



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**UN ESTUDIO SOBRE EL DISEÑO OPTIMO DE
HORNOS DE PIROLISIS**

270

LUIS FELIPE PACHECO LLANES

INGENIERO QUIMICO

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS. Tesis
ADQ. 6475
FECHA
PROC. Mt 256



0. 0004

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE : ING. ENRIQUE BARRIGA GUZMAN
VOCAL : ING. CARLOS MENA BRITO FLORES
SECRETARIO : ING. GERARDO BAZAN NAVARRETE
1er SUPLENTE : ING. ALEJANDRO RAMIREZ GRUCUK
2do SUPLENTE : ING. GERARDO RODRIGUEZ ALONSO

SITIO DONDE SE DESARROLLA EL TEMA:

BIBLIOTECA DE LA FACULTAD

NOMBRE Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

LUIS FELIPE PACHECO LLANES

NOMBRE Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

ING. CARLOS MENA BRITO FLORES

RITA, LUGARDO, RAMON, MARGARITA.

I N D I C E

PROLOGO.....	3
CAP. I.- EL ETILENO EN LA DECADA DE LOS 70'S....	4
El reactor de etileno.	
Tecnología clásica.	
Qué optimizar?	
CAP. II.- MODELO DE LA FUNCION OBJETIVO.....	14
Modelo del horno.	
Formación de carbón.	
Costos.	
CAP. III.-RESULTADOS.....	34
Influencia del calentamiento.	
Búsqueda del punto óptimo.	
AP. "A".- SISTEMA REACCIONANTE.....	46
AP. "B".- DESCRIPCION DEL MODELO PROGRAMADO.....	51
AP. "C".- NOMENCLATURA.....	55
AP. "D".- BIBLIOGRAFIA.....	58

P R O L O G O

El diseño de hornos de pirólisis, a pesar de ser un campo explorado con bastante amplitud desde hace mucho tiempo (1, 10, 14, 18, 28), continúa siendo objeto de frecuentes revisiones (4, 5, 6, 7, 15) en virtud de la importancia que tiene el proceso en la industria petroquímica.

Aquí estudiaremos la posibilidad de mejorar un horno típico mediante el cambio de ciertas condiciones en la sección radiante. Obviamente, la conveniencia del nuevo diseño estará reflejada directamente en su costo.

C A P I T U L O I

EL ETILENO EN LA DECADA DE LOS 70'S

El crecimiento de la demanda de etileno ha sido el factor determinante que ha fijado la producción de olefinas en casi todo el mundo (23), pues se ha mantenido constante en 17-18% - desde hace 30 años aproximadamente. De continuar esta situación, - se estima que para 1980 la demanda será de 60 millones de toneladas métricas.

	1950	1960	1970	1980
Norte América	0.61	2.5	7.9	18-21
Europa Occ.	0.03	0.7	5.9	18-20
Europa Or.	----	---	1-1.3	6-8
Japón	----	0.08	3.0	7-9
Resto Mundo	----	0.02	.7-.8	5-6
T O T A L	0.67	3.3	18.7	54-64
% crec. anual	----	17.0	18.0	12-14

TABLA 1.- Demanda mundial de etileno, millones de toneladas métricas.

Aunque esta situación es factible, probablemente su realización dependa de la solución de muchos problemas originados entre otras causas, por la incertidumbre acerca del tamaño de las futuras plantas de olefinas, el papel de la tecnología y el efecto

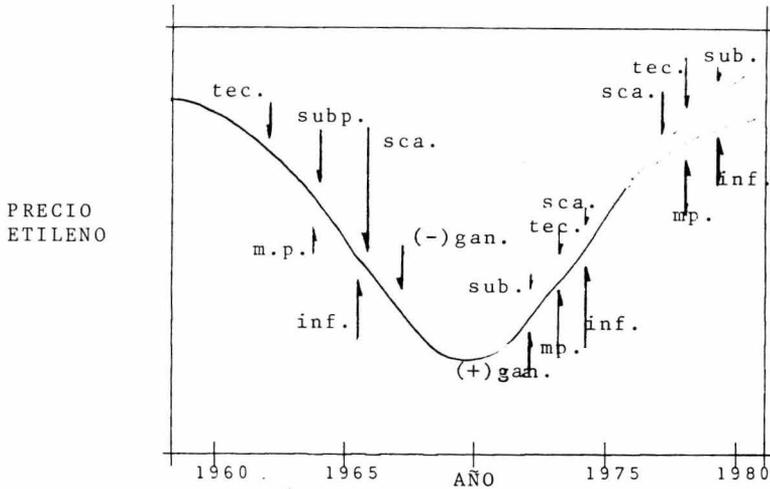


FIGURA 1.- La longitud de las flechas muestran el efecto de esas variables sobre el precio del etileno (Ref. 23).

de la inflación en los costos de capital. La cuestión a resolver es cómo dirigir el futuro progreso tecnológico y otras mejoras en la productividad contra los costos de materia prima y la inflación.

La inflación ha llegado a todas partes y lo más --- probable es que los costos en la industria se mantengan altos en todas las areas. El alza de costos en la materia prima ha podido neutralizarse un poco, gracias a la comercialización de los productos de la pirólisis (propileno, butadieno y gasolinas). De hecho, la relativa economía de las diferentes cargas depende no sólo de sus costos directos, sino también del valor asignado a sus ---- subproductos.

Por otra parte, el progreso técnico juega importante papel en el mejoramiento de la productividad y en consecuencia contra la inflación. En este sentido, los procesos básicos han sufrido considerables mejorías durante la década pasada (principalmente en la sección de pirólisis de la planta), lo cual se ha reflejado apreciablemente en los costos. Aunque en los últimos años se llegó a pensar que muy poco quedaba por hacer, la verdad es que una cuidadosa revisión descubre aún muchas fallas.

A continuación mencionamos algunas opciones para el mejoramiento de la planta.

- Un proceso catalítico a temperaturas reducidas para hacer más eficiente el uso del hidrógeno de la alimentación.

- Un diseño del horno para lograr tiempos de residencia menores a 100 milisegundos.

- Un proceso de separación que no requiera refrigeración.

- Pirólisis a presiones que serían fijadas por la sección de separación.

- Control más eficiente del calentamiento de la sección radiante del horno.

En este trabajo estudiaremos este último punto.

El reactor de etileno.- Un horno de pirólisis típico, es un calentador tubular de fuego directo que consta de una sección radiante y otra de convección. La primera contiene los tubos donde se efectúan las reacciones de la pirólisis y se encuentra encerrada por una caja de material refractario; es calentada por medio de quemadores localizados en las paredes, en el --

suelo ó en el techo. Es aquí donde la mezcla es pirolizada a las olefinas deseadas.

La sección de convección extrae el calor no absorbido en la de radiación y con ello se precalienta la alimentación de hidrocarburos, el vapor de proceso y agua que será alimentada a calentadores de servicio. Generalmente también suele aprovecharse lo anterior para generar vapor de alta presión.

Ambas secciones están rodeadas por una estructura de acero que soporta al horno y las plataformas necesarias para la revisión periódica de los tubos y quemadores.

Casi cualquier mezcla de hidrocarburos puede ser pirolizada para producir olefinas (30). Generalmente las fracciones ligeras, que tienen los mayores contenidos de hidrógeno, son lo mejor para la producción de etileno. Mientras mas pesada sea la carga, menor será el rendimiento de etileno y mayor el de otras olefinas (Tablas 2 y 3).

Antes de 1960, los hornos para producir etileno eran diseñados comúnmente con largos tiempos de residencia para cargas ligeras y severidades moderadas. A partir de esa fecha los avances en la tecnología de la pirólisis se han dirigido a maximizar los rendimientos de las olefinas en general, mas que del etileno, mediante tiempos de residencia cortos, cargas mas pesadas y mejores condiciones de severidad. El empleo de naftas y fracciones mas pesadas como carga, en Japón y Europa, ha permitido el estudio de la cinética mas a fondo y junto con el advenimiento de mejores materiales de construcción han dado origen a los modernos hornos de pirólisis.

En México se usa etano como carga para producir el etileno. A continuación describimos una planta típica, asumiendo que se procesa una carga de este tipo.

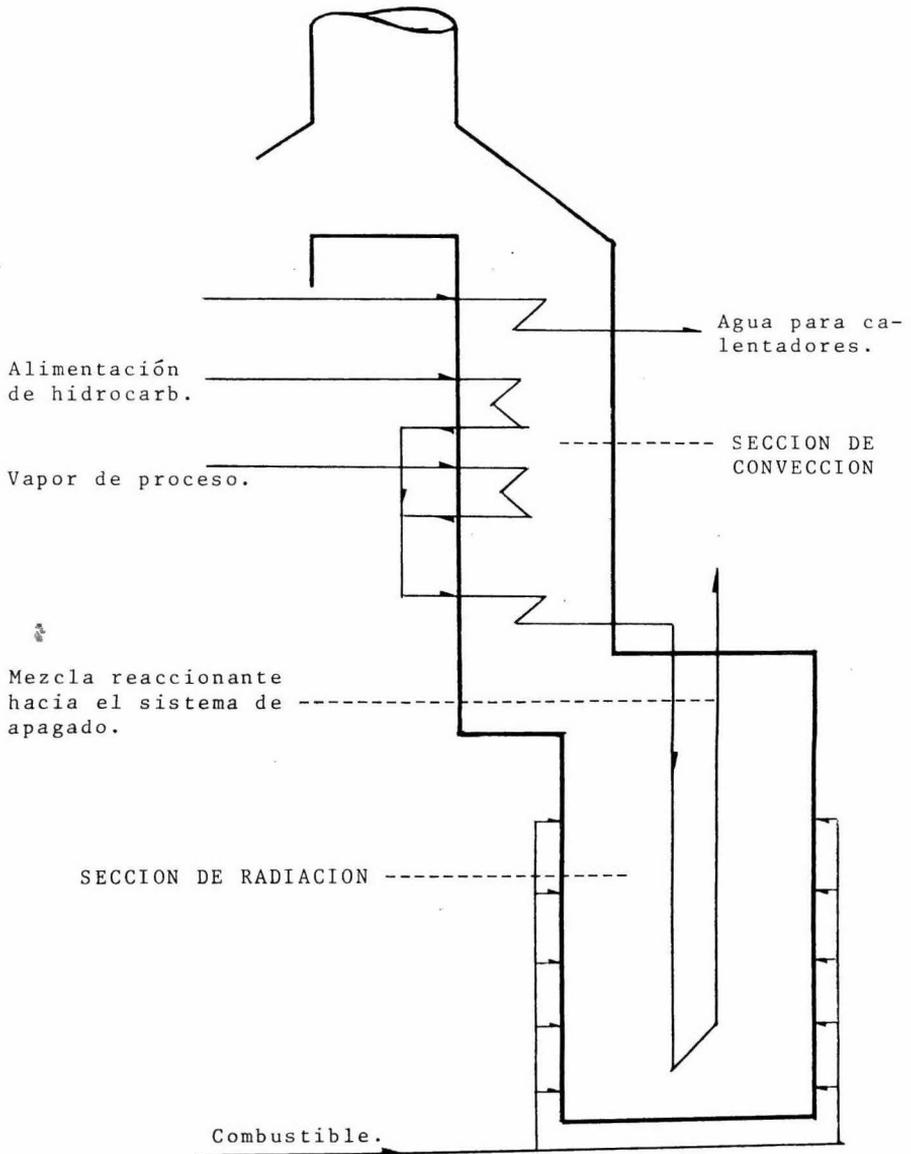


FIGURA 2.- Dibujo esquematizado de un horno de pirólisis.

CARGA	ETANO		PROPANO		n-BUTANO		i-BUTANO	
	ENT	SAL	ENT	SAL	ENT	SAL	ENT	SAL
H ₂	0.0	32.7	0.0	13.8	0.0	9.0	0.0	13.1
CH ₄	0.0	6.3	0.0	36.3	0.0	37.2	0.0	21.6
C ₂ H ₂	0.0	0.2	0.0	0.3	0.0	0.5	0.0	---
C ₂ H ₄	2.0	33.8	0.0	30.0	0.0	28.1	0.0	2.7
C ₂ H ₆	95.2	24.9	0.4	5.0	0.0	6.2	0.0	1.5
C ₃ H ₆	2.2	1.0	---	7.6	0.0	10.8	0.0	12.8
C ₃ H ₈	0.6	0.2	98.2	4.2	0.0	0.5	0.0	3.0
i-C ₄ H ₁₀	0.0	0.4	---	1.2	2.9	---	95.+	30.2
n-C ₄ H ₁₀	0.0		1.4		97.0	1.8	0.0	0.7
C ₄ H ₈	0.0		0.0		0.0	1.1	0.0	---
1-C ₄ H ₈	0.0		0.0		0.0	0.0	0.0	14.0
C ₄ H ₆	0.0		0.0		0.0	0.8	0.0	---
C ₅ ⁺	0.0	0.5	0.0	1.6	0.1	3.6	0.0	0.4
T O T	100.0		100.0		100.0		100.0	

TABLA 2.- Rendimiento típico para hidrocarburos lig.

Tecnología clásica.- Aunque hay diferencias significativas en la tecnología de la pirólisis y la del sistema de apagado, el arreglo del resto del equipo es en general muy similar - (29). En la figura 3 se muestra una descripción simplificada del proceso de obtención de etileno.

La alimentación, junto con el vapor de dilución, -- es precalentada en la sección de convección del horno antes de ser elevada a las temperaturas de pirólisis en la sección radiante.

<u>CARACTERISTICAS</u>	<u>NAFTA</u>		<u>GAS-OIL</u>		<u>RESIDUO</u>	
S. Gr., °API	67.0		38.6		30.0	
S. Gr., 60/60 °F	0.713		0.832		0.876	
Rango eb., °F	90-340		450-620		570-1000	
Hidrógeno, % peso	15.2		13.7		13.0	
Aromáticos, % peso	7.0		24.0		28.0	
<u>RENDIMIENTO, % PESO</u>	<u>B.S.</u>	<u>A.S.</u>	<u>B.S.</u>	<u>A.S.</u>	<u>B.S.</u>	<u>A.S.</u>
CH ₄	10.3	15.0	8.0	13.7	6.6	9.4
C ₂ H ₄	25.8	31.3	19.5	26.0	19.4	23.0
C ₂ H ₆	3.3	3.4	3.3	3.0	2.8	3.0
C ₃ H ₆	16.0	12.1	14.0	9.0	13.9	13.7
C ₄ H ₆	4.5	4.2	4.5	4.2	5.0	6.3
C ₄ H ₈	7.9	2.8	6.4	2.0	7.0	4.9
BTX	10.0	13.0	10.7	12.6	18.9	16.9
C ₅ (no BTX)	17.0	9.0	10.0	8.0		
Aceite Combust.	3.0	6.0	21.8	19.0	25.0	21.0
H ₂ , C ₂ H ₂ , C ₃ H ₄ , C ₃ H ₈	2.2	3.2	1.8	2.5	1.4	1.8
T O T A L	100.0		100.0		100.0	

B.S. = Baja Severidad.

A.S. = Alta Severidad.

La Severidad es una función que mide el rigor de las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la pirólisis.

TABLA 3.- Rendimientos típicos para algunas fracciones líquidas.

La mezcla pirolizada que abandona el horno es enfriada (por contacto directo ó indirecto) y el calor removido puede usarse para producir vapor de alta presión. Los gases en-

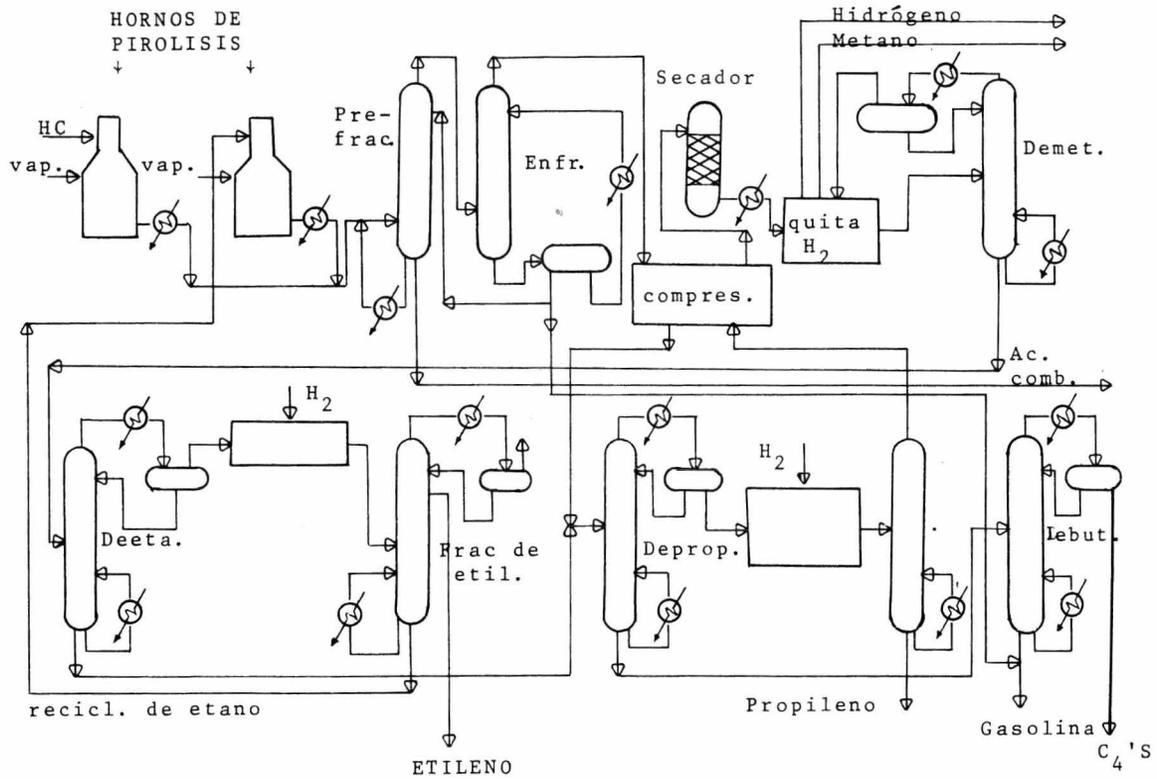
friados pasan entonces al prefractionador donde se enfrían aún - mas y al mismo tiempo se les remueven los aceites que llevan como impurezas. La mezcla que abandona el prefractionador es terminada de enfriar para condensar el vapor y las gasolinas. En este momento el gas substancialmente a presión atmosférica es comprimido y despojado de las impurezas que aún pueda tener.

Después, el gas se seca (generalmente en lechos de alúmina) y se envía a la sección de separación. El arreglo mas común empieza con la etapa de demetanización, la cual remueve hidrógeno y metano.

Los fondos del demetanizador pasan al deetanizador el cual produce una corriente de etano-etileno que contiene prácticamente todo el acetileno producido. Muy a menudo, este es hidrogenado a etileno y etano por hidrogenación selectiva usando -- un catalizador de paladio. Hidrógeno de alta pureza recobrado en el demetanizador es empleado para estos fines. Habiendo reducido el acetileno al nivel requerido, la corriente etano-etileno se envía al fraccionador de etileno, obteniéndose por el domo el producto con la pureza deseada y por el fondo etano, el cual se recircula a los hornos para pirolizarlo nuevamente (o bien se usa como combustible).

Los fondos del deetanizador y el condensado del -- sistema de compresión son enviados al depropanizador el cual produce una corriente rica en propileno. Esta, después de ser hidrogenada para reducir la concentración de metil-acetileno y propadieno, está disponible para venderse como propileno de grado químico o como propileno para polimerización, si es que se trata especialmente.

FIGURA 3.- Esquema de una planta típica para la obtención de etileno.



La corriente de fondos del depropanizador es debutanizada para obtener una mezcla de C_4 'S rica en 1,3-butadieno por domo y una corriente de fondos que, junto con la gasolina de la pirólisis separada en el prefaccionador, provee un material con alto grado de octanaje y contenido de benceno, tolueno y xileno. Generalmente es tratada para obtener gasolinas y, a menudo, para extraer los aromáticos.

Una información mas completa acerca de los diferentes procesos que existen actualmente puede encontrarse en las referencias (11, 29, 30).

Qué optimizar.- Para llevar a cabo una optimización, uno necesita algún tipo de descripción de la planta en forma de una función objetivo, tal como producción, ganancia, costos, rentabilidad, la cual es optimizada en términos de un cierto número de variables independientes. La selección de la función objetivo depende de la orientación y la importancia del trabajo que se haga. Las referencias (4, 9, 11) nos dan buen ejemplo de esto. La que escogeremos en este trabajo será: el costo de producción del etileno.

Obtener un esquema de optimización para una planta completa, implica simular los hornos de pirólisis, el tren de destilación, el sistema de compresión y la sección de refrigeración.

El método de optimización presentado en (27) permite la separación del horno del resto de la planta y maneja esta parte como un conjunto de restricciones movibles, lo cual hace utilizable un modelo aislado del horno.

Por lo anterior y considerando que el propósito de este trabajo es meramente ilustrativo, usaremos para la optimización sólo el modelo del horno. La referencia (22) contiene información bibliográfica sobre optimización de hornos de pirólisis que incluye a (13, 21).

C A P I T U L O I I

MODELO DE LA FUNCION OBJETIVO

Plantearemos nuestro problema de la siguiente manera:

Suponiendo que se quiere construir una planta de etileno de cierta capacidad, hállese cuántos hornos son necesarios y cuáles serán sus características de diseño, de tal modo que el costo de producción sea mínimo.

Asumiendo que todos los hornos tendrán el mismo -- diseño, dicho costo podría calcularse así:

$$CPA = CT/PT$$

en donde:

$$PT = n \cdot PA$$

$$CT = \psi(n, CA)$$

Desafortunadamente, esta última función no es muy -- conocida y tendremos que hacer la siguiente simplificación:

$$CT = n \cdot CA$$

De modo que la función objetivo que nos interesa es -- tá dada por la siguiente expresión:

$$CPA = CA/PA \quad \text{--- (1)}$$

Para calcular PA usaremos la siguiente ecuación:

$$PA = (0.30545)(F)(\epsilon)(DOH) \quad \text{--- (2)}$$

Para calcular ϵ será necesario simular el horno -- y de eso nos ocuparemos a continuación.

Modelo del horno.- La parte en donde las reacciones de la pirólisis tienen importancia cuantitativa, es la sección radiante. Es la zona más crítica y la que más influye en el costo del horno ya que normalmente representa alrededor del 30% del costo total, mientras que el acero estructural sólo el 15%. Por estas razones solamente nos ocuparemos de esta parte.

Para hallar la composición de la mezcla a la salida del reactor, tendremos que simular todas las reacciones que se llevan a cabo en los tubos, es decir, conocer cómo varía la composición a lo largo del mismo. Para esto, es completamente necesario saber simultáneamente, cómo varía la temperatura de la mezcla, ya que de esto depende el que las reacciones sean más o menos veloces.

De igual modo, la presión influye en el comportamiento general y es preciso conocer cómo cambia durante el proceso.

El modelo así planteado ya es bastante conocido y la bibliografía lo presenta en formas más o menos complicadas, dependiendo de la intención del trabajo. Diversas variantes pueden encontrarse en (1, 3, 4, 5, 10, 14, 16, 19, 22, 26) y básicamente consiste en lo siguiente:

Supóngase que una mezcla de hidrocarburos gaseosos es alimentada al interior de un tubo sometido a calentamiento continuo y que sus componentes están reaccionando químicamente (Fig. 4). Entonces un balance de materia para un componente i , un balance de calor y un balance de presión en la porción de volumen ΔV del tubo, nos dan las siguientes ecuaciones de conservación:

$$(F \cdot x_i)_V - (F \cdot x_i)_{V+\Delta V} - (r_i \cdot \Delta V)_V = 0 \quad \text{--- (3)}$$

$$(F \cdot H)_V - (F \cdot H)_{V+\Delta V} - (Q \cdot \Delta V)_V = 0 \quad \text{--- (4)}$$

$$(F \cdot p)_V - (F \cdot p)_{V+\Delta V} - (\Psi \cdot \Delta V)_V = 0 \quad \text{--- (5)}$$

Seguidamente derivaremos las ecuaciones de simulación, a partir de las ecuaciones anteriores.

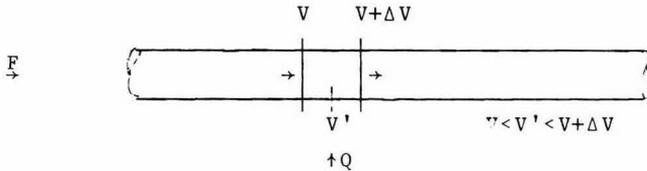


FIGURA 4.- Sección longitudinal de un tubo.

Balance de materia.- La ecuación (3) también puede escribirse así:

$$\frac{(F \cdot x_i)_V - (F \cdot x_i)_{V+\Delta V}}{\Delta V} = (r_i)_V,$$

y en el límite, cuando $\Delta V \rightarrow 0$:

$$\frac{d(F \cdot x_i)}{dV} = r_i$$

de donde obtenemos:

$$\frac{dx_i}{dV} = \frac{r_i}{F} \quad \text{--- (6)}$$

lo cual expresa la variación del número de moles de componente i por unidad de volumen.

La ecuación anterior puede integrarse a lo largo del tubo para conocer cuántas moles del componente i se formaron durante la reacción. Es decir:

$$x_i = \frac{1}{F} \int r_i dV$$

Las velocidades de formación r_i las calcularemos de la manera siguiente:

$$r_i = \sum_{ij} a_{ij} r'_j$$

A su vez, las velocidades de reacción son calculadas por medio de los modelos cinéticos clásicos:

$$r_j' = k_j \cdot \psi(x_1 \dots x_n) = (k_0 \cdot \exp(-\Delta E/RT))_j \cdot \psi(x_1 \dots x_n)$$

Los datos necesarios para los cálculos de esta parte fueron tomados de las referencias (16, 22) y se encuentra resumida en el Apéndice A. Datos cinéticos para otros sistemas reaccionantes pueden encontrarse en (1, 12, 16).

Balace de calor.- La ecuación (4) también puede - escribirse así:

$$\frac{(F \cdot H)_V - (F \cdot H)_{V+\Delta V}}{\Delta V} = (Q)_V,$$

y en el límite, cuando $\Delta V \rightarrow 0$:

$$\frac{d(F \cdot H)}{dV} = Q$$

de donde obtenemos:

$$\frac{dH}{dV} = \frac{Q}{F} \quad \text{--- (7)}$$

lo cual expresa la variación de la entalpía de la mezcla por unidad de volumen.

De esta ecuación obtendremos la expresión del perfil de la temperatura del gas, que es la conclusión mas importante que necesitamos del balance de calor.

La entalpía de la mezcla gaseosa puede calcularse de la siguiente manera:

$$H = \sum x_i h_i$$

por lo tanto:

$$dH/dV = \sum x_i (dh_i/dV) + \sum h_i (dx_i/dV) \quad \text{--- (8)}$$

El primer término del segundo miembro de la ecuación anterior es la contribución del cambio de temperatura de la mezcla al cambio total de entalpía, mientras que el segundo término es la contribución del sistema reaccionante en sí.

Si consideramos que:

$$h_i = h_{0i} + \bar{C}_p (T - T_0)$$

entonces podemos escribir:

$$\frac{dh_i}{dT} = \bar{C}_p$$

Sustituyendo esto en la ecuación (8), tenemos -
que:

$$dH/dV = \sum x_i \bar{C}_{p_i} (dT/dV) + \sum h_i (dx_i/dV)$$

y sustituyendo esto en (7), resulta que:

$$\sum x_i \bar{C}_{p_i} (dT/dV) + \sum h_i (dx_i/dV) = Q/F$$

Por lo tanto, el perfil de temperatura del gas ---
puede expresarse así:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Q/F - \sum h_i (dx_i/dV)}{\sum x_i \bar{C}_{p_i}} \quad \text{--- (9)}$$

Balance de presión. - La ecuación (5) también puede escribirse así:

$$\frac{(F \cdot p)_V - (F \cdot p)_{V+\Delta V}}{\Delta V} = (\psi)_V$$

y en el límite, cuando $\Delta V \rightarrow 0$:

$$\frac{d(F \cdot p)}{dV} = \psi$$

de donde obtenemos:

$$\frac{dp}{dV} = \frac{\psi}{F} \quad \text{--- (10)}$$

lo cual expresa la variación de la presión de una mol de la mezcla por unidad de volumen.

Aún cuando es posible hallar una expresión teórica o de cualquier otro tipo, para calcular ψ , no es de esta manera como se contempla el problema prácticamente. Generalmente se prefiere trabajar con la presión total del sistema por ser más fácilmente medible. Respecto a esto, existen muchos modelos que predicen el comportamiento de la presión total para el caso especial de la pirólisis de una mezcla gaseosa. Aquí usaremos el que se reporta en las referencias (1, 12); otros modelos pueden encontrarse en (2, 16, 26).

$$\frac{dP}{dV} = - \frac{4.039}{DI \cdot 6.8} (W/1000) \cdot 1.8 \cdot \frac{1}{\rho} \cdot 0.2 \quad \text{--- (11)}$$

Para incluir el efecto de la caída de presión que ocasionan los codos de retorno, supondremos que un tubo como el de la figura 5a se comporta igual que uno como el de la figura 5b, en cuya sección LE no ocurre ningún cambio químico ni térmico y sólo sirve para hacer caer la presión hasta un valor igual al que tendría si la mezcla pasara por el tubo real de la figura 5a.

Obsérvese que el valor de dP/dV es el mismo para todos los puntos del tramo LE. De modo que la caída de presión que ahí ocurre es simplemente:

$$\Delta P = \left. \frac{dP}{dV} \right|_{LE=0} \cdot (V_{LE})$$

La viscosidad de la mezcla gaseosa la calcularemos con la ecuación de Wilke (3) y las viscosidades de los componentes

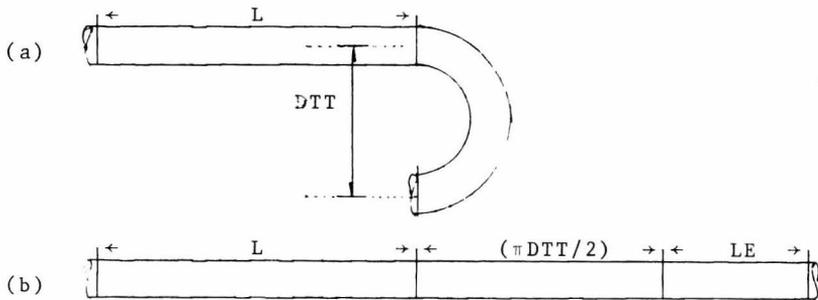


FIGURA 5.- (a) Tubo y codo de retorno.
(b) Unidad de tubo equivalente al tubo y su codo de retorno.

puros, como se indica en (20). La densidad puede calcularse fácilmente a través de cualquier ecuación de estado conveniente.

Integración.- Las ecuaciones (6), (9) y (11) forman un sistema de ecuaciones diferenciales simultáneas que tendrán que resolverse numéricamente. La integración del sistema nos permitirá conocer la composición de la mezcla a la salida del horno y en consecuencia, la cantidad de etileno que se obtiene.

Formación de carbón.- En esta sección veremos cómo calcular DOH, que es la variable que nos falta conocer para poder calcular PA (ec. 2).

El número de días que el horno estará en operación durante el año, depende de un fenómeno muy importante que es el depósito de carbón en el interior de los tubos debido a rompimientos

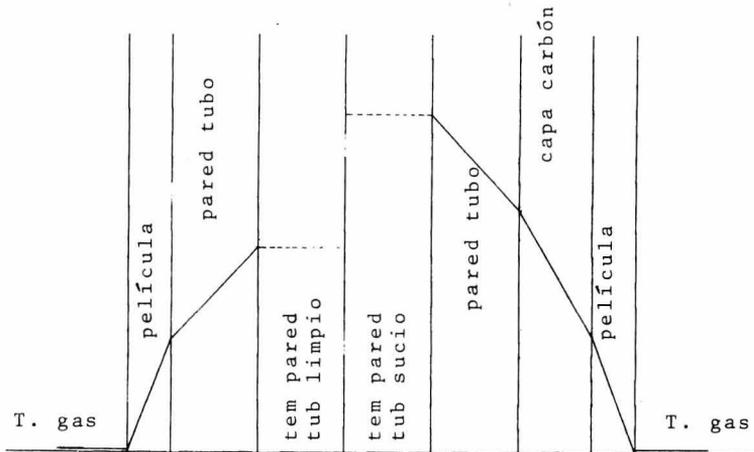


FIGURA 6.- Perfiles típicos de temperatura a través de la pared del tubo para cuando está limpio y sucio.

más drásticos de las moléculas por altas temperaturas. La capa de carbón que se adhiere a las paredes aumenta la resistencia a la --- transferencia de calor y provoca a su vez un aumento en la temperatura de la pared del tubo. Como la acumulación de carbón es continua, la temperatura del tubo va aumentando paulatinamente con el -- tiempo hasta alcanzar valores críticos, más allá de los cuales no es posible mantener el horno en operación. Es en este momento cuando el proceso es suspendido y se procede a la limpieza del horno. El número exacto de limpiezas al año, depende de la política de operación que se siga.

Para representar esta situación, manejaremos el siguiente modelo (fig. 7):

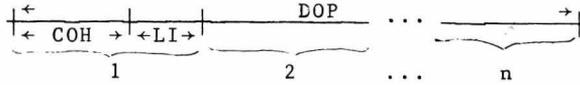


FIGURA 7.- Modelo gráfico de la relación entre los días de servicio anual del horno y sus períodos de limpieza.

Si

$$DOP = n(COH + LI) = (nCOH + nLI) = DOH + nLI$$

entonces:

$$DOH = DOP - nLI = DOP - \frac{DOP}{COH+LI} \cdot LI$$

$$DOH = DOP \left(1 - \left(\frac{LI}{COH+LI} \right) \right) \quad \text{--- (12)}$$

La ecuación anterior nos dá el número de días por año que el horno estará en servicio. Los días de operación de la planta al año y el tiempo de limpieza empleado, los fijaremos basados en situaciones reales. Para calcular el tiempo que transcurre desde que el horno limpio se pone en servicio hasta que alcanza las condiciones máximas permitidas de ensuciamiento, usaremos el modelo que sigue.

La resistencia al flujo de calor ofrecida por el carbón depositado en el interior de los tubos, puede expresarse de la manera siguiente:

$$\Omega = \delta / k_c$$

El espesor de la capa lo calcularemos con la ecuación que se reporta en la referencia (14) y es la siguiente:

$$\delta = DI(1 - \text{EXP}(-\kappa\theta)) / 2$$

en donde:

$$\kappa = M_c r_c \phi / 2 \rho_c$$

Por lo anterior, Ω puede expresarse de la siguiente manera:

$$\Omega = DI(1 - \text{EXP}(-\kappa\theta)) / 2k_c$$

Obsérvese que si $\Omega = \Omega_{\max}$, entonces $\theta = \text{COH}$. Por lo tanto, el tiempo de operación entre limpiezas puede calcularse fácilmente así:

$$\text{COH} = -\text{LN}(1 - 2\Omega_{\max} k_c / DI) / \kappa \quad \text{--- (13)}$$

Para completar el modelo, necesitamos saber cómo calcular Ω y ϕ . Según lo sugerido en (6):

$$\text{COH} = (T_d - T_m) / \Delta T_m \quad \text{--- (14)}$$

en donde:

$$\Delta T_m = \Delta \Omega \cdot \bar{q}$$

Si conocemos el valor que alcanzó la resistencia -- durante los días que estuvo en operación el horno, podemos pensar que:

$$\Delta \Omega = \Omega_{\max} / \text{COH}$$

y por tanto:

$$\Delta T_m = (\Omega_{\max} / \text{COH}) \cdot \bar{q}$$

Esto podemos sustituirlo en la ecuación (14) y ver - que:

$$\Omega_{\max} = (T_d - T_m) / \bar{q} \quad \text{--- (15)}$$

A continuación desarrollaremos un modelo para conocer cómo varía la temperatura de pared de tubo limpio a lo largo del reactor. Si:

$$q = U(T_t - T)$$

entonces:

$$\frac{dq}{dV} = U \left(\frac{dT}{dV} t - \frac{dT}{dV} \right) + (T_t - T) \frac{dU}{dV}$$

de donde puede decirse que:

$$\frac{dT}{dV} t = \frac{1}{U} \cdot \frac{dQ}{dV} + \frac{dT}{dV} - \frac{(T_t - T)}{U} \cdot \frac{dU}{dV} \quad \text{--- (16)}$$

La evaluación de dU/dV es la principal dificultad en cuanto al cálculo de la ecuación anterior. Si expresamos el coeficiente de transferencia global de tubo limpio como:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{e}{k}$$

en donde:

$$h_i = 0.023(k_f/DI)(DI \cdot G/\mu)^{0.8} (C_p \cdot \mu/k)^{0.4}$$

difícilmente podremos hallar una expresión analítica para calcular su derivada con respecto al volumen que sea fácil de manejar. Para salvar este obstáculo, pueden correlacionarse valores del coeficiente con las variables que lo afectan, en una ecuación tal que pueda derivarse fácilmente. Los diversos experimentos para tener los datos que requiere la correlación los llevaremos a cabo con la ecuación de arriba.

Sea cualquiera la forma exacta de la ecuación que se escoja, si

$$U = \psi(W, DI, x, T, T_t)$$

entoces, para W y DI constantes:

$$\frac{dU}{dV} = \frac{\partial U}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dV} + \frac{\partial U}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dV} + \frac{\partial U}{\partial T_t} \cdot \frac{dT_t}{dV}$$

Sustituyendo esta expresi3n en la ecuaci3n (16) y rearreglando:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{\frac{1}{U} \cdot \frac{dq}{dV} + (1-\alpha) \cdot \frac{\partial U}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dV} - \alpha \frac{\partial U}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dV}}{1 + \alpha \cdot \frac{\partial U}{\partial T_t}} \quad \text{--- (17)}$$

en donde:

$$\alpha = \frac{T_t - T}{U}$$

La ecuaci3n anterior nos da el cambio de la temperatura de pared de tubo limpio a trav3s del reactor. Todas las derivadas que aparecen en la expresi3n son f3cilmente calculable. La ecuaci3n tendr3 que integrarse simult3neamente con (8), (9) y (11).

Por 3ltimo, para calcular ϕ no se dispone de un modelo generalizado. La referencia (14) a pesar de usarla en su modelo no dice nada al respecto. Lo que haremos aqu3 es encontrar un valor que se ajuste a un conjunto de datos reales procurando que estos sean lo m3s t3picos posible. Es obvio que ese valor dejar3 de sernos 3til en la medida que nos alejemos de las condiciones para las cuales fu3 encontrado, pero al menos nos permitir3 trabajar en cierta regi3n.

Costos.- Para calcular CA, asociaremos un costo a cada variable que intervenga en el c3lculo de la producci3n. Lo ideal ser3 encontrar la influencia exacta de todas ellas en el costo total, pero no siempre es f3cil disponer de esta informaci3n.

En la tabla que sigue se hace una selección entre -- todas las variables independientes, para escoger a las más importantes.

<u>VARIABLES</u>	<u>SIGNIFICADO</u>	<u>SELEC</u>	<u>OBSERVACIONES</u>
P_0	Presión ent sec. radian	NO	El costo de bombeo para producir la presión P_0 aislada- mente no es muy importante.
T_0	Temp. entra da gas.	NO	Normalmente la pirólisis em pieza a los 1000-1100 °F.
\bar{q}	Flux medio sec. rad.	SI	Determinan la cantidad de - calor que se suministra a los tubos y por lo tanto, la can- tidad de combustible que se - necesita.
Γ	Patrón ca- lentamiento	SI	
W	Carga total	SI	Representan el costo de la materia prima utilizada en el proceso.
γ	Conc. H_2O	SI	
L	Long. tubo	SI	La conversión fija la longi- tud total del reactor (o vi- ceversa). Con esta informa- ción y el diámetro se determi- na el area total de transf.
D	Diam. tubo	SI	
X	Conversión	SI	
DTT	Dist ÷ tub.	NO	La fijaremos como 2.5 veces el diámetro.

TABLA 4.- Selección de las variables independientes de la función objetivo.

Costo del combustible (asoc. a \bar{q} y Γ)..- Tomando -
en cuenta que:

- El combustible será gas natural con las siguientes

características:

- i) Densidad = 0.0448 Lb/Ft³
- ii) Poder calorífico = 21502 Btu/lb
- iii) Costo = 0.16 \$/m³

• La eficiencia térmica de la sección radiante es de 45%,

se ha deducido la ecuación que nos dará el costo del combustible -- empleado y es la siguiente:

$$C = 0.00025 \cdot \bar{q} \cdot A \cdot DOH \quad \text{--- (18)}$$

Si el régimen de calentamiento indica que todos los tubos reciben la misma cantidad de calor, entonces el valor de \bar{q} que se usa en la ecuación (18) está dado por la siguiente expresión

$$\bar{q} = q_0 = U_0(T_{t0} - T_0)$$

En cualquier otro caso se usará un promedio ponderado con respecto a las áreas de aplicación, ya que entonces q_0 es el flux que recibe sólo el primer tubo y los demás reciben la cantidad que indique el patrón de calentamiento que se esté aplicando.

Básicamente probaremos la eficiencia de tres patrones de calentamiento que son:

- Γ_1 : Cada tubo recibe más calor que el que le sigue. (calentamiento descendente).
- Γ_2 : Todos los tubos reciben la misma cantidad de calor. (calentamiento uniforme).
- Γ_3 : Cada tubo recibe menos calor que el que le sigue. (calentamiento ascendente).

Costo de los tubos (asoc. a L y D). - El area de los tubos de la sección radiante puede calcularse así:

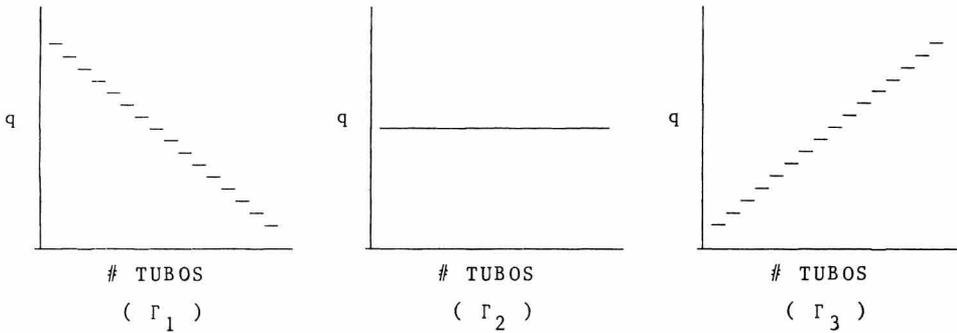


FIGURA 8.- Patrones de calentamiento para la sección radiante.

$$A = 0.26179 \cdot DE \cdot N_t \cdot (L + DTT \cdot 0.013089)$$

Los tubos que se simularán están hechos de un material resistente a las altas temperaturas llamado HK-40. A continuación damos algunas de sus características.

DIAMETRO NOM	2.0"	3.0"	4.0"	5.0"	6.0"
Diam. int.	2.067	3.068	4.026	5.047	6.065
Diam. ext.	2.375	3.500	4.500	5.563	6.625
Esp. pared	0.154	0.216	0.237	0.258	0.280
Area transf.	0.023	0.051	0.088	0.139	0.201
Costo sup.	8.390	8.070	11.64	13.15	14.52

TABLA 5.- Características de los tubos de la sección radiante.

Otros datos importantes son los siguientes:

- i) Temp. fusión = 2550.0 °F
- ii) Temp. max. diseño (T_d) = 1950.0 °F
- iii) Cond. térmica:

T °F	k Btu/(Ft ² /in)HrFt
500	9.9
1000	10.9
1500	12.0

Considerando que el area de la sección radiante representa el 27% del costo del horno (7) y que este se depreciará linealmente a 15 años, se ha deducido la ecuación que nos dá el -- costo fijo anual por concepto de depreciación del equipo y es la -- siguiente:

$$C = 0.24691 \cdot (\$/u. \text{ de sup.}) \cdot A \quad \text{--- (19)}$$

Costo de materia prima (asoc. a W y γ). -- Este lo hemos dividido en dos partes: lo que cuesta el hidrocarburo y lo -- que cuesta el vapor de proceso alimentado con él.

Sabiendo que el etano que se usa como carga:

- Tiene un costo de 262.00 \$/ton.,
- Su peso molecular es 30.01,

puede calcularse el costo anual que representa por medio de la siguiente ecuación:

$$C = 85,6 \cdot F \cdot (1 - \gamma) \cdot DOH$$

De la misma manera, si el vapor de proceso alimenta- do

- Tiene un costo de 17.00 \$/ton.,
- Su peso molecular es 18.00,

entonces el costo anual que representa es:

$$C = 3.333 \cdot F \cdot \gamma \cdot DOH$$

<u>E Q U I P O .</u>	<u>% COS TOT</u>
Calentadores	3.0
Columnas	8.0
Compresores	11.0
Recipientes	3.0
Cambiadores calor	15.0
Hornos y enfr.	21.0
Bombas	3.0
Eléctricos	2.0
Instrumentación	6.0
Aisl. y prot. fuego	4.0
Pintura	0.5
Tuberías	20.0
Estructuras	2.0
Miscelanea	1.5
T O T A L	100.0

<u>SECCION DEL HORNO</u>	<u>% COS HOR</u>
Material acero y plat. ...	28.0
Tubos convección	21.0
Tubos radiación	27.0
Otros tubos	7.0
Refractario	12.0
Quemadores	5.0
T O T A L	100.0

TABLA 6.- Distribución típica del costo de inversión para planta de etileno de 500,00 ton/año.

Finalmente, el costo total de la carga se calculará así:

$$C = (85.6 + 82.267 \cdot \gamma) \cdot F \cdot \text{DOH} \quad \text{--- (20)}$$

La suma de las ecuaciones 18, 19 y 20 representa el costo total anual del horno que produce PA tons de etileno y es la siguiente:

$$\begin{aligned} CA = & 0.00025 \cdot \bar{q} \cdot A \cdot \text{DOH} + 0.24691 \cdot (\$/u. \text{ sup}) \cdot A \\ & + (85.6 + 82.267 \cdot \gamma) \cdot F \cdot \text{DOH} \quad \text{--- (21)} \end{aligned}$$

Con esta ecuación hemos completado el sistema planteado en un principio.

Observaciones.- Para llevar a cab los experimentos en forma sencilla se construyó un programa de computadora en forma de subrutina, equivalente al modelo planteado, en lenguaje FORTRAN IV EXTENDIDO. La simulación se llevó a cabo en la computadora --- del Centro de Servicios de Cómputo de la UNAM. Mas información al respecto se encuentra en el Apéndice "B".

Por otra parte, durante la etapa de ajuste numérico se observó que para ciertos casos, el ciclo de operación del horno alcanzaba valores muy pequeños; hasta de 2 o 3 días. La razón de esto está en que la temperatura de la mezcla a la salida del horno alcanza valores demasiado grandes a los cuales la acumulación de carbón es tan rápida que el horno se ensucia en un tiempo muy pequeño. Ahora bien, es seguro que tales condiciones afectan la vida útil de los tubos. Sin embargo, como el modelo no considera ningún costo asociado a la duración del ciclo por este concepto, lo mismo dá un período de 30 días que uno de 3; lo cual es falso.

Todo lo anterior se refleja en la incapacidad del modelo para determinar una temperatura máxima de salida. Por tal motivo tuvimos que seleccionar un valor que nos permitió trabajar dentro de ciertos rangos conocidos de COH. Aunque esto no constituye una solución al problema, al menos nos permitirá obtener algunas conclusiones cualitativamente.

Por último, comentaremos algo sobre el criterio empleado para determinar el momento en el cual el horno ya debe limpiarse. Estudios bien fundamentados sobre el depósito de carbón han desarrollado nuevos conceptos que han tenido una aplicación inmediata en el diseño de los actuales hornos de pirólisis. Particularmente, la referencia (4) habla de los efectos que sobre el tiempo de limpiezas puede tener la distribución radial de la temperatura en el interior del tubo. Considera que esta decrece linealmente, de la pared al centro del tubo, en la zona de la película (régimen laminar) y que se mantiene constante en la zona de régimen turbulento. Entoces, para bajos números de Reynolds y -- flux térmicos relativamente altos, la película puede actuar como una fuente de radicales libres acelerando así la pirólisis y provocando una situación prácticamente imposible de describir cuantitativamente. Esto se conoce como Efecto de película y puede incluirse en los cálculos corrigiendo las constantes de velocidad de reacción. Para hornos operando a altos números de Reynolds el fenómeno anterior es negligible.

En base a esto, la referencia (17) reporta que el ensuciamiento de los tubos está controlado por el efecto de película si las masas-velocidad son bajas y los diámetros pequeños, o por las altas temperaturas de pared si las masas-velocidad son altas y los diámetros grandes. De modo que, prácticamente la duración del ciclo de operación del horno está controlada por la caída de -

presión si es que los diámetros son menores que 3 plg., o bien por las altas temperaturas si es que son mayores que el valor anterior.

Como este modelo no incluye el efecto de película, - la duración del ciclo está determinada por la máxima temperatura de pared alcanzada. En consecuencia, todo aquello que se diga acerca del diámetro en relación con las demás variables del modelo, será - válido sólo para tamaños mayores que 3 plg.

C A P I T U L O I I I

RESULTADOS

Para tener una idea del comportamiento general de este modelo, revisaremos los efectos más importantes de las variables independientes sobre la función. Algunas observaciones al respecto ya han sido anotadas en la referencia (6).

La longitud de los tubos tiene muy poca influencia. Para una conversión dada, el tamaño del reactor está fijado y cualquier variación en el largo de los tubos se compensa con un ajuste en el número de ellos. Sin embargo, como la longitud y la cantidad de tubos son variables discretas, el ajuste no es exacto y esto repercute ligeramente en el costo.

El diámetro tiene efectos más importantes. Si las demás variables se mantienen fijas, una disminución del diámetro -- aumenta el número de días de operación del horno entre limpiezas -- (ec. 13), lo cual favorece la producción (ecs. 2 y 12). Sin -- embargo también disminuye el volumen reaccionante por tubo, por lo cual para una conversión fija, el número de estos aumenta elevando así el costo de la inversión. Por otra parte disminuye el coeficiente de transferencia global (Apéndice A) y en consecuencia el flux térmico (pág. 24), provocando un calentamiento deficiente de la mezcla reaccionante.

Un aumento en el valor del flux medio, \bar{q} , ocasiona otro correspondiente en el de Q^* , lo cual puede traducirse como un -

$$* Q = U \cdot (T_t - T_0) \cdot (4/DE)$$

mejor calentamiento (ecs. 7 y 9) y por lo tanto, mejores condiciones para el desarrollo de las reacciones y la producción de etileno. Sin embargo, grandes valores de \bar{q} ocasionan mayores costos de combustible (ec. 18) y altas temperaturas de pared que ocasionan pocos días de servicio del horno (ecs. 13 y 15) y poca producción.

Otra de las variables, la alimentación, tiene un comportamiento más complicado. Si aumentamos la carga es probable que se mejore la producción (ec. 2), pero tal aumento origina mejores valores del coeficiente global de transferencia de calor (Apéndice A), el cual a su vez genera valores más grandes de \bar{q} y por lo tanto todas las consecuencias posibles que estudiamos en el párrafo anterior. De modo que, sólo en la medida que la producción contrarreste estos efectos indeseables de elevación de costos, será útil un aumento aislado de la carga.

La concentración de vapor de agua en la mezcla representa la relación vapor/hidrocarburos. El efecto de esta es muy simple: Para una cantidad constante de hidrocarburos, más vapor representa menos carbón depositado y con esto más días de operación del horno, pero mayor costo por consumo del mismo.

La conversión generalmente fija el tamaño del reactor y con esto el costo de inversión. Lograr altas conversiones requiere invariablemente condiciones de operaciones más severas y ocasionan costos elevados que contrarrestan el aumento de la producción de etileno.

Influencia del calentamiento.- El efecto de la manera de calentar los tubos de la sección radiante no puede verse claramente a través de las ecuaciones, por lo que es necesario efectuar varios experimentos para obtener algunas conclusiones al respecto.

Básicamente nos interesa saber qué sucede con el costo de producción cuando para una misma cantidad de calor total (Btu/Hr) dado a la sección radiante, este se distribuye de diferentes maneras a lo largo del reactor.

Si Δq es la diferencia entre el flux térmico de dos tubos* cualesquiera de la sección radiante, entonces el flux recibido por cada tubo puede calcularse así:

$$q_i = q_{i-1} + \Delta q \quad (i = 2,3,4,\dots,n)$$

La expresión anterior es aplicable a cualquiera de los patrones de calentamiento de la pág. 27.

Como una medida del calor total recibido en la sección radiante usaremos el producto:

$$N_t \cdot \bar{q}$$

en donde \bar{q} es el flux medio que reciben los tubos.

Si q es el calor dado al primer tubo, entonces \bar{q} -- puede calcularse así:

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \cdot \{ (q)_1 + (q+\Delta q)_2 + (q+2\Delta q)_3 + \dots + (q+(n-1)\Delta q)_n \}$$

O bien:

$$\bar{q} = q + \frac{n-1}{2} \cdot \Delta q \quad \text{--- (22)}$$

Obsérvese que Δq representa a la variable Γ . (Págs. 26, 27 y 28).

* consecutivos

En la Tabla 7 y en la Figura 9 mostraremos los resultados obtenidos al calentar de diversas maneras el horno que usamos para ajustar el valor de ϕ (ver pág. 25). Un conjunto de condiciones que lo define en operación normal es el siguiente:

P_0 sec. rad.	=	48.0 psia.
T_0 sec. rad.	=	1110.0 °F.
T_{w0} sec. rad.	=	1249.5 °F.
q (ler. tub.)	=	6500.0 Btu/HrFt ² .
No. tubos	=	18
Long. tubo	=	25.0 Ft.
Diámetro	=	4.0 plg. nom.
Carga total	=	3334.0 Lb/Hr.
Frac. H ₂ O	=	0.24 Mol H ₂ O/Mol tot.
P sal.	=	21.89 psia.
T sal.	=	1465.5 °F.
Ciclo	=	60.6 días.
Δq	=	0.0 Btu/HrFt ² .
ϕ	=	47.0
Producción	=	4038.5 Tons/año.
Costo total	=	2 112 767.00 \$/año.
Costo prod.	=	523.00 \$/ton.

Los resultados obtenidos muestran que el costo de -- producción disminuye si:

- a) Se aplica un calentamiento de tipo descendente.
- b) La diferencia entre el calor recibido por dos tubos contiguos es grande.

Una de las razones por la que el costo de producción disminuye hacia las regiones de calentamiento descendente, reside en la disminución del costo total del horno (ver Tabla 7).

Δq	T sal	PA	CA	CPA
-400	1457.7	4051.7	2011738	496.52
-350	1458.6	4053.3	2026651	500.00
-300	1459.6	4053.5	2040714	503.44
-250	1460.6	4052.5	2054030	506.84
-200	1461.6	4050.7	2066697	510.20
-150	1462.5	4048.1	2078805	513.52
-100	1463.5	4045.0	2090450	516.80
- 50	1464.5	4041.6	2101730	520.03
0	1465.5	4038.5	2112767	523.00
50	1466.6	4034.7	2123724	526.36
100	1467.6	4032.2	2134892	529.47
150	1468.6	4031.6	2146985	532.53
200	1469.7	4044.0	2165866	535.57
250	1470.7	4064.4	2188974	538.57
300	1471.8	4050.4	2193497	541.55
350	1472.9	4036.5	2197953	544.52
400	1474.0	4022.8	2202355	547.47

TABLA 7.- Efecto del patrón de calentamiento en el costo de producción de un horno, para una cantidad fija de calor total.

Ahora bien, según la ec. 21, la causa de esto reside en la disminución del valor de la variable DOH. Analizando las ecuaciones 12, 13 y 14 se observa que los efectos anteriores son -- provocados principalmente por un aumento en la temperatura máxima -- de pared alcanzada.

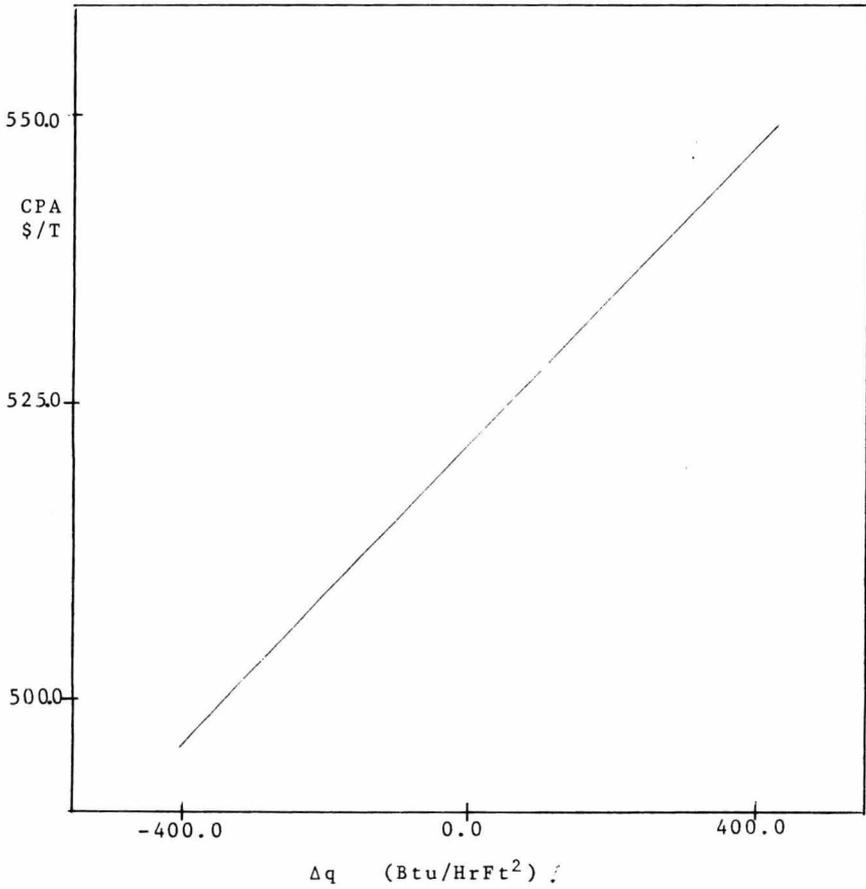


FIGURA 9.- Efecto del patrón de calentamiento en el costo de producción para una cantidad fija de calor total.

Otra razón está en el aumento de la producción. -- Aunque este efecto podría explicarse de alguna manera en función -- del perfil de temperatura de la mezcla, no es tan sencillo hacerlo porque hay que tomar en cuenta el comportamiento simultáneo de todo el sistema reaccionante. En las gráficas 10 y 11 se muestran comparativamente los perfiles de temperatura de gas y pared que resultan de los tres tipos de calentamiento en estudio.

Para tener una visión más completa del fenómeno, ex-perimentaremos ahora dentro de rangos mas grandes de Δq y para otros valores de \bar{q} .

De acuerdo con la ec. 22, para un valor fijo de \bar{q} existe un número infinito de pares $(q, \Delta q)$ que satisfacen la ecua--ción. Puesto que tenemos que limitarnos en este sentido, deberíam--os seleccionar un valor mínimo y uno máximo de q en base a algún - criterio. Por el momento se han escogido:

$$\begin{aligned}q_{\min} &= 1140.0 \text{ Btu/HrFt}^2 \\q_{\max} &= 14100.0 \text{ Btu/HrFt}^2\end{aligned}$$

Lo anterior nos fija el rango de Δq , para cada \bar{q} , en el cual experimentaremos. Los resultados se presentan en las gráfi--cas 12 y 13. En la primera se han incluido los rangos completos -- permitidos de Δq , para cada \bar{q} . Solamente las partes continuas repre--sentan situaciones reales de operación. En la segunda, se han dibu--jado solamente las zonas continuas porque ya son una parte muy pe--queña del rango total.

Las zonas discontinuas indican que ahí, el horno alcanza temperaturas de salida mayores que las permitidas, o bien, -- que existen irregularidades, tales como oscilaciones a lo largo del reactor, de la temperatura de la mezcla.

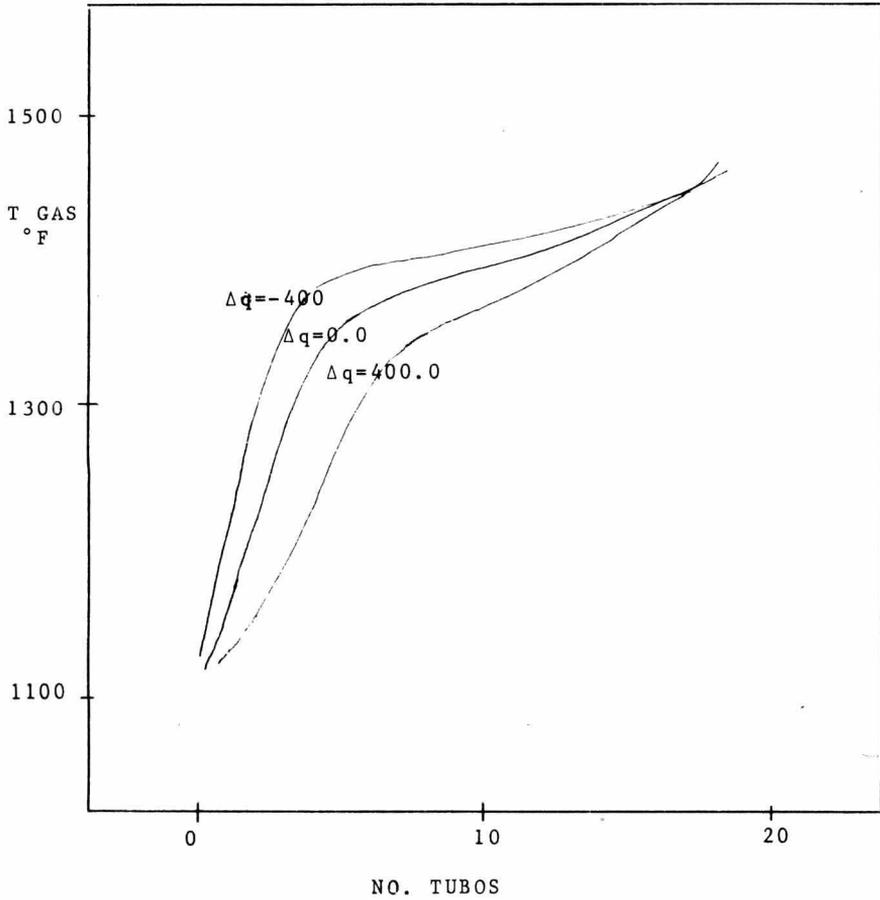


FIGURA 10.- Perfiles de temperatura de la mezcla para diferentes tipos de calentamiento.

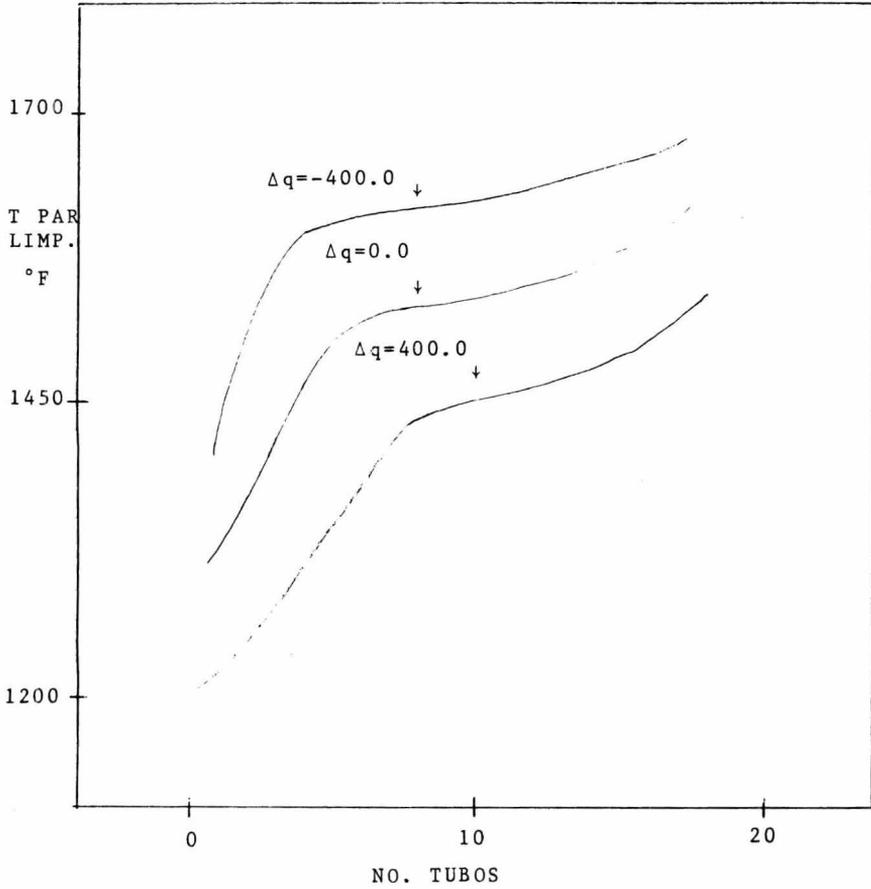


FIGURA 11.- Perfiles de temperatura de pared para tubo limpio con diferentes tipos de calentamiento.

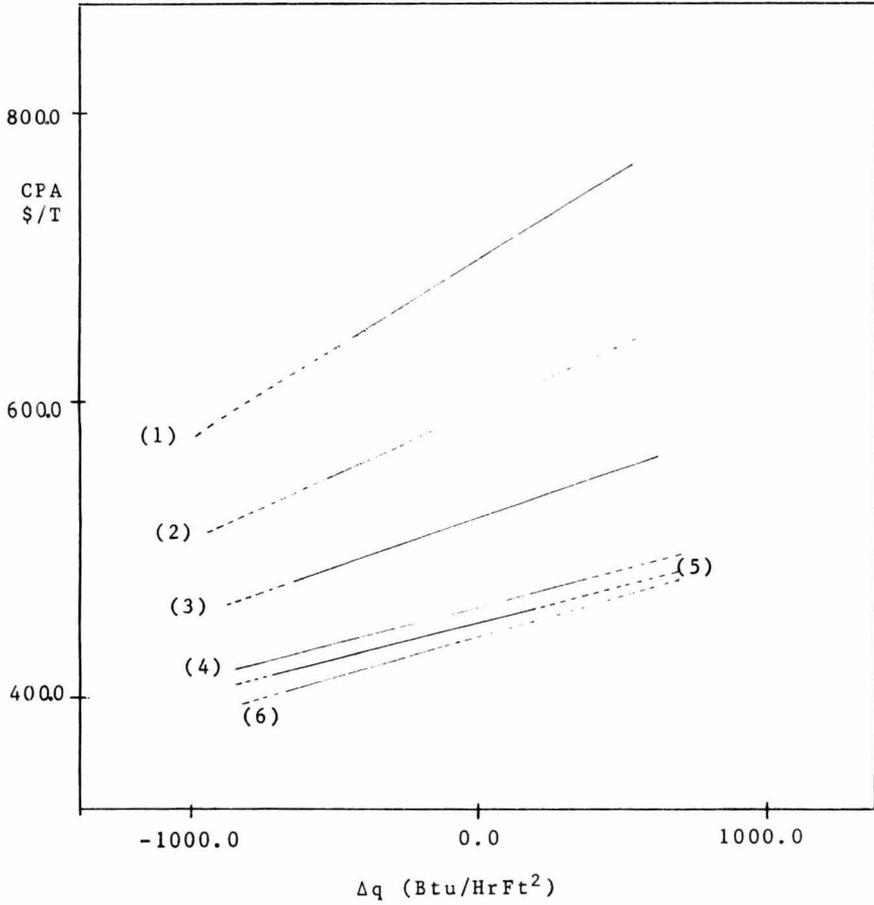


FIGURA 12.- Líneas de calentamiento para $\bar{q} =$
(1):5500, (2):6000, (3):6500,
(4):7000, (5):7100, (6):7200.

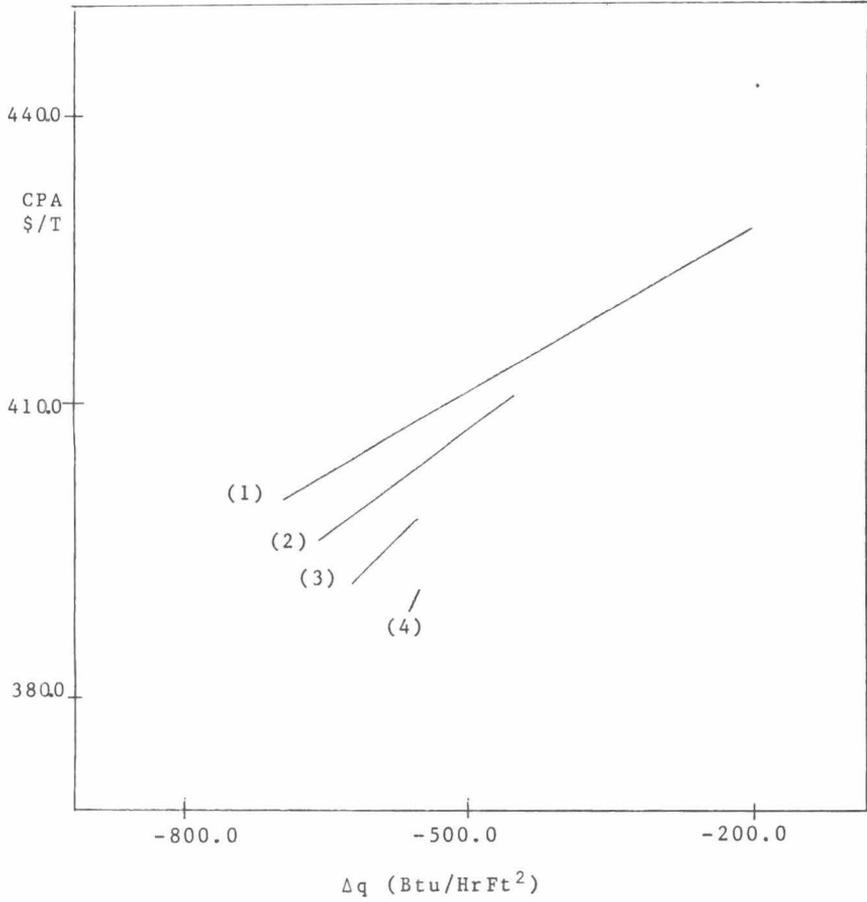


FIGURA 13.- Lineas de calentamiento para $\bar{q} =$
(1):7200, (2):7250, (3):7300, (4):7350.

Las líneas 1, 2 y 3 de la parte superior de la gráfica 12 no las hemos tomado en cuenta porque corresponden a costos altos. En cambio, hemos supuesto que entre la 3a. y 4a. línea existe una (tal vez continua en todo el intervalo Δq), a partir de la cual ya es valioso observar el comportamiento del horno.

A partir de esto, hemos visto que:

i) El costo de producción disminuye si se aumenta el flux medio en un horno dado.

ii) A medida que se aumenta el valor de \bar{q} , las zonas en las que el horno puede operar normalmente son más restringidas - y siempre están orientadas hacia la región del calentamiento descendente.

Búsqueda del punto óptimo.- En este terreno hemos sido desafortunados, ya que la función construida no puede optimizarse por los métodos conocidos. Durante las corridas preliminares, se observó que los métodos de optimización eran fuertemente sensibles a los puntos de arranque, dando en cada caso un punto óptimo diferente. Ante la imposibilidad de emplear un algoritmo eficiente para encontrar las condiciones de menor costo, damos por concluido el trabajo en esta etapa.

Por otra parte, quizá una revisión exhaustiva del modelo revele la existencia de errores, que al ser corregidos mejoran las posibilidades de optimización. Entonces podrían probarse formas de calentamiento más reales que las consideradas aquí.

A P E N D I C E " A "

SISTEMA REACCIONANTE

I).- Propiedades físicas del sistema reaccionante.

NO.	COMPUESTO	PM	Tc	Vc	hoi	S°
1	H ₂	2.06	33.3	65.0	0.0	31.2
2	CH ₄	16.04	190.7	100.0	-32700.0	44.5
3	C ₂ H ₂	26.04	309.0	118.0	97500.0	48.0
4	C ₂ H ₄	28.05	282.4	124.0	22480.0	52.5
5	C ₂ H ₆	30.01	305.3	148.0	-36470.0	54.9
6	C ₃ H ₆	42.08	365.0	181.0	8790.0	63.8
7	C ₃ H ₈	44.09	370.0	201.0	-44650.0	64.5
8	C ₄ H ₆	54.09	425.0	221.0	46100.0	71.8
9	H ₂ O	18.06	647.4	55.9	-103862.0	45.1
10	CO	28.01	134.2	90.1	-47469.5	47.3
11	C	12.00	-----	-----	-----	1.4

Tc en °K; Vc en c.c./gmol; S en Btu/lbmol°R
(Datos tomados de las referencias 12 y 20)

Coefficientes del polinomio Cp.- El Cp fué calculado por medio de un polinomio de la forma:

$$Cp = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4$$

La información necesaria para obtener el valor de las constantes, para cada componente, fué tomada fundamentalmente de --
(24).

NO.	a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^6$	$a_3 \cdot 10^9$	$a_4 \cdot 10^{12}$
1	6.814	0.809	- 1.321	1.006	-0.2271
2	8.151	5.113	5.847	-4.497	0.9854
3	7.747	22.850	-30.710	19.470	-4.3530
4	9.847	14.750	- 3.594	-3.992	0.2724
5	11.310	17.210	- 0.407	-2.875	0.7995
6	13.700	22.760	- 4.958	-0.777	0.3782
7	15.430	29.290	- 6.915	-0.980	0.5919
8	16.730	33.650	-19.030	7.248	-1.2870
9	7.973	0.567	1.202	-0.525	0.0770
10	6.963	-0.242	1.819	-1.103	0.2127
11	1.615	6.659	- 6.771	3.913	-0.8180

II).- Expresiones de velocidad de reacción.

NO.	REACCION	EXPRESION	A_0	ΔE
1	$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	$k_1 (y_5 - y_4 y_1 / K_1)$	$2.17 \cdot 10^{20}$	82000.0
2	$C_2H_6 = .5C_2H_4 + CH_4$	$k_2 (y_5 - y_4^5 y_2 / K_2)$	$5.76 \cdot 10^{15}$	67000.0
3	$C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$	$k_3 (y_4 - y_3 y_1 / K_3)$	$6.48 \cdot 10^{16}$	76000.0
4	$C_2H_2 = 2C + H_2$	$k_4 (y_3)$	$3.49 \cdot 10^{14}$	62000.0
5	$C_3H_8 = C_3H_6 + H_2$	$k_5 (y_7 - y_6 y_1 / K_5)$	$1.04 \cdot 10^{17}$	63300.0
6	$C_3H_8 = C_2H_4 + CH_4$	$k_6 (y_7 - y_4 y_2 / K_6)$	$1.15 \cdot 10^{17}$	63000.0
7	$2C_2H_2 + H_2 = C_4H_6$	$k_7 (y_3^2 - y_8 / K_7)$	$1.85 \cdot 10^{16}$	45000.0
8	$C + H_2O = CO + H_2$	$k_8 (y_9 - y_{10} y_1 / K_8) y_{11}$	$3.33 \cdot 10^7$	21300.0

En la tabla anterior deben tomarse en cuenta las siguientes observaciones:

a) A_0 está en l/Hr para reacciones de 1er. orden y en $\text{Ft}^3/\text{HrLbmol}$ para las de 2do. orden. ΔE está en Cal/gmol.

b) "y" está en Lbmol/Ft^3 . $k = A_0 \text{EXP}(-\Delta E/\text{RT})$ y T está en °K. $K = \text{EXP}(-\Delta G/\text{RT})$ en donde:

$$\text{b.1) } \Delta G/T = \text{IH}/T + (D_0 - \text{IS}) - D_0 \text{LN}(T) - D_1 T/2 - D_2 T^2/6 - D_3 T^3/12 - D_4 T^4/20 \text{ y T en } ^\circ\text{R.}$$

b.2) IH e IS son constantes que se determinan tal como se explica en la ref. (12). Para cada reacción D se calcula de la siguiente manera:

$$D_{jk} = \sum_{ij} a_{ij} a_{ik} \cdot \begin{array}{l} i = \text{componente } i \\ j = \text{reacción } j \\ k = \text{cte. } k \text{ del polinom } C_p. \end{array}$$

Matriz de coeficientes estequiométricos.-

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	0	1	1	1	0	-1	1
2	0	1	0	0	0	1	0	0
3	0	0	1	-1	0	0	-2	0
4	1	.5	-1	0	0	1	0	0
5	-1	-1	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	1	0	0	0
7	0	0	0	0	-1	-1	0	0
8	0	0	0	0	0	0	1	0
9	0	0	0	0	0	0	0	-1
10	0	0	0	0	0	0	0	1
11	0	0	0	2	0	0	0	-1

i = componente.
j = reacción.

III).- Miscelanea.

A continuaci3n, damos la forma del polinomio que usamos para calcular el coeficiente global de transferencia de calor (ver p3gs. 24 y 25).

$$\begin{aligned} U = & a_1 + a_2W + a_3DI + a_4T + a_5T_t + a_6\gamma + a_7\epsilon \\ & + a_8W^2 + a_9DIW + a_{10}TW + a_{11}T_tW + a_{12}\gamma W + a_{13}\epsilon W \\ & + a_{14}DI^2 + a_{15}TDI + a_{16}T_tDI + a_{17}\gamma DI + a_{18}\epsilon DI \\ & + a_{19}T^2 + a_{20}T_tT + a_{21}\gamma T + a_{22}\epsilon T \\ & + a_{23}T_t^2 + a_{24}\gamma T_t + a_{25}\epsilon T_t \\ & + a_{26}\gamma^2 + a_{27}\epsilon\gamma \\ & + a_{28}\epsilon^2 \end{aligned}$$

Por otra parte, como el c3lculo de la viscosidad de la mezcla consuma mucho tiempo de m3quina, optamos por usar un polinomio semejante al anterior y es el siguiente:

$$\begin{aligned} \mu = & a_1 + a_2T + a_3\gamma + a_4\epsilon \\ & + a_5T^2 + a_6\gamma T + a_7\epsilon T \\ & + a_8\gamma^2 + a_9\epsilon\gamma \\ & + a_{10}\epsilon^2 \end{aligned}$$

En ambos casos, para evaluar las constantes se consider3 que el sistema reaccionante estaba constituido 3nicamente por etano, etileno, agua e hidr3geno y que solamente se llevaba a cabo la reacci3n no. 1 de la Tabla II, p3g. 47.

El valor de las constantes, para ambas ecuaciones, - se lista en la hoja siguiente.

<u>CONST</u>	<u>COEFICIENTE</u>	<u>VISCOSIDAD</u>
a ₁	0.7667 10 ²	0.1123 10 ³
a ₂	0.8866 10 ⁻²	0.1365
a ₃	-0.3071 10 ²	-0.1595 10 ³
a ₄	0.2557 10 ⁻¹	-0.6079 10 ¹
a ₅	-0.3703 10 ⁻³	-0.1459 10 ⁻⁴
a ₆	-0.1421 10 ²	0.2124 10 ⁻¹
a ₇	0.9477 10 ¹	0.1293 10 ⁻²
a ₈	-0.5982 10 ⁻⁶	0.2482 10 ³
a ₉	0.3909 10 ⁻³	-0.2749 10 ²
a ₁₀	-0.1236 10 ⁻⁶	0.5642 10 ¹
a ₁₁	0.6575 10 ⁻⁶	
a ₁₂	0.2141 10 ⁻³	
a ₁₃	0.2265 10 ⁻³	
a ₁₄	0.2969 10 ¹	
a ₁₅	-0.2519 10 ⁻³	
a ₁₆	-0.1533 10 ⁻²	
a ₁₇	0.5	
a ₁₈	0.5435	
a ₁₉	0.7240 10 ⁻⁵	
a ₂₀	-0.2235 10 ⁻⁴	
a ₂₁	-0.2565 10 ⁻²	
a ₂₂	-0.1159 10 ⁻¹	
a ₂₃	0.1128 10 ⁻⁴	
a ₂₄	-0.1038 10 ⁻²	
a ₂₅	0.1092 10 ⁻²	
a ₂₆	0.1964 10 ²	
a ₂₇	-0.5715 10 ⁻¹	
a ₂₈	-0.1939 10 ¹	

A P E N D I C E " B "

BREVE DESCRIPCION DEL MODELO PROGRAMADO

La subrutina principal HORETI, predice consecuencias económicas y de operación, basándose en el comportamiento del horno. Debe suministrársele la siguiente información:

- x_1 = Flux térmico para el primer tubo, Btu/HrFt².
- x_2 = Fracción mol de H₂O, mol/mol in.
- x_3 = Carga total de mezcla reaccionante, Lb/Hr.
- x_4 = Conversión, mol et. prod./mol in.
- x_5 = Diferencia térmica entre tubos, Btu/HrFt².
- x_6 = Diametro nominal de los tubos, plg.
- x_7 = Longitud de los tubos, Ft.
- x_8 = No. de tubos.
- x_9 = Presión de entrada sec. radiante, psia.
- x_{10} = Temperatura de entrada sec. radiante, °F.

Los resultados que devuelve son los siguientes:

- v_1 = No. de tubos que se tomaron en cuenta.
- v_2 = Flux medio suministrado a los tubos, Btu/HrFt².
- v_3 = Presión a la salida del reactor, psia.
- v_4 = Temperatura del gas a la salida, °F.
- v_5 = Ciclo de operación del horno, días.
- v_6 = Tiempo de operación total, días/año.
- v_7 = Producción anual, Ton/año.
- v_8 = Costo total del horno, \$/año.
- v_9 = Costo de producción, \$/Ton.
- v_{10} = Reporte de errores.

El reporte de errores sólo incluye las siguientes --
opciones:

- = 0 (operación normal).
- = 1 (diámetro fuera del rango permitido).
- = 2 (diámetro no incluido dentro del rango).
- = 3 (los resultados no son confiables porque no corresponden a ninguna situación real).

El programa puede modificarse para tomar en cuenta --
mas posibilidades y hacer mas flexible la interpretación de resultados.

La parte medular de HORETI la constituye la subrutina HORNO, la cual simula la operación de un horno de etileno limpio y en estado estacionario. Requiere de la siguiente información:

- g_1 = No. de tubos.
- g_2 = Longitud de los tubos, Ft.
- g_3 = No. relativo del diámetro usado.
- g_4 = Distancia entre tubos, plg.
- g_5 = Carga total, Lb/Hr.
- g_6 = Diferencia térmica entre tubos, Btu/HrFt².
- g_7 = Conversión, mol etileno/mol in.
- y_1 = Presión de entrada, psia.
- y_2 = Temperatura de entrada, °F.
- y_3 = Flux térmico para el primer tubo (la información se destruye después y se sustituye por la temperatura inicial de pared, °F), Btu/HrFt².
- y_4 = Fracción moF* de H₂, mol H₂/mol in.
- y_5 = Fracción moF* CH₄, mol CH₄/mol in.
- y_{14} = Fracción moF* C, mol C/mol in.

* en la carga de entrada.

El vector Y contiene los puntos de arranque para la integración numérica de las ecuaciones diferenciales correspondientes. Desde y_4 hasta y_{14} está la composición de la mezcla. Aunque al finalizar la integración puede recuperarse completamente, sólo nos interesan algunos valores. Específicamente, la subrutina nos devuelve los siguientes resultados:

- z_1 = Lbmol de etileno producido, Lbmol/Hr.
- z_2 = Carga inicial, Lbmol/Hr.
- z_3 = Máxima temperatura de pared registrada, °F.
- z_4 = Máxima vel. de formación de carbón reg., Lbmol/HrFt³
- z_5 = Flux medio suministrado, Btu/HrFt².
- z_6 = No. de tubos simulados.
- z_7 = Presión a la salida del reactor, psia.
- z_8 = Temperatura del gas a la salida, °F.

HORETI puede utilizarse como subrutina de simulación si se le dá como dato el número de tubos del horno preferentemente sobre el valor de la conversión deseada, o como subrutina de diseño si se hace lo contrario. En cualquier caso, sólo una de esas variables debe tomarse en cuenta (la otra queda determinada).

Otras subrutinas empleadas son las siguientes:

- RUNKUT.- Rutina de integración. Algoritmo de Runge-Kutta de 4^o orden.
- FCT.- Rutina para evaluar las ecuaciones diferenciales que se están integrando.
- OUTP.- Checa los valores de salida de cada tubo y determina el momento en que debe terminarse la integración.
- CP.- Calcula Cp's molares y expresiones para -- calcular la energía de Gibss usada en el -- cálculo de la cte. de equilibrio.

A continuación se muestra la manera como están interconectadas todas ellas. Un banco de datos proporciona la información necesaria a todo el conjunto.

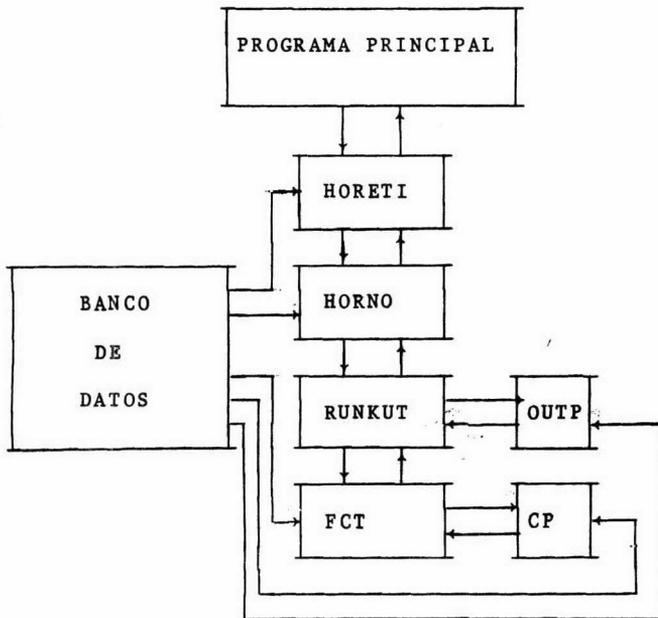


FIGURA 14.- Organización y flujo de información del modelo programado.

A P E N D I C E " C "

NOMENCLATURA

- A = Area superficial de tubo, Ft².
- a_{ij} = Coeficiente estequiométrico del componente i en la reacción j..
- C = Costo (en general), \$/año.
- CA = Costo total de un horno, \$/año.
- CPA = Costo de producción del etileno, \$/Ton.
- Cp = Capacidad calorífica molar, Btu/°FLbmol.
- CT = Costo total de los hornos de una planta, \$/a.
- COH = Tiempo de servicio del horno entre limpiezas, días.
- D = Diámetro del tubo (nominal), plg.
- DI = Diámetro interno del tubo, plg.
- DE = Diámetro externo del tubo, plg.
- DOH = Tiempo de operación del horno, días/año.
- DOP = Tiempo de operación de la planta, días/año.
- DTT = Distancia entre los centros de los tubos, plg.
- e = Espesor de la pared del tubo, plg.
- E_j = Energía de activación de la reacción j, Cal/mol.
- F = Alimentación, Lbmol/Hr.
- G = Masa-velocidad del fluido gaseoso, Lb/Ft²Hr.
- G = Energía de Gibbs, Btu/mol.
- H = Entalpía del gas (mezcla), Btu/Lbmol in.
- h = Entalpía molar parcial, Btu/Lbmol.
- h₀ = Calor de formación, Btu/Lbmol.
- h_i = Coeficiente de película para transmisión de calor por convección, Btu/Ft²Hr °F.

- k = Conductividad térmica, $\text{Btu}/(\text{Ft}^2/\text{in})\text{Hr}^\circ\text{F}$.
- k_c = Constante de velocidad de reacción, $\text{Lbmol in.}/\text{Ft}^3\text{Hr}$ para 1er. orden y $\text{Lbmol}^2 \text{ in.}/\text{LbmolFt}^3\text{Hr}$.
- k_0 = Factor de frecuencia de Arrhenius modificado, mismas unidades que k .
- L = Longitud de tubo de la sec. radiante, Ft.
- LE = Longitud equivalente de los codos, Ft.
- LI = Tiempo de limpieza del horno, días.
- M = Peso molecular de la mezcla gaseosa, Lb/Lbmol .
- n, N = Número de ...
- p = Presión parcial de la mezcla gaseosa, $\text{psia}/\text{Lbmol in.}$
- P = Presión total del sistema, psia .
- PA = Producción de etileno de un horno, Ton/año .
- PT = Producción de etileno de la planta, Ton/año .
- Q = Calor que se dá a los tubos, $\text{Btu}/\text{Ft}^3\text{Hr}$.
- q = Flux térmico que reciben los tubos, Btu/HrFt^2 .
- R = Constante de los gases ideales.
- r_i = Velocidad de formación del componente i , $\text{Lbmol}/\text{Ft}^3\text{Hr}$.
- r'_j = Velocidad de la reacción j , $\text{Lbmol}/\text{HrFt}^3$.
- T = Temperatura, generalmente $^\circ\text{F}$.
- U = Coeficiente global de transferencia de calor por convección, $\text{Btu}/\text{Ft}^2^\circ\text{FHr}$.
- V = Volumen, Ft^3 .
- W = Flujo de masa, Lb/Hr .
- x_i = Concentración del componente i , $\text{Lbmol}/\text{Lbmol in.}$

Símbolos griegos:-

ϵ	=	Concentración de etileno, Lbmol/Lbmol in.
Ψ	=	Función que representa la desaparición de -- energía en forma de presión, psia/Ft ³ Hr.
μ	=	Viscosidad de la mezcla gaseosa, micropoises.
ρ	=	Densidad de la mezcla, Lb/Ft ³ .
Ω	=	Resistencia térmica de la capa de carbón, °FFt ² Hr/Btu.
δ	=	Espesor de la capa de carbón, plg.
Γ	=	Patrón de calentamiento de los tubos.
γ	=	Fracción mol de H ₂ O, Lbmol H ₂ O/Lbmol in.
χ	=	Conversión, Lbmol etileno/Lbmol in.
ϕ	=	Porcentaje de carbón generado que se deposita en los tubos.
θ	=	Tiempo transcurrido desde que se puso en ser- vicio completamente limpio, Hr.
Δ	=	Incremento de ...
ψ	=	Función de ...

Subíndices.-

o,0	=	Condiciones iniciales,
t,m	=	Condiciones de pared de tubo.
c	=	Referido al carbón generado en el interior.
d	=	Condiciones de diseño.
f	=	Condiciones de película gaseosa.
i	=	Condiciones del interior del tubo.
ext	=	Condiciones del exterior de los tubos.
max	=	Condiciones máximas permitidas.
min	=	Condiciones mínimas permitidas.

A P E N D I C E " D "

BIBLIOGRAFIA

- 1) Andrews A.J., Pollock L.W., IND ENG CHEM 51(2), 125, Feb 1959.
- 2) Amundson N.R., MATH METH FOR CHEM ENG, Prentice Hall, 1966, 2a. Ed.
- 3) Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., FENOMENOS - DE TRANSPORTE, Ed. Reverté.
- 4) Blicek J.L., Goosens A.G., HYD PROC, Mar 1971, p. 76.
- 5) Chamber L.E., Potter W.S., HYD PROC, Ene 1974, p. 121.
- 6) Chamber L.E., Potter W.S., HYD PROC, Mar 1974, p. 95.
- 7) Chamber L.E., Potter W.S., HYD PROC, Ago 1974, p. 99.
- 8) Chen J., Maddock M.J., HYD PROC, May 1973, p. 147.
- 9) Dorn R.K., Maddock M.J., HYD PROC, Nov 1972, p. 79.
- 10) Fair J.R., Rase H.F., CHEM ENG PROG 50(8) 145, Ago 1954.
- 11) Gambro A.J., Muenz K., Abrahams M., HYD PROC, Mar 1972, p. 73.
- 12) Hougen O.A., Watson K.M., CHEM PROC PRIN, John Wiley & Sons, 1947, 1a. Ed.
- 13) Lee E.S., IND ENG CHEM 55(8)31, Ago 1963.
- 14) Lichtenstein I., CHEM ENG PROG 60(12)64, Hc 1964.
- 15) Lobo W.E., CHEM ENG PROG 70(1)65, Ene 1974.
- 16) Mena Brito C., Montalvo A., REV I.M.P., Jul 1970, p. 83.
- 17) Mol A., HYD PROC, Jul 1974, p. 115.
- 18) Mol A., Westenbrick J.J., HYD PROC, Feb 1974, p. 83.
- 19) Perkins T.K., Rase H.F., CHEM ENG PROG 52(3)106-M, Mar 1956.

- 20) Perry J.H., CHEM ENG HANDBOOK, McGraw Hill, 4a. Ed.
- 21) Sandford M.R., IND ENG CHEM (Proc. Des. & Dev.) 3(1)14
Ene 1964.
- 22) Shah M.J., IND ENG CHEM 59(5)71, May 1967.
- 23) Silsby R.I., Ockerbloom N.E., HYD PROC, Mar 1972, p. 83.
- 24) Souder M.J., Matthews C.S., Hourd C.O., IND ENG CHEM
41(5)1037.
- 25) Towell G.D., Martin J.J., A.I.C.H.E. JOURNAL 7(4)693,
Dic 1961.
- 26) Usani H., HYD PROC, Ene 1972, p. 103.
- 27) Wensersfield A.J., Fritz J.C., Thompson W.C., A.S.A. Rep.
33-3-66.
- 28) Wimpres R.N., HYD PROC & PET REF 42(10)115, Oct 1963.
- 29) Woodhouse G., Samuels D., Newman J., CHEM ENG PROG,
Mar 1974, p. 18.
- 30) Zdonik S.B., Bassler E.J., Hallee L.P., HYD PROC,
Feb 1974, p. 73.