

**SIMULACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE UN HORNO REACTOR TÉRMICO (HRT)  
CON MEZCLAS ETANO-PROPANO UTILIZANDO COMSOL COMO  
HERRAMIENTA COMPUTACIONAL**

**YONATAN AMAYA ARDILA**

**HOLMAN STEVEN ARENAS NARANJO**

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

**2018**

**SIMULACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE UN HORNO REACTOR TÉRMICO (HRT)  
CON MEZCLAS ETANO-PROPANO UTILIZANDO COMSOL COMO  
HERRAMIENTA COMPUTACIONAL**

**YONATAN AMAYA ARDILA**

**HOLMAN STEVEN ARENAS NARANJO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de  
Ingenieros Químicos**

**Director**

**Prof. RAMIRO MARTÍNEZ REY**

**Ing. Químico, PhD.**

**Co-Director**

**JEFERSON OWALDO RUIZ LIZARAZO**

**Ing. Metalúrgico**

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

**2018**

*Dedicado a:*

*A mi madre Arcelinda Ardila, por ser la fuente de mi inspiración, mi apoyo incondicional, y por enseñarme a luchar por mis sueños y no desfallecer ante las adversidades.*

*A mi familia, por el apoyo que siempre me brindaron.*

*A Laura Álvarez, por brindarme paz y permitirme aprender de la vida a su lado.*

*A Karen Muñoz, quien fue un apoyo incondicional a lo largo de este proceso académico.*

*Yonatan Amaya Ardila*

***Dedicado a:***

*A Dios y a la santísima virgen María, por todos los dones recibidos en este proceso ¡Quien,  
como Dios, nadie como Dios y después de Dios nadie como la santísima virgen María!*

*A mis padres en especial a mi madre Jasmin Naranjo, por su amor absoluto, sus consejos y  
su eterno apoyo, a mis hermanas quienes son mi motor y mis fuerzas en cada paso que doy.*

*¡Esto es por ustedes!*

*A mis abuelos y mis tíos por su apoyo incondicional, por su ejemplo de perseverancia y  
esfuerzo ante cualquier adversidad.*

*A Paulita por su amor, paciencia y compañía a lo largo de este proceso, gracias por todas  
las noches que estuviste a mi lado corrigiendo este trabajo.*

*Y todas aquellas personas que contribuyeron en mi desarrollo personal y profesional,  
gracias totales.*

***Holman Steven Arenas Naranjo***

## AGRADECIMIENTOS

A la **universidad Industrial de Santander**, por ser el campus donde nos forjamos como profesionales y personas al servicio de la sociedad.

A nuestro director **Ramiro Martínez Rey**, por su compromiso, dedicación y confianza en nosotros para el desarrollo de este trabajo.

Al **MSc. José Adenauer Galán**, por el interés en nuestro trabajo y su colaboración en la información necesaria de la refinería y literatura para llevar a cabo esta tesis.

A nuestro co-director **Jeferson Ruiz**, por sus enseñanzas en el manejo de COMSOL Multiphysics®.

Al grupo de estudio **Ocañan People** por los conocimientos y experiencias compartidas en esta etapa.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	16
1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	20
1.1 SELECCIÓN DE LAS PRINCIPALES VARIABLES OPERACIONALES PARA LA SIMULACIÓN .....	20
1.1.1 Alimentación al horno reactor.....	21
1.1.2 Presión dentro del horno reactor.....	22
1.1.3 Relación vapor-carga. ....	22
1.1.4 Temperatura de operación.....	22
1.2 DEFINICIÓN DE LAS CONDICIONES OPERACIONALES PARA LA SIMULACIÓN DEL HRT DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA.....	23
1.2.1 Generalidades del horno reactor térmico de la planta etileno II.....	23
1.2.2 Datos del serpentín del HRT para el caso de estudio. ....	24
1.2.3 Consideraciones.....	24
1.3 PLANTEAMIENTO DE LAS ECUACIONES QUE DESCRIBEN EL COMPORTAMIENTO DEL HRT .....	25
1.3.1 Cinéticas de reacción .....	25
1.3.2 Balances dentro del horno reactor. ....	26
1.4 SIMULACIÓN EN COMSOL MULTIPHYSICS®.....	26
2. VALIDACIÓN DE LOS MODELOS DE ETANO Y MEZCLAS ETANO- PROPANO.....	29
2.1 VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL MODELO DE PIRÓLISIS CON CARGA DE ETANO .....	29

2.1.1	Validación de los resultados del modelo de etano comparados con datos de diseño del HRT N°2. ....	29
2.1.2	Validación de los datos del modelo de etano comparado con datos reportados por Galán. ....	31
2.1.3	Validación del modelo de etano comparado con datos reportados en la planta de Barrancabermeja.....	32
2.2	VALIDACIÓN DEL MODELO DE PIRÓLISIS CON CARGA DE MEZCLAS ETANO-PROPANO.....	33
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS MODELOS DE ETANO Y ETANO-PROPANO.....	35
3.1	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA SIMULACIÓN CON CARGA ETANO ..	35
3.2	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA SIMULACIÓN CON CARGA ETANO-PROPANO .....	38
3.2.1	Comparativo de los modelos para la mezcla etano-propano a 25/75 y 75/25. 40	
4.	CONCLUSIONES .....	42
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43
	BIBLIOGRAFÍA.....	45
	ANEXOS.....	47

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Bosquejo general de un HRT.....	17
Figura 2. Metodología del proyecto.....	20
Figura 3. a) Perfiles de flujo molar, b) Perfiles de temperatura para la pirólisis de etano a lo largo del volumen del reactor. ....	36
Figura 4. a) Barrido paramétrico del flujo molar b) Barrido paramétrico de la temperatura para la pirólisis de etano a lo largo del volumen del reactor. ....	37
Figura 5. a) Perfiles de flujo molar, b) Perfil de temperatura para la pirólisis de etano-propano (50/50) a lo largo del volumen del reactor.....	38
Figura 6. a) Barrido paramétrico del flujo molar b) Barrido paramétrico de la temperatura para la pirólisis de etano-propano (50/50) a lo largo del volumen del reactor.....	39
Figura 7. a) Perfil de flujo molar (25/75), b) Perfil de temperatura (25/75), c) Perfil de flujo molar (75/25), d) Perfil de temperatura (75/25) para la pirólisis de etano-propano a lo largo del volumen del reactor.....	40
Figura 8. Comparativo de los flujos molares de salida de la mezcla etano-propano a diferentes composiciones .....	41

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Rendimiento típico a etileno según el tipo de carga.....	21
Tabla 2. Comparativo de la mezcla del gas efluente entre los datos arrojados por la simulación de etano en COMSOL y los datos de diseño del HRT N°2.....	30
Tabla 3. Comparativo de la mezcla del gas efluente entre los datos arrojados por la simulación de etano en COMSOL y los datos reportados por Galán.....	31
Tabla 4. Comparativo de la composición de la mezcla del gas efluente entre los datos arrojados por la simulación de etano en COMSOL y la cromatografía en línea de la mezcla de los HRT's. ....	32
Tabla 5. Comparativo de la mezcla del gas efluente entre los datos arrojados por la simulación de etano-propano en COMSOL, los datos reportados por Galán y por Froment. ....	34

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Datos de diseño del serpentín del HRT N°2 caso de estudio.....	47
Anexo B. Datos de diseño y porcentajes máxicos del gas de carga y efluente de la pirólisis de etano y etano-propano. ....	48
Anexo C. Parámetros y modelos cinéticos que describen el proceso.....	49
Anexo D. Balances del horno reactor térmico.....	51
Anexo E. Parámetros de diseño del HRT N°2 .....	54
Anexo F. Comparativo de las variables operacionales entre simulaciones y literatura .....	55
Anexo G. Datos de los reactores HRT N°3 y HRT N°1 .....	56
Anexo H. Perfiles de flujo molar y temperatura para el HRT N°3 y el HRT N°1.....	59
Anexo I. Parámetros de diseño para el modelo etano-propano.....	60
Anexo J. Perfiles de concentración y temperatura para el modelo en dos dimensiones (2D).....	61
Anexo K. Parámetros de diseño para la carga etano-propano .....	62

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Índices

$A$	<i>Factor de frecuencia</i> $[(m^3/mol)^{\alpha-1}/s]$
$c_i$	<i>Concentración de la especie i</i> $[mol/m^3]$
$C_{p,i}$	<i>Capacidad térmica a presión constante</i> $[J/L(mol * K)]$
$d_t$	<i>Diámetro interno del serpentín</i> $[m]$
$E$	<i>Energía de activación</i> $[J/mol]$
$F_i$	<i>Flujo de la especie molar i</i> $[mol/s]$
$F_{fi}$	<i>Flujo inicial de la especie molar i</i> $[mol/s]$
$H_j$	<i>Entalpía de reacción</i> $[J/mol]$
$k_j^f$	<i>Constante de velocidad delantera</i>
$k_j^r$	<i>Constante de velocidad hacia atrás</i>
$P$	<i>Presión</i> $[Pa]$
$Q$	<i>Calor debido a la reacción química</i> $[W/m^2]$
$Q_{ext}$	<i>Calor añadido al sistema</i> $[W/m^3]$
$Q_{(z)}$	<i>Calor que se transfiere en las paredes en el eje z</i> $[W/m^2]$
$r_j$	<i>Velocidad de reacción</i> $[mol/(m^3 * s)]$ .
$R_g$	<i>Constante de los gases</i> $[J/(mol * K)]$
$T$	<i>Temperatura</i> $[K]$
$T_f$	<i>Temperatura inicial</i> $[K]$
$v$	<i>Tasa de flujo volumétrico</i> $[m^3/s]$
$V$	<i>Volumen del reactor</i> $[m^3]$
$V_{ij}$	<i>Coefficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j</i>
$Z$	<i>Longitud del reactor</i> $[m]$

## RESUMEN

**TÍTULO:** SIMULACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE UN HORNO REACTOR TÉRMICO (HRT) CON MEZCLAS ETANO-PROPANO UTILIZANDO COMSOL COMO HERRAMIENTA COMPUTACIONAL\*

**AUTORES:** YONATAN AMAYA ARDILA – HOLMAN STEVEN ARENAS NARANJO\*\*

**PALABRAS CLAVE:** COMSOL Multiphysics®, HRT, Pirólisis, Etano, Propano.

### DESCRIPCIÓN:

El aumento en la demanda del etileno implica buscar nuevas formas de abastecimiento con una mínima inversión, es por esto que se busca que equipos existentes en la industria como los hornos reactores térmicos trabajen de manera eficiente bajo alimentaciones para las cuales no fueron diseñados originalmente. Por consiguiente, este trabajo se enfocó en el estudio de un horno reactor térmico (HRT) ubicado en la refinería de Barrancabermeja; donde se llevó a cabo la simulación de la pirólisis con cargas de etano y etano-propano con el fin de analizar su comportamiento y sus condiciones operacionales.

Para ello, se analizaron las diferentes variables operacionales como la alimentación al horno y la temperatura de operación que afectarían de manera directa el comportamiento del HRT con sus respectivas consideraciones. Posteriormente, se plantearon un conjunto amplio de ecuaciones que describen de manera eficiente el HRT con el fin de simularlo en COMSOL Multiphysics®.

Se validó el modelo de etano realizado con datos de literatura y de la planta de Etileno II de la refinería de Barrancabermeja ubicada en Ecopetrol; seguido de esto se simuló la pirólisis de la mezcla etano-propano con sus correspondientes parámetros y modelos cinéticos, una vez validado este modelo se procedió a cambiar la relación etano-propano a la entrada del HRT.

Se concluyó que es viable introducir una alimentación de etano-propano con diferentes composiciones en el horno reactor para producir etileno, con un aumento en la producción de propileno, todo esto sin incurrir en modificaciones al HRT. También se determinaron las temperaturas adecuadas del fluido de entrada donde se aumenta la producción de etileno en el horno con carga etano y etano-propano (50/50).

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. Ramiro Martínez Rey.

## ABSTRACT

**TITLE:** PHYSICAL-CHEMICAL SIMULATION OF A STEAM CRACKING REACTOR (SCR) FED WITH ETHANE-PROPANE MIXTURES USING COMSOL AS A COMPUTATIONAL TOOL\*.

**AUTHORS:** YONATAN AMAYA ARDILA – HOLMAN STEVEN ARENAS NARANJO\*\*

**KEYWORDS:** COMSOL Multiphysics®, SCR, Pyrolysis, Ethane, Propane.

### DESCRIPTIONS:

The increase of ethylene demand involves looking for new ways to fulfill it with a minimum investment; therefore, it is important the evaluation of existing equipment in the industry, such as thermal reactors, to work in an efficient mode with feeds different from which these were originally designed. Consequently, this thesis focused on the study of a steam cracking reactor (SCR) located in Barrancabermeja's refinery; This reactor was originally designed for an ethane feedstock. This study focus on the simulation of the pyrolysis with ethane and ethane-propane feedstocks in order to analyze their behavior and their operational conditions.

The different operational variables, such as the furnace feeding and the operating temperature, were analyzed; these variables would directly affect the behavior of the SCR with their respective considerations. Subsequently, a large set of equations was proposed to describe efficiently the SCR in order to simulate it in COMSOL Multiphysics®.

The ethane model was validated with data reported in the literature and data from the Ethylene II plant of Ecopetrol refinery; after this, the pyrolysis of the ethane-propane mixtures were simulated with its corresponding parameters and kinetic models. Once the model was validated, the ethane-propane ratio was changed at the entrance to the SCR.

It was concluded that it is feasible to introduce a feeding of ethane-propane with different compositions in the SCR to produce ethylene, with an increase in propylene production without modifications to the SCR's design. The appropriate temperatures of the inlet fluid were also determined, where the production of ethylene in the furnace based on an ethane and ethane-propane (50/50) feed is increased.

---

\* Degree thesis

\*\* Physical and chemical engineering faculty. Chemical Engineering Department. Director: Ramiro Martínez Rey PhD.

## INTRODUCCIÓN

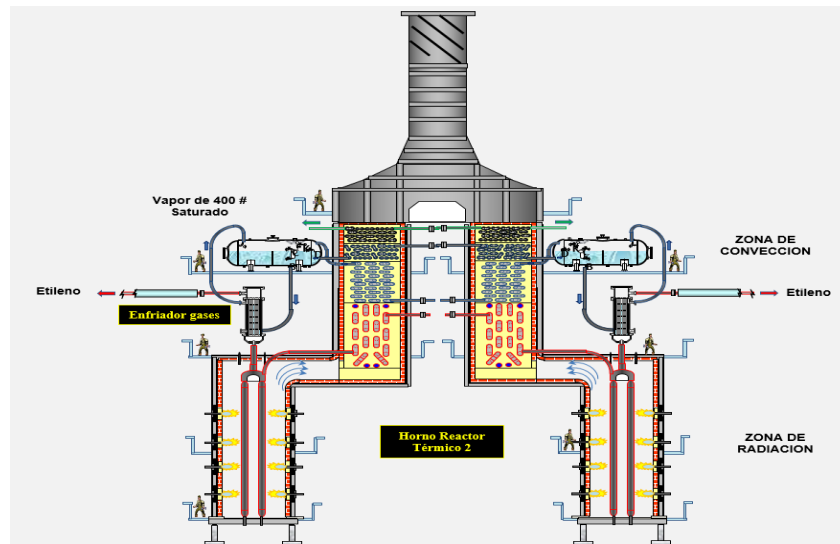
Las olefinas ligeras son compuestos fundamentales en la obtención de productos petroquímicos. Debido a su bajo costo, alta pureza y habilidad de reaccionar con componentes como el oxígeno y el agua, el etileno se ha convertido en una de las principales materias primas para la producción de plásticos como el polietileno [1].

La creciente demanda de productos petroquímicos como el etileno, implica buscar formas de cumplir los requerimientos del mercado con la menor inversión posible; además, se pretende que equipos comunes en la industria como los hornos reactores térmicos (HRT) donde se efectúa la pirólisis de etano, trabajen eficientemente bajo cargas para las que no fueron diseñados originalmente teniendo en cuenta las condiciones operacionales, pues estas limitan su implementación [2].

Actualmente, los hornos reactores térmicos son los principales equipos donde se lleva a cabo la producción de etileno a partir de alcanos como: etano, butano, nafta y gasóleo. La ruptura térmica con vapor es un proceso endotérmico que conduce a la descomposición de moléculas grandes a moléculas pequeñas; esta ruptura se lleva a cabo en reactores tubulares largos, llamados tubos radiantes o serpentines, ubicados verticalmente en un gran horno rectangular de gas; la combinación de un tiempo de residencia bajo y baja presión parcial produce alta selectividad a olefinas en una conversión de alimentación constante. Hasta 1960, los hornos se diseñaron para operar con largas unidades de residencia (alrededor de 1 s); durante la década de 1960, el tiempo de residencia era de 0,5 a 0,8 s y los tubos de craqueo estaban dispuestos en hileras horizontales en una cámara radiante que conducía a una baja capacidad de etileno (<20,000 Tn/año) [3]. Los diseños actualmente utilizan tubos dispuestos en filas verticales eliminando problemas de expansión; estos hornos se desarrollaron originalmente para permitir temperaturas de salida más altas y tiempos de residencia más cortos (0,4 a 0,5 s). Sin embargo, su diámetro interior se mantuvo similar a los tubos anteriores. Por lo general, dos hornos de craqueo

comparten una chimenea, causando un rendimiento mecánico superior y una mayor capacidad, superando ampliamente las 130,000 Tn/año. Desde entonces, la tendencia es reducir el diámetro del tubo manteniendo la posición vertical del horno [3]; un bosquejo típico del horno se muestra en la Figura 1.

**Figura 1. Bosquejo general de un HRT**



Fuente: Reyes, Fabián; Presentación sobre hornos de pirólisis de la planta Etileno II, refinería de Barrancabermeja [4].

La pirólisis ocurre en los serpentines de la sección radiante del horno; debido a la formación de coque durante el proceso se adiciona vapor de agua como diluyente a la alimentación; el vapor reduce la reacción secundaria que forma el coque y mejora la selectividad hacia las olefinas deseadas al disminuir la presión parcial de hidrocarburos. La temperatura de la mezcla de hidrocarburos y vapor que ingresa a la cámara radiante, están en el rango de 773,15 a 973,15 K [3]; las temperaturas más bajas se usan para cargas pesadas como el gasóleo atmosférico (AGO) y los gasóleos al vacío (VGO), mientras que las temperaturas más altas se usan para gases ligeros como el etano y el propano [3].

La pirólisis del etano ha sido estudiada desde 1934 por Rice y Herzfeld quienes propusieron un mecanismo de reacción de radicales libres sin tener en cuenta la formación de compuestos como el acetileno, butadieno, propileno y coque. Sin embargo, la deposición de coque en un horno reactor térmico es un fenómeno problemático que requiere la interrupción frecuente de la producción para quemar el material carbonoso [2]. Las reacciones con radicales libres se asocian frecuentemente con sistemas de ecuaciones diferenciales “Stiff”, las cuales son difíciles de integrar [5]. Investigadores como Van Damme, Narayanan y Froment en 1975, aplicaron un enfoque sistemático al modelado cinético de los esquemas de reacción molecular de los hidrocarburos, logrando desarrollar esquemas de reacciones moleculares para la pirólisis de las mezclas de etano y propano con sus correspondientes parámetros cinéticos estimados por regresión y aplicando pruebas estadísticas relevantes [6]; los resultados obtenidos tuvieron concordancia con los procesos industriales llevados a cabo. Posteriormente, en 1981 Van Dame, Sudaram y Froment determinaron los modelos cinéticos de la deposición de coque, que predice la evolución de los parámetros del proceso y la capa de coque a través del tiempo [7]. Gracias a estos estudios se puede definir un conjunto amplio de reacciones moleculares para la pirólisis del etano y sus mezclas con propano.

Se ha demostrado que la combinación del trabajo experimental y del análisis teórico, como el desarrollado por Froment *et al* en modelos de computadora, aceleran la comprensión y disminuyen los costos de desarrollo para nuevos procesos; por consiguiente, se han estudiado los diferentes fenómenos que ocurren dentro de un horno reactor térmico a través del modelamiento computacional como lo hizo Shokrollahi, quien estudió el craqueo térmico en presencia de CO<sub>2</sub> como diluyente y concluyó que es superior al proceso convencional que utiliza vapor de agua, debido a las mayores producciones de etileno e hidrógeno y al menor espesor del coque formado [8]. Mehdi Berreni y Meihong Wang en 2011 investigaron el comportamiento del proceso con diferentes perfiles de temperatura de gas de proceso y con un perfil fijo de temperatura de pared [9]. Estas investigaciones

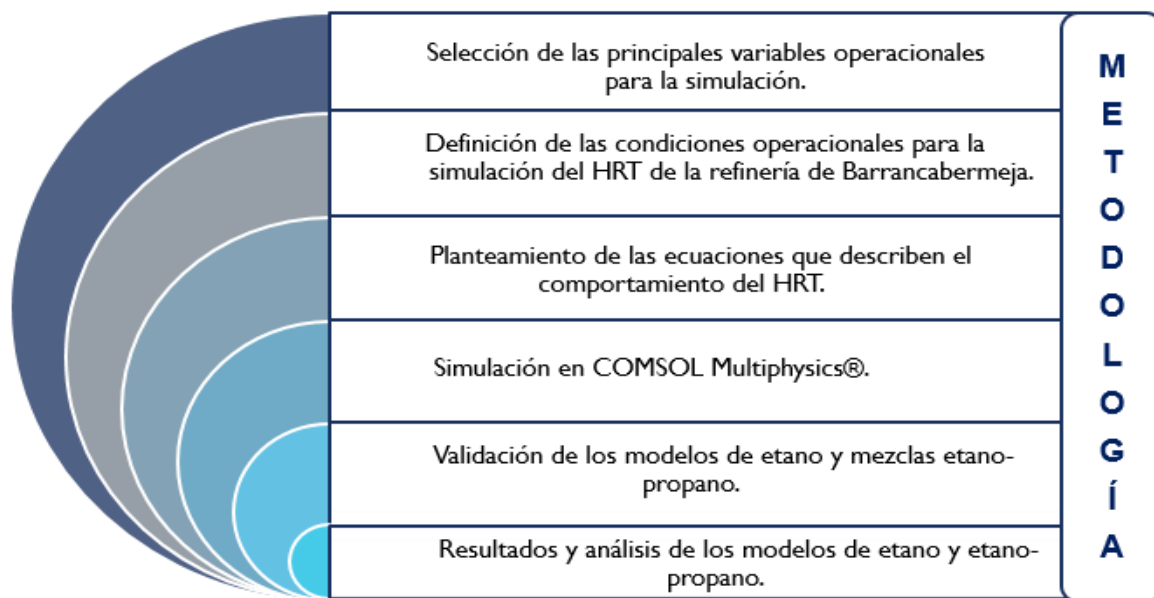
demuestran que las simulaciones de procesos industriales se han convertido en una gran herramienta para comprender, caracterizar y analizar con detalle lo que sucede dentro de los hornos reactores, donde se busca hacer una aproximación lo más real posible a los fenómenos químicos y físicos que se presentan. Por consiguiente, este trabajo se enfocará en la simulación de un horno reactor térmico (HRT), ubicado en la planta etileno II de la refinería de Barrancabermeja. En este HRT se llevará a cabo la pirólisis con cargas etano-propano, con el fin de analizar el comportamiento y las condiciones operacionales del HRT, el cual fue diseñado inicialmente para una carga de etano, manteniendo fijas las especificaciones de diseño del equipo para no incurrir en gastos adicionales. Para la simulación se utilizará el software COMSOL Multiphysics® que cuenta con un poderoso entorno interactivo para modelar y solucionar todo tipo de problemas científicos y de ingeniería. Gracias a los módulos físicos y al soporte de propiedades avanzadas de los materiales, COMSOL construye modelos mediante la definición de cantidades físicas como propiedades de los materiales, límites, fuentes y flujos en lugar de recurrir a ecuaciones físicas subyacentes, ya que internamente compila una serie de ecuaciones que representan el modelo completamente [10].

COMSOL Multiphysics® 5.3 resuelve modelos utilizando métodos de análisis numérico de última generación. Se usan varios métodos en los módulos complementarios, incluyendo el análisis de elementos finitos, método de volumen finito, método del elemento de límite y los métodos de rastreo de partículas, pero el énfasis de COMSOL Multiphysics® radica en el método de elementos finitos. Existen diversos elementos finitos disponibles y el software los genera automáticamente y totalmente acoplados en el momento de la resolución. Este método patentado de generación de elementos finitos "sobre la marcha" es precisamente lo que permite combinaciones de multifísicas ilimitadas, algo exclusivo de COMSOL Multiphysics® [11].

## 1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

La metodología planteada para este proyecto se muestra en la Figura 2.

**Figura 2. Metodología del proyecto**



### 1.1 SELECCIÓN DE LAS PRINCIPALES VARIABLES OPERACIONALES PARA LA SIMULACIÓN

En la pirólisis de las mezclas etano-propano, la conversión y la selectividad son las principales variables dependientes que cambian respecto a la temperatura de la reacción, la composición de la carga y la presión parcial; además, la acumulación del coque en el serpentín reduce significativamente la selectividad. Las principales variables de operación que afectan el comportamiento de un horno reactor donde ocurre una reacción en fase gaseosa son: la alimentación al horno reactor, la presión dentro del reactor, la relación vapor-carga y la temperatura de reacción [12].

**1.1.1 Alimentación al horno reactor.** La principal materia prima gaseosa para producir etileno es el etano; sin embargo, el propano y el butano o sus mezclas (gas licuado de petróleo, GLP) se utilizan también, pero en menor medida. Estas mezclas se emplean especialmente cuando se necesitan coproductos como el propileno, butadieno y butenos [13]. La alimentación al horno reactor se especificará con dos variables principales: la velocidad del flujo de carga y su composición. La velocidad del flujo afectará directamente el tiempo de residencia de los compuestos dentro del reactor y la composición de la carga afectará la distribución de los productos que se obtendrán. La tabla 1 muestra las libras de producto que se generan por cada 100 libras de diferentes materias primas; a medida que las alimentaciones van desde el etano a fracciones más pesadas con relaciones menores H/C, el rendimiento a etileno disminuye [13].

**Tabla 1. Rendimiento típico a etileno según el tipo de carga**

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

Fuente: ALBRIGHT, Lilly; CRYNES, Billy and CORCORAN, William. Pyrolysis: Theory and Industrial Practice. New York, Academic Press, INC, 1983. p. 23 [13].

**1.1.2 Presión dentro del horno reactor.** La presión parcial de los hidrocarburos tiene un efecto decisivo sobre la reacción de disociación. Una presión parcial alta favorece las reacciones de polimerización y condensación; entre tanto, una presión parcial baja mejora el rendimiento en las olefinas; por tal motivo, los tubos del horno operan a presiones de salida cercanas a la atmosférica [12].

**1.1.3 Relación vapor-carga.** Al adicionar vapor de agua junto con la carga de hidrocarburos ocurre una serie de efectos beneficiosos; el principal es la disminución en la presión parcial de los hidrocarburos ya que se reduce la velocidad de reacción global, lo que mejora la selectividad de la pirólisis sustancialmente a favor de las olefinas ligeras deseadas [12]. Otros efectos favorables de adicionar vapor de agua al proceso son: adición de calor durante la introducción de vapor en la materia prima, disminución en la cantidad de calor a suministrar por metro lineal de tubo en la sección de reacción; por último, la contribución a la eliminación parcial de los depósitos de coque en los tubos del horno por reacción con el vapor de agua. La cantidad de vapor empleado depende del peso molecular de los hidrocarburos tratados; esta relación está en el rango de 0,25 a 0,40 para el etano, pero puede alcanzar un intervalo de 0,5 a 1 para cortes de petróleo que muestran una tendencia a obtener productos pesados [12].

**1.1.4 Temperatura de operación.** La temperatura de reacción es la variable que afecta de manera inmediata y directa a la conversión e inversamente al tiempo de residencia en reacciones altamente endotérmicas, como las que ocurren en un HRT. Esta variable es función de la materia prima utilizada; los hidrocarburos de mayor peso molecular generalmente se craquean a menor temperatura, como es el caso del craqueo de nafta o gas oíl que operan en un rango de 675 a 700 °C, mientras que hidrocarburos de menor peso molecular como el etano trabajan aproximadamente a 800°C [12].

En un horno reactor térmico, la temperatura de salida se estima generalmente como un indicador significativo de la operación de un horno; estas temperaturas oscilan entre 973 y 1173 K de acuerdo con el tipo de materia prima. En el caso del etano, el rango de temperaturas se encuentra entre 1073 K y 1123 K. Por otro lado, la pared metálica del tubo debe estar a una temperatura más alta que la del fluido [12].

## **1.2 DEFINICIÓN DE LAS CONDICIONES OPERACIONALES PARA LA SIMULACIÓN DEL HRT DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA**

**1.2.1 Generalidades del horno reactor térmico de la planta etileno II.** En su portafolio de productos, Ecopetrol tiene al polietileno grado petroquímico como uno de los productos más importantes debido a su alto rendimiento económico. El presente trabajo se desarrollará en base a las condiciones operacionales de la unidad de Etileno II para utilizarlas en las diferentes simulaciones del horno en COMSOL Multiphysics®.

La unidad de Etileno II fue diseñada inicialmente para cargar 57630 lb/h de etano y producir 20000 lb/h de etileno de alta pureza (99,9%) el cual es enviado hacia las plantas de Polietileno I/II. La mezcla de etano-vapor de agua a 524,8 K y 448,1 KPa es dividida en cuatro corrientes y alimenta cada uno de los cuatro pasos paralelos de la parte inferior de la zona de convección. El gas a la salida de la sección de convección tiene una temperatura de 913,15 K y se distribuye en cada uno de los cuatro pasos paralelos. Durante su operación, la temperatura de cada HRT varía entre 1111 K y 1128 K [4]. El tipo de material de los tubos (Acero HP-40) limita la temperatura en la sección radiante del HRT a 1325 K [14]. La composición típica de gas combustible con las que pueden operar los quemadores es de aproximadamente 90% molar de metano.

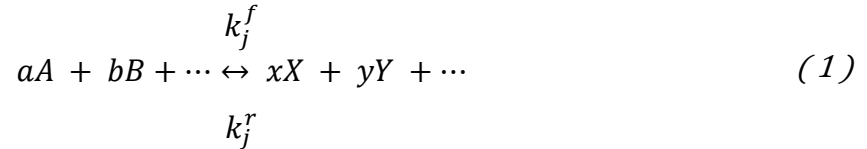
**1.2.2 Datos del serpentín del HRT para el caso de estudio.** Los datos del HRT se muestran en el Anexo A, donde se observa el serpentín con su respectiva distribución espacial en 2D de los 10 tubos que lo conforman y los cálculos pertinentes para encontrar el volumen total del reactor ( $0,828 \text{ m}^3$ ). El anexo B contiene la información básica de los datos de diseño (ver tabla B1) y las composiciones de entrada y salida del HRT (ver tabla B2) de la planta Etileno II requeridos para llevar a cabo la simulación; para la simulación del HRT con carga etano-propano se tomaron datos especificados por Froment *et al*, donde se asume una mezcla equimolar a la entrada del proceso [15].

**1.2.3 Consideraciones.** Para el desarrollo de la simulación se tuvieron en cuenta las siguientes estimaciones:

1. Los efectos de los gradientes radiales son despreciables comparados con los axiales, por eso, no se considera dicha variación.
2. La dispersión axial de la masa y calor son despreciables, es decir, el efecto difusivo es muy pequeño comparado con el convectivo.
3. Los efectos hidrodinámicos de entrada y salida de gases son despreciables comparados con la caída de presión debida a los tramos rectos.
4. La mezcla de gases tiene comportamiento de gas ideal dadas las condiciones de operación a baja presión y alta temperatura.
5. El sistema se consideró en estado cuasi estable dada la baja velocidad de deposición del coque respecto al tiempo.
6. El vapor de dilución es un inerte dada la poca reacción que existe entre este y el coque [16].

### 1.3 PLANTEAMIENTO DE LAS ECUACIONES QUE DESCRIBEN EL COMPORTAMIENTO DEL HRT

**1.3.1 Cinéticas de reacción.** Considerando una reacción general que pertenece a un conjunto de reacciones  $j$  y que involucra  $i$  especies, una reacción química en equilibrio se representa como [17]:



La velocidad de reacción para la especie  $j$  se define de la siguiente manera [17]:

$$r_j = k_j^f \prod_{i \in react} c_i^{-v_{ij}} - k_j^r \prod_{i \in react} c_i^{-v_{ij}} \quad (2)$$

Donde los  $k_j^f$ 's denotan las constantes de velocidad delantera y hacia atrás; los coeficientes estequiométricos se expresan como  $V$  y son definidos como negativos para reactantes y positivos para productos.

A su vez, la dependencia de la temperatura se representa mediante la expresión de Arrhenius [17], donde  $Rg$  denota la constante de los gases:

$$k = A * \exp\left(-\frac{E}{Rg * T}\right) \quad (3)$$

Para las reacciones reversibles es necesario definir la constante de velocidad hacia atrás; estas constantes se pueden generalizar mediante la ecuación de Van't Hoff y así determinar los valores de las constantes de equilibrio a cierta temperatura a partir de valores hallados experimentalmente como lo hizo Froment *et al* en 1976 [15]. La ecuación de Van't Hoff [18] se denota como:

$$\left(\frac{k_2(T_2)}{k_1(T_1)}\right) = \exp\left[\frac{\Delta H_{RX}^\circ}{Rg} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad (4)$$

Se han propuesto varios esquemas de reacción molecular para la pirólisis del etano y de mezclas etano-propano. En este trabajo, los esquemas moleculares de Froment *et al* son los más adecuados, porque tienen en cuenta compuestos que se encuentran a nivel industrial en la producción de etileno, como acetileno, propileno, butadieno y coque. Estos modelos eliminan los radicales libres por medio de manipulación algebraica, reduciendo el número de ecuaciones, lo que resulta en una disminución del requerimiento computacional [15]. En el anexo C se encuentran los parámetros como: energía de activación, factor de frecuencia y modelos cinéticos utilizados en la simulación.

**1.3.2 Balances dentro del horno reactor.** En este trabajo se asume que el horno reactor térmico tiene un comportamiento de flujo tapón, por lo que se considera que el fluido a través del reactor es regular, es decir, ningún elemento sobrepasa o se mezcla con cualquier otro situado antes o después del mismo [17]. Las ecuaciones de balance de masa de las especies y la ecuación del balance de energía dentro del reactor se encuentran en el anexo D.

#### **1.4 SIMULACIÓN EN COMSOL MULTIPHYSICS®**

El modelado y las simulaciones permiten a los ingenieros e investigadores en el campo de la ingeniería de reacciones químicas optimizar la eficiencia del proceso y explorar nuevos diseños, mientras que al mismo tiempo se reducen los costos en ensayos experimentales. Se ha demostrado que la combinación de trabajo experimental con análisis teóricos en modelos de computadora acelera la comprensión y disminuye los costos de desarrollo para nuevos procesos [17]. Hoy en día, estos paquetes de software no solo han sido de gran ventaja para las empresas, sino también universidades han demostrado gran interés por adquirir estas herramientas para formar profesionales especializados. Por esta razón, la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander ha adquirido la licencia de COMSOL Multiphysics® 5.3, con el módulo “Chemical

Reaction Engineering module” el cual está hecho para el modelado de sistemas químicos afectados por la composición química, la cinética de reacción, el flujo de fluidos y la temperatura en función del espacio y el tiempo [17]. Se utilizará el procedimiento standard para una simulación típica en COMSOL Multiphysics®, el cual consiste en:

**1. Selección de la dimensión a utilizar:** para modelar sistemas especialmente homogéneos tales como sistemas de reacciones químicas es recomendable empezar por el dimensionamiento en 0D, puesto que los sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE) o ecuaciones diferenciales algebraicas (DAE) se desarrollan ahí [11]; este trabajo se enfocará en el dimensionamiento en 0D ya que resulta ser suficiente para dar respuesta a la problemática planteada.

**2. Selección de la física:** la física “Chemical Reaction Engineering Module” trae integradas las ecuaciones de equilibrio de masa y equilibrio de energía, balances necesarios para simular la pirólisis del etano y sus mezclas con propano, dichas expresiones cinéticas y termodinámicas se especificaron en la sección 2.3; así mismo, estas expresiones se podrían exportar a un modelo dependiente del espacio [17].

**3. Selección del estudio:** COMSOL Multiphysics® ofrece al usuario estudios preprogramados como el estudio en estado estacionario en el cual se llevará a cabo la simulación, utilizado para resolver la tasa de flujo molar junto con los cambios de temperatura y composición química en función del volumen del reactor [19].

**4. Estimación de las definiciones globales en COMSOL:** dependiendo del alcance, se establecen definiciones globales como: parámetros, variables, funciones y grupos que se tendrán en cuenta para el desarrollo de la simulación.

Además, se establecen parámetros como temperatura inicial, flujo de hidrocarburos, relación vapor-carga, flux de calor, composiciones, entre otros. También, se agrega un paquete termodinámico donde se establecen las capacidades caloríficas y las entalpías de cada especie en función de la temperatura y la presión. Este paquete es importado de TEA, el cual hace parte de COCO Simulator, software que permite un acoplamiento con COMSOL; cabe resaltar que TEA cuenta con una base de datos con más de 430 productos químicos comúnmente usados [20].

**5. Selección del módulo de componente:** se definen las variables del proceso como la conversión a lo largo del reactor de cierto compuesto y las constantes de equilibrio hacia atrás de las reacciones reversibles. En este módulo se introducen los valores iniciales los cuales fueron definidos como parámetros, al igual que las reacciones que participan en el proceso con sus respectivas tasas de reacción, factores pre exponenciales y energías de activación; estas reacciones generan las especies involucradas para las que se definen sus propiedades termodinámicas a través del paquete termodinámico.

**6. Configuración del estudio:** para el estudio previamente establecido se fija la longitud del paso y el valor final de la variable independiente, que en este caso es el volumen del reactor. COMSOL Multiphysics® ofrece la posibilidad de manipular la tolerancia, la cual está por defecto en  $10^{-5}$ .

**7. Resultados:** los resultados arrojados por el simulador son la tasa de flujo molar, la temperatura y la conversión en función de la variable seleccionada en el estudio; además, es posible generar un informe con la principal información de lo que ocurre en el proceso.

## **2. VALIDACIÓN DE LOS MODELOS DE ETANO Y MEZCLAS ETANO-PROPANO**

Para la validación de los modelos, inicialmente, se llevó a cabo la simulación del horno reactor con carga de etano en COMSOL Multiphysics® con el fin de corroborar el comportamiento del modelo. Posteriormente, la simulación fue validada, en primer lugar, con datos de diseño del horno reactor, en segundo lugar con datos reportados por Galán quien hizo la simulación de este mismo horno al resolver un sistema de ecuaciones diferenciales utilizando el solucionador ODE15s de MATLAB y en tercer lugar con datos reales de la planta Etileno II de Barrancabermeja [2]. Con el modelo de etano validado, se procedió a realizar la simulación de la pirólisis de mezclas etano-propano; las variables operacionales utilizadas fueron tomadas de la literatura y los resultados de la simulación fueron validados con los resultados reportados por Froment *et al* [15] y por Galán [2] dado que, en la refinería de Barrancabermeja no se cuenta con este tipo de información del proceso.

### **2.1 VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL MODELO DE PIRÓLISIS CON CARGA DE ETANO**

**2.1.1 Validación de los resultados del modelo de etano comparados con datos de diseño del HRT N°2.** La primera fase para validar el modelo simulado en COMSOL Multiphysics® fue comparar los resultados obtenidos con datos reportados en las hojas de especificación del HRT N°2 los cuales se encuentran en la tabla 2 [4].

Las variables operacionales que afectaron el proceso principalmente fueron: la temperatura de salida, la conversión del etano, la selectividad a etileno y los flujos molares a la salida del HRT; los parámetros y modelos cinéticos utilizados para el desarrollo de la simulación se presentan en el anexo C.

**Tabla 2. Comparativo de la mezcla del gas efluente entre los datos arrojados por la simulación de etano en COMSOL y los datos de diseño del HRT N°2.**

Componentes	Entrada	Salida				Valor absoluto de la diferencia de % molares
		Diseño		COMSOL		
	[mol/s]	[mol/s]	% mol	[mol/s]	% mol	
<b>H<sub>2</sub> (Hidrógeno)</b>		10,58	35,49	11,63	38,13	2,63
<b>CH<sub>4</sub> (Metano)</b>	0,20	1,55	5,20	1,60	5,25	0,05
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Acetileno)</b>		0,07	0,23	0,08	0,27	0,03
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Etileno)</b>	0,07	9,8	32,87	10,48	34,36	1,49
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Etano)</b>	18,22	7,42	24,89	6,05	19,83	5,07
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (Propileno)</b>	0,04	0,22	0,74	0,00*	0,00*	0,74
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (Propano)</b>	0,20	0,01	0,03	0,03	0,10	0,07
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (Butadieno)</b>		0,16	0,54	0,63	2,07	1,53

\* Este valor es muy pequeño, por lo tanto, no se puede apreciar en la tabla.

La comparación de los datos del gas efluente se hizo por medio del valor absoluto de la diferencia del porcentaje molar de cada compuesto; respecto a los datos reportados en las hojas de especificaciones del equipo, se observa que la mayor desviación es 5,07% correspondiente al etano. Este error se debe a que se desconoce cómo fueron obtenidos los datos de diseño ya que no se reporta esta información en el manual operativo suministrado por el fabricante del horno. Por otra parte, en el anexo F se observa que la temperatura de salida obtenida en la simulación de etano difiere en 12,68 K con la reportada por diseño, los valores son 1105,52 K y 1118,2 K respectivamente. En la conversión del etano se evidenció una diferencia del 7,44% y respecto a la selectividad hacia etileno la diferencia fue del 4,2% al comparar la simulación realizada en COMSOL con los datos reportados por el fabricante. Estos cambios también se deben a la incertidumbre que se tiene respecto a la procedencia de los datos de diseño.

**2.1.2 Validación de los datos del modelo de etano comparado con datos reportados por Galán.** El modelo realizado en COMSOL Multiphysics® en este trabajo también fue comparado con el propuesto por Galán en MATLAB [2]; en la tabla 3 se encuentra la confrontación de los flujos molares efluentes de las simulaciones realizadas en COMSOL y en MATLAB.

**Tabla 3. Comparativo de la mezcla del gas efluente entre los datos arrojados por la simulación de etano en COMSOL y los datos reportados por Galán.**

Componentes	Entrada	Salida				Valor absoluto de la diferencia de % molares
	Diseño	Galán		COMSOL		
	[mol/s]	[mol/s]	% mol	[mol/s]	% mol	
<b>H<sub>2</sub> (Hidrógeno)</b>		11,36	37,36	11,64	38,13	0,76
<b>CH<sub>4</sub> (Metano)</b>	0,20	2,39	7,88	1,60	5,25	2,63
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Acetileno)</b>		0,08	0,28	0,08	0,27	0,02
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Etileno)</b>	0,07	9,83	32,31	10,48	34,36	2,05
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Etano)</b>	18,22	5,75	18,90	6,05	19,83	0,92
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (Propileno)</b>	0,04	0,1	0,31	0,0001	0,00*	0,31
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (Propano)</b>	0,20	0,06	0,19	0,03	0,10	0,09
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (Butadieno)</b>		0,84	2,76	0,632	2,07	0,69

\* Este valor es muy pequeño, por lo tanto, no se puede apreciar en la tabla.

La tabla 3 evidencia que los flujos molares efluentes en COMSOL son muy similares a los reportados por Galán; la mayor diferencia absoluta es de 2,63% correspondiente a metano. Adicionalmente, se observa que los valores absolutos de la diferencia de porcentajes molares son menores comparados con los resultados obtenidos en la sección 3.1.1, debido a que esta comparación se hace entre dos simulaciones que minimizan el error. Respecto a la temperatura de salida reportada por Galán (1118 K) se encuentra un valor ligeramente mayor a la obtenida en COMSOL (1105,52 K). En cuanto a la selectividad a etileno, se encuentra una diferencia del 8,3% respecto a la reportada en la simulación de MATLAB. La conversión del etano cambió un 1,75%; esta diferencia es menor a la obtenida en la sección 3.1.1 (7,34%) lo que comprueba que existe una mayor concordancia con

respecto a esta comparación; los datos de salida mencionados anteriormente se encuentran en el anexo F.

**2.1.3 Validación del modelo de etano comparado con datos reportados en la planta de Barrancabermeja.** A la fecha, en la planta Etileno II de la refinería de Barrancabermeja, existen tres hornos reactores térmicos (HRT N°1, HRT N°2, HRT N°3), de los cuales se encuentran en operación el HRT N°1 y el HRT N°3; por tal razón, solo existen datos cromatográficos de estos dos reactores. Aunque la empresa posee datos de cromatografía de su laboratorio interno y de un laboratorio externo, estos análisis se obtienen de muestras almacenadas y procesadas posteriormente a las corridas de planta, por lo tanto sus valores no son fáciles de relacionar con los verdaderos porcentajes molares de las corrientes efluentes [2]. En esta investigación se prefirió para la comparación, utilizar datos de la cromatografía en línea que poseen los HRT's ya que se ha comprobado que estos valores se asemejan más a las verdaderas composiciones molares a la salida del horno. Las condiciones de operación de cada uno de los reactores y los respectivos perfiles obtenidos en las simulaciones que se realizaron se encuentran en los anexos G y H.

**Tabla 4. Comparativo de la composición de la mezcla del gas efluente entre los datos arrojados por la simulación de etano en COMSOL y la cromatografía en línea de la mezcla de los HRT's.**

Componentes	Cromatografía en línea % mol	COMSOL % mol	Valor absoluto de la diferencia entre la cromatografía en línea y COMSOL % mol
<b>H<sub>2</sub> (Hidrógeno)</b>	35,66	32,38	3,28
<b>CH<sub>4</sub> (Metano)</b>	4,77	5,35	0,58
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Acetileno)</b>	0,15	0,31	0,16
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Etileno)</b>	24,84	29,03	4,19
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Etano)</b>	34,19	30,70	3,49
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (Propileno)</b>	0,01	0,00*	0,00
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (Propano)</b>	0,00*	0,38	0,38
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (Butadieno)</b>	0,00*	1,84	1,84

\* Este valor es muy pequeño, por lo tanto, no se puede apreciar en la tabla.

En la tabla 4 se efectúa la comparación de las composiciones de los gases efluentes determinadas por el modelo vs los datos de la cromatografía en línea. La mayor diferencia se presenta en los porcentajes molares del etano (3,49%) y etileno (4,19%); esto ocurre porque las simulaciones se ejecutaron en estado estacionario y sin tener en cuenta reducciones en el diámetro del reactor debido al depósito de coque; hay que tener en cuenta que el HRT N°1 llevaba 3 días de operación al momento del análisis, por lo tanto la formación de coque es considerable, y en consecuencia se genera reducción en el diámetro del reactor con lo cual se altera las condiciones asumidas en este estado.

## **2.2 VALIDACIÓN DEL MODELO DE PIRÓLISIS CON CARGA DE MEZCLAS ETANO-PROPANO**

Finalmente, se hizo otra validación modificando el modelo mediante la introducción de los datos de la cinética para la mezcla 50/50 molar de etano-propano según los valores que se muestran en el anexo C. Los correspondientes datos de diseño se introdujeron también de acuerdo a los valores adjuntados en el anexo I. Para efectos de comparación se confrontó la simulación con los datos publicados por Froment *et al* [15] y Galán [2]; para esta validación no se compararon los resultados con datos reales de la planta puesto que en la refinería de Barrancabermeja no se trabaja con esta mezcla en los HRT's. En la tabla 5 se muestra la comparación de los porcentajes máxicos del gas efluente entre la simulación realizada en este trabajo vs los datos reportados por Froment *et al* y por Galán; se observa que los valores obtenidos en la validación se acercan más a los valores reportados por Galán con una diferencia máxima de 3,43% correspondiente al etano; en relación con los datos reportados por Froment *et al* se obtuvo una diferencia absoluta mayor de 7,58% correspondiente al etano; es importante tener en cuenta que Froment *et al* halló estos flujos experimentalmente, mientras que Galán realizó una simulación en MATLAB.

**Tabla 5. Comparativo de la mezcla del gas efluente entre los datos arrojados por la simulación de etano-propano en COMSOL, los datos reportados por Galán y por Froment.**

Componentes	COMSOL		Galán	Froment	Valor absoluto de la diferencia	
	Flujo molar de salida	Porcentaje másico	Porcentaje másico	Porcentaje másico	COMSOL Vs Galán	COMSOL Vs Froment
	mol/s	W%	W%	W%	%	%
<b>H<sub>2</sub> (Hidrógeno)</b>	7,63	2,95	2,69	3,00	0,26	0,05
<b>CH<sub>4</sub> (Metano)</b>	4,39	13,61	13,75	12,00	0,14	1,61
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Acetileno)</b>	0,018	0,09	0,10		0,01	
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Etileno)</b>	8,009	43,38	41,55	38,00	1,83	5,38
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Etano)</b>	3,17	18,42	21,85	26,00	3,43	7,58
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (Propileno)</b>	1,08	8,77	8,80	8,00	0,03	0,77
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (Propano)</b>	0,96	8,22	5,66		2,56	
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (Butadieno)</b>	0,1	0,99	1,36		0,37	
<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (Buteno)</b>	0,15	1,66	1,41		0,25	

En cuanto a los valores de las temperaturas de salida del HRT, en esta etapa de la validación se encontró que para la mezcla 50/50 etano-propano, la temperatura obtenida fue de 1110 K, valor muy parecido al presentado por Galán en su simulación DAE en MATLAB (1108 K), por lo que se puede decir que el modelo realizado en este trabajo se asemeja a la simulación en MATLAB [2]. Finalmente, se puede afirmar que la etapa de validación da confianza para poder usar el modelo en diferentes simulaciones que serán reportadas en este trabajo.

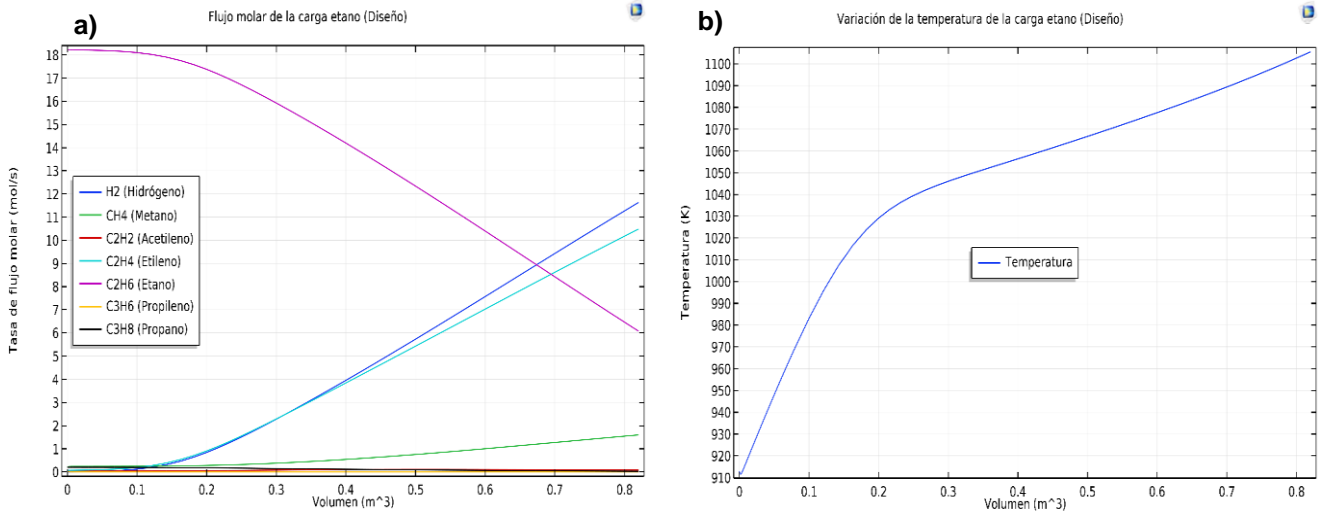
### **3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS MODELOS DE ETANO Y ETANO-PROPANO**

#### **3.1 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA SIMULACIÓN CON CARGA ETANO**

Se quiso llevar la investigación a un nivel superior estudiando los perfiles de concentración de las diferentes especies químicas y de la temperatura dentro del reactor con un modelo en dos dimensiones (2D), ver anexo J. Debido a que la Universidad no dispone de la licencia para incluir la física del flujo turbulento, se decidió aproximar las ecuaciones pertinentes utilizando la distribución de velocidad de flujo laminar, por lo tanto la simulación no resulta ser muy exacta y no permite hacer un análisis certero respecto a los resultados obtenidos; aun así es posible observar la variación axial y radial de las composiciones de las especies químicas, aumentando la concentración de etileno y disminuyendo la concentración de etano a medida que la posición radial se acerca a la pared del serpentín; también se observó que la temperatura dentro del reactor aumenta conforme la posición radial se acerca a las paredes del serpentín y aumenta cuando el fluido atraviesa el mismo; es de resaltar que aún con la simplificación expuesta en el flujo turbulento, el tiempo de computo resultó ser de 36 horas.

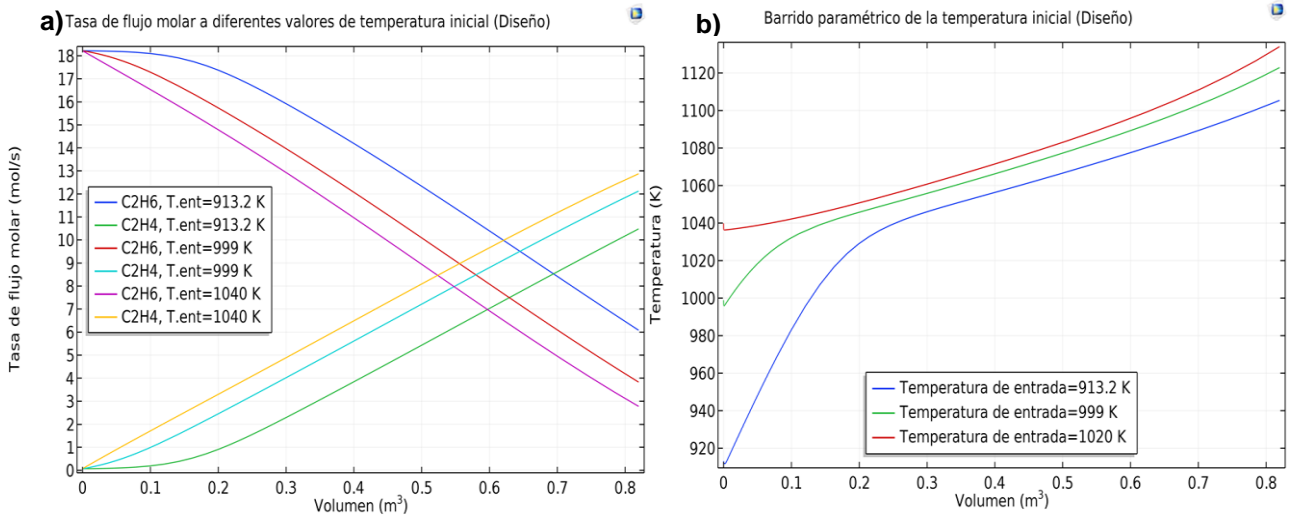
Se implementó el modelo en cero dimensiones (0D), característica utilizada en la literatura guía y que resulta ser suficiente para dar respuesta a los objetivos planteados en este trabajo. Para analizar el modelado de la pirólisis con carga etano se implementaron los parámetros correspondientes al diseño del HRT N°2 puesto que estos fueron utilizados en la validación y se obtuvieron buenos resultados. En la figura 3 se muestra la variación de los flujos molares de los principales compuestos presentes en la pirólisis de etano a lo largo del reactor, junto con el perfil de temperatura que se describe dentro del mismo.

**Figura 3. a) Perfiles de flujo molar, b) Perfiles de temperatura para la pirólisis de etano a lo largo del volumen del reactor.**



Se observa que la pendiente de la temperatura vs el volumen del reactor tiene un comportamiento casi lineal desde la entrada del mismo hasta un volumen aproximado de  $0,1 m^3$  (correspondiente a una longitud de reactor de 10,15 m), después de esto la pendiente comienza a disminuir monótonicamente. A partir de este volumen se inician las reacciones de craqueo como lo muestra la figura 3.a donde los perfiles de flujo molar comienzan a variar. Por lo tanto, se infiere que los primeros metros se usan para elevar la temperatura hasta la mínima requerida por la cinética de la reacción. Por otro lado, el perfil térmico que se muestra en la figura 3.b es el que se espera para este tipo de reactores de flujo [12]; a su vez el comportamiento se asemeja al mostrado por Galán en su trabajo [2] y al exhibido por Chauvel en su libro [12]. Chauvel indica también que la temperatura de salida debería oscilar entre 1073 K y 1123 K para una carga de etano [12], y en la presente simulación, la temperatura de salida adecuada es de 1118,2 K; este valor se encuentra dentro del rango recomendado. Es importante recalcar que la temperatura no parece ser suficiente para que la reacción se desplace completamente hacia los productos ya que a la salida del reactor hay un flujo significativo de etano.

**Figura 4. a) Barrido paramétrico del flujo molar b) Barrido paramétrico de la temperatura para la pirólisis de etano a lo largo del volumen del reactor.**

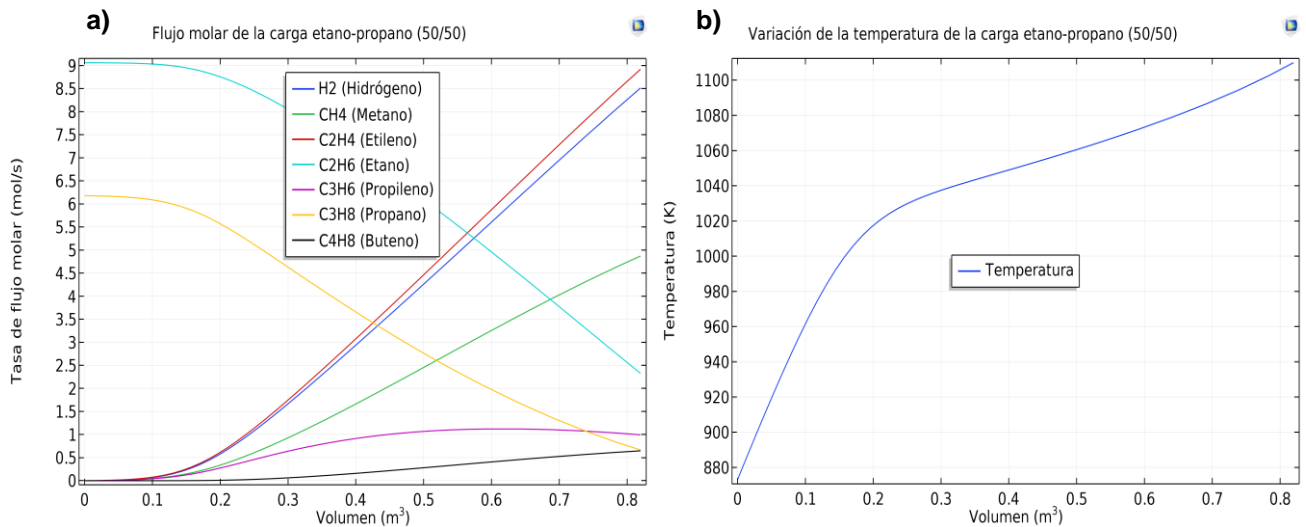


Por lo mencionado anteriormente, se realizó un barrido paramétrico de la temperatura del fluido a la entrada del reactor para determinar un rango de temperatura adecuado, con el fin de producir la mayor cantidad de etileno posible, la figura 4.b corresponde a este barrido y muestra que la temperatura de entrada del fluido puede llegar hasta 999 K, ya que a este valor se obtiene una temperatura de salida de 1122,98 K y se encuentra en el límite superior del rango descrito por Chauvel; en efecto, hay una mayor producción de etileno aumentando su flujo molar de 10,49 mol/s a 12,13 mol/s, como se aprecia en la figura 4.a. Así mismo se observa que a una temperatura de entrada de 1040 K las reacciones de craqueo comenzarán inmediatamente, aprovechando al máximo la longitud del reactor, pero a su vez, la temperatura final obtenida (1134,15 K) se saldría del rango mencionado por Chauvel, aunque se mantendría por debajo de la temperatura máxima de operación para el acero austenítico tipo HK-40 (material de los tubos de los HRT's de la refinería de Barrancabermeja) que es de 1325 K [14]; cabe destacar que a esta temperatura el flujo molar de etileno aumentaría hasta 12,88 mol/s.

### 3.2 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LA SIMULACIÓN CON CARGA ETANO-PROPANO

En la validación del modelo de la pirólisis con carga etano-propano se tuvo en cuenta una mezcla equimolar del fluido en la entrada del reactor [15]; posteriormente se cambió la composición de la corriente de entrada a 25% de etano con un 75% de propano y a 75% de etano con un 25% de propano. Analizando los perfiles del flujo molar, temperatura y conversión se determina si es viable este tipo de cargas en el proceso y cómo afecta este cambio al mismo. Para las tres configuraciones se utilizaron los parámetros de diseño mencionados por Galán [2] (ver anexo K).

**Figura 5. a) Perfiles de flujo molar, b) Perfil de temperatura para la pirólisis de etano-propano (50/50) a lo largo del volumen del reactor.**

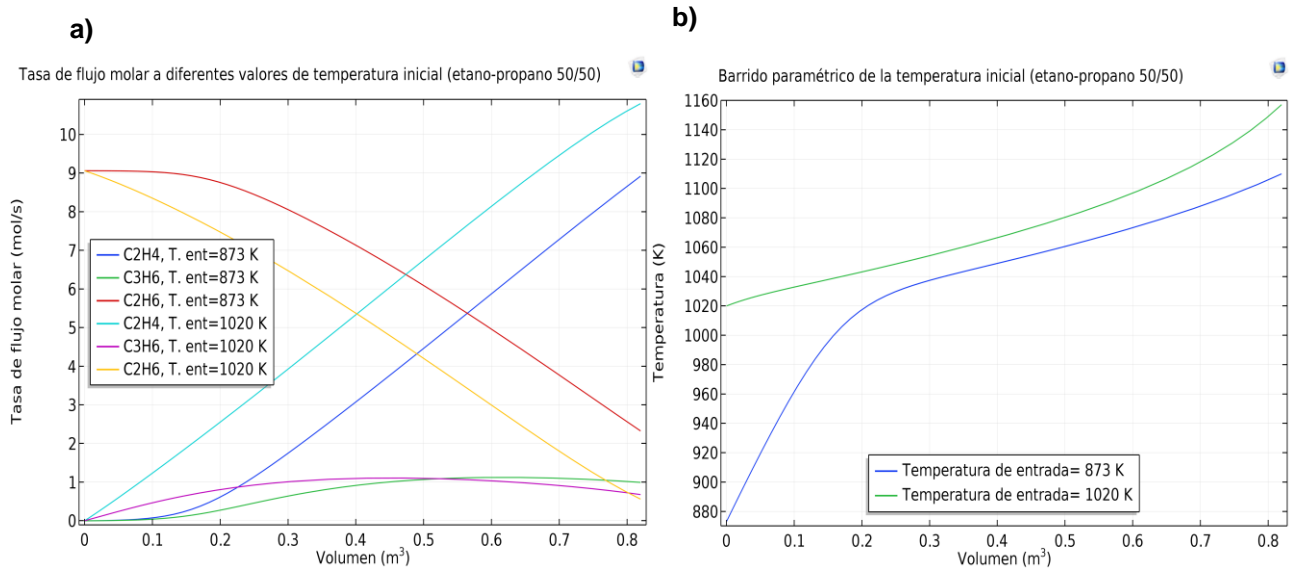


En la figura 5, correspondiente a la simulación de etano-propano, se aprecia una producción de compuestos valiosos como propileno (0,99 mol/s) y buteno (0,65 mol/s) (ver figura 5.a). Con esto se puede concluir que, si se llega a implementar una carga inicial de etano-propano, la producción de etileno disminuiría, pero se producirían compuestos secundarios que le darían un valor agregado al proceso

haciendo de este tipo de carga una buena opción para que los HRT's de la planta funcionen continuamente.

También se evidencia la dificultad mencionada en el modelo de etano donde no se aprovechaba eficientemente la longitud del reactor (ver figura 5.b); con el propósito de mejorar el proceso se llevó a cabo un barrido paramétrico de la temperatura de entrada (ver figura 6) donde se observó el efecto que tiene la temperatura sobre los flujos molares de etano, etileno y propileno.

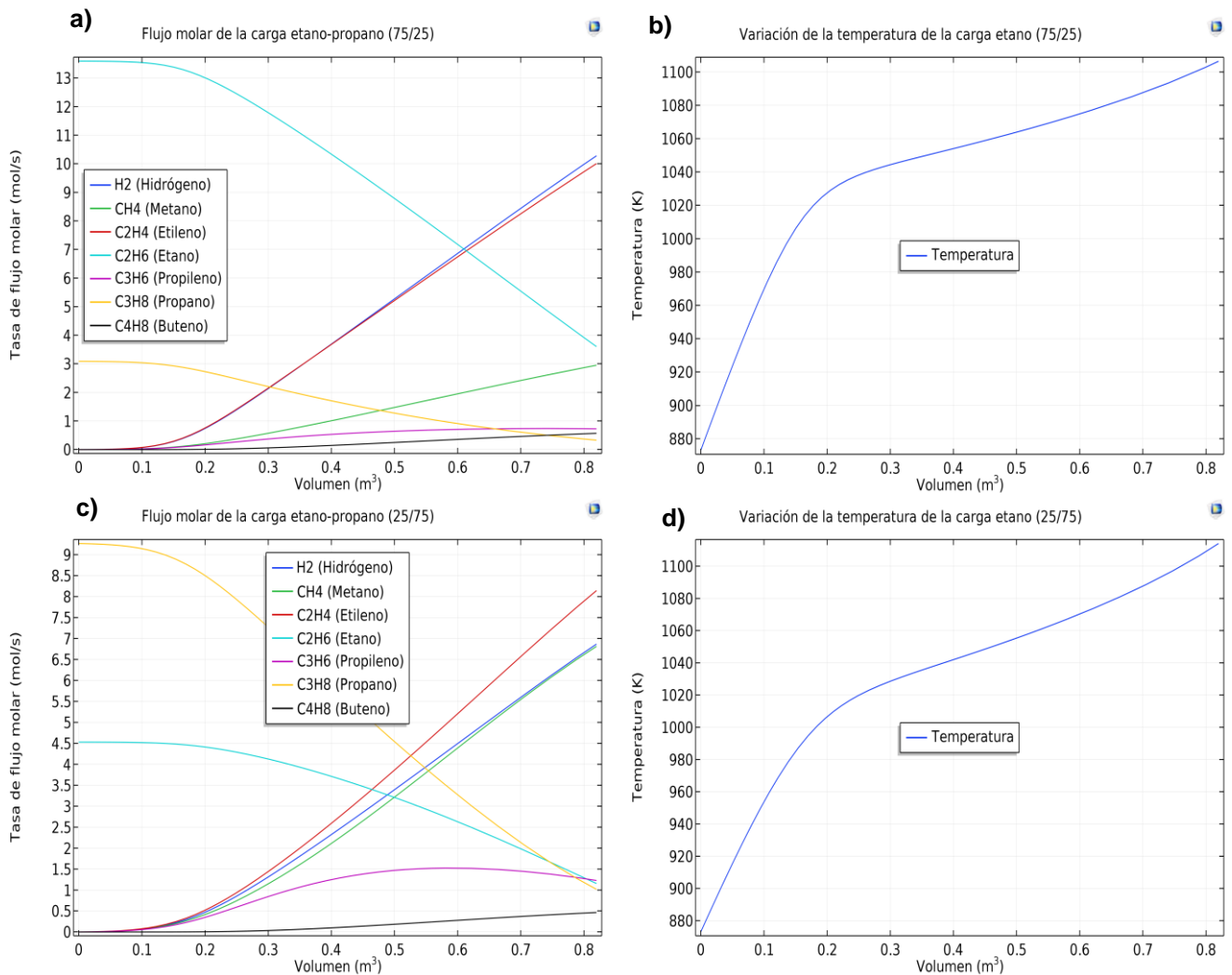
**Figura 6. a) Barrido paramétrico del flujo molar b) Barrido paramétrico de la temperatura para la pirólisis de etano-propano (50/50) a lo largo del volumen del reactor.**



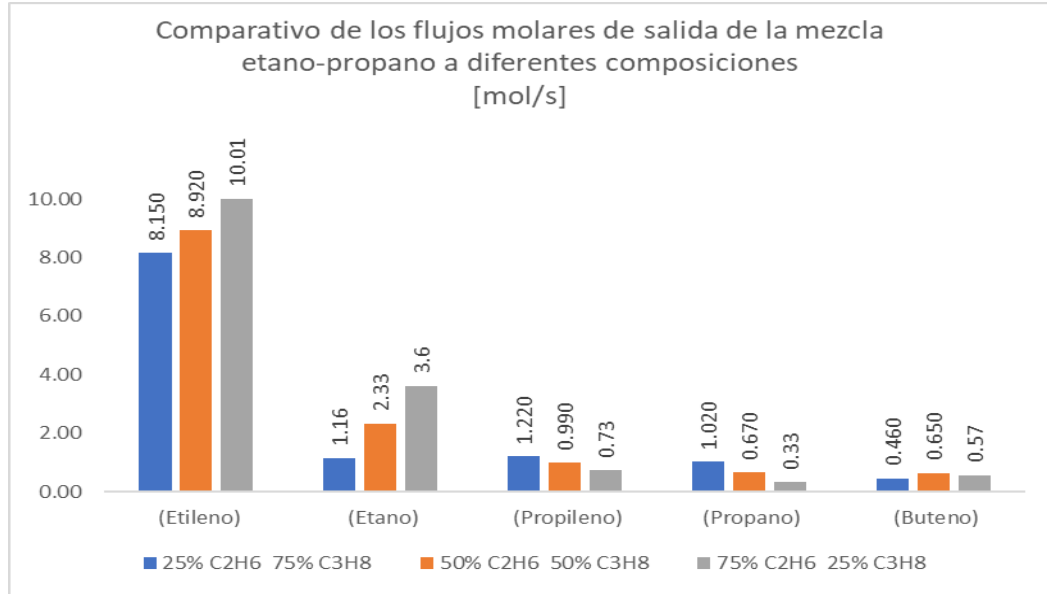
De este barrido se concluye que la temperatura del flujo de entrada al reactor se puede llevar hasta 1020 K aumentando la conversión de etano desde 74,33% hasta un 93,5% (ver anexo K para mayores detalles) y el flujo molar de etileno desde 8,95 mol/s hasta 10,8 mol/s (ver figura 5.a), respecto a la producción de propileno, hay una leve disminución en su producción cuando hay un aumento en la temperatura.

**3.2.1 Comparativo de los modelos para la mezcla etano-propano a 25/75 y 75/25.** En la figura 7 se presentan los perfiles de flujos molares y de temperatura, en donde se varió la composición de entrada de la corriente de alimentación en un 25% de etano y 75% de propano, y un 75% de etano con 25% de propano. Los parámetros utilizados se encuentran en el anexo K.

**Figura 7. a) Perfil de flujo molar (25/75), b) Perfil de temperatura (25/75), c) Perfil de flujo molar (75/25), d) Perfil de temperatura (75/25) para la pirólisis de etano-propano a lo largo del volumen del reactor.**



**Figura 8. Comparativo de los flujos molares de salida de la mezcla etano-propano a diferentes composiciones.**



En las figuras 7 y 8 se observa que la producción de etileno aumentó de 8,14 mol/s a 10 mol/s (ver figura 8), cuando la relación cambia de 25/75 (figura 7.c) a 75/25 (figura 7.a) respectivamente; esta diferencia da a entender que la producción de etileno se ve afectada en gran medida por la composición de entrada de etano y propano. Por otra parte, se observa un aumento en la producción de propileno cuando hay una mayor proporción de propano en el flujo de entrada al horno; cabe resaltar que hay mayor producción de buteno cuando hay una mezcla 50/50 etano-propano (0,65 mol/s), esto probablemente ocurre porque en la reacción para producir buteno los reactivos (etano y propano) están en una relación estequiometría 1:1, como lo muestra la reacción 7 de la tabla C3 del anexo C. La temperatura a la salida, aunque en menor medida, también se ve afectada ya que se aumenta su valor de 1114,1 K (figura 7.d) a 1106,5 K (figura 7.b) cuando disminuye la cantidad de etano presente en el flujo de entrada.

#### 4. CONCLUSIONES

- A partir de los datos obtenidos de las simulaciones de etano se puede decir que el modelo desarrollado en COMSOL simula en forma adecuada al horno reactor, ya que los resultados de dicha simulación mostraron semejanza con los valores de diseño y los valores experimentales de la cromatografía en línea; siendo el error absoluto del flujo molar de etano el más prominente con valores de 5,07% y 4,19% respectivamente.
- Mediante la simulación de las cargas etano-propano (para las composiciones analizadas en este estudio), se demostró que estas mezclas de entrada resultan ser adecuadas para la producción de etileno aun cuando su relación varía, sin necesidad de cambiar parámetros del diseño en el HRT. Cuando la composición cambia de 25/75 a 75/25 se genera una disminución de etileno de 1,86 mol/s y así mismo, un aumento del flujo saliente de propileno de 0,501 mol/s. A su vez, se evidenció que un aumento de la cantidad de propano en el flujo de entrada afecta el balance de energía, disminuyendo la temperatura a la salida del proceso de 1114,1 a 1106,5 K cuando la proporción varía de 25/75 a 75/25 en la relación de etano-propano a la entrada del serpentín.
- Mediante un barrido paramétrico se encontraron las temperaturas adecuadas del flujo a la entrada al serpentín para aprovechar completamente la longitud del reactor; en el caso de la carga etano fue de 1040 K y para la carga etano-propano (50/50) fue de 1020 K. Un mismo comportamiento se observó para el caso de la conversión hacia etileno; cabe resaltar que el material con que están fabricados los serpentines soporta estas temperaturas [14].

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] REN; PATEL, Martin y BLOK, Kornelis. "Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO<sub>2</sub>emissions and production costs," *Energy*, vol. 33, no. 5, pp. 817–833, 2008.
- [2] GALÁN OSORIO, Jose Adenauer. "Definición de condiciones operacionales para aumentar la producción de etano etileno a partir de la pirólisis de mezclas de propano en la planta de etileno II de la GRB," Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2017.
- [3] COX, P. J. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. *Talanta*, 1996, vol. 5, no 43, p. 805.
- [4] COMPAÑIA TÉCNICA INTERNACIONAL DE PROYECTOS. *Manual Operativo Planta Etileno II*. Roma, Italia: CTIP, 1980.
- [5] FROMENT, Gilbert, *et al* "Thermal cracking of light hydrocarbons and their mixtures," *AIChE J.*, vol. 23, no. 1, pp. 93–106, 1977.
- [6] VAN DAMME, P. S; NARAYANAN, S y FROMENT, G. F. "Thermal Cracking of Propane and Propane-Propylene Mixtu rest Pilot Plant Versus Industrial Data," *AIChE J.*, vol. 21, no. 72, pp. 1065–1073, 1975.
- [7] SUNDARAM, K; VAN DAMME, P y FROMENT, Gilbert. "Coke deposition in the thermal cracking of ethane," *AIChE J.*, vol. 27, no. 6, pp. 946–951, 1981.
- [8] M.S Shokrolahi, *et al*. "Modeling of ethane pyrolysis process: A study on effects of steam and carbon dioxide on ethylene and hydrogen productions," *Chem. Eng. J.*, vol. 215–216, pp. 550–560, 2013.
- [9] BERRENI, Mehdi y WANG, Meidhong "Modelling and dynamic optimization of thermal cracking of propane for ethylene manufacturing," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 35, no. 12, pp. 2876–2885, 2011.
- [10] COMSOL Multiphysics®, "Multiphysics cyclopedia." [Online]. Available: <https://www.comsol.com/multiphysics>. [Accessed: 21-Jan-2018].

- [11] COMSOL Multiphysics®, *COMSOL, Multiphysics® User's Guide*, COMSOL 4.3. Mayo del 2012.
- [12] CHAUVEL, Alain y LEFEVBRE, Gills. *Petrochemical processes tec.* Instituto frances del petroleo, 1989.
- [13] ALBRIHT, Lilly; CRYNES, Billy y CORCORAN, William. *Pyrolysis: Theory and Industrial Practice.* New York: Academic Press, 1983.
- [14] KUBOTA MATERIALS. [Online]. Available: [http://www.kubotamaterials.com/alloys/heat\\_resistant/HK-40.pdf](http://www.kubotamaterials.com/alloys/heat_resistant/HK-40.pdf). [Accessed: 24-Nov-2017].
- [15] SUNDARAM, K. M.; FROMENT, G. F. "Modeling of Thermal Cracking Kinetics," *Chem. Eng. Sci.*, no. 32, p. 601, 1977.
- [16] SUNDARAM,K y FROMENT,G. "Kinetics of coke deposition in the thermal cracking of propane," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 34, no. 5, pp. 635–644, 1979.
- [17] COMSOL. Multiphysics®, *Chemical reaction engineering module.* 2017.
- [18] FOGLER, H. Scott. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, Cuarta edi. Pearson, 2008.
- [19] COMSOL. Multiphysics®, *COMSOL Multiphysics Reference Manual*, COMSOL 5.3. 2017.
- [20] COCO simulation environment.[Online]. Available: <https://www.cocosimulator.org/>. [Accessed: 12-Oct-2017].

## BIBLIOGRAFÍA

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

BERRENI, Mehdi y WANG, Meidhong “Modelling and dynamic optimization of thermal cracking of propane for ethylene manufacturing,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 35, no. 12, pp. 2876–2885, 2011.

CHAUVEL, Alain y LEFEVBRE, Gills. *Petrochemical processes tec*. Instituto frances del petroleo, 1989.

COCO simulation environment.[Online]. Available: <https://www.cocosimulator.org/>. [Accessed: 12-Oct-2017].

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

COMSOL Multiphysics®, “Multiphysics cyclopedia.” [Online]. Available: <https://www.comsol.com/multiphysics>. [Accessed: 21-Jan-2018].

COMSOL Multiphysics®, *COMSOL, Multiphysics® User’s Guide*, COMSOL 4.3. Mayo del 2012.

COMSOL. Multiphysics®, *Chemical reaction engineering module*. 2017.

COMSOL. Multiphysics®, *COMSOL Multiphysics Reference Manual*, COMSOL 5.3. 2017.

COX, P. J. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. *Talanta*, 1996, vol. 5, no 43, p. 805.

FOGLER, H. Scott. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, Cuarta edi. Pearson, 2008.

FROMENT, Gilbert, *et al* “Thermal cracking of light hydrocarbons and their mixtures,” *AIChE J.*, vol. 23, no. 1, pp. 93–106, 1977.

GALÁN OSORIO, Jose Adenauer. "Definición de condiciones operacionales para aumentar la producción de etano etileno a partir de la pirólisis de mezclas de propano en la planta de etileno II de la GRB," Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2017.

KUBOTA MATERIALS. [Online]. Available: [http://www.kubotamaterials.com/alloys/heat\\_resistant/HK-40.pdf](http://www.kubotamaterials.com/alloys/heat_resistant/HK-40.pdf). [Accessed: 24-Nov-2017].

M.S Shokrolahi, *et al.* "Modeling of ethane pyrolysis process: A study on effects of steam and carbon dioxide on ethylene and hydrogen productions," *Chem. Eng. J.*, vol. 215–216, pp. 550–560, 2013.

REN; PATEL, Martin y BLOK, Kornelis. "Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO<sub>2</sub>emissions and production costs," *Energy*, vol. 33, no. 5, pp. 817–833, 2008.

SUNDARAM, K. M.; FROMENT, G. F. "Modeling of Thermal Cracking Kinetics," *Chem. Eng. Sci.*, no. 32, p. 601, 1977.

SUNDARAM, K; VAN DAMME, P y FROMENT, Gilbert. "Coke deposition in the thermal cracking of ethane," *AIChE J.*, vol. 27, no. 6, pp. 946–951, 1981.

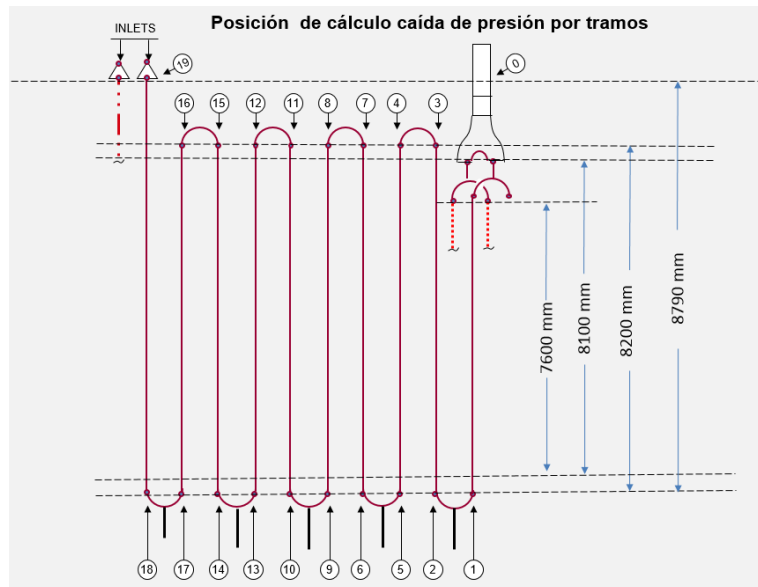
SUNDARAM, K y FROMENT, G. "Kinetics of coke deposition in the thermal cracking of propane," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 34, no. 5, pp. 635–644, 1979.

VAN DAMME, P. S; NARAYANAN, S y FROMENT, G. F. "Thermal Cracking of Propane and Propane-Propylene Mixtu rest Pilot Plant Versus Industrial Data," *AIChE J.*, vol. 21, no. 72, pp. 1065–1073, 1975.

## ANEXOS

### Anexo A. Datos de diseño del serpentín del HRT N°2 caso de estudio.

#### A1. Serpentín del HRT N°2 de la refinería de Barrancabermeja



Área lateral del serpentín = 34,932 m<sup>2</sup>

Diámetro externo del tubo = 0,123 m

Diámetro interno del tubo = 0,108 m

Longitud reactor = 90,4 m

Para hallar el **volumen total del reactor** se sigue la siguiente expresión:

$$v = \frac{L * \pi * D^2}{4}$$

$$v = \frac{90,4 * \pi * 0,108^2}{4} = 0,8281 \text{ m}^3$$

**Anexo B. Datos de diseño y porcentajes máxicos del gas de carga y efluente de la pirólisis de etano y etano-propano.**

**Tabla B1. Datos de diseño para una celda del HRT de la planta etileno II.**

Tipo de hidrocarburo	Etano [4]		Etano-Propano [2]		Unidad
Vapor del proceso	787,65		787,65		g/s
Relación vapor carga $\frac{\text{wt H}_2\text{O}}{\text{wt H.C}}$	0,4		0,4		
Presión normal de operación in/out	309145	198376	300000	238500	Pa
Temperatura normal de operación in/out	913,2	1118	873	1108	K
Flux de calor promedio en superficie exterior tubo	58612,5		61500		W/m <sup>2</sup>
Temperatura de piel permitida	1319	1325	1319	1325	K
Diámetro interno de la tubería	0,108				m
Número de tubos totales	40				
Número de flujos paralelos (serpentes)	4				
Diseño de la tubería	Vertical				
Espesor mínimo de pared	0,006985				m
Velocidad a la salida del serpentín	206,65				m/s

**Tabla B2. Composición de diseño gas de carga y efluente.**

Componentes	Etano [4]		Etano-Propano [15]	
	Porcentaje molar de entrada	Porcentaje molar de salida	Porcentaje molar de entrada	Porcentaje molar de salida
H <sub>2</sub> (Hidrógeno)	0,07%	3,73%	0,00%	3%
CH <sub>4</sub> (Metano)	0,00%	4,41%	0,00%	12%
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (Acetileno)	0,00%	0,32%	0,00%	38%
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (Etileno)	0,36%	48,73%	0,00%	26%
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Etano)	97,67%	39,55%	50,00%	8%
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (Propileno)	0,29%	1,64%	0,00%	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (Propano)	1,60%	0,08%	50,00%	
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (Butadieno)	0,00%	1,53%	0,00%	

## Anexo C. Parámetros y modelos cinéticos que describen el proceso

**Tabla C1. Ecuaciones químicas y sus respectivos parámetros para la pirólisis de etano [8]**

	Reacciones	Factor de frecuencia	Energía de activación
1	$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	4,65E+13 [1/s]	2,73E+05 [J/mol]
2	$2C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 + CH_4$	3,85E+8 [ $m^3/mol * s$ ]	2,73E+05 [J/mol]
3	$C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$	5,89E+10 [1/s]	2,15E+05 [J/mol]
4	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	4,69E+10 [1/s]	2,12E+05 [J/mol]
5	$C_3H_6 \rightarrow C_2H_2 + CH_4$	3,794E+11 [1/s]	1,54E+05 [J/mol]
6	$C_2H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_4H_6$	1,03E+09 [ $m^3/mol * s$ ]	1,73E+05 [J/mol]
7	$2C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + 2CH_4$	6,37E+20 [ $m^3/mol * s$ ]	5,30E+05 [J/mol]
8	$C_2H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	7,08E+10 [ $m^3/mol * s$ ]	2,53E+05 [J/mol]
9	$C_2H_4 \rightarrow 2C + 2H_2$	5,00E+14 [1/s]	2,24E+05 [J/mol]
10	$C_3H_6 \rightarrow 2C + 3H_2$	2,77E+09 [1/s]	1,16E+05 [J/mol]
11	$C_4H_6 \rightarrow 4C + 3H_2$	5,61E+18 [1/s]	2,74E+05 [J/mol]

**Tabla C2. Valores de las constantes de equilibrio para las reacciones reversibles de la pirólisis de etano y etano propano a determinadas temperaturas [15]**

Ecuación	Constante	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 C3. Ecuaciones químicas y sus respectivos parámetros para la pirólisis de etano-propano [8].**

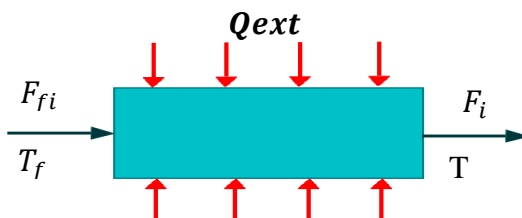
	<b>Reacciones</b>	<b>Factor de frecuencia</b>	<b>Energía de activación</b>
<b>1</b>	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	4,69E+10 [1/s]	2,12E+05 [J/mol]
<b>2</b>	$C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$	5,89E+10 [1/s]	2,15E+05 [J/mol]
<b>3</b>	$C_3H_8 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$	2,53e+10 [ $m^3/mol * s$ ]	2,47E+02 [J/mol]
<b>4</b>	$2C_3H_6 \rightarrow 3C_2H_4$	1,51E+11 [ $m^3/mol * s$ ]	2,34E+05 [J/mol]
<b>5</b>	$2C_3H_6 \rightarrow 0,5 C_6 + 3CH_4$	1,42E+09 [ $m^3/mol * s$ ]	1,90E+05 [J/mol]
<b>6</b>	$C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	3,79E+11 [1/s]	2,49E+05 [J/mol]
<b>7</b>	$C_3H_6 + C_2H_6 \rightarrow C_4H_8 + CH_4$	1,00E+11 [ $m^3/mol * s$ ]	2,51E+05 [J/mol]
<b>8</b>	$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	4,65E+13 [1/s]	2,73E+05 [J/mol]
<b>9</b>	$C_2H_4 + C_2H_2 \rightarrow C_4H_6$	1,02E+09 [ $m^3/mol * s$ ]	1,73E+05 [J/mol]
<b>10</b>	$C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	7,08E+13 [ $m^3/mol * s$ ]	2,53E+05 [J/mol]
<b>11</b>	$C_2H_4 \rightarrow 2C + 2H_2$	1,93E+07 [1/s]	2,08E+05 [J/mol]
<b>12</b>	$C_3H_6 \rightarrow 3C + 3H_2$	5,82E+11[1/s]	3,08E+05 [J/mol]

**Tabla C4. Valores de las constantes de equilibrio para las reacciones reversibles de la pirólisis de etano- propano a determinadas temperaturas [15]**

<b>Ecuación</b>	<b>Constante</b>	<b>1048,2 K</b>	<b>1073,1 K</b>	<b>1098,1 K</b>
$C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$	K2	7,40E-02	1,02E-02	1,38E-01
$C_3H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	K6	9,85E-03	1,38E-02	1,89E-02
$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	K8	8,90E-03	1,28E-02	1,80E-02

## Anexo D. Balances del horno reactor térmico

### D1. Balance másico de especies en un horno reactor térmico.



$$\frac{dF_i}{dV} = R_i \quad (a)$$

Donde:

$$F_i = \text{Flujo molar de la especie} [mol/s] \quad R_i = \text{Velocidad de la especie} \left[ \frac{mol}{m^3 * s} \right]$$

$$V = \text{Volumen del reactor} [m^3],$$

El término de la concentración está definido como:

$$c_i = \frac{F_i}{v} \quad (b)$$

Donde:

$$v = \text{Tasa de flujo volumétrico} [m^3/s]$$

Para gases ideales la tasa de flujo volumétrico dentro del reactor se expresa como:

$$v = \frac{RT}{P} \sum_i F_i \quad (c)$$

Así que la concentración de la especie  $i$  se define de la siguiente manera:

$$c_i = \frac{P}{RT} \frac{F_i}{\sum_i F_i} \quad (d)$$

## D2. Balance de energía para un horno reactor térmico.

La ecuación que describe el balance de energía en un reactor flujo pistón no isotérmico es:

$$\sum_i F_i C_{p,i} \frac{dT}{dV} = Q + Q_{ext} \quad (e)$$

Donde:  $C_{p,i}$  = Capacidad calorífica molar de la especie  $\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$

$T$  = temperatura [K]

$Q_{ext}$  = Calor añadido al sistema  $[W/m^3]$

$Q$  es el calor debido a la reacción química  $W/m^3$ , el cuál se describe a continuación:

$$Q = - \sum_j H_j r_j \quad (f)$$

Donde:  $H_j$  es la entalpía de reacción  $[J/mol]$  y  $r_j$  es la velocidad de reacción  $mol/m^3 \cdot s$ .

Para determinar el calor añadido al sistema ( $Q_{ext}$ ), se analizó dimensionalmente la ecuación del balance de energía, para determinar una ecuación que relacionara este término con el calor que se transfiere en las paredes  $Q_{(z)}$  el cual es un dato conocido en el diseño.

Partiendo de la ecuación general de balance de energía dependiente de la longitud del reactor:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{\sum F_i C_{p,i}} \left[ Q_{(z)} \pi d_t + \frac{\pi d_t^2}{4} \sum r_i (-\Delta H) \right] \quad (g)$$

Donde:  $d_t$  = Diámetro del reactor [m]

$Q_{(z)}$  = Calor que se transfiere en las paredes  $[W/m^3]$

Despejando dZ del lado izquierdo de la ecuación:

$$dT = \frac{1}{\sum F_i C_{p,i}} * dZ * \frac{\pi * d_t^2}{4} \left[ \frac{4 * Q(z)}{dt} + \sum r_i(-\Delta H) \right] \quad (h)$$

y teniendo en cuenta que el volumen se expresa como:

$$V = Z * \frac{\pi * d_t^2}{4}$$

Se encuentra la siguiente ecuación:

$$dT = \frac{1}{\sum F_i C_{p,i}} * dV * \left[ \frac{4 * Q(z)}{d_t} + \sum r_i(-\Delta H) \right] \quad (i)$$

organizando la ecuación quedaría:

$$\sum_i F_i C_{p,i} \frac{dT}{dV} = \left[ \frac{4 * Q(z)}{d_t} + \sum r_i(-\Delta H) \right] \quad (j)$$

Al igualar la ecuación (j) con la ecuación (a) describe el balance de energía se llega a la expresión que define el calor añadido al sistema en función del diámetro interno del reactor y del calor que se transfiere en las paredes.

$$Q_{ext} = \frac{4 * Q(z)}{d_t} \quad (k)$$

La ecuación (k) es la necesaria para poder introducir el calor añadido al sistema en COMSOL, puesto que en literatura se reporta un valor dimensionalmente diferente.

### Anexo E. Parámetros de diseño del HRT N°2

Descripción	Nombre del parámetro en COMSOL	Expresión
Presión a la entrada del reactor	P_in	309145 [Pa]
Presión a la salida del reactor	P_out	198376 [Pa]
Temperatura inicial	Tin	913.2 [K]
Relación vapor carga	VH	0.4
Flujo de entrada de hidrocarburos	F_H	564 [g/s]
Volumen del reactor	V_react	0.82 [m <sup>3</sup> ]
Calor añadido al sistema	Q_ext	2170820 [W/m <sup>3</sup> ]
Peso molecular carbono	M_C	12.0107 [g/mol]
Porcentaje mol de C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	pomol_C2H6	0.9716
Porcentaje mol de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	pomol_C2H4	0.0036
Porcentaje mol de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	pomol_C3H8	0.016
Porcentaje mol de CH <sub>4</sub>	pomol_CH4	0.0058
Porcentaje mol de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	pomol_C3H6	0.0029
Temperatura de relación para las ctes de equilibrio	Te1	1048 [K]
Constante de gases ideales	Con	8.314 [J/(K*mol)]
Entalpia de la reacción N° 1	dH1	-136330 [J/mol]
Entalpia de la reacción N° 3	dH3	-124390 [J/mol]
Entalpia de la reacción N° 5	dH5	-133250 [J/mol]
Constante de equilibrio para la reacción N°1	K2_1	8.90e-3 [(mol*s)/m <sup>3</sup> ]
Constante de equilibrio para la reacción N°3	K2_3	(0.074) [(mol*s)/m <sup>3</sup> ]
Constante de equilibrio para la reacción N°5	K2_5	(0.00985) [(mol*s)/m <sup>3</sup> ]

Se aclara que para COMSOL Multiphysics® el separador decimal es un punto.

**Anexo F. Comparativo de las variables operacionales entre simulaciones y literatura**

	<b>Temperatura de entrada</b>	<b>Temperatura de salida</b>	<b>Conversión a etano</b>	<b>Conversión a propano</b>	<b>Selectividad hacia etileno</b>
	<b>K</b>	<b>K</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
<b>Etano</b>					
<b>COMSOL</b>	913,2	1105,52	66,745		86,5
<b>Diseño</b>		1118,2	59,30		90,7
<b>Galán</b>		1118	68,5		78,2
<b>Etano-Propano 50/50</b>					
<b>COMSOL</b>	873	1110	74,32	89,2	
<b>Galán</b>		1108	55,43	88,5	

## Anexo G. Datos de los reactores HRT N°3 y HRT N°1

**Tabla G1. datos de diseño para el HRT N°3 [2]**

<b>HRT N°3 con cero días de operación</b>				
	<b>Datos de campo y DCS</b>	<b>COMSOL</b>	<b>MATLAB</b>	<b>Unidades</b>
<b>Carga Entrada</b>	94,5			g/s
<b>Vapor de dilución</b>	222,705			g/s
<b>Presión in</b>	273646			Pa
<b>Presión out</b>	250900			Pa
<b>Temperatura in</b>	780,7			K
<b>Temperatura out</b>	1022	1023,5	1022	K
<b>Q_ext</b>	344444,4			W/m <sup>3</sup>
<b>Conversión etano</b>		19,8500%	19,40%	%
<b>Selectividad a Etileno</b>		99,70%	99,48%	%
<b>Selectividad a propileno</b>		0,0013%	0,69%	%

**Tabla G2. datos de diseño para el HRT N°1 [2]**

<b>HRT N°1 con tres días de operación</b>				
	<b>Datos de campo y DCS</b>	<b>COMSOL</b>	<b>MATLAB</b>	<b>Unidades</b>
<b>Carga Entrada</b>	466,2			g/s
<b>Vapor de dilución</b>	222,7			g/s
<b>Presión in</b>	335682			Pa
<b>Presión out</b>	250900			Pa
<b>Temperatura in</b>	797			K
<b>Temperatura out</b>	1097	1109,42	1097	K
<b>Q_ext</b>	2288888,88			W/m <sup>3</sup>
<b>Conversión etano</b>		71,8200%	56,30%	%
<b>Selectividad a Etileno</b>		86,11%	81,44%	%
<b>Selectividad a propileno</b>		0,0014%	1,13%	%

**Tabla G.3 Comparación de los flujos molares de entrada y salida entre COMSOL y MATLAB para el HRT N°3 [2]**

HRT N°3	Entrada mol/s		Salida mol/s	
Componentes	COMSOL	MATLAB	COMSOL	MATLAB
H <sub>2</sub> (Hidrógeno)			0,62	0,583
CH <sub>4</sub> (Metano)	0,074	0,074	0,12	0,112
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (Acetileno)			0,014	0,011
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (Etileno)			0,61	0,578
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Etano)	3	3	2,39	2,419
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (Propileno)			0,00001	0,004
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (Propano)	0,055	0,055	0,029	0,033
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (Butadieno)			0,0038	0,0026
Coque			0,00012	

**Tabla G.4 Comparación de los flujos molares de entrada y salida entre COMSOL y MATLAB para el HRT N°1 [2]**

HRT N°1	Entrada mol/s		Salida mol/s	
Componentes	COMSOL	MATLAB	COMSOL	MATLAB
H <sub>2</sub> (Hidrógeno)			8,39	7,78
CH <sub>4</sub> (Metano)	0,195	0,195	1,38	1,66
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (Acetileno)			0,073	0,083
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (Etileno)			7,46	6,79
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Etano)	14,82	14,82	6,14	6,48
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (Propileno)			0,00012	0,094
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (Propano)	0,396	0,396	0,076	0,10
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (Butadieno)			0,51	0,52
Coque			0,0048	0
Sumatoria	15,411	15,411	24,05	23,50

**Tabla G.5 Resultados de la composición efluente de los dos reactores en operación simulado en COMSOL**

<b>Composición efluente de los reactores de operación COMSOL</b>			
<b>Componentes</b>	<b>HRT N°3 [mol/s]</b>	<b>HRT N°1 [mol/s]</b>	<b>Totales [mol/s] (mezclas)</b>
<b>H<sub>2</sub> (Hidrógeno)</b>	0,61	8,39	9,01
<b>CH<sub>4</sub> (Metano)</b>	0,11	1,37	1,48
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Acetileno)</b>	0,013	0,07	0,08
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Etileno)</b>	0,60	7,46	8,07
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Etano)</b>	2,38	6,14	8,53
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (Propileno)</b>	0,0000	0,0001	0,0001
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (Propano)</b>	0,03	0,076	0,10
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (Butadieno)</b>	0,0038	0,50	0,51
<b>Coque</b>	0,0001	0,0047	0,0048

**Tabla G.6 Resultados de la composición efluente de los dos reactores en operación simulados por Galán utilizando MATLAB[2]**

<b>Composición efluente de los reactores de operación MATLAB</b>			
<b>Componentes</b>	<b>HRT N°3 [mol/s]</b>	<b>HRT N°1 [mol/s]</b>	<b>Totales [mol/s] (Mezclas)</b>
<b>H<sub>2</sub> (Hidrógeno)</b>	0,58	7,77	8,36
<b>CH<sub>4</sub> (Metano)</b>	0,11	1,65	1,77
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Acetileno)</b>	0,011	0,082	0,093
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Etileno)</b>	0,58	6,79	7,37
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Etano)</b>	2,412	6,48	8,89
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (Propileno)</b>	0,004	0,094	0,098
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (Propano)</b>	0,033	0,101	0,134
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (Butadieno)</b>	0,0025	0,52	0,52

## Anexo H. Perfiles de flujo molar y temperatura para el HRT N°3 y el HRT N°1

Figura H.1 flujo molar de la carga etano para el HRT N°3

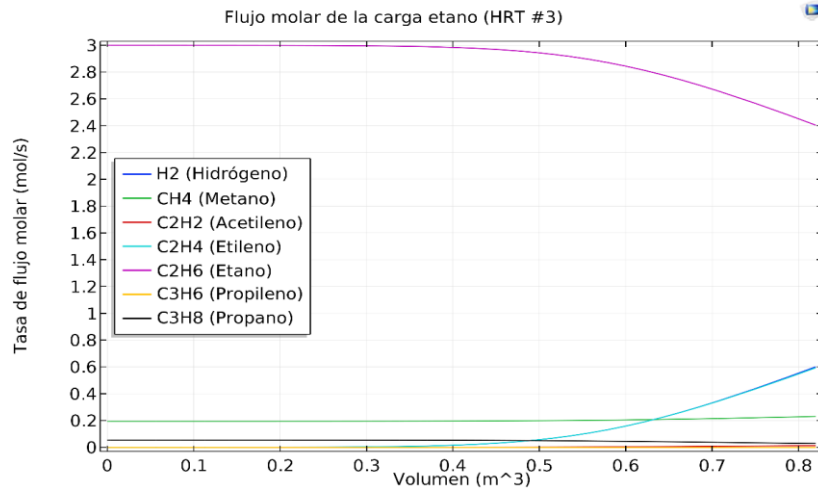


Figura H.2 Perfil de la temperatura para la carga etano para el HRT N°3

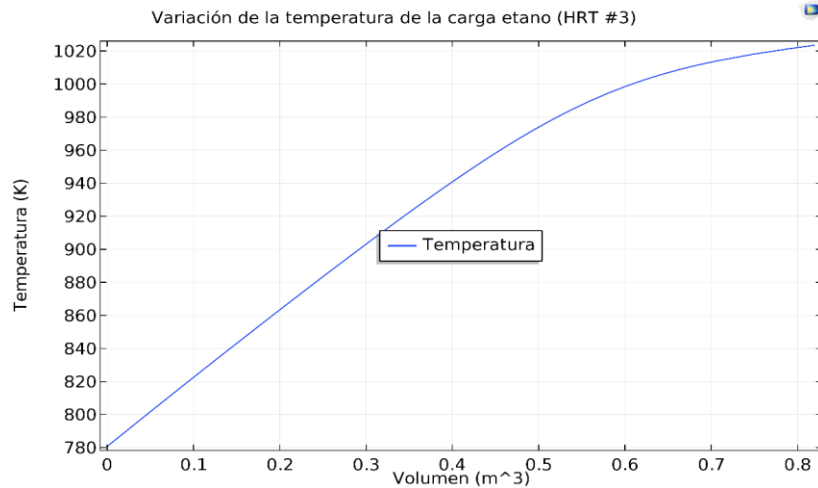


Figura H.3 flujo molar de la carga etano para el HRT N°1

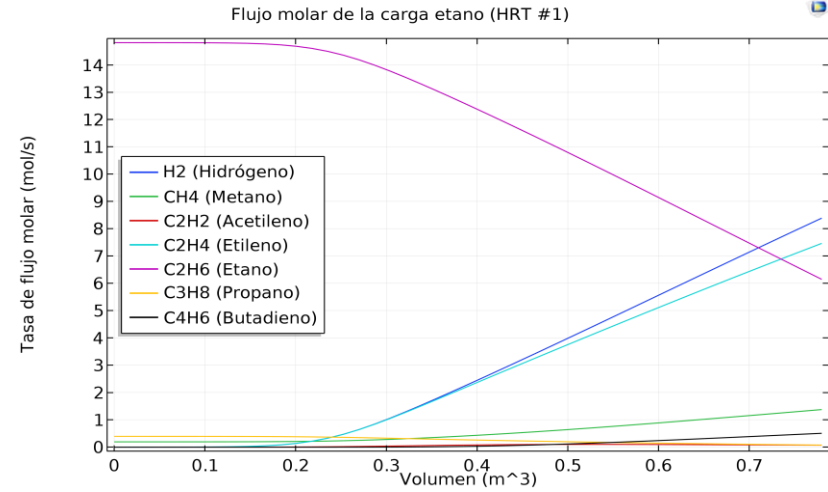
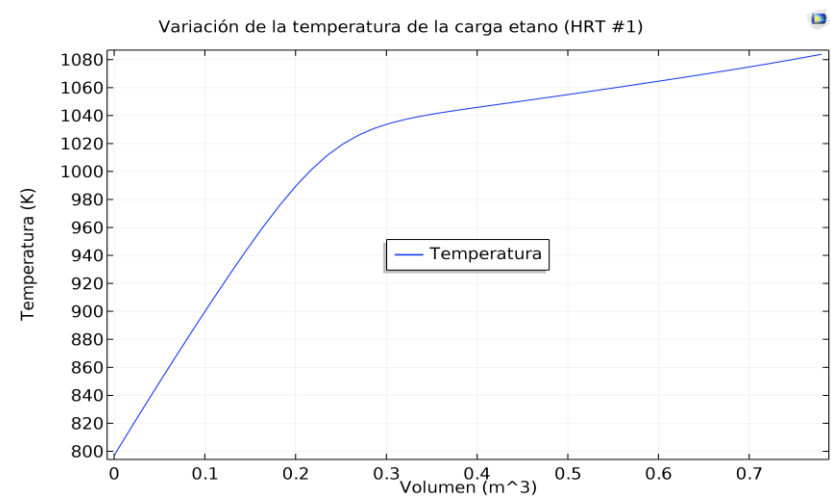


Figura H.4 Perfil de la temperatura para la carga etano para el HRT N°1



## Anexo I. Parámetros de diseño para el modelo etano-propano

Descripción	Nombre del parámetro en COMSOL	Expresión
Temperatura de entrada	T <sub>in</sub>	873 [K]
Flujo de entrada de hidrocarburos	F <sub>H</sub>	545 [g/s]
Relación vapor carga	V <sub>H</sub>	0.4
Presión de entrada	P <sub>in</sub>	300000 [Pa]
Presión de salida	P <sub>out</sub>	2.385E5 [Pa]
Volumen del reactor	V <sub>react</sub>	0.82 [m <sup>3</sup> ]
Calor añadido al sistema	Q <sub>ext</sub>	2207054.78 [W/m <sup>3</sup> ]
Porcentaje mol de propano en la mezcla	pc <sub>C3H8</sub>	0.5
Porcentaje mol de etano en la mezcla	pc <sub>C2H6</sub>	0.5
Temperatura de relación para las constantes de equilibrio	T <sub>e1</sub>	1048 [K]
Constante de gases ideales	R	8.314 [J/(K*mol)]
Entalpia de la reacción N°2	dh <sub>2</sub>	-124390 [J/mol]
Entalpia de la reacción N°6	dh <sub>6</sub>	-133250 [J/mol]
Entalpia de la reacción N°8	dh <sub>8</sub>	-136330 [J/mol]
Constante de equilibrio para la reacción N°2	k <sub>2_2</sub>	(0.074) [(mol*s)/m <sup>3</sup> ]
Constante de equilibrio para la reacción N°6	k <sub>2_6</sub>	(0.00985)[(mol*s)/m <sup>3</sup> ]
Constante de equilibrio para la reacción N°8	k <sub>2_8</sub>	8.90e-3 [(mol*s)/m <sup>3</sup> ]

Se aclara que para COMSOL Multiphysics® el separador decimal es un punto.

## Anexo J. Perfiles de concentración y temperatura para el modelo en dos dimensiones (2D)

Figura J1. Perfil de la concentración de etileno a lo largo del serpentín obtenido de la simulación en COMSOL

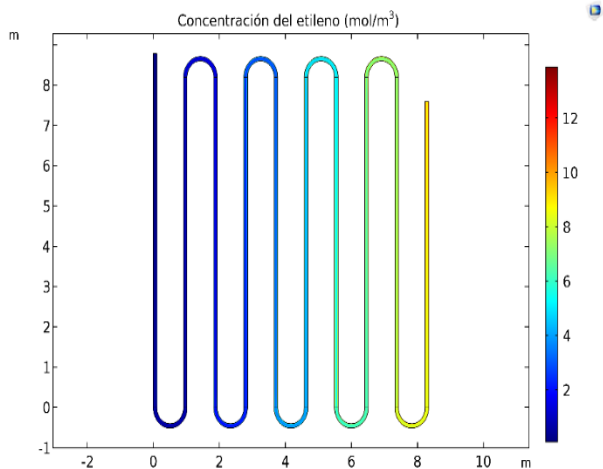


Figura J3. Perfil de la temperatura a lo largo del serpentín obtenido de la simulación COMSOL

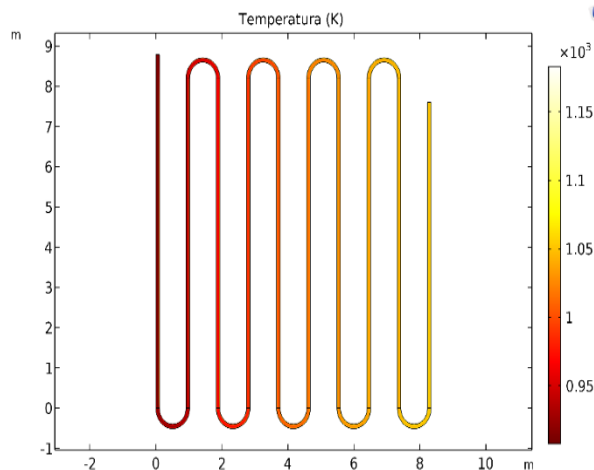


Figura J5. Perfil de la concentración de etano a lo largo del HRT simulado en COMSOL

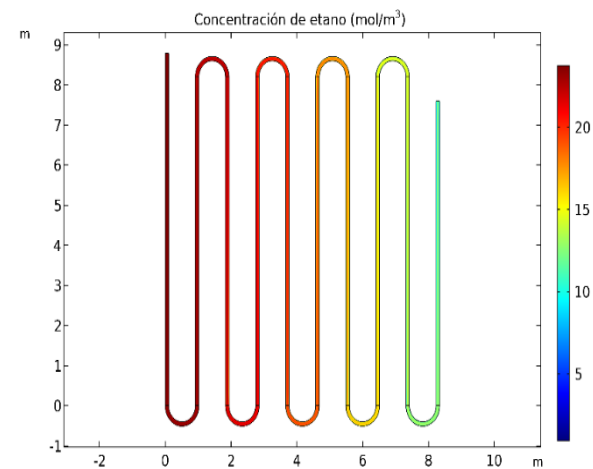


Figura J2. Perfil de la concentración de etileno a la salida del serpentín obtenido de la simulación en COMSOL

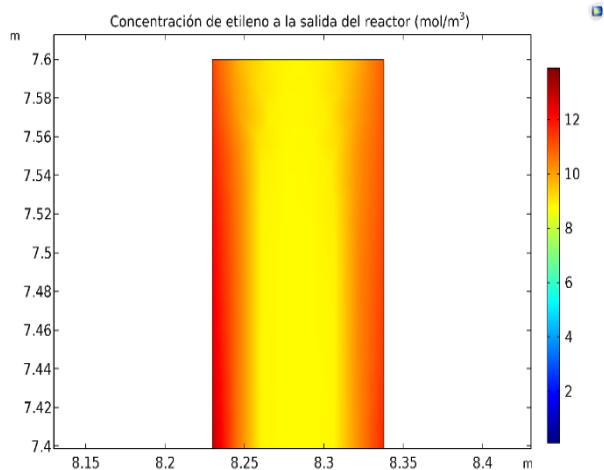


Figura J4. Perfil de la temperatura a la salida del serpentín obtenido de la simulación en COMSOL

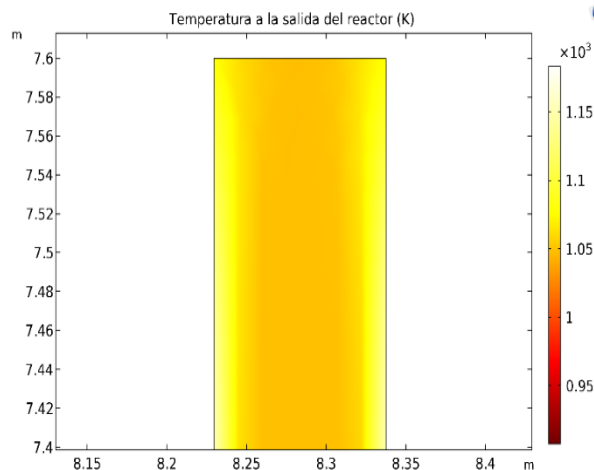
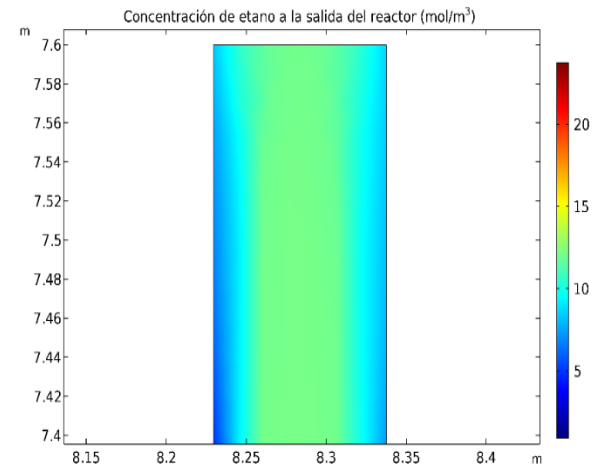


Figura J6. Perfil de la concentración de etano a la salida del HRT simulado en COMSOL



## Anexo K. Parámetros de diseño para la carga etano-propano

Tabla K1. Parámetros de diseño para la carga etano-propano a diferentes composiciones de entrada [2]

Variable	25 / 75 % wt mezcla	50 / 50 % wt mezcla	75 / 25 % wt mezcla
Temperatura entrada gas de proceso, [k]	873		
Presión entrada, [Pa]	309145	309145	309145
Presión salida, [Pa]	253000	243800	239900
Qz, [ J/(mol * s <sup>2</sup> ) ]	59590	65150	71050
Conversión Propano [%]	87,2	88,4	89,3
Conversión Etano [%]	46,8	56,1	59,4
Selectividad a Etileno [%]	71,1	78,5	86,1
Selectividad a Propileno [%]	20,6	21,4	27,8

Figura K1. Conversión a diferentes valores de temperatura inicial para la carga etano-propano (50/50)

