en condiciones similares a las plantas industriales. Se alimentaron cargas de hidrocarburos gaseosos como etano puro (G. F. Froment et al., 1976), propano puro (Van Damme, Narayanan, & Froment, 1975), mezclas binarias de hidrocarburos ligeros como etano y propano (G. F. Froment et al., 1976) y mezclas ternarias como etano, propano y butano (G. F. Froment, Van De Steene, Vanden Berghe, & Goossens, 1977). A partir de los resultados de estas investigaciones se obtuvo el conjunto de reacciones químicas y sus respectivos parámetros cinéticos. Los modelos cinéticos resultantes para la ruptura térmica de etano, propano y mezclas etano/propano se pueden consultar en el Anexo B. También se presentaron las ecuaciones correspondientes a los balances de masa, energía y cantidad

de movimiento para el reactor utilizando modelos unidimensionales (G. F. Froment et al., 1976), (K. Sundaram & Froment, 1979), (K. M. Sundaram & Froment, 1979), (G. F. Froment & Bischoff, 1979), (G. F. Froment, Bischoff, & De Wilde, 2011). Posteriormente, fue desarrollado un modelo bidimensional donde los perfiles de temperatura, conversión y presión fueron precisos en comparación a los experimentales (K. M. Sundaram & Froment, 1980). Sin embargo, al comparar los datos obtenidos por la simulación en 1D y en 2D no se presentaron diferencias significativas, lo que llevó a los investigadores a concluir que un modelo unidimensional es suficiente para entender el proceso (K. M. Sundaram & Froment, 1979), (K. M. Sundaram & Froment, 1980). Las ecuaciones de balance en 1D presentadas por Froment y colaboradores han sido validadas y en la actualidad siguen siendo empleadas para desarrollar las simulaciones fisicoquímicas para los HRT (Shokrollahi Yancheshmeh et al., 2013), (Zhang et al., 2013), (Berreni & Wang, 2011), (Masoumi, Sadrameli, Towfighi, & Niaei, 2006), (Zheng, Zhang, Qi, & Zhou, 2015).

Debido a la producción de coque en el reactor como un subproducto indeseado del proceso de pirólisis, Froment y colaboradores estudiaron la cinética del depósito de coque en el reactor. Se determinó la velocidad de reacción de coque y se obtuvo una ecuación para calcular el espesor de la capa de coque depositada en el reactor, asumiendo que el propileno es su único precursor (K. Sundaram & Froment, 1979), (Berreni & Wang, 2011) en el caso de la pirólisis de propano y de mezclas etano/propano, para la pirólisis de etano puro se asumió que el único precursor de la formación de coque es el butadieno (K. M. Sundaram, Van Damme, & Froment, 1981). Sin embargo, el modelo para el depósito de coque para la pirólisis de etano no ha sido validado en la literatura (Ramírez Hernández, 2012).

3 Metodología

Para simular un HRT en COMSOL Multiphysics® para la obtención de etileno y propileno a partir de cargas de mezclas de etano/propano se aplicó la metodología que se muestra en la *Figura 2*.

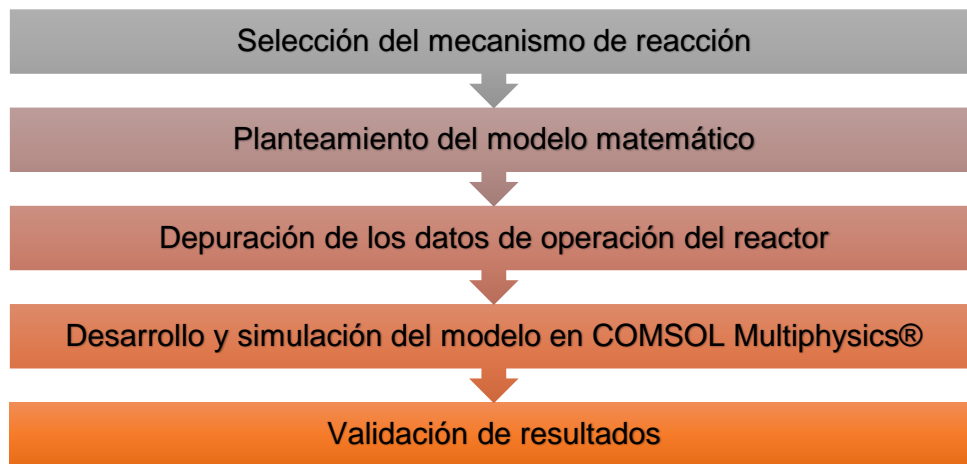


Figura 2. Metodología utilizada en este proyecto.

Inicialmente, se seleccionó el mecanismo de reacción de las cargas alimentadas al reactor y se planteó el modelo matemático (balances de masa, energía y cantidad de movimiento), además, se definieron las condiciones iniciales del problema. Con la información recopilada se procedió a desarrollar la simulación en el software. Posteriormente, el modelo desarrollado se validó con los datos reportados por el fabricante para el HRT N°2 (Compañía Técnica Internacional de Proyectos, 1980) y los datos de operación del HRT N°1 y del HRT N°3 de la planta Etileno II de la refinería (Galán Osorio, 2017) y el depósito de coque se validó con los resultados presentados por Froment (K. Sundaram & Froment, 1979).

3.1 Selección del mecanismo de reacción

De acuerdo con la bibliografía consultada hay tres tipos de modelos. Los primeros son modelos empíricos, estos no basan en ecuaciones de cinética química sino en parámetros de diseño del reactor como: tiempo de residencia o la longitud. Estos modelos requieren de una gran cantidad de trabajo experimental y son empleados para determinar los valores numéricos de los parámetros cinéticos para otros modelos de reacción (Savage, 2000).

Por otro lado, están los modelos que usan radicales libres, los cuales tienen sistemas de ecuaciones que son difíciles de trabajar matemáticamente porque demandan una alta potencia de cómputo (Moldoveanu, 2019) y requieren una alta potencia de cómputo. Por último, están los modelos denominados esquemas moleculares, estos modelos se obtienen a partir de manipulaciones algebraicas de los modelos de radicales libres. En los modelos cinéticos moleculares se eliminan los radicales libres y se reduce el número de ecuaciones (K. M. Sundaram & Froment, 1977). La principal ventaja de estos modelos está en que disminuyen los requerimientos de cómputo y los resultados obtenidos para la pirólisis de etano y propano a nivel industrial son muy similares a los resultados de las simulaciones realizadas (G. F. Froment et al., 2011). Por lo anterior, para el presente trabajo se partió de los modelos cinéticos moleculares, específicamente los modelos planteados por Froment y colaboradores (G. F. Froment et al., 1976), (K. M. Sundaram & Froment, 1977), que se muestran en el Anexo B. Para el depósito de coque se usó el modelo reportado por Froment para la pirólisis de propano (K. Sundaram & Froment, 1979).

3.2 Planteamiento del modelo matemático

Para este trabajo se desarrolló un modelo matemático que describe los balances de masa, energía y cantidad de movimiento, necesarios para simular la pirólisis en el HRT en COMSOL Mulyipysics®. Debido a la geometría tubular del reactor se asumió que el HRT tiene un comportamiento de flujo tapón (PFR) (G. F. Froment et al., 2011). Además, se planteó un modelo unidimensional puesto que requiere una capacidad de cómputo significativamente menor a un modelo en 2D y los resultados obtenidos con el modelo en 1D son bastante precisos y comparables (K. M. Sundaram & Froment, 1980). El modelo matemático en este trabajo se planteó a partir del modelo desarrollado por Froment y colaboradores para reactores tubulares (G. Froment, 1992), (G. F. Froment et al., 1977), (G. F. Froment & Bischoff, 1979), (G. F. Froment et al., 2011), (K. M. Sundaram et al., 1981), y se modificó a partir de la ecuación planteada por Berreni y Wang para incluir el depósito de coque (Berreni & Wang, 2011). Para el desarrollo del modelo matemático de este trabajo se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones:

- El efecto del gradiente radial puede ser despreciado si se compara con el efecto del gradiente axial.
- El efecto difusivo de la transferencia de masa y energía es despreciable.
- Los efectos hidrodinámicos de entrada y salida de los gases son despreciables comparados con la caída de presión en tramos rectos.
- La mezcla de los gases tiene comportamiento de gas ideal, dadas las condiciones de operación de baja presión y alta temperatura.

- El vapor de agua es un inerte dada la poca reacción que existe entre el vapor de agua y el coque.
- El cambio de concentración en el tiempo no se considera debido a que el tiempo de residencia en el PFR es muy corto.
- Dado que no se cuenta con información sobre la distribución de calor en la cámara de combustión de los HRT de la refinería, el flux de calor en la superficie exterior del reactor se considera constante en toda la longitud del serpentín.

3.2.1. Balance de masa. Para un reactor PFR en 1D, el balance de masa con depósito de coque sugerido por Berreni y Wang (Berreni & Wang, 2011) es:

$$\frac{\partial F_i(z)}{\partial z} = \sum_{j=1}^{NR} \gamma_{i,j} r_j(z) M_{mi} \frac{\pi(D_i - 2\delta(z))^2}{4} \quad (\text{Ec. 1})$$

La deducción correspondiente a la (Ec. 1) se puede consultar en el Anexo C. Las velocidades de reacción se determinan de acuerdo a la ley de Arrhenius:

$$r_j(z) = A_j e^{-E_{aj}/RT(z)} \prod_{i=1}^{NC} C_i^{n_{ij}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Los parámetros cinéticos para la (Ec. 2) se presentan en el Anexo B. Para el coque, la velocidad de reacción se calcula con base en la ecuación de Arrhenius y se asume que para la pirólisis de propano y mezclas etano/propano el propileno es su único precursor (K. Sundaram & Froment, 1979):

$$r_c(z) = A_c e^{-E_c/RT_c(z)} C_{C_3H_6}(z) \quad (\text{Ec. 3})$$

La ecuación diferencial que describe el espesor de la capa de coque con el tiempo es (K. Sundaram & Froment, 1979), (Berreni & Wang, 2011):

$$\frac{\partial \delta(z)}{\partial t} = \frac{r_c(z)}{\varphi_c} \quad (\text{Ec. 4})$$

Para las reacciones reversibles es necesario definir la constante de velocidad hacia atrás. Estas constantes pueden generalizarse mediante la ecuación de Van't Hoff (Fogler, 2008) y así determinar los valores de las constantes de equilibrio a cierta temperatura como lo hizo Sundaram y Froment (K. M. Sundaram & Froment, 1977):

$$\frac{K_2(T_2)}{K_1(T_1)} = e^{\left[\frac{\Delta H_{r,j}(z)}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]} \quad (\text{Ec. 5})$$

Las constantes de equilibrio del modelo cinético se pueden consultar en el Anexo B.

3.2.2. Balance de energía. La ecuación de balance de energía para un reactor PFR 1D en estado estacionario y con depósito de coque se planteó de forma similar a Berreni y Wang (Berreni & Wang, 2011) y Froment y colaboradores (G. F. Froment et al., 2011):

$$\sum_{i=1}^{NC} F_i(z) C_{pm_i}(z) \frac{\partial T(z)}{\partial z} = \frac{\dot{Q}(z)}{L} + \frac{\pi(D_i - 2\delta(z))^2}{4} \sum_{j=1}^{NC} r_j(z) (-\Delta H_{r,j}(z)) \quad (\text{Ec. 6})$$

El calor transferido se define como:

$$\dot{Q}(z) = \frac{1}{R_{total}} (T_\infty - T(z)) \quad (\text{Ec. 7})$$

La transferencia de calor se puede expresar como la resistencia térmica en serie que ofrecen los gases reaccionantes, la capa de coque, el tubo del reactor, y los gases de combustión procedentes de la sección radiante tal como se muestra en la *Figura 3*.

La resistencia térmica total se define como la suma de las resistencias térmicas:

$$R_{total} = \frac{1}{2\pi R_e L h_{\infty}(z)} + \frac{\ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)}{2\pi \lambda_t L} + \frac{\ln\left(\frac{R_i}{R_i - \delta(z)}\right)}{2\pi \lambda_c L} + \frac{1}{2\pi L h(z)(R_i - \delta(z))} \quad (\text{Ec. 8})$$

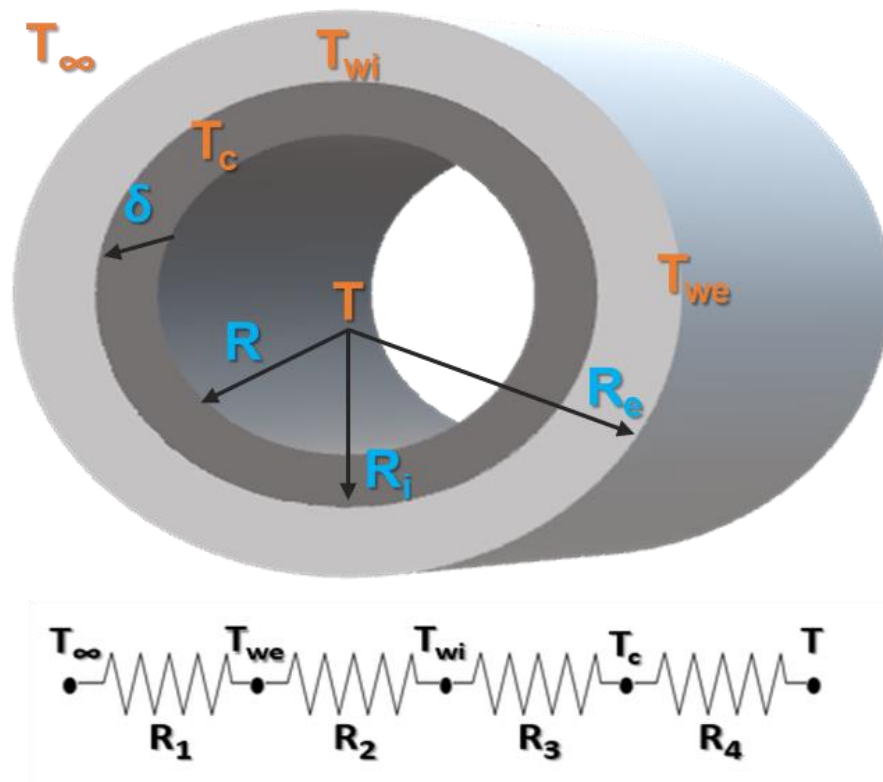


Figura 3. Resistencias térmicas en serie en el HRT.

Al comparar la ecuación de resistencias térmicas totales de este trabajo (Ec. 8) con la ecuación desarrollada por Berreni y Wang (Berreni & Wang, 2011) se encontraron diferencias importantes. Estos investigadores no tuvieron en cuenta la resistencia térmica debido a la convección en la

cámara de combustión. El cálculo del valor de los parámetros y las variables de la ecuación de resistencias térmicas totales se pueden consultar en el Anexo D.

3.2.3. Balance de cantidad de movimiento. La ecuación para la caída de presión presentada en el libro *Chemical Reactor Analysis and Design* por Froment y colaboradores (G. F. Froment & Bischoff, 1979), (G. F. Froment et al., 2011), (G. F. Froment & Bischoff, 1990) se muestra a continuación:

$$\frac{\partial P(z)}{\partial z} = \frac{\frac{\partial \left(\frac{1}{Mm(z)} \right)}{\partial z} + \frac{1}{Mm(z)} \left(\frac{1}{T(z)} \frac{\partial T(z)}{\partial z} + \frac{0.092 Re(z)^{-0.2}}{D_i - 2\delta(z)} + \frac{\xi(z)}{\pi R_b} \right)}{\frac{1}{Mm(z)P(z)} - \frac{P(z)}{G(z)^2 RT(z)}} \quad (\text{Ec. 9})$$

La (Ec. 9) tiene en cuenta el efecto de la geometría del reactor que se indica en el Anexo A. La caída de presión debido a las secciones curvas del reactor está incluida en el término de Nekrasov (Nekrasov, 1969), el cual se hace cero en las secciones rectas del reactor. El término de Nekrasov se muestra en la (Ec. 10):

$$\xi(z) = \left(0.7 + \frac{0.35 \wedge}{90} \right) \left(0.051 + 0.19 \frac{D_i - 2\delta(z)}{R_b} \right) \quad (\text{Ec. 10})$$

Los resultados de la caída de presión presentados por Froment y Bischoff en las dos primeras ediciones del libro (G. F. Froment & Bischoff, 1979), (G. F. Froment & Bischoff, 1990) muestran el comportamiento de una curva lisa, lo que indica que ellos ignoraron el término de Nekrasov en la cálculo de la ecuación de caída de presión. En la tercera edición se corrigieron estos resultados y la caída de presión se muestra como una curva escalonada (G. F. Froment et al., 2011) que contiene la caída de presión extra debido a los tramos curvos del serpentín.

3.3 Depuración de los datos de operación del reactor

La unidad de Etileno II de Ecopetrol tiene cuatro HRT idénticos (Galán Osorio, 2017). En este trabajo se seleccionaron los datos de diseño del HRT N°2 y los datos de operación del HRT N°1 y del HRT N°3 recopilados durante 930 días y 18 ciclos de operación. Cada ciclo de operación del HRT cuenta con tres estados: tiempo de operación, mantenimiento o relevo y decoquizado. Para establecer las condiciones operacionales de los HRT para la simulación se utilizó el mismo procedimiento establecido por Galán (Galán Osorio, 2017). Las variables de operación fueron registradas a diario durante el tiempo de operación. Los registros diarios donde se presentó información incompleta, principalmente por fallos en los instrumentos de medición, fueron descartados por completo. Para definir las condiciones operacionales de variables como flujo de carga, presión, temperatura, relación vapor/carga al reactor se realizó una prueba estadística de caja y bigotes con un intervalo de confianza del 95%. Para este trabajo se usó el mismo banco de datos presentado por Galán (Galán Osorio, 2017). En el Anexo E se pueden consultar los datos de operación, datos de diseño y datos mecánicos necesarios para realizar la simulación.

3.4 Simulación del modelo en COMSOL Multiphysics®

Con base en el modelo matemático desarrollado en este trabajo, la simulación se realizó en 1D y para tener en cuenta el efecto de los tramos curvos del serpentín en la caída de presión del reactor,

la geometría se construyó a partir de la Tabla A1, donde se especifican las medidas de los intervalos rectos y curvos del serpentín.

Los balances de masa y energía se resolvieron usando el módulo de ingeniería de las reacciones de COMSOL. En la versión 5.4, el software cuenta con una interfaz termodinámica acoplada, que permite calcular propiedades de las especies químicas.

El balance de cantidad de movimiento no está disponible en el módulo de ingeniería de las reacciones en 1D, por esto, se usó el módulo de ecuaciones diferenciales parciales (EDP) en forma de coeficientes. Este módulo, presenta una ecuación canónica en forma de coeficientes y cualquier EDP debe ser adaptada a estos coeficientes para su resolución. Para el coeficiente que contiene el término de Nekrasov se usó el condicional “if” para programar la caída de presión extra en los tramos curvos del reactor. Además, se debe establecer que la solución de la ecuación de caída presión en el módulo de EDP en forma de coeficientes depende de la solución del módulo de ingeniería de las reacciones.

El modelo se soluciona en COMSOL Multiphysics® por medio del método de elementos finitos (FEM), el cual consiste en construir una malla a partir de la división de la geometría del modelo (dominio) en diferentes elementos y aproximar las ecuaciones diferenciales del modelo a un sistema de ecuaciones algebraicas cuyas variables se resuelven en los nodos de los elementos del dominio. Para establecer el sistema de ecuaciones algebraicas se asigna una función de interpolación, denominada función de prueba, a cada uno de los elementos del dominio para las diferentes variables del modelo a resolver. Después, se definen las matrices de ecuaciones, que expresan las variables del modelo en cada uno de los elementos que conforman el dominio. Para calcular cada una de las variables del modelo se suma la red de elementos del dominio; este

procedimiento se basa en que la variable a resolver tiene el mismo valor para los nodos que comparten un mismo elemento. Finalmente, el conjunto de ecuaciones que describe una variable se resuelve de manera simultánea para obtener los valores nodales del problema a partir de las condiciones de contorno del sistema (Beers, 2009).

El programa cuenta con diferentes tipos de malla y su elección depende del tiempo de cómputo y la calidad de los resultados. Se simuló el HRT N°2 con alimentación de etano con diferentes tamaños de malla y se registró el tiempo de cómputo. Además, se calculó la diferencia entre los resultados obtenidos para los dos módulos (ingeniería de las reacciones y EDP en forma de coeficientes) para la malla extremadamente fina y para la malla extremadamente gruesa.

Para este trabajo se simuló el reactor alimentado con etano puro, propano puro y mezclas etano/propano 50/50% w para la etapa de validación. Además, se simuló la pirólisis en el HRT alimentado con diferentes mezclas de etano/propano: 25/75, 50/50, 75/25% w, al inicio de la operación y con un tiempo de operación necesario para que el volumen del reactor disponible para las reacciones se redujera a la mitad por efecto del coque. Para simular la pirólisis de las diferentes cargas etano/propano al reactor, se utilizaron las condiciones de operación presentadas por Galán en su trabajo las cuales están consignadas en el Anexo E (Galán Osorio, 2017).

3.5 Validación de resultados

Para validar el modelo desarrollado en este trabajo, primero se llevó a cabo la simulación de la pirólisis de etano puro en el HRT N°2 con los datos reportados por el fabricante (Compañía Técnica

Internacional de Proyectos, 1980); también, se simularon el HRT N°1 y el HRT N°3 con las condiciones de operación de la planta Etileno II para cada reactor (Galán Osorio, 2017). Las condiciones y parámetros del gas de entrada para cada uno de los HRT simulados se presentan en la Tabla E1. Los resultados de este trabajo para la pirólisis de etano en los HRT se validaron con el valor absoluto de la diferencia entre los datos reportados por el fabricante para el HRT N°2 y los datos de operación de la planta para el HRT N°1 y el HRT N°3.

Dado que en la planta Etileno II solo se lleva a cabo la pirólisis de etano (Galán Osorio, 2017), la pirólisis de propano y el depósito de coque se simularon y se validaron con respecto al modelo presentado por Sundaram y Froment (K. Sundaram & Froment, 1979). Se calculó el valor absoluto de la diferencia de porcentaje molar para la composición de la mezcla de gas efluente entre este trabajo y los datos presentados por Sundaram y Froment y se calculó el error porcentual para las variables operacionales a la salida del reactor. El depósito de coque se simuló con el modelo presentado por Sundaram y Froment (K. Sundaram & Froment, 1979), se registró el valor absoluto de la diferencia de porcentaje de reducción del diámetro debido a la acumulación de coque a las 100, 300 y 700 h y se comparó el perfil obtenido en este trabajo y el reportado por Froment a las 100 h en su investigación. Las condiciones y los parámetros del gas de entrada para la pirólisis de propano se presentan en la Tabla E2.

Para la pirólisis de mezclas etano/propano se tomaron las variables operacionales reportados por Galán (Galán Osorio, 2017) y se simuló el HRT con el modelo desarrollado por Froment y colaboradores (G. F. Froment et al., 1976) y la validación se realizó por medio del valor absoluto de la diferencia de % w de la composición del gas de salida entre este trabajo y los datos reportados por Froment y colaboradores (K. M. Sundaram & Froment, 1977). Debido a que no se reportaron

valores para las variables de salida en la investigación de Froment y colaboradores no fue posible compararlas con este trabajo. Las condiciones y los parámetros del gas de entrada para la pirólisis de mezclas etano/propano se presentan en la Tabla E3.

4 Resultados

4.1 Efecto del tamaño de la malla.

La comparación para el tiempo de cómputo de los dos módulos de COMSOL Multiphysics® con los diferentes tamaños de malla disponibles en el software se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1.

Tiempo de cómputo de la simulación del HRT N°2 con diferentes tamaños de malla.

Malla	Tiempo de cómputo (s)	
	Ingeniería de las reacciones	EDP en forma de coeficientes
Extremadamente fina	14	51
Fina	15	48
Normal	15	47
Gruesa	15	48
Extremadamente gruesa	16	43
Promedio	15	47

El tiempo promedio de solución para el módulo de ingeniería de las reacciones fue de 15 s y dado que las variables de la ecuación del módulo de ecuaciones diferenciales parciales (EDP) en forma de coeficientes dependían directamente de los resultados de este módulo, el tiempo de cómputo promedio para el paquete de EDP fue de 47 s, un poco más de tres veces el tiempo de solución del módulo de ingeniería de las reacciones. Aunque se presentaron algunas diferencias en el tiempo de cómputo para los diferentes tamaños de malla que el software ofrece, su efecto no fue significativo para el tiempo de cómputo de ninguno de los dos módulos requeridos para el desarrollo de las simulaciones

La influencia del tamaño de malla en las principales variables de salida para la simulación de la pirólisis de etano en el HRT N°2 se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2.

Desviación máxima de las principales variables de operación en la pirólisis de etano del HRT N°2 para los diferentes tamaños de malla.

Variable	Desviación máxima $ V_{E.G} - V_{E.F} $
Flujo molar de etano	$<1 \times 10^{-8}$
Flujo molar de etileno	$<1 \times 10^{-8}$
Temperatura	$<1 \times 10^{-8}$
Presión	35.9 Pa

Se observa que los diferentes tamaños de malla no tienen ningún efecto en las variables obtenidas del módulo de ingeniería de las reacciones: flujo molar de etano, flujo molar de etileno y la temperatura. En el caso de la presión obtenida en el módulo de EDP, la mayor diferencia entre los tamaños de malla fue de 35.9 Pa.

Considerando que el tamaño de malla no compromete los resultados obtenidos ni afecta el tiempo de cómputo, para este trabajo se escogió un tamaño de malla normal, con 67 nodos generados automáticamente por COMSOL a partir de la geometría del modelo.

4.2 Validación de los resultados

4.2.1. Validación de resultados para la pirólisis de etano. En la Tabla 3 se presenta la comparación de la composición de los gases efluentes y las variables operacionales para la pirólisis de etano puro a la salida del HRT N°2 entre este trabajo y los datos reportados por el fabricante (Compañía Técnica Internacional de Proyectos, 1980). La mayor diferencia absoluta entre las composiciones es de 6.63% mol para el reactivo etano, mientras que para el resto de los componentes la diferencia absoluta estuvo por debajo del 3.5% mol.

Tabla 3.

Comparativo de la composición del gas efluente y las variables de operación de salida entre la simulación de pirólisis de etano con COMSOL Multiphysics® y los datos reportados por el fabricante del HRT N°2 (Compañía Técnica Internacional de Proyectos, 1980).

Componentes	Composición gas efluente del reactor		Valor absoluto de la diferencia % mol
	%mol		
	Simulación	Reportada por el fabricante	
Etano (C ₂ H ₆)	18.27	24.89	6.63
Etileno (C ₂ H ₄)	34.32	32.87	1.44

Composición gas efluente del reactor			
Componentes	%mol		Valor absoluto de la diferencia % mol
	Simulación	Reportada por el fabricante	
Hidrógeno (H ₂)	38.75	35.49	3.26
Propano (C ₃ H ₈)	0.09	0.03	0.06
Metano (CH ₄)	5.91	5.20	0.71
Propileno (C ₃ H ₆)	0.00	0.74	0.74
Acetileno (C ₂ H ₂)	0.23	0.23	0.00
Butadieno (C ₄ H ₆)	2.43	0.54	1.90

Variables operacionales	Reportada por el fabricante		Valor absoluto de la diferencia
	Simulación	Reportada por el fabricante	
Temperatura (K)	1103	1118	15 K
Presión (kPa)	241	198	43 kPa
Conversión (%)	69.0	60.0	9%

En la Figura 4 se presenta el perfil de flujo molar para los principales compuestos obtenidos en este trabajo. Se observa que la conversión de etano a etileno (y otros subproductos) empieza aproximadamente a 20 m del inicio del reactor y a la salida del reactor alcanza un valor del 69%, con una diferencia absoluta del 9% con los datos del fabricante (Compañía Técnica Internacional de Proyectos, 1980). A la salida del reactor se presenta un flujo significativo de etano (5.63 mol/s), lo cual indica que la reacción no se está desplazando completamente hacia los productos. En cuanto a los productos de interés comercial, el flujo de etileno a la salida del reactor obtenido en COMSOL

Multiphysics® es de 10.58 mol/s, en el caso del propileno la cantidad producida es prácticamente nula.

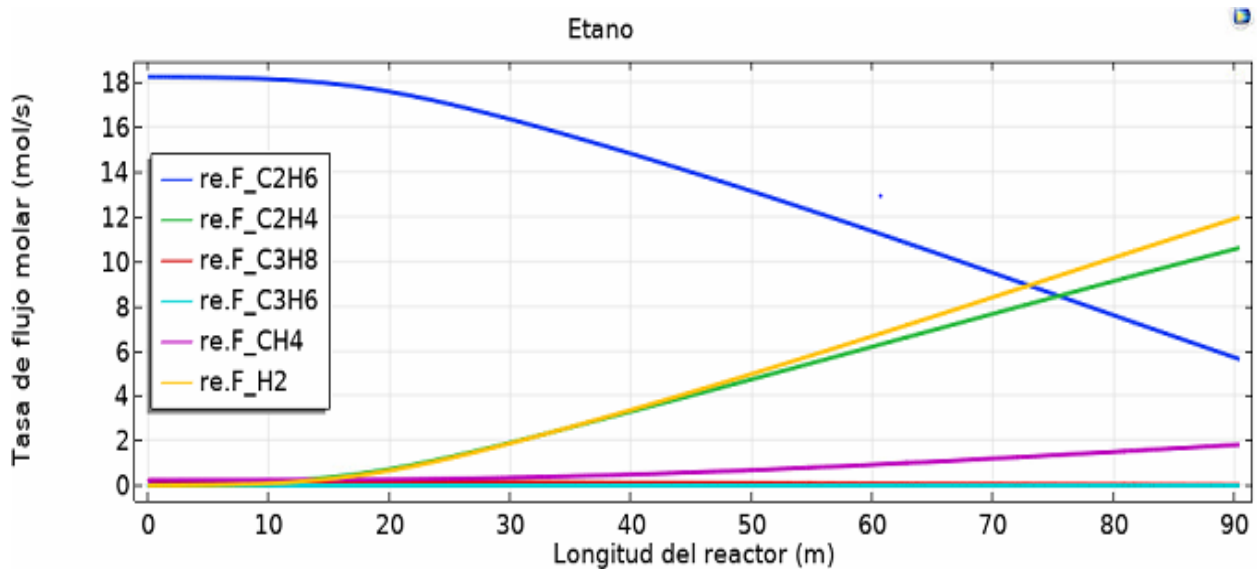


Figura 4. Perfil de flujo molar de los principales compuestos obtenidos con COMSOL Multiphysics® para la simulación de la pirólisis de etano en el HRT N°2 con los datos reportados por el fabricante.

En la *Figura 5* se muestran los perfiles de temperatura y caída de presión obtenidos en este trabajo para la pirólisis de etano en el HRT N°2. La temperatura a la salida del reactor es 15 K menor a la reportada por el fabricante (1118 K) y el comportamiento de la temperatura a lo largo del reactor se ajusta al reportado por diferentes investigadores en sus estudios sobre la pirólisis de hidrocarburos ligeros (Ramírez Hernández, 2012), (Berreni & Wang, 2011), (Shokrollahi Yancheshmeh et al., 2013). La presión de salida para este trabajo presentó una diferencia absoluta de 43 kPa respecto a los datos reportados por el fabricante y se obtuvo un perfil escalonado. En las dos primeras ediciones de su libro, Froment reportó el perfil para la caída de presión como una curva monótonica (G. F. Froment & Bischoff, 1979), (G. F. Froment & Bischoff, 1990) y no fue

sino hasta la tercera edición cuando corrigió la caída de presión extra que se produce por las secciones curvas del reactor, reportando un perfil escalonado (G. F. Froment et al., 2011). El perfil para la caída de presión obtenida en este trabajo indica que efectivamente el modelo tiene en cuenta la geometría del serpentín.

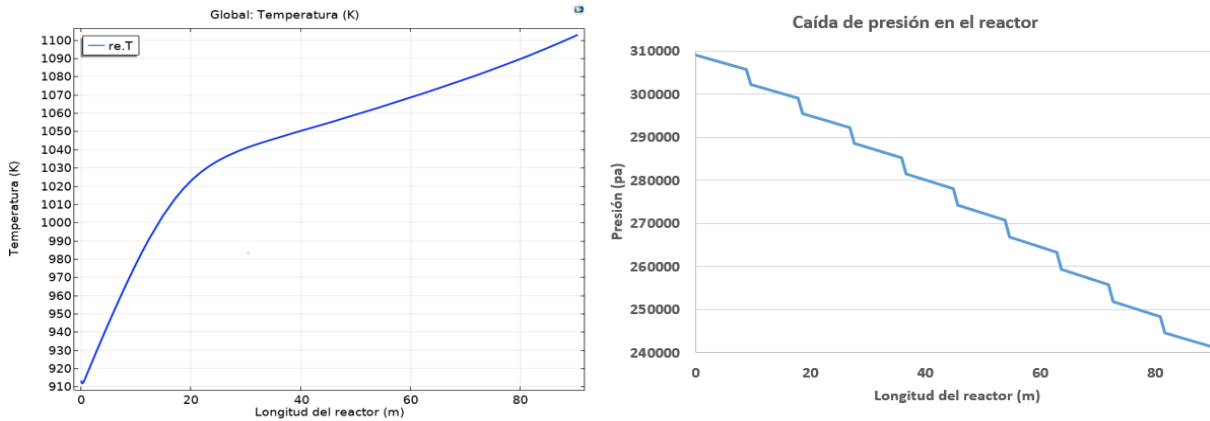


Figura 5. Perfiles de temperatura y caída de presión obtenidos en COMSOL Multiphysics® para la pirólisis de etano en el HRT N°2.

Los datos obtenidos a la salida del reactor para la pirólisis de etano con los datos reportados por el fabricante en el HRT N°2 se ajustan con los datos reportados por el fabricante con excepción de la composición de etano a la salida del reactor, la conversión y la presión de salida, sin embargo, el fabricante no presentó la cinética ni el modelo matemático para la pirólisis de etano en el reactor (Compañía Técnica Internacional de Proyectos, 1980), por lo cual no es posible determinar la causa de las diferencias entre los datos reportados por el fabricante y los resultados obtenidos en este trabajo.

Para este trabajo también se llevaron a cabo las simulaciones de los HRT que actualmente están en operación en la planta Etileno II con sus respectivos datos de operación (Galán Osorio, 2017).

El HRT N°1 se simuló con 72 h de operación (se presenta acumulación de coque) y el HRT N°3 al inicio de la operación. La comparación entre la composición de los gases efluentes y las variables operacionales de salida entre este trabajo y los datos reportados en la planta se presentan en la Tabla 4. Los resultados obtenidos de la simulación con el modelo matemático desarrollado en este trabajo se ajustan de manera satisfactoria a un HRT al inicio de la operación, cuando aún no hay acumulación de coque, como se evidencia con los resultados del HRT N°3: no se presentaron desviaciones significativas para la composición del gas, la conversión, la temperatura y la presión a la salida del reactor respecto a los datos de operación reportados por la planta. Para el caso del HRT N°1 las desviaciones fueron mayores debido a que el modelo para la pirólisis de etano no tiene en cuenta el depósito de coque. En el Anexo F se muestran los resultados obtenidos para estas simulaciones con COMSOL, usando los datos de operación reportados por la planta que se presentan en la Tabla E1 (Galán Osorio, 2017).

Tabla 4.

Comparativo de los principales productos de los gases efluentes y las variables operacionales de salida entre los datos obtenidos por la simulación en COMSOL Muliphysics® y la cromatografía en línea del HRT N°1 y HRT N°3 (Galán Osorio, 2017).

Componente	Composición gas efluente del reactor % mol				Valor absoluto de la diferencia de % mol	
	Simulación		Operación		HRT N°1	HRT N°3
	HRT N°1	HRT N°3	HRT N° 1	HRT N° 3		
Etano (C ₂ H ₆)	23.69	62.04	27.58	64.63	3.89	2.59
Etileno (C ₂ H ₄)	31.13	15.29	28.91	15.44	2.22	0.15
Propano (C ₃ H ₈)	0.27	0.76	0.43	0.88	0.16	0.13
Metano (CH ₄)	6.43	5.98	7.04	2.99	0.61	2.99

Variables operacionales			
HRT N°1	Simulación	Operación	Valor absoluto de la diferencia
Conversión , %	62	56	6%
Temperatura, K	1079	1098	19 K
Presión, kPa	297	251	46 kPa
Variables operacionales			
HRT N°3	Simulación	Operación	Valor absoluto de la diferencia
Conversión, %	19.4	19.8	0.4 %
Temperatura, K	1022	1022	0 K
Presión, kPa	258	251	7 kPa

4.2.2. Validación de los resultados para la pirólisis de mezclas etano/propano. El modelo para la pirólisis de mezclas etano/propano (50% w) se validó con los resultados presentados por Froment en su investigación. Froment consideró que para su modelo el flux de calor varía a lo largo del reactor (K. M. Sundaram & Froment, 1977). Dado que para este trabajo no se disponía ni por parte de Ecopetrol ni por parte de la literatura libre de los datos específicos para establecer el flux de calor en función de la longitud de los HRT de la planta, este se asumió como una constante y se tomó el valor suministrado por Galán que se presenta en el Anexo E (Galán Osorio, 2017).

En la Tabla 5 se presenta la comparación entre los resultados de este trabajo y los reportados por Froment (K. M. Sundaram & Froment, 1977). Respecto a la composición del gas efluente, se observa que las diferencias más grandes son de 9.00 y 2.83% w para el etileno y el metano respectivamente, mientras que para el resto de los componentes la diferencia es inferior al 1% w. La desviación para la composición del etileno entre los datos se puede atribuir a la definición del flux de calor como una constante, lo que afectó la temperatura de salida y, en consecuencia, la conversión de etano a etileno. La temperatura de salida fue de 1111 K, la presión de salida fue de 260 kPa, la conversión del etano fue de 76.2% y la conversión del propano fue de 90.3%; debido a que Froment no reportó los valores de estas variables operacionales, no fue posible comparar estos datos (K. M. Sundaram & Froment, 1977).

Tabla 5.

Comparativo de los resultados obtenidos entre la simulación de mezclas etano/propano (50 %w) y los datos reportados por Froment (K. M. Sundaram & Froment, 1977).

Componente	Gas efluente del reactor		Valor absoluto de la diferencia de % w
	Simulación % w	Froment % w	
Etileno (C ₂ H ₄)	47.00	38.00	9.00
Metano (CH ₄)	14.83	12.00	2.83
Propileno (C ₃ H ₆)	7.41	8.00	0.59
Hidrógeno (H ₂)	3.22	3.00	0.22

4.2.3. Validación de los resultados para la pirólisis de propano y depósito de coque. En la Tabla 6 se presenta la comparación entre los resultados de la simulación en este trabajo y los reportados por Froment (K. Sundaram & Froment, 1979). Los resultados de este trabajo se ajustan

a los presentados por Froment: las diferencias del valor absoluto de las composiciones del gas efluente no llegan a superar el 4.4% w, la conversión de propano a la salida es de 90.4% y presenta un error de 4.5% respecto a los datos reportados por Froment (K. Sundaram & Froment, 1979).

Tabla 6.

Comparación entre los resultados obtenidos en la simulación de este trabajo y los reportados por Froment para la pirólisis de propano (K. Sundaram & Froment, 1979).

Componente	Composición del gas efluente %w		Diferencia del valor absoluto del % w
	Simulación	Froment	
Propano (C ₃ H ₈)	13.70	9.3	4.40
Etileno (C ₂ H ₆)	38.29	34.5	3.79
Metano (CH ₄)	24.73	24	0.73
Propileno (C ₃ H ₆)	12.39	14.7	2.31
Hidrógeno (H ₂)	1.85	1.2	0.65
Variables operacionales			
Variable	Simulación	Froment	Error porcentual %
Temperatura, K	1113	1111	0.2
Conversión, %	86.3	90.4	4.5

La temperatura a la salida del reactor obtenida en este trabajo es apenas 2 K mayor a la reportada por Froment en su investigación, lo que representa un error del 0.2%. La presión de salida en este trabajo fue de 255 kPa, sin embargo, no es comparable con el trabajo de Froment debido a que la caída de presión depende en gran medida del diseño geométrico del reactor (el radio en las secciones curvas del reactor de la investigación de Froment es de 0.12 m (K. Sundaram & Froment, 1979), mientras que en los HRT de la planta de Etileno II es de 0.24 m (Galán Osorio, 2017)). Los

resultados obtenidos en este trabajo para la pirólisis térmica del propano se pueden consultar en el Anexo G.

La comparación del efecto de la acumulación de coque en el porcentaje de reducción del diámetro disponible para el flujo de los gases reaccionantes a la salida del reactor obtenido en este trabajo y los datos reportados por Froment se presenta en la Tabla 7.

Tabla 7.

Comparación de la reducción del diámetro a la salida del reactor debido a la acumulación de coque para la pirólisis de propano entre la simulación realizada en COMSOL y los datos reportados por Froment (K. Sundaram & Froment, 1979).

Tiempo de operación (h)	Porcentaje de reducción del diámetro a la salida del reactor		Valor absoluto de la diferencia de % de reducción
	Simulación	Froment	
100	1.20	2.42	1.22
300	4.78	8.00	3.22
700	19.80	18.42	1.38

Se observa que la mayor diferencia entre el porcentaje de reducción del diámetro de este trabajo y el presentado por Froment es de 3.22% a las 300 h de operación. Sin embargo, al comparar el perfil reportado por Froment a las 100 h de operación y el obtenido en este trabajo se aprecian ciertas diferencias en la manera en que se acumula el coque, como se presenta en la *Figura 6*. En la *Figura 6* se observa que en el perfil reportado por Froment la acumulación de coque comienza a 10 m del inicio del reactor, mientras que en este trabajo el efecto de la formación de coque en el diámetro disponible se aprecia a los 50 m del inicio del reactor. Además, el estimado del porcentaje

de reducción del diámetro a la salida del reactor de este trabajo está por debajo del valor reportado por Froment en 1.22%. La diferencia entre los perfiles se debe principalmente a que el depósito de coque depende de la tasa de transferencia de calor, y como se ha mencionado, en este trabajo es una constante, mientras que Froment tiene en su investigación un perfil definido (K. Sundaram & Froment, 1979).

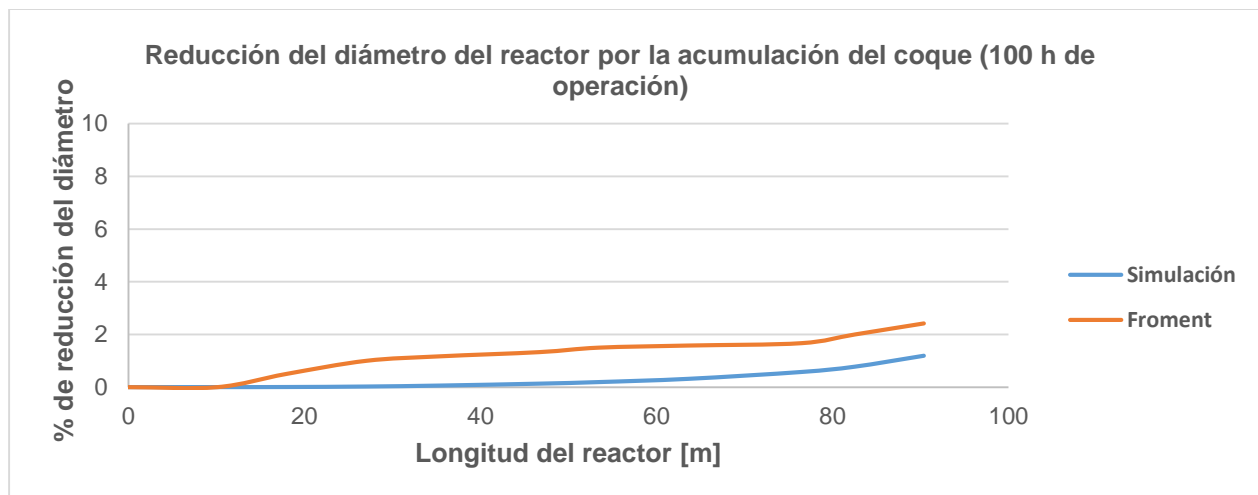


Figura 6. Comparación entre el porcentaje de reducción del diámetro del reactor obtenido en la simulación y reportado por Froment (K. Sundaram & Froment, 1979) para el reactor con 100 h de operación.

El modelo planteado para la pirólisis de propano presentó un buen ajuste, al comparar los resultados con el modelo de Froment (K. Sundaram & Froment, 1979), las desviaciones obtenidas para la composición de la mezcla del gas efluente fueron menores al 5%. La cinética para las mezclas etano/propano (K. M. Sundaram & Froment, 1977) y el modelo para el depósito de coque presentan un ajuste aceptable al compararlos con los trabajos de Froment (K. Sundaram & Froment, 1979), aunque el ajuste mejoraría si se tuviera el perfil del flux de calor en la superficie exterior del reactor. Finalmente, los resultados obtenidos en la etapa de validación indican que el modelo

matemático desarrollado puede usarse para la simulación de la pirólisis de diferentes mezclas etano/propano en los HRT de la planta de Etileno II.

4.3 Resultados de las simulaciones para la pirólisis de diferentes mezclas etano/propano en el HRT.

En la Tabla 8 se presentan las principales variables de operación a la salida del reactor para cada una de las mezclas alimentadas. El tiempo de operación necesario para que el volumen del reactor disponible para el flujo de los gases reaccionantes se reduzca a la mitad por efecto de la formación de coquees de 2433 h (101 días) cuando la cantidad de propano alimentado al reactor es de 25% w, 1526 h (381 días) con el 50% w de propano y 1013 h (42 días) cuando hay un 75% w de propano en la carga, lo que indica que entre menor sea la cantidad de propano alimentada al reactor menor será la acumulación de coque. Este comportamiento corresponde a que el propileno actúa como precursor de la formación de coque (K. Sundaram & Froment, 1979) y la cantidad de propileno producida depende de la cantidad de propano en la alimentación del reactor.

Para las diferentes mezclas alimentadas al reactor la temperatura en la salida disminuye entre 41 y 71 K cuando se presenta acumulación de coque en el reactor, lo cual evidencia que la capa de coque dificulta la transferencia de calor en el sistema. En consecuencia, la conversión se ve fuertemente afectada por el depósito de coque: al inicio de la operación la conversión de etano a la salida del reactor está alrededor de 75% y la conversión de propano es del 90% sin importar el tipo de carga, mientras que cuando hay acumulación de coque la mayor conversión de etano es de 25.1% para una carga de 75% w etano y la mayor conversión de propano es de 46% para una carga de

75% w propano. En cuanto a la presión a la salida del reactor, esta es menor cuanto mayor es la composición de propano en la alimentación y además disminuye cuando hay formación de coque.

Tabla 8.

Variables de salida del reactor para las diferentes cargas con el reactor limpio y con depósito de coque.

Variable	Etano/Propano		Etano/Propano		Etano/Propano	
	25/75 % w		50/50 % w		75/25 % w	
Tiempo de operación, h	0	1013	0	1526	0	2433
Temperatura de salida, K	1117	1046	1111	1053	1099	1058
Presión de salida, Pa	253779	253691	259559	258854	263766	262704
Conversión C ₂ H ₆ , %	76.7	19.3	76.2	22.5	74.9	25.1
Conversión C ₃ H ₈ , %	90.3	38.1	90.3	42.4	90.2	46.0

Los resultados de las variables operacionales también indican que es posible implementar la pirólisis de mezclas etano/propano en alguno de los HRT de la planta de Etileno II sin afectar el diseño mecánico del reactor, ya que estas se mantienen en valores cercanos a los datos de diseño reportados por el fabricante (Compañía Técnica Internacional de Proyectos, 1980).

En la simulación de la pirólisis de etano puro en el HRT, la tasa de flujo molar de etileno a la salida del reactor fue de 10.58 mol/s y la cantidad de propileno producida fue prácticamente nula (ver *Figura 4*). Para la pirólisis de etano/propano 50/50% w el flujo de etileno a la salida del reactor fue de 9.08 mol/s, lo que implica una disminución respecto a la pirólisis de etano puro y la producción de propileno fue de 0.95 mol/s como se muestra en la *Figura 7*. Lo anterior indica que, aunque la producción de etileno disminuiría al alimentar el reactor con mezclas etano/propano se

obtendría propileno como un subproducto valioso y el proceso productivo tendría un valor agregado.

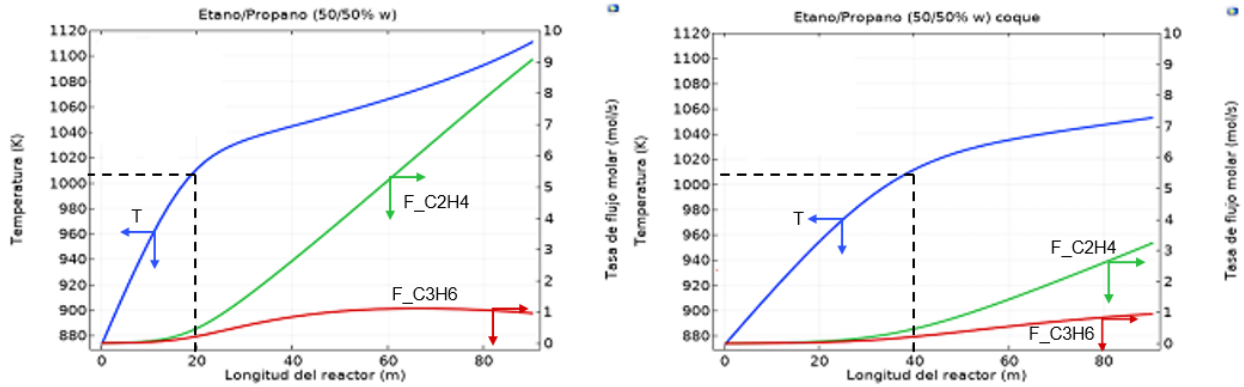


Figura 7. Perfil de flujo molar de etileno y propileno y perfil de temperatura a lo largo del reactor para el reactor limpio y con acumulación de coque para una carga de etano/propano 50/50% w.

En la Figura 7 se observa el efecto de la temperatura en el flujo molar de etileno y propileno y en la conversión de etano y propano. El perfil de temperatura obtenido para la pirólisis de etano/propano 50/50% w tiene dos partes: la primera va desde el inicio del reactor hasta 20 m en la cual el comportamiento es lineal y con una pendiente pronunciada hasta alcanzar 1010 K aproximadamente. A partir de este punto la temperatura continúa incrementando, pero con una pendiente menor hasta alcanzar 1111 K. Al observar el perfil de flujo molar para los productos se puede afirmar que el punto de inflexión en la temperatura corresponde al punto donde se empieza a producir etileno y propileno, es decir donde se alcanza la temperatura necesaria para iniciar las reacciones de pirólisis.

La acumulación de coque ocasiona que la temperatura necesaria para iniciar las reacciones se alcance a los 40 m, además la temperatura a la salida del reactor es 53 K menor que cuando no hay

depósito de coque (1111 K). El efecto de la disminución de la temperatura en el reactor debido a la acumulación de coque influye principalmente en la cantidad de etileno producida, cuando no hay formación de coque el flujo de etileno es de 9.08 mol/s y el flujo de etileno cuando hay disminución de coque disminuye a 3.24 mol/s.

En la *Figura 8* se presenta la producción de etileno y propileno para las mezclas alimentadas al reactor y el efecto del depósito de coque en la obtención de estos productos. Al inicio de la operación se observa que la producción de etileno aumentó de 8.33 mol/s a 10.14 mol/s cuando cantidad de etano en la carga aumenta de 25/75 (%w etano/propano) a 75/25, respectivamente. Mientras que el propileno disminuyó de 1.77 mol/s a 0.71 mol/s cuando el propano en la alimentación disminuye de 75% w a 25% w. Lo anterior implica que el comportamiento de los productos depende principalmente de la composición de la carga alimentada al reactor.

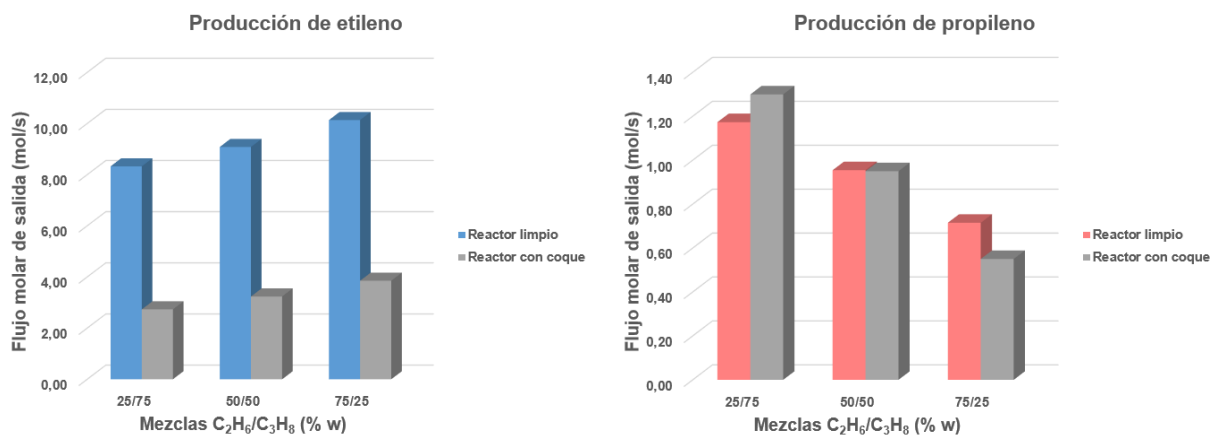


Figura 8. Producción de etileno y propileno a la salida del reactor al inicio de la operación y cuando se presenta acumulación de coque para cargas al reactor de etano/propano.

Cuando hay formación de coque, la tendencia de la producción de etileno y propileno dependiente del tipo de carga alimentada al reactor se mantiene. Sin embargo, la cantidad de

etileno producida disminuye considerablemente por el efecto de la formación de coque, la mayor cantidad obtenida es de 3.85 mol/s para la carga con 75 %w de etano, lo que significa una reducción en la producción del 62% por efecto del coque. En cuanto a la producción de propileno, esta no se ve afectada por la acumulación de coque en el reactor.

5 Conclusiones

Se determinó que el tamaño de malla no tiene una influencia significativa en los resultados obtenidos; el tiempo de cómputo para el módulo de ingeniería de las reacciones promedio fue de 14 s y para el módulo de EDP en forma de coeficientes fue de 47 s. Los resultados obtenidos tampoco se vieron afectados por el mallado: para la temperatura, flujo molar de etano y flujo molar de etileno no hubo desviaciones y los resultados para la presión a la salida del reactor presentaron una desviación de 35.9 Pa.

Se desarrolló un modelo matemático para la pirólisis térmica de etano, propano en uno de los HRT de la planta Etileno II. En la etapa de validación del modelo para la pirólisis de etano el error más significativo entre los datos reportados por el fabricante y los datos de operación en la planta fue de 6.63% mol para el etano y para la pirólisis de propano las desviaciones se mantuvieron por debajo de 5% w para todos los compuestos.

La mayor desviación para la pirólisis de mezclas etano/propano 50/50% w fue de 9% w para el etileno. Para la acumulación de coque, aunque la mayor diferencia para el porcentaje de reducción del diámetro a la salida del reactor por efecto del coque fue de 3.22%, el perfil obtenido en este

trabajo y el reportado por Froment presenta algunas diferencias. Las desviaciones para el modelo de la pirólisis de mezclas etano/propano y para el perfil del porcentaje de reducción del diámetro se presentaron debido a que no se cuenta con un perfil definido para el flux de calor externo del reactor.

Los resultados de las variables operacionales para la simulación de las diferentes mezclas de alimentación etano/propano indican que es posible llevar a cabo la pirólisis de estas mezclas en la planta sin afectar el diseño mecánico del reactor. Adicionalmente, al implementar esta pirólisis se disminuye la producción de etileno al mismo tiempo que aumenta la producción de propileno. Además, si el objetivo es aumentar la producción de propileno implementar la pirólisis de mezclas etano/propano le da un valor agregado al proceso.

La acumulación de coque causó una disminución en la temperatura respecto al reactor limpio, lo que provocó que la producción de etileno disminuyera aproximadamente 60% para las diferentes cargas alimentadas al reactor.

Referencias Bibliográficas

- Amaya Ardila, Y., & Arenas Naranjo, H. S. (2018). Simulación físico-química de un horno reactor térmico (HRT) con mezclas etano-propano usando COMSOL como herramienta computacional. *Tesis de Pregrado, Universidad Industrial de Santander*.
- Amghizar, I., Vandewalle, L. A., Van Geem, K. M., & Marin, G. B. (2017). New Trends in Olefin Production. *Engineering*, 3(2), 171–178. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.02.006>
- Balasubramanian, V. (2017). Petroleum. In *Energy Sources: Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications* (1st ed., pp. 29–57). Amsterdam: John Fedor. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811410-0.00050-7>
- Beers, K. J. (2009). *Numerical Methods for Chemical Engineering* (2nd ed.). Cambridge University Press.
- Berreni, M., & Wang, M. (2011). Modelling and dynamic optimization of thermal cracking of propane for ethylene manufacturing. *Computers and Chemical Engineering*, 35(12), 2876–2885. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.05.010>
- Çengel, Y. A. (2007). Fundamentos de la convección. In *Transferencia de calor y masa. Un enfoque práctico* (3rd ed., pp. 356–382). McGraw-Hill. <https://doi.org/10.1007/BF00129346>
- Compañía Técnica Internacional de Proyectos. (1980). *Manual Operativo Planta Etileno II*. Roma.
- COMSOL. (2018). Introduction to COMSOL Multiphysics. Retrieved from <http://cdn.comsol.com/documentation/5.1.0.145/IntroductionToCOMSOLMultiphysics.pdf>
- Crynes, B. L., Albright, L. F., & Tan, L. (2003). Thermal Cracking. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (3rd ed., pp. 613–626). Academic Press.
- Dente, M., Ranzi, E., & Goossens, A. G. (1979). Detailed prediction of olefin yields from hydrocarbon pyrolysis through a fundamental simulation model (SPYRO). *Computers and Chemical Engineering*, 3(1–4), 61–75.
- Fahim, M. A., Alsahhaf, T. A., & Elkilani, A. (2010). Thermal Cracking and Coking. In Elsevier (Ed.), *Fundamentals of Petroleum Refining* (1st ed., p. 125). Oxford. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52785-1.00006-1>
- Feli, Z., Darvishi, A., Bakhtyari, A., Rahimpour, M. R., & Raeissi, S. (2017). Investigation of propane addition to the feed stream of a commercial ethane thermal cracker as supplementary feedstock, 0, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.10.025>
- Fogler, H. S. (2008). Diseño de reactores no isotérmicos en estado estacionario. In R. Fuente Rivera

- (Ed.), *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (4th ed., pp. 472–589). México: Pearson.
- Founders, S. (2004). Supplement 9. High Alloy Data Sheets Heat Series. In M. Blair & T. L. Stevens (Eds.), *Steel Castings Handbook* (6th ed., pp. 467–527). Steel Founders' Society of America.
- Froment, G. (1992). Kinetics and reactor design in the thermal cracking for olefins production. *Chemical Engineering Science*, 47(9–11), 2163–2177.
- Froment, G. F., & Bischoff, K. B. (1979). *Chemical Reactor Analysis and Design* (1st ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Froment, G. F., & Bischoff, K. B. (1990). *Chemical Reactor Analysis and Design* (2nd ed.). Singapore: John Wiley & Sons, Inc.
- Froment, G. F., Bischoff, K. B., & De Wilde, J. (2011). *Chemical Reactor Analysis and Design* (3rd ed.). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.
- Froment, G. F., Van de Steene, B. O., Van Damme, P. S., Narayanan, S., & Goossens, A. G. (1976). Thermal Cracking of Ethane and Ethane-Propane Mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 15(4), 495–504. <https://doi.org/10.1021/i260060a004>
- Froment, G. F., Van De Steene, B. O., Vanden Berghe, P. J., & Goossens, A. G. (1977). Thermal cracking of light hydrocarbons and their mixtures. *AIChE Journal*, 23(1), 93–106. <https://doi.org/10.1002/aic.690230114>
- Galán Osorio, J. A. (2017). Definición de condiciones operacionales para aumentar la producción de etano etileno a partir de las mezclas de propano en la planta de Etileno II de la GBR. *Maestría Thesis, Universidad Industrial de Santander*.
- IUPAC. (2012). *IUPAC Compendium of Chemical Terminology: Gold Book*. (A. Nič, M., Jirát, J., Košata, B., Jenkins, A., & McNaught, Ed.) (2.3.1).
- Masoumi, M. E., Sadrameli, S. M., Towfighi, J., & Niaei, A. (2006). Simulation, optimization and control of a thermal cracking furnace. *Energy*, 31(4), 516–527. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.04.005>
- Moldoveanu, S. C. (2019). General Information About Pyrolysis. In *Pyrolysis of Organic Molecules* (2nd ed., pp. 1–33). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64000-0.00001-9>
- Nekrasov, B. B. (1969). *Hydraulics for aeronautical engineers* (1st ed.). Peace Publishers.
- Ramírez Hernández, A. Y. (2012). A model for the prediction of olefin production a coke deposition during thermal cracking of light hydrocarbons. *Maestría Thesis, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín*. [https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(07\)32002-4](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(07)32002-4)
- Rice, F. O., & Herzfeld, K. F. (1934). The Thermal Decomposition of Organic Compounds from the Standpoint of Free Radicals. VI. The Mechanism of Some Chain Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 56(2), 284–289. <https://doi.org/10.1021/ja01317a006>

- Rice, F. O., Johnston, W. R., & Evering, B. L. (1932). The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals II. Experimental evidence of the decomposition of organic compounds into free radicals. *Journal of the American Chemical Society*, 54(9), 3529–3543.
- Sadrameli, S. M. (2015). Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review. *Fuel*, 140, 102–115. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.047>
- Savage, P. E. (2000). Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 54(1), 109–126. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00084-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00084-4)
- Shokrollahi Yancheshmeh, M. S., Seifzadeh Haghghi, S., Gholipour, M. R., Dehghani, O., Rahimpour, M. R., & Raeissi, S. (2013). Modeling of ethane pyrolysis process: A study on effects of steam and carbon dioxide on ethylene and hydrogen productions. *Chemical Engineering Journal*, 215–216, 550–560. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.078>
- Sundaram, K., & Froment, G. (1979). Kinetics of Coke Deposition in the Cracking of Propane. *Chemical Engineering Science*, 34, 635–644.
- Sundaram, K. M., & Froment, G. F. (1977). Modeling of thermal cracking kinetics-I. Thermal cracking of ethane, propane and their mixtures. *Chemical Engineering Science*, 32(3), 601–608.
- Sundaram, K. M., & Froment, G. F. (1979). A comparison of simulation models for empty tubular reactors. *Chemical Engineering Science*, 34(1), 117–124. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)85183-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)85183-0)
- Sundaram, K. M., & Froment, G. F. (1980). Two dimensional model for the simulation of tubular reactors for thermal cracking. *Chemical Engineering Science*, 35, 364–371.
- Sundaram, K. M., Van Damme, P. S., & Froment, G. F. (1981). Coke deposition in the thermal cracking of ethane. *AIChE Journal*, 27(6), 946–951. <https://doi.org/10.1002/aic.690270610>
- UPME. (2015). *Balance de Gas Natural en Colombia 2015 - 2023*.
- Van Damme, P. S., Narayanan, S., & Froment, G. F. (1975). Thermal Cracking of Propane and Propane-Propylene Mixtures: Pilot Plant Versus Industrial Data. *AIChE Journal*, 21(6), 1065–1073.
- Wauters, S., & Marin, G. B. (2002). Kinetic modeling of coke formation during steam cracking. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(10), 2379–2391. <https://doi.org/10.1021/ie010822k>
- Willems, P. A., & Froment, G. F. (1988). Kinetic Modeling of the Thermal Cracking of Hydrocarbons. 1. Calculation of Frequency Factors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27(11), 1959–1966.
- Zhang, N., Qiu, T., & Chen, B. (2013). CFD simulation of propane cracking tube using detailed radical kinetic mechanism. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21(12), 1319–1331.

[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(13\)60619-9](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(13)60619-9)

Zheng, S., Zhang, X., Qi, C., & Zhou, H. (2015). Modeling of heat transfer and pyrolysis reactions in ethylene cracking furnace based on 3-D combustion monitoring. *International Journal of Thermal Sciences*, 94, 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2015.02.003>

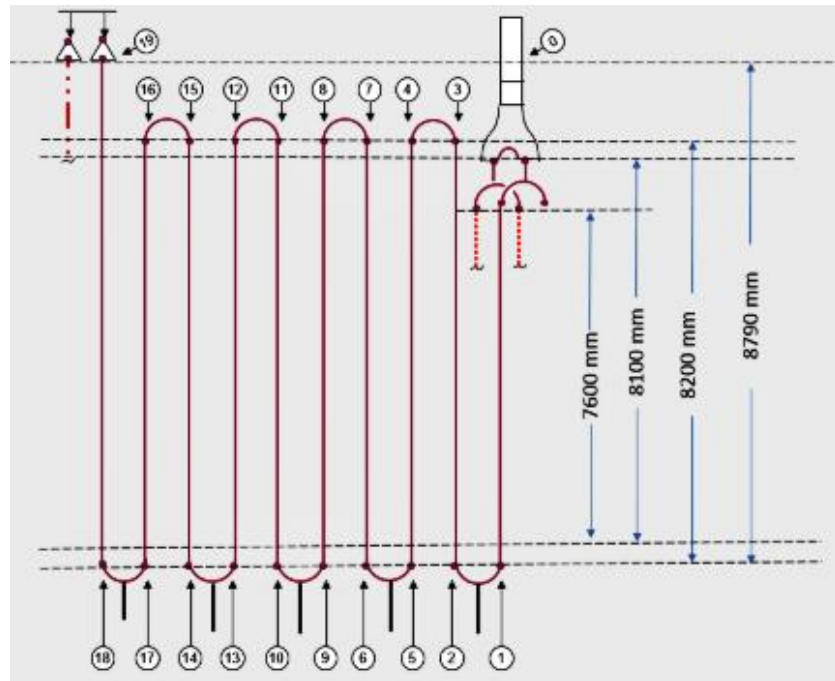
Anexo A. Modelo geométrico del serpentín del HRT N°2 de la planta Etileno II de la GRB.

Figura A1. Geometría del HRT N°2 de la GRB (Galán Osorio, 2017).

Tabla A1. *Distancia entre los tramos de tubería recta y las secciones curvas en el HRT N°2 de la GRB (Galán Osorio, 2017).*

Posición	Longitud de avance (m)	Posición	Longitud de avance (m)
0	0	10	45.61
1	8.79	11	53.81
2	9.59	12	54.61
3	17.79	13	62.81
4	18.60	14	63.62
5	26.80	15	71.82
6	27.60	16	72.62
7	35.80	17	80.82
8	36.61	18	81.62
9	44.80	19	90.41

Anexo B. Modelo cinético y parámetros cinéticos que describen el proceso.

Tabla B1. *Reacciones químicas y sus respectivos parámetros cinéticos para la pirólisis de etano (K. M. Sundaram & Froment, 1977).*

	Reacciones	Factor de frecuencia	Energía de activación (J/mol)
1	$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	4.65E+13 (1/s)	2.73E+05
2	$2C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 + CH_4$	3.85E+8 [m ³ / (mol · s)]	2.73E+05
3	$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$	5.89E+10 (1/s)	2.15E+05
4	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	4.69E+10 (1/s)	2.12E+05
5	$C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	3.794E+11 (1/s)	1.54E+05
6	$C_2H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_4H_6$	1.03E+09 [m ³ / (mol · s)]	1.73E+05
7	$2C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + 2CH_4$	6.37E+20 [m ³ / (mol · s)]	5.30E+05
8	$C_2H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	7.08E+10 [m ³ / (mol · s)]	2.53E+05

Tabla B2. *Valores de las constantes de equilibrio para las reacciones reversibles de la pirólisis de etano a determinadas temperaturas (G. F. Froment et al., 1976).*

Ecuación	Constante de equilibrio	1048.2 K	1073.1 K	1098.1 K
$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	K1	8.895E-3	1276E-2	1800E-2
$C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	K5	9.847E-3	1375E-2	1890E-2

Tabla B3. *Reacciones químicas y sus respectivos parámetros cinéticos para la pirólisis de propano (G. F. Froment et al., 1976).*

	Reacciones	Factor de frecuencia	Energía de activación (J/mol)
1	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	4.69E+10 (1/s)	2.12E+05
2	$C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$	5.89E+10 (1/s)	2.15E+05
3	$C_3H_8 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$	2.53E+10 [m ³ / (mol · s)]	2.47E+05
4	$2C_3H_6 \rightarrow 3C_2H_4$	1.51E+11 [m ³ / (mol · s)]	2.34E+05
5	$2C_3H_6 \rightarrow 0.5C_6 + 3CH_4$	1.42E+09 [m ³ / (mol · s)]	1.90E+05
6	$C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	3.79E+11 (1/s)	2.49E+05
7	$C_3H_6 + C_2H_6 \rightarrow C_4H_8 + CH_4$	1.00E+11 [m ³ / (mol · s)]	2.51E+05
8	$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	4.65E+13 (1/s)	2.73E+05
9	$C_2H_4 + C_2H_2 \rightarrow C_4H_6$	1.02E+09 [m ³ / (mol · s)]	1.73E+05

Tabla B4. Valores de las constantes de equilibrio para las reacciones reversibles de la pirólisis de propano a determinadas temperaturas (G. F. Froment et al., 1976).

Ecuación	Constante de equilibrio	1048.2 K	1073.1 K	1098.1 K
$C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$	K2	7.40E-3	1.02E-2	1.38E-1
$C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	K6	9.85E-3	1.38E-2	1.89E-2
$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	K8	8.90E-3	1.28E-2	1.80E-2

Tabla B5. Ecuaciones químicas y sus respectivos parámetros cinéticos para la pirólisis de mezclas etano/propano (K. M. Sundaram & Froment, 1977).

	Reacciones	Factor de frecuencia	Energía de activación (J/mol)
1	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	4.69E+10 (1/s)	2.12E+05
2	$C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$	5.89E+10 (1/s)	2.15E+05
3	$C_3H_8 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$	2.53E+10 [m ³ / (mol · s)]	2.47E+05
4	$2C_3H_6 \rightarrow 3C_2H_4$	1.51E+11 [m ³ / (mol · s)]	2.34E+05
5	$2C_3H_6 \rightarrow 0.5C_6 + 3CH_4$	1.42E+09 [m ³ / (mol · s)]	1.90E+05
6	$C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	3.79E+11 (1/s)	2.49E+05
7	$C_3H_6 + C_2H_6 \rightarrow C_4H_8 + CH_4$	1.00E+11 [m ³ / (mol · s)]	2.51E+05
8	$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	4.65E+13 (1/s)	2.73E+05
9	$C_2H_4 + C_2H_2 \rightarrow C_4H_6$	1.02E+09 [m ³ / (mol · s)]	1.73E+05
10	$C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	7.08E+13 [m ³ / (mol · s)]	2.53E+05

Tabla B6. *Valores de las constantes de equilibrio para las reacciones reversibles de la pirólisis de mezclas etano/propano a determinadas temperaturas (G. F. Froment et al., 1976).*

Ecuación	Constante de equilibrio	1048.2 K	1073.1 K	1098.1 K
$\text{C}_3\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	K2	7.40E-3	1.02E-2	1.38E-1
$\text{C}_3\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	K6	9.85E-3	1.38E-2	1.89E-2
$\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	K8	8.90E-3	1.28E-2	1.80E-2

Anexo C. Deducción del balance de masa para el HRT en 1D.

El balance de masa de un compuesto i en un reactor PFR (1D) es:

$$\frac{d\dot{N}_i}{dV} = \sum_{j=1}^{NR} \gamma_{ij} r_j \quad (\text{a})$$

Donde \dot{N}_i es el flujo molar de la especie i

γ_{ij} es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j

r_j es la velocidad de la reacción j

El flujo másico F_i está relacionado con el flujo molar \dot{N}_i de acuerdo a:

$$F_i = \dot{N}_i Mm_i \quad (\text{b})$$

Donde Mm_i es el peso molecular del compuesto i

El diferencial de volumen dV se puede considerar de la siguiente forma:

$$dV = A(z) dz \quad (\text{c})$$

Reemplazando:

$$\frac{dF_i}{dz} = \sum_{j=1}^{NR} \gamma_{ij} r_j Mm_i A(z) \quad (\text{d})$$

Como se ve en la Figura C1 el área $A(z)$ disponible para el flujo de las especies químicas disminuye a medida que crece la capa de coque y por lo tanto se expresa como:

$$A(z) = \frac{\pi(D_i - 2\delta(z))^2}{4} \quad (e)$$

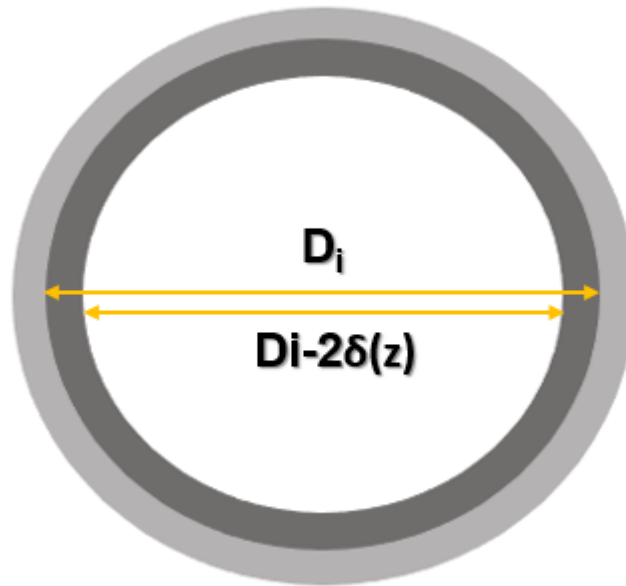


Figura C1. Diagrama del efecto geométrico del depósito de coque en el área del reactor.

Anexo D. Consideraciones adicionales para el balance de energía.**D1. Calor transferido en las paredes del serpentín.**

La ecuación de balance de energía en un PFR no isotérmico (Ec. 6) tiene como uno de sus términos la tasa de transferencia de calor $\dot{Q}(z)$ que se define como el calor externo añadido y se puede calcular de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\dot{Q}(z) = V_{react} Q_{ext} \quad (f)$$

Donde V_{react} es el volumen del reactor (m^3)

Q_{ext} es el calor añadido al sistema por unidad de volumen (W/m^3)

Sin embargo, los datos de diseño presentados en los anexos de este trabajo se presenta el flux de calor promedio en la superficie externa del tubo (W/m^2). Estos dos últimos términos se relacionan mediante la siguiente expresión:

$$Q_{ext} = \frac{4Q_{(z)}}{D_e} \quad (g)$$

Donde Q_{ext} es el calor añadido al sistema (W/m^3).

$Q_{(z)}$ es el flux de calor promedio en la superficie exterior del tubo (W/m^2) que se puede consultar en el

Anexo **E**.

D_e es el diámetro externo de la tubería.

D2. Temperatura del coque y su relación con la capa de coque.

El espesor de la capa de coque definido en la (Ec. 4) depende de la temperatura del coque y del compuesto precursor de coque. La concentración del precursor es calculada directamente por COMSOL y la temperatura del coque se calcula a partir de la ecuación de resistencias térmicas en serie total (Ec. 8), la cual se esquematiza en la *Figura 3* y sus términos se detallan a continuación:

$$R_1: \quad \text{Convección de la cámara de combustión} \quad \frac{1}{h_\infty(z)(2\pi R_e L)} \quad (\text{h})$$

$$R_2: \quad \text{Conducción del tubo del serpentín} \quad \frac{\ln\left(\frac{R_e}{R_i}\right)}{2\pi\lambda_t L} \quad (\text{i})$$

$$R_3: \quad \text{Conducción de la capa de coque} \quad \frac{\ln\left(\frac{R_i}{R_i - \delta(z)}\right)}{2\pi\lambda_c L} \quad (\text{j})$$

$$R_4: \quad \begin{array}{l} \text{Convección de la corriente de gas reaccionante en el} \\ \text{HRT} \end{array} \quad \frac{1}{h(z)(2\pi(R_i - \delta(z))L)} \quad (\text{k})$$

Al relacionar la ecuación (j) y la (Ec. 8) se obtiene:

$$\frac{T_\infty - T(z)}{R_{total}} = \frac{T_\infty - T_c(z)}{R_{total} - R_3} \quad (\text{l})$$

Reorganizando la ecuación (l) se obtiene la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{T_\infty - T_c(z)}{T_\infty - T(z)} \quad (\text{m})$$

Donde el coeficiente alfa se define como:

$$\alpha = \frac{R_{total} - R_3}{R_{total}} \quad (n)$$

Despejando la temperatura del coque de la ecuación (l) se obtiene:

$$T_c(z) = (1 - \alpha)T_\infty + \alpha T(z) \quad (o)$$

La ecuación (o) denota la temperatura del coque como un promedio entre la temperatura del gas $T(z)$ y la temperatura del horno T_∞ . Con base en las tomografías tomadas a los HRT de la planta que se reportan en el trabajo de Galán (Galán Osorio, 2017), la temperatura del horno en este proyecto se tomó como 1300 K (1880 °F), mientras que la temperatura de los gases de reacción es un resultado del balance térmico.

Por último, para calcular el espesor de la capa de coque se debe definir el factor pre-exponencial y la energía de activación para la reacción de depósito de coque. En el caso de etano como alimentación al reactor, Froment propuso el butadieno como precursor del coque (K. M. Sundaram et al., 1981) y para el caso de alimentación de propano y mezclas etano/propano al reactor el precursor es el propileno (K. Sundaram & Froment, 1979). Los parámetros cinéticos del depósito de coque se muestran en la Tabla D1.

Tabla D1. *Parámetros cinéticos del precursor del coque en el reactor.*

Alimentación	A_c [kg/m ³ /(mol m ² s)]	E_c (kJ/kmol)
Etano (K. M. Sundaram et al., 1981)	0.855	1.181E+05
Propano (K. Sundaram & Froment, 1979), etano/propano (Berreni & Wang, 2011)	5.82E+08	3.08E+05

D3. Coeficientes de transferencia de calor en el sistema.

En el sistema que se muestra en la *Figura 3*, la transferencia de calor por conducción se da en la pared del serpentín del HRT y en la capa de coque que se va formando. El valor del coeficiente por conducción de la pared del tubo del HRT depende de su material de construcción, el material de los tubos de la sección radiante del HRT de la planta es acero austenítico HK-40 (Galán Osorio, 2017). Los valores de los coeficientes de transferencia de calor por conducción del coque (K. Sundaram & Froment, 1979), (Feli et al., 2017), (Ramírez Hernández, 2012), (Berreni & Wang, 2011), (K. M. Sundaram et al., 1981), y de la pared del tubo del reactor (Founders, 2004) se presentan en la Tabla D2.

Tabla D2. *Coeficientes de transferencia de calor por conducción.*

Conductividad térmica del coque	6.4434 [W/ (m K)]
Conductividad térmica del tubo (1300 K)	28.1 [W/ (m K)]

La transferencia de calor por convección de la sección radiante se presenta en la cámara de combustión del horno y en el serpentín donde se da la reacción de pirólisis. Puesto que el régimen del flujo de los gases es turbulento el coeficiente de transferencia de calor en el serpentín se calculó usando la correlación de Dittus y Boelter (Çengel, 2007):

$$Nu = 0.023Re^{0.8}Pr^n \quad (p)$$

Donde el número de Nusselt (Nu) se define como:

$$Nu = \frac{h D_i}{k_f} \quad (q)$$

El número de Reynolds es calculado por COMSOL, el número de Prandtl tiene un valor de 0.72 [26] y el exponente n se asume=0.4, debido a que el fluido se calienta.

El coeficiente de transferencia de calor por convección del horno se calculó con la ecuación del calor transferido (Ec. 11) y la ecuación de resistencias térmicas totales (Ec. 12) para la pirólisis de etano en el HRT N°2 sin tener en cuenta el depósito de coque. El valor calculado para el coeficiente de convección del horno fue de 360 [W/m²].

Anexo E. Datos mecánicos y datos operacionales del reactor necesarios para llevar a cabo las simulaciones de pirólisis en el HRT en COMSOL Multiphysics®

Tabla E1. *Datos de operación del HRT N°1 y el HRT N°3 (Galán Osorio, 2017) y datos del fabricante del HRT N°2 (Compañía Técnica Internacional de Proyectos, 1980).*

Horno Reactor Térmico (HRT)	HRT N°1*		HRT N°2		HRT N°3**		Unidad
Carga total alimentada	466.2		787.65		94.5		g/s
Etano (C ₂ H ₆) in	96.16		97.67		95.88		% mol
Metano (CH ₄) in	1.27		0		2.36		% mol
Propano (C ₃ H ₈) in	2.57		1.6		1.76		% mol
Hidrógeno (H ₂) in	0		0.07		0		% mol
Etileno (C ₂ H ₄) in	0		0.36		0		% mol
Relación vapor carga w H ₂ O/w H.C	0.47		0.4		2.36		
Presión normal de operación in/out	335682	250900	309145	198376	273646	250900	Pa
Temperatura normal de operación in/out	797	1097	913.2	1118	780.7	1022	K

Horno Reactor Térmico (HRT)	HRT N°1*	HRT N°2	HRT N°3**	Unidad
Flux de calor promedio en la superficie exterior del tubo	61800	58612.5	48500	W/m ²
Temperatura de piel máxima permitida		1325		K
Diámetro interno de la tubería		0.108		m
Diámetro externo de la tubería		0.123		m
Radio en las secciones curvas del reactor		0.24		m
Longitud del reactor		90.4		m

*HRT N°1 con 3 días de operación

**HRT N°3 al inicio de la operación

Tabla E2. *Características del HRT para la pirólisis térmica de propano (K. Sundaram & Froment, 1979).*

Característica	Valor		Unidad
Tasa de flujo de propano	45.99		kmol/h
Relación vapor carga w H ₂ O/w H.C	0.406		
Presión normal de operación in/out	3.0	2.0	atm
Temperatura normal de operación in/out	600	838	°C
Diámetro interno de la tubería	0.108		m
Diámetro externo de la tubería	0.123		m
Radio en las secciones curvas del reactor	0.12		m
Longitud del reactor	90		m

Tabla E3. *Datos de diseño para la carga etano/propano a diferentes composiciones de entrada (Galán Osorio, 2017).*

Variable	C ₂ H ₆ /C ₃ H ₈	C ₂ H ₆ /C ₃ H ₈	C ₂ H ₆ /C ₃ H ₈
	(25/75 % w)	(50/50 % w)	(75/25 % w)
Carga total alimentada g/s	788		
Relación vapor carga w H ₂ O/w H.C	0.4		
Temperatura de entrada, K	873		
Presión de entrada, Pa	309145		
Q(z), W/m ²	59590	65150	71050

Anexo F. Resultados de la simulación en COMSOL de los HRT N°1 y N°3 con sus respectivos datos de operación.

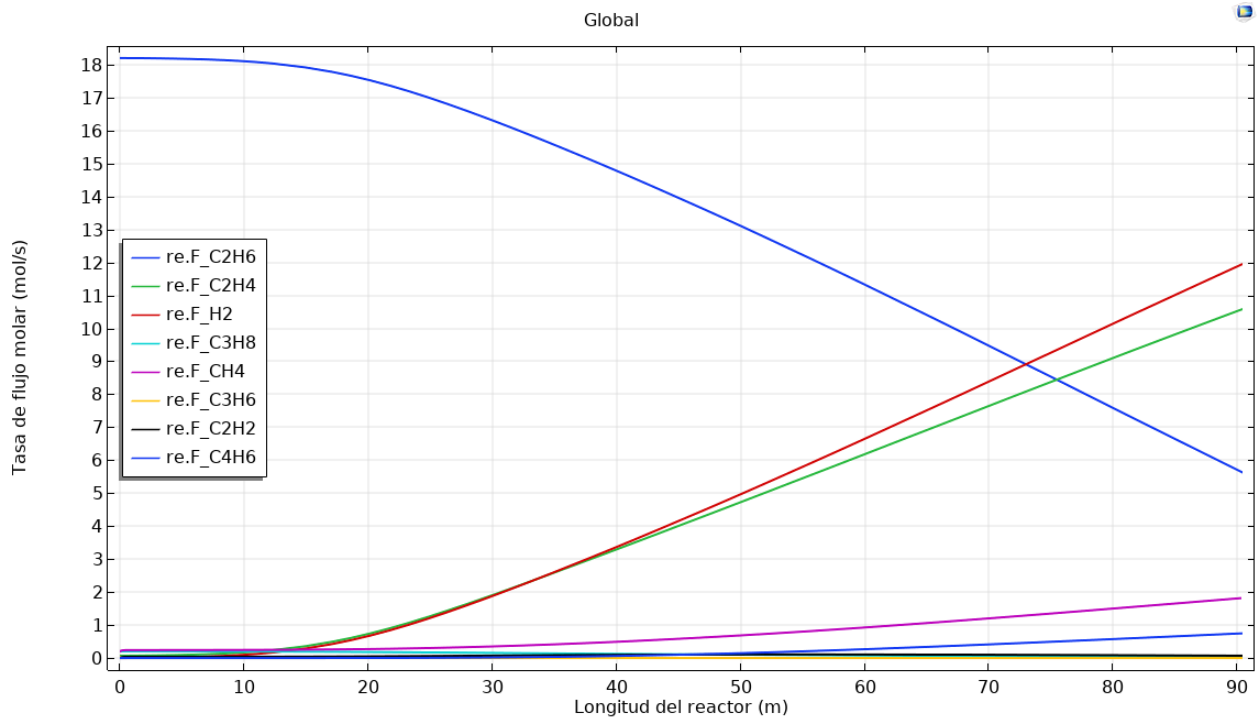


Figura F1. Perfil de flujo molar obtenido en COMSOL para la simulación del HRT N°1 con las condiciones de operación en la planta.

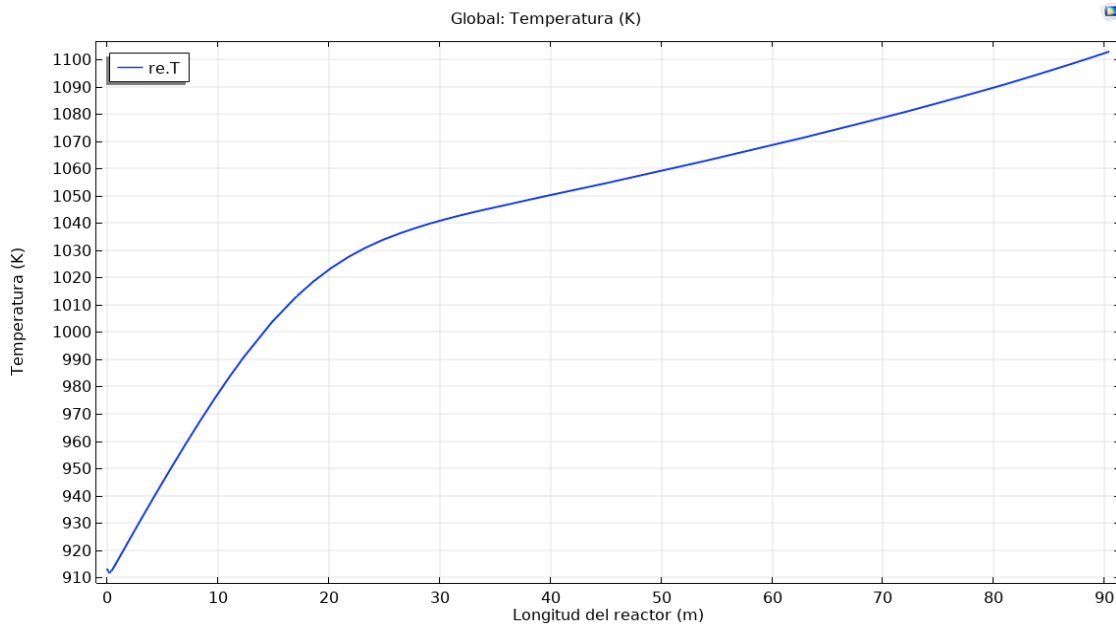


Figura F2. Perfil de temperatura obtenido en COMSOL para la simulación del HRT N°1 con las condiciones de operación en la planta.

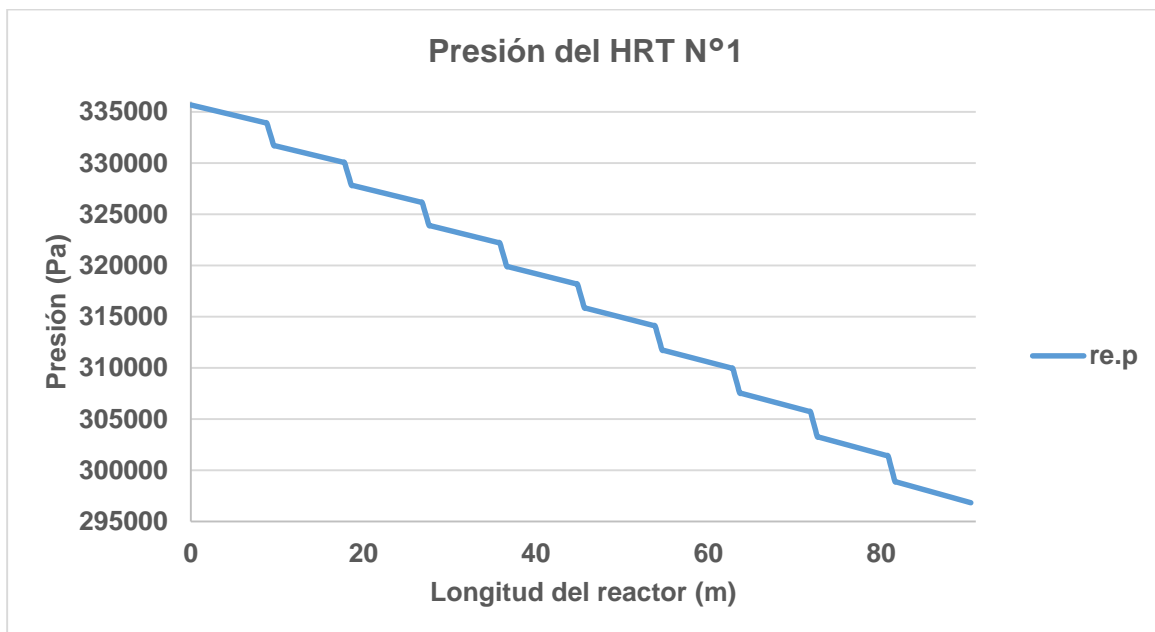


Figura F3. Perfil de la caída de presión obtenido en COMSOL para la simulación del HRT N°1 con las condiciones de operación en la planta.

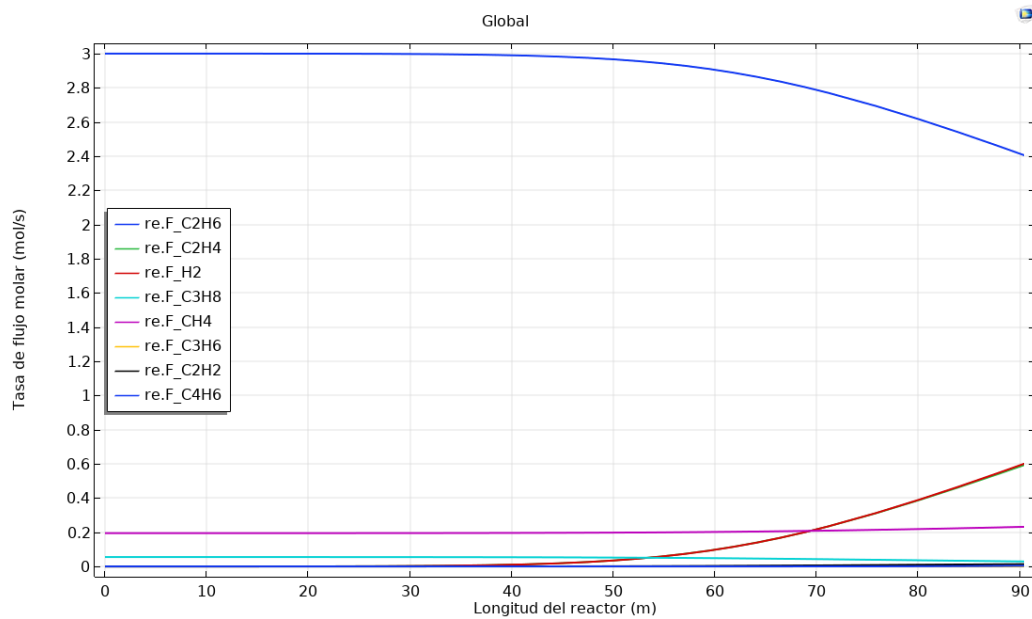


Figura F4. Perfil de flujo molar obtenido en COMSOL para la simulación del HRT N°3 con las condiciones de operación en la planta.

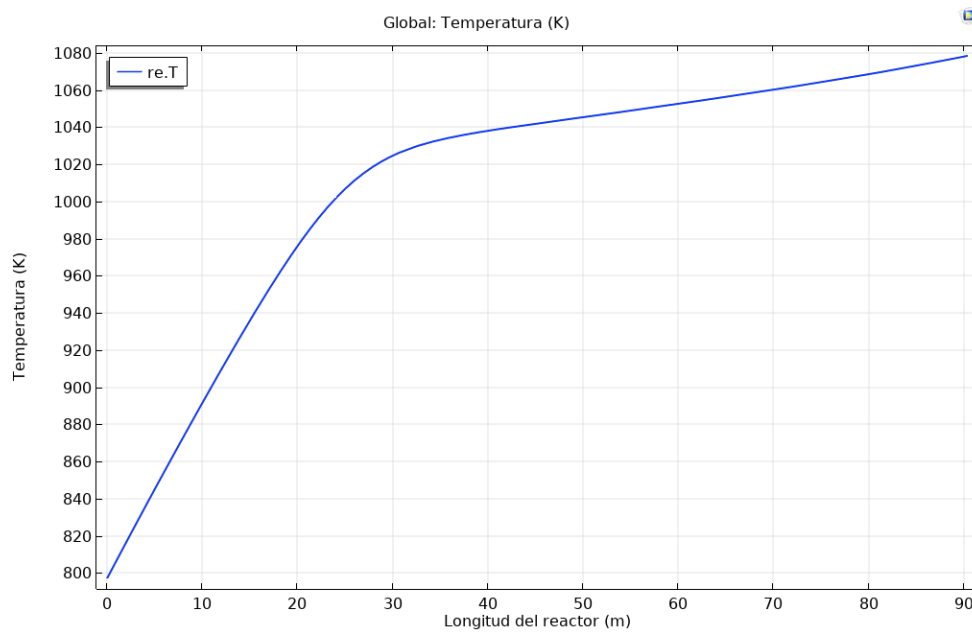


Figura F5. Perfil de temperatura obtenido en COMSOL para la simulación del HRT N°3 con las condiciones de operación en la planta.

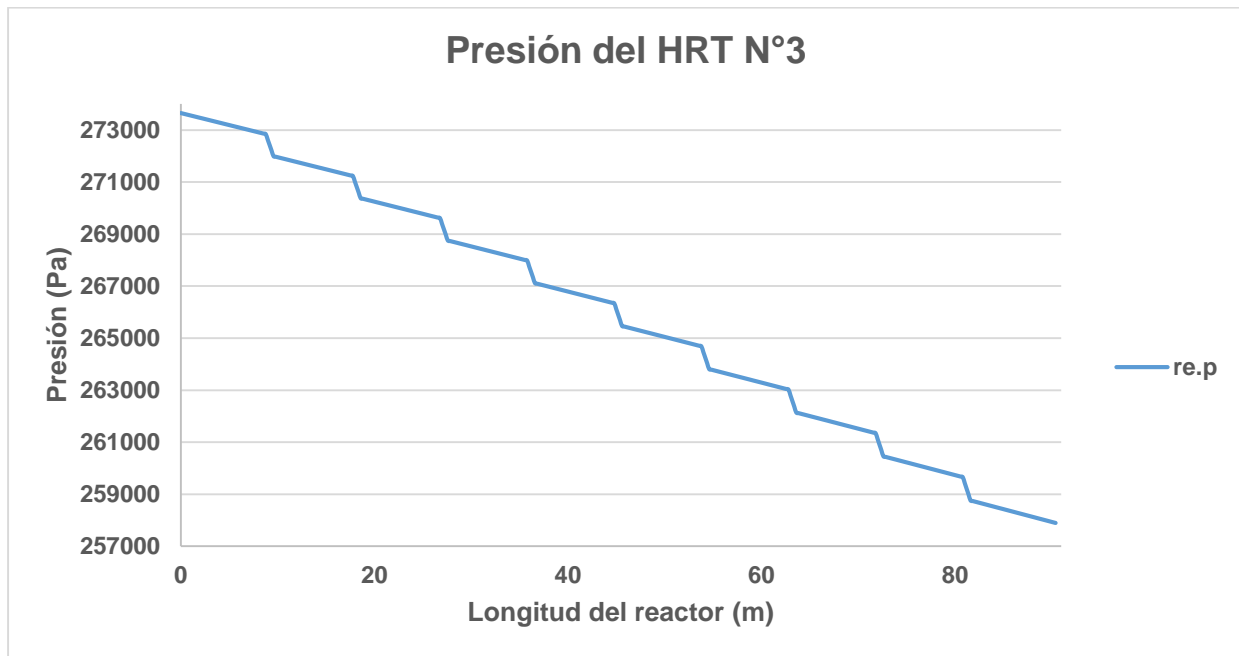


Figura F6. Perfil de la caída de presión obtenido en COMSOL para la simulación del HRT N°3 con las condiciones de operación en la planta.

Anexo G. Resultados de la simulación en COMSOL de los HRT N°1 y N°3 con sus respectivos datos de operación.

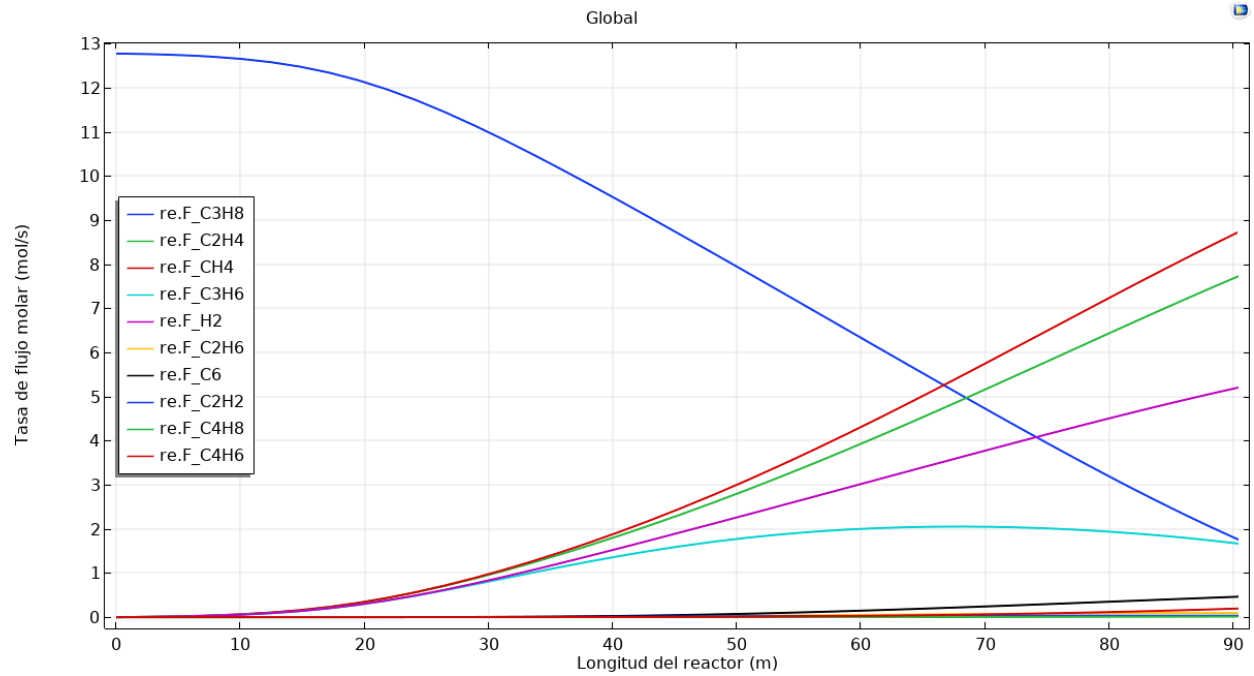


Figura G1. Perfil de flujo molar obtenido para la simulación de la pirólisis de propano.

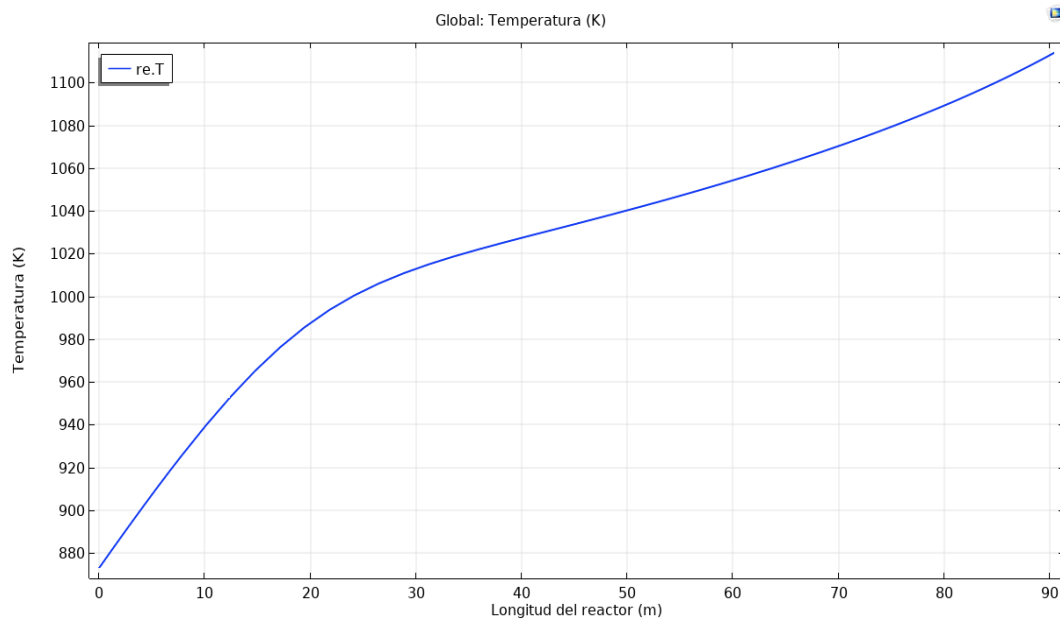


Figura G2. Perfil de temperatura obtenido para la simulación de la pirólisis de propano.

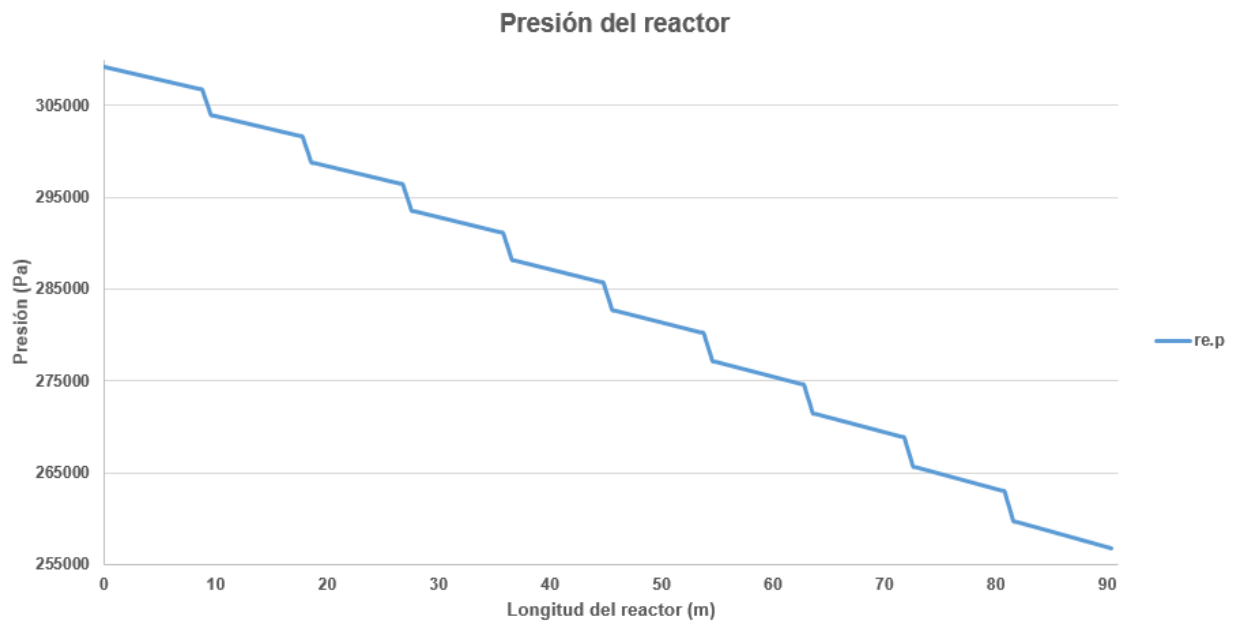


Figura G3. Perfil de la caída de presión obtenido para la simulación de la pirólisis de propano.

Mi compañero es la persona más mediocre e incompetente que he visto en la carrera y por su culpa tuve varias crisis nerviosas