

42
rej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"SIMULACION DEL HORNO DE PIROLISIS DE
LA PLANTA DE ETILENO"

T E S I S
Que para obtener el Titulo de
INGENIERO QUIMICO
p r e s e n t a
HORACIO GONZALEZ RODRIGUEZ



México, D. F.

1991

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

CONTENIDO

RESUMEN.....	1
INTRODUCCION.....	3
CAPITULO 1 GENERALIDADES.....	8
1.1 Descripción del proceso de pirólisis.....	9
1.2 Principales variables que afectan el comportamiento del horno de pirólisis.....	12
1.3 Formación de coque.....	18
CAPITULO 2 DESCRIPCION DE LOS MODELOS MATEMATICOS COMUNMENTE UTILIZADOS PARA LA SIMULACION DE HORNOS DE PIROLISIS.....	18
2.1 Modelo mecanístico.....	20
2.1.1 Consideraciones mecanísticas.....	22
2.1.2 Principales clases de reacciones.....	23
2.2 Modelo molecular.....	27
2.3 Modelo empírico.....	31
CAPITULO 3 FORMULACION DEL MODELO MATEMATICO.....	34
3.1 Modelo para el reactor.....	36
3.2 Modelo cinético.....	41
3.3 Estrategia para la solución del modelo matemático.....	42

CAPITULO 4 APLICACIONES DEL MODELO

FORMULADO.....	47
4.1 Pirólisis de etano.....	48
4.2 Pirólisis de propano.....	53
4.3 Pirólisis de n-butano.....	54
4.4 Ejemplo con datos relacionados a la operación industrial.....	58
CONCLUSIONES.....	64
BIBLIOGRAFIA.....	68
APENDICE I.....	70
APENDICE II.....	77

RESUMEN

El tema principal de este trabajo es el desarrollo de un modelo matemático para hornos de pirólisis, utilizando como alimentación: etano, propano, n-butano y mezclas de ellos. Proponemos un algoritmo para la solución del modelo matemático resultante, el cual consiste de un sistema de ecuaciones diferenciales (provenientes de los balances de materia, energía y la ecuación para tomar en cuenta la caída de presión en el reactor tubular), del modelo cinético para las reacciones de pirólisis y de las propiedades fisicoquímicas de la mezcla gaseosa reaccionante.

En el capítulo 1 mencionamos en forma breve, la importancia del proceso de pirólisis (también llamado descomposición térmica), el cual se utiliza principalmente para producir etileno; y enfatizamos la utilidad que tiene esta olefina como materia prima para una gran cantidad de productos industriales. Describimos el proceso de pirólisis en calentadores a fuego directo y las variables más importantes involucradas en el proceso.

En el capítulo 2 hacemos una descripción de los modelos matemáticos que usualmente son utilizados para la simulación del horno de pirólisis: mecanístico, molecular y empírico. Damos mayor atención al modelo mecanístico, el cual es el más riguroso.

En el capítulo 3 presentamos el modelo matemático, así como el método de cálculo de las variables involucradas en el proceso. Como parte fundamental de nuestro modelo, hacemos referencia a los modelos cinéticos moleculares y mecanísticos que utilizamos, y finalmente describimos el algoritmo para la solución de nuestro modelo matemático.

En el capítulo 4 utilizamos el modelo matemático para realizar varias simulaciones de ejemplo: pirólisis de etano, propano, n-butano, y un ejemplo utilizando datos relacionados con la operación industrial del horno de pirólisis.

Los resultados los presentamos en forma gráfica (perfiles axiales) y por medio de tablas. Comparamos estos resultados con los datos disponibles que se encuentran en la literatura.

Finalmente presentamos las conclusiones del trabajo, y hacemos algunas observaciones y recomendaciones con objeto de mejorarlo.

INTRODUCCION

El modelamiento matemático de procesos es una área de gran aplicación en la Industria Química, el Ingeniero Químico lo utiliza principalmente para simular los procesos existentes, así como en el diseño de nuevos procesos. Cuando utilizamos un modelo matemático, tenemos la posibilidad de investigar los procesos existentes (experimentar con ellos), y además podemos conocer los valores óptimos de las variables de operación, manipulando dicho modelo.

En este trabajo, nuestro principal objetivo es desarrollar un modelo matemático para el horno de pirólisis y resolverlo, o en otras palabras, simular el horno de pirólisis.

En la industria petroquímica existe un proceso muy importante, el cual se utiliza para producir etileno, propileno y butilenos; este es el proceso de pirólisis de hidrocarburos. De los productos que se obtienen, el de mayor aplicación es el etileno, por ello las instalaciones de pirólisis con frecuencia se denominan instalaciones etilénicas.

La principal alimentación a las plantas de etileno la constituyen los hidrocarburos ligeros, sobre todo etano y propano (provenientes de las plantas de tratamiento de gas natural), con los cuales se obtienen rendimientos altos de etileno, sin embargo, en algunos países con escasos recursos de gas natural,

se ha incrementado el uso de componentes más pesados (nafta y gasóleos). En México, el 95% de etileno se obtiene de la deshidrogenación de etano. (ref. 37).

Los aspectos químicos de la pirólisis de hidrocarburos, se han estudiado desde hace más de 50 años (ref. 24), con objeto de entender más respecto a los mecanismos que se llevan a cabo en las complejas reacciones de pirólisis, y así poder establecer los modelos cinéticos y sus correspondientes parámetros (factores de frecuencia y energías de activación). Estos modelos difieren en complejidad y se utilizan en el diseño de hornos, así como para predecir la distribución de productos, utilizando distintas alimentaciones y condiciones de operación en el horno.

Gracias a los avances computacionales, en años recientes se han desarrollado modelos cinéticos mecanísticos, los cuales, basados en la teoría de radicales libres, intentan de forma más realista explicar el conjunto de reacciones que se llevan a cabo dentro del reactor. (refs. 8, 9, 10).

En esta tesis utilizaremos dos tipos de modelos cinéticos, modelos mecanísticos, y otro tipo de modelos simplificados, a los que llamaremos modelos moleculares (debido a que sólo involucran especies moleculares). Estos modelos cinéticos con sus respectivos parámetros, los obtuvimos de la literatura. (ref. 8, 7, 10).

Finalmente mencionaremos que el resultado de esta tesis, es

un programa por computadora (codificado en el lenguaje de programación Fortran 77), el cual tiene como objetivo servir de apoyo a un estudio de simulación y optimización de la planta de etileno considerando diferentes alimentaciones. Este trabajo lo realizarán estudiantes de maestría auxiliándose de un simulador comercial (ChemCad), este simulador presenta limitaciones en cuanto a reactores se refiere, y de ahí la razón de desarrollar esta tesis.

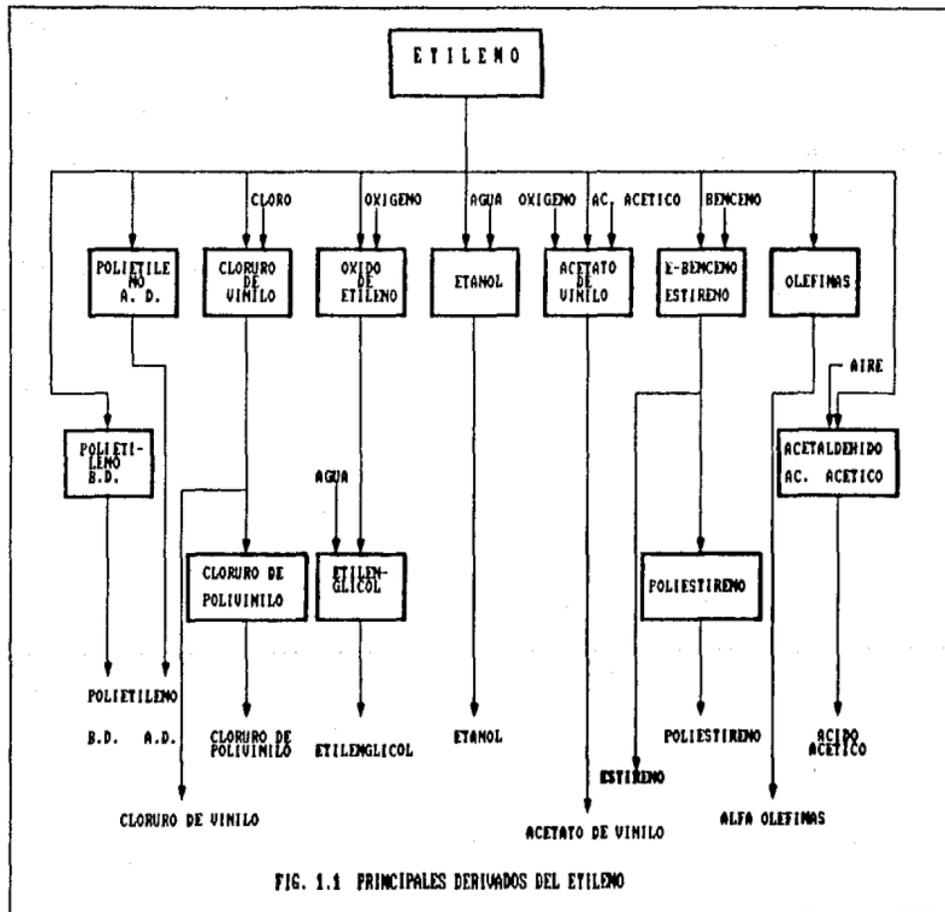
GENERALIDADES

El etileno es la materia prima básica para una gran variedad de productos industriales, su reactividad debida al doble enlace en su estructura molecular lo hace una sustancia de gran importancia para la industria química. El etileno se usa directamente en la producción de polietileno (de alta y baja densidad), o bien después de algunas reacciones con otras sustancias químicas, como en la producción de cloruro de polivinilo, poliestireno y poliésteres.

La figura 1.1 muestra los principales derivados del etileno (ref. 2).

La necesidad de incrementar la producción de compuestos orgánicos, tanto en México como en otros países, hace necesario el diseño y construcción de plantas de etileno de mayor capacidad. En la figura 1.2 (ref. 39), presentamos la producción y demanda mundial de etileno durante los últimos años y pronósticos para los próximos años.

Las primeras plantas fueron construidas con una capacidad aproximada de 30,000 toneladas por año, las nuevas plantas, como es el caso de la planta de etileno del complejo petroquímico "La Cangrejera", cuenta con una capacidad de 500,000 (ton/año). Referencia (37).



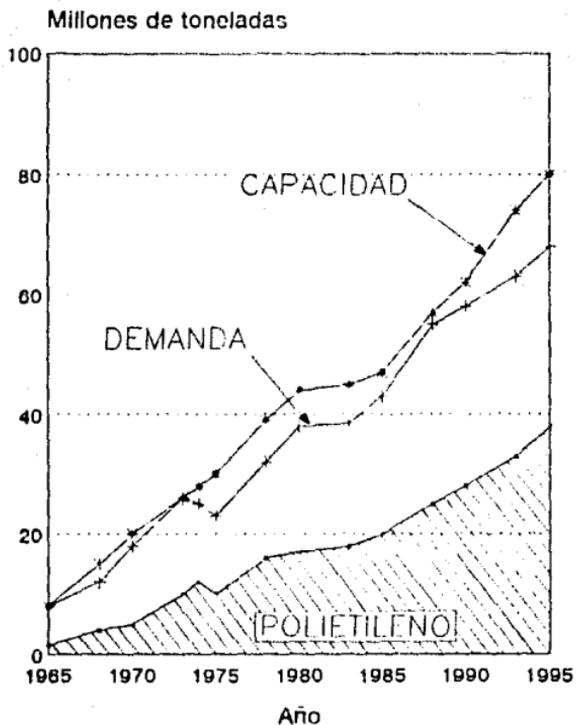


Figura 1.2 Producción y Demanda mundial de etileno.
Fuente: Koun A. D., Oil and Gas Journal, April 1, 1991

En el diseño de las plantas de etileno, se debe prever la disponibilidad de la materia prima que se alimenta; en países europeos se diseñan estas plantas con cierta flexibilidad, con objeto de poder variar la composición de la alimentación cuando

no esté disponible la carga comúnmente usada. En México actualmente no existe este problema, sin embargo, se debe considerar la posibilidad de utilizar cargas más pesadas (propano, butano, nafta y gasóleos), en un futuro no muy lejano.

En México se cuenta actualmente con una capacidad instalada de 932,420. toneladas anuales, provenientes de cinco plantas, localizadas en cuatro centros de trabajo. (ref. 37).

La complejidad del proceso para la producción de etileno en una planta con capacidad de 500,000. (ton/año), utilizando nafta como alimentación, puede visualizarse por los equipos que utiliza: contiene aproximadamente 20 torres de destilación, 150 tanques a presión, 200 cambiadores de calor, de 3 a 8 compresores, y de 5 a 8 pares de hornos de pirólisis, además de bombas, torres de enfriamiento y otros servicios.

Los hornos de pirólisis, debido a la importancia del proceso que se lleva a cabo en su interior, son conocidos como "el corazón" de la planta de etileno. En la siguiente sección describiremos el proceso de pirólisis y en el resto de la tesis nos enfocaremos hacia su estudio.

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE PIROLISIS

La descomposición de un compuesto por medio del calor se llama pirólisis (del griego pyro, fuego + lysis, descomposición).

Cuando se hace pasar un alcano a través de un tubo metálico, calentado a 500-700 C, se fragmenta (piróliza) en una mezcla de alcanos, alquenos e hidrógeno.

Industrialmente el proceso de pirólisis se lleva a cabo dentro de un horno calentado a fuego directo. Un horno de pirólisis típico se ilustra esquemáticamente en la figura 1.3.

El horno está dividido en una sección de convección y una sección de radiación, en la sección de radiación se encuentra un reactor tubular. La alimentación entra a la zona de convección, donde es precalentada y mezclada con vapor de agua (vapor diluyente). El hidrocarburo es diluido con vapor, para favorecer el rendimiento de etileno y disminuir la formación de coque. El hidrocarburo y el vapor son precalentados en una sección de convección en la parte superior del horno, y posteriormente entran a la sección de radiación a una temperatura aproximada de 650 C y a una presión total de 3 atm.; cabe mencionar que estas condiciones pueden ser distintas para cada tipo de alimentación.

El reactor de pirólisis se encuentra en la sección de radiación, es aquí donde principalmente se lleva a cabo la descomposición térmica de los hidrocarburos alimentados, los productos principales son: etileno, propileno y butilenos.

A la salida del reactor los productos son enfriados inmediatamente para evitar reacciones secundarias, y posteriormente son enviados a la sección de fraccionamiento, donde son separados en

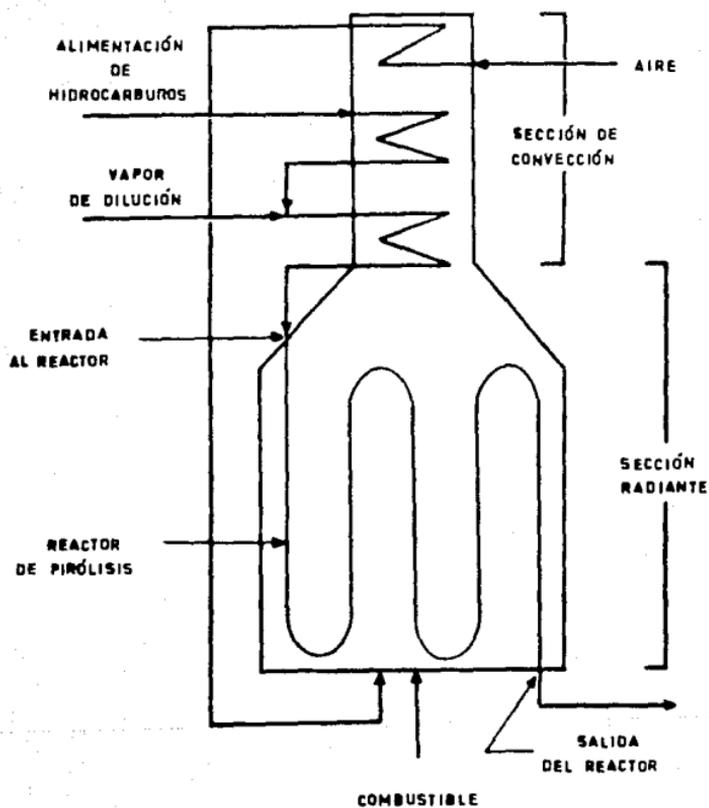


Figura 1.3

Diagrama esquemático del horno de pirólisis.

los productos deseados. Para una descripción detallada de la planta de etileno consultar la referencia (36).

1.2 PRINCIPALES VARIABLES QUE AFECTAN EL COMPORTAMIENTO DEL HORNO DE PIRÓLISIS.

Las variables de operación más importantes en la pirólisis de hidrocarburos ligeros son:

- Presión parcial de los hidrocarburos.
- Tiempo de residencia.
- Perfil de temperatura.
- Composición de la alimentación.

PRESIÓN PARCIAL DE LOS HIDROCARBUROS.

Experimentalmente se ha encontrado (ref. 2) que los rendimientos de olefinas y diolefinas se favorecen utilizando una presión parcial de hidrocarburos baja. Esto se debe a que las reacciones de pirólisis primarias, que producen principalmente olefinas, predominan sobre las reacciones secundarias, que producen componentes pesados y coque.

Una presión parcial baja de hidrocarburos, se puede obtener utilizando un diluyente y mezclándolo con los hidrocarburos alimentados, o bien, por medio de una presión absoluta baja en el reactor, la cual está determinada por la presión de salida del horno y la caída de presión en el reactor.

La cantidad de vapor que se utiliza, y que generalmente se expresa como relación de vapor (Kg de vapor / Kg de hidrocarburos), varía con el tipo de alimentación. Relaciones de vapor típicas para varias alimentaciones, a una presión de salida en el reactor de aproximadamente 2 atm. (ref. 1), son:

Etano	0.25 - 0.6
Propano	0.3 - 0.6
Nafta	0.4 - 0.75
Gasóleos	0.6 - 1.1

Esta variable es muy importante, debido a que influye en los rendimientos, ganancias, tiempos de operación continua del horno, y en el caso de una nueva planta de etileno, en los costos de inversión.

TIEMPO DE RESIDENCIA.

En términos generales, con tiempos de residencia grandes se favorece la formación de subproductos y coque. En los hornos típicos, el tiempo de residencia puede fluctuar de 0.35 a 0.85 segundos, sin embargo es muy deseable mantener tiempos de residencia cortos, para obtener rendimientos adecuados, tanto de etileno como de subproductos.

PERFIL DE TEMPERATURA.

Un perfil creciente de temperatura a lo largo del reactor, favorece los rendimientos de etileno y disminuye la cantidad de subproductos.

El perfil de temperatura dentro del horno puede ajustarse gracias a que dispone de un gran número de quemadores, los cuales pueden ser controlados adecuadamente por los operadores. Sin embargo, si el perfil de temperatura es alto, se aumenta la velocidad de reacción y se favorece la formación de coque en la pared del reactor; esto provoca una mayor resistencia a la transferencia de calor, del exterior del reactor hacia el interior de este, y como consecuencia un menor aprovechamiento de la energía y bajo rendimiento de etileno.

Los hornos de pirólisis están diseñados para efectuar un calentamiento rápido a la entrada del reactor, donde las constantes de velocidad de reacción son bajas, debido a que la temperatura es baja. La mayor parte del calor transferido, simplemente aumenta la temperatura del reactivo, desde la temperatura de entrada hasta la temperatura de reacción. A la mitad del reactor la temperatura se incrementa lentamente, pero la rapidez de la descomposición es apreciable; en esta sección el calor de reacción endotérmico absorbe la mayor parte del calor transferido a la mezcla. A la salida del reactor, nuevamente aumenta en forma rápida la temperatura, pero no es deseable que esto ocurra, por lo cual los flujos de calor suministrados son bajos.

COMPOSICIÓN DE LA ALIMENTACIÓN.

Como mencionamos anteriormente, las cargas usadas para la producción de etileno dependen de su disponibilidad, se pueden emplear cargas gaseosas como etano, propano, butano y mezclas de

ellos; o cargas líquidas como naftas y gasóleos.

A continuación mencionamos algunas características importantes para seleccionar una determinada alimentación. Una discusión más amplia al respecto puede encontrarse en la referencia (38).

A. - Etano

El etano es una de las alimentaciones más deseables para producir etileno, sin embargo no se encuentra disponible como alimentación para todos los productores de etileno.

El etano es pirolizado en un rango de conversión entre 60 y 85% por paso; con un rendimiento final de etileno de aproximadamente 81% en peso a 80% de conversión, con un mínimo de subproductos.

B. - Propano

El propano es normalmente pirolizado en un rango de conversión entre 65 y 93% por paso, dependiendo de la relación deseada de propileno a etileno. A una conversión de 93% por paso, el rendimiento final de etileno es aproximadamente de 47% en peso.

C. - n-Butano

El n-butano puede pirolizarse económicamente para la producción de etileno cuando está disponible a un precio competitivo. A una conversión del 96% por paso, el rendimiento aproximado de etileno es de 40% en peso y 14% de propileno.

En resumen, la producción máxima de etileno requiere:

- Una alimentación altamente saturada.
- Un perfil de temperatura creciente a lo largo de reactor.
- Presión parcial de hidrocarburos baja.
- Tiempo de residencia bajo en la zona radiante.
- Enfriamiento rápido de los productos.

Estas condiciones maximizan el rendimiento de olefinas y minimizan el rendimiento de metano y de componentes aromáticos de peso molecular grande.

Las condiciones de operación del horno de pirólisis están limitadas por consideraciones técnicas y económicas en el diseño de la planta. Temperatura, presión parcial de los hidrocarburos, rapidez de carga al horno, relación de vapor y presión a la salida del reactor, deben cumplir con los límites metalúrgicos de los tubos de los hornos.

1.3 FORMACIÓN DE COQUE

Debido a la importancia de este fenómeno en el proceso de pirólisis, consideramos necesario mencionarlo, aún cuando no se incluyen predicciones cuantitativas en nuestro modelo matemático.

Muchas investigaciones recientes se han enfocado hacia el estudio de la formación de coque (refs. 17, 18, 19, 20, 21), con objeto de establecer los mecanismos cinéticos de su formación y tratar de explicar en forma cuantitativa dicho fenómeno.

La formación de coque de ninguna manera es deseable en el proceso de pirólisis, ya que origina las siguientes ineficiencias en el proceso: aumentan la caída de presión en el reactor y la resistencia a la transferencia de calor, además es necesario en forma periódica sacar de operación los hornos, con objeto de eliminar el coque formado.

En un estudio reciente (ref. 22), se ha realizado la simulación del horno de pirólisis de etano utilizando un modelo cinético mecanístico e incluyendo la predicción cuantitativa de coque, además su modelo matemático incluye el fenómeno de transferencia de calor por radiación.

DESCRIPCION DE LOS MODELOS MATEMATICOS
COMUNMENTE UTILIZADOS PARA LA SIMULACION
DE HORNOS DE PIROLISIS

El principal objetivo de un modelo matemático es simular con precisión el sistema considerado, es decir, predecir el comportamiento del proceso, dentro y fuera del rango de datos experimentales.

Un modelo matemático no puede ser mejor que los datos físicos o químicos en los cuales está basado. En muchos casos los datos disponibles no son suficientes y es necesario obtenerlos por medio de la experimentación. Una alternativa es simplificar el modelo en forma adecuada.

El modelamiento matemático de procesos se puede dividir en tres etapas: la primera consiste en una descripción fenomenológica del proceso. La segunda consiste en la traducción a términos matemáticos, de los fenómenos físicos y químicos, incluyendo el asignar valores a los parámetros, para los balances de materia, energía y momento, y también los parámetros cinéticos completos. La última etapa se refiere al empleo de los métodos numéricos para resolver los sistemas de ecuaciones y sus condiciones.

Los modelos matemáticos utilizados para la simulación del proceso de pirólisis, cuando son confiables, pueden ayudar a resolver algunos problemas, como los siguientes:

1.- Debido a que la economía asociada con las diferentes alimentaciones y los productos de los hornos de pirólisis es grande y cambia continuamente, es necesario elegir en forma cuidadosa las alimentaciones y las condiciones de operación.

2.- El hecho de reciclar algunos productos a los hornos de pirólisis, y el consiguiente cambio en la composición de la alimentación, puede estudiarse utilizando modelos matemáticos.

3.- Cuando el modelo matemático incluye la predicción de la formación de coque (ref. 22), se pueden determinar las condiciones de operación más favorables para obtener un tiempo de operación continua del horno (antes de darle mantenimiento) alto, y que además sea compatible con los rendimientos óptimos del proceso.

4.- Para el diseño de nuevos hornos de pirólisis.

A continuación describiremos tres tipos de modelos matemáticos que se utilizan para la simulación del horno de pirólisis.

- Modelo mecanístico.
- Modelo molecular.
- Modelo empírico.

2.1 MODELO MECANÍSTICO.

De los tres modelos que describiremos en este capítulo, el modelo mecanístico es el más riguroso. Se le llama mecanístico debido a que se utiliza un modelo cinético mecanístico (basado en la teoría de radicales libres), junto con las ecuaciones diferenciales de balance de materia, energía y momento (ver el capítulo 3), que describen al reactor tubular.

Ejemplos de este tipo de modelos, se pueden encontrar en la literatura. (refs. 8, 9, 10, 13).

El problema principal que se presenta en el desarrollo de este tipo de modelos, se refiere a la determinación de los parámetros cinéticos para las reacciones involucradas. Se requiere de mucho trabajo experimental de buena calidad para obtener un modelo confiable y consistente.

En la literatura (refs. 11, 12), se describe un método experimental que elimina posibles fuentes de error en los resultados. Gracias a estos avances en las técnicas experimentales para obtener datos cinéticos precisos, y la disponibilidad de datos de pirólisis para componentes simples y mezclas sobre un rango de condiciones de operación amplio (ref. 4), permite desarrollar modelos mecanísticos confiables. Cuando se establece la cadena de reacciones, sólo se toman en cuenta las especies y reacciones más relevantes, y las simplificaciones se realizan con objeto de reducir la complejidad del modelo.

Las ventajas principales de un modelo mecanístico confiable y suficientemente completo son:

1.- Tiene capacidad de extrapolación, y considerable flexibilidad (en términos de componentes, mezclas y condiciones de operación)

2.- Con este tipo de modelo se puede tomar ventaja de los antecedentes cinéticos teóricos y de todos los datos experimentales disponibles.

3.- Una vez que el modelo ha sido desarrollado, se puede utilizar para sustituir el trabajo experimental.

4.- Es posible realizar simulaciones de varias modificaciones en el horno, tales como el reciclado de productos y nuevas tecnologías de pirólisis.

Sin embargo este tipo de modelos requiere de una etapa de desarrollo muy cara y además se tiene que invertir un tiempo considerable. (ref. 30).

Otro problema importante se refiere a la solución numérica del modelo matemático, el sistema de ecuaciones diferenciales que resulta (cap. 3), es de los que se conocen como "rígidos", y su solución numérica requiere de métodos especiales (refs. 29, 35).

En la siguiente sección mencionaremos aspectos importantes de la pirólisis de hidrocarburos y presentaremos como ejemplo un modelo cinético mecanístico simplificado para la pirólisis de etano.

En el capítulo 3 se presenta el modelo matemático completo que utilizamos en esta tesis.

2.1.1 CONSIDERACIONES MECANÍSTICAS.

Cuando un compuesto orgánico se descompone, podemos suponer que se rompe en dos o más radicales, dependiendo del número de enlaces presentes en la molécula. Estos radicales libres se dispersan, y la probabilidad de encontrarse de nuevo y reaccionar es muy pequeña; un radical producido en esta forma, puede:

- Reaccionar con algunas de las moléculas de su alrededor.
- Descomponerse en un compuesto y un radical pequeño.
- Difundirse a la pared.

La necesidad de utilizar radicales libres para explicar el mecanismo de la descomposición orgánica es evidente, incluso en la descomposición de compuestos orgánicos simples (ref. 24).

El propano se descompone en propileno e hidrógeno y es probable que esto ocurra por la separación de una molécula de hidrógeno, formada por dos átomos de hidrógeno que se encuentran en átomos de carbono adyacentes; sin embargo el propano también se rompe en metano y etileno, y para que esto ocurra, un átomo de hidrógeno debe saltar de la posición 1 a la posición 3, un comportamiento el cual se dice es raro.

Incluso más mecanismos deben usarse para representar la descomposición de compuestos más complicados.

Las descomposiciones orgánicas son consideradas como reacciones en cadena, en las cuales ciertos átomos y radicales inician un ciclo de reacciones, al final del cual son regenerados e inician un nuevo ciclo. Se deduce por lo tanto que la composición de los productos es prácticamente independiente de la descomposición primaria de los hidrocarburos, y está determinada por el ciclo en cadena.

2.1.2 PRINCIPALES CLASES DE REACCIONES.

La razón principal de clasificar las reacciones elementales para un modelo mecanístico, es la analogía para reacciones de una misma clase. Una clasificación (ref. 30), se ilustra en la tabla 2.1, en la cual se aprecian siete clases de reacciones, cada una de las cuales está ejemplificada; estas reacciones son la base de algunos modelos cinéticos mecanísticos. (ref. 13).

La mayor parte de las reacciones involucran radicales, pero algunas reacciones entre especies moleculares son importantes. Benson (ref. 25) observó, que el hecho de no considerar las reacciones moleculares que ocurren simultáneamente con las reacciones entre los radicales libres, ha sido responsable de algunas conclusiones engañosas en los parámetros de reacción.

A conversiones bajas de la alimentación, las reacciones de pirólisis pueden clasificarse en tres amplias categorías:

Tabla 2.1 Clasificación de las reacciones de pirólisis.

Principales clases de reacciones	
1. - Reacciones de iniciación de la cadena .	$R-R' \longrightarrow R\cdot + R'\cdot$ <p>Ejemplo: $C_2H_6 \longrightarrow 2 CH_3\cdot$</p>
2. - Reacciones de transferencia de hidrógeno.	$R\cdot + R'H \longrightarrow RH + R'\cdot$ <p>Ejemplo: $CH_3\cdot + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5\cdot$</p>
3. - Reacciones de descomposición de radicales.	$R\cdot \longrightarrow RH + R'\cdot$ <p>Ejemplo: $n-C_8H_7\cdot \longrightarrow C_2H_4 + CH_3$</p>
4. - Reacciones de adición de radicales.	$R\cdot + R'H \longrightarrow R''\cdot$ <p>Ejemplo: $CH_3\cdot + C_2H_4 \longrightarrow n-C_3H_7\cdot$</p>
5. - Reacciones de terminación de la cadena .	$R\cdot + R'\cdot \longrightarrow R-R'$ <p>Ejemplo: $CH_3\cdot + C_2H_5\cdot \longrightarrow C_3H_8$</p>
6. - Reacciones entre especies moleculares.	$RH + R'H \longrightarrow R''H + R'''H$ <p>Ejemplo: $C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$</p>
7. - Reacciones de isomerización de radicales.	$R'\cdot \longrightarrow R''\cdot$ <p>Ejemplo: $CH_3CH_2CH_2CH_2\cdot \longrightarrow CH_3CH_2CHCH_3$</p>

Iniciación, propagación (que consiste de transferencia de hidrógeno y descomposición de radicales) y terminación.

Iniciación

Esta etapa consiste en la introducción de radicales libres en el sistema reaccionante. En la pirólisis, la reacción es iniciada térmicamente y se produce por el rompimiento homolítico de un enlace carbono-carbono.

Propagación

Consiste de una serie de reacciones que convierte reactantes a productos, permaneciendo constante la concentración de radicales. Etapas típicas de propagación pueden incluir: descomposición de radicales, isomerización de radicales, transferencia de hidrógeno y adición de radicales.

La primera etapa de propagación es la transferencia de hidrógeno de una molécula a un radical $R\beta\cdot$. Esto produce un radical grande $R\mu\cdot$ y otra molécula. En la segunda etapa el radical $R\mu\cdot$ se descompone en una olefina y otro radical, el cual se descompone hasta que el radical $R\beta\cdot$ es regenerado.

Terminación de la cadena.

En esta etapa se produce principalmente la combinación de radicales, lo cual da lugar a productos estables.

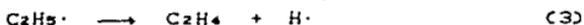
La pirólisis de etano representa la aplicación más simple del mecanismo de radicales libres.

El etano se divide en dos radicales metilo en la etapa de iniciación de la cadena. Después, el radical metilo formado reacciona con una molécula de etano, para producir un radical etilo, el cual se descompone en etileno y un átomo de hidrógeno. El átomo de hidrógeno reacciona con otra molécula de etano para producir una molécula de hidrógeno y un nuevo radical etilo.

Iniciación



Propagación



Las reacciones (2) y (3) terminan si un radical etilo o un átomo de hidrógeno reacciona con otro radical o átomo por medio de reacciones como:

Terminación



Al final de la cadena de propagación deben regenerarse nuevos radicales metilo o etilo, o bien un átomo de hidrógeno, para iniciar una nueva cadena.

Todos los alcanos normales y de cadena ramificada distintos al etano, se descomponen de una forma similar, o por medio de un mecanismo más complicado. El número de reacciones y radicales libres se incrementa rápidamente conforme la longitud de la cadena del hidrocarburo aumenta.

El mecanismo de radicales libres generalmente se acepta para explicar la pirólisis de hidrocarburos a conversiones bajas. Conforme la conversión y la concentración de olefinas aumentan, las reacciones secundarias se vuelven más importantes.

2.2 MODELO MOLECULAR.

Este tipo de modelo es una simplificación del modelo mecanístico, en lo que al modelo cinético se refiere. Al igual que los modelos mecanísticos, los modelos moleculares consisten de las ecuaciones diferenciales de balance de materia, energía y momento (ver capítulo 3), y de un modelo cinético, que sólo toma en cuenta las reacciones moleculares globales.

Estos modelos son los más abundantes en la literatura (refs. 5, 8, 7, 18, 31, 32, 33), y se han aplicado con buen éxito a la pirólisis de etano, propano, butanos y mezclas de ellos.

La pirólisis de mezclas complejas tales como naftas y gasóleos (refs. 2, 3, 18), se describe principalmente por modelos cinéticos muy simplificados, los cuales parten de una reacción global simple, en la que la alimentación se considera como un pseudocomponente simple.

Con objeto de ejemplificar este tipo de modelos, en la tabla 2.2 presentamos el modelo cinético molecular desarrollado por Sundaram y Froment (refs. 8, 7), con sus respectivos parámetros cinéticos (factor de frecuencia y energía de activación). En la tabla 2.3 hacemos un resumen de las reacciones que participan en cada esquema de reacción. Este modelo cinético lo utilizaremos en el capítulo 3 para establecer nuestro modelo matemático y poder realizar la simulación del horno de pirólisis con cargas de etano, propano, n-butano y mezclas de ellos.

Si comparamos estos modelos con los modelos cinéticos mecanísticos, encontramos las siguientes ventajas:

- Una formulación simple.
- Para su desarrollo se requiere de poco tiempo.
- Las ecuaciones diferenciales resultantes son de fácil tratamiento (se resuelven numéricamente con métodos normales de integración).

Las limitaciones de este tipo de modelo se hacen evidentes cuando se proponen parámetros cinéticos diferentes para las mismas reacciones. Además existen interpretaciones conflictivas

Tabla 2.2 Modelo cinético molecular para etano, propano, n-butano y mezclas de ellos.

No	Reacción	A	EA
		(1/s) o MCL/mol s)	Kcal/mol
1	$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$	4.852 E13	65.21
2	$C_2H_6 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$	MB.750 E08	32.69
3	$C_3H_8 \longrightarrow C_2H_2 + CH_4$	3.794 E11	59.39
4	$C_2H_2 + CH_4 \longrightarrow C_3H_6$	M3.870 E04	7.04
5	$C_2H_2 + C_2H_6 \longrightarrow C_4H_6$	M1.026 E12	41.26
6	$2 C_2H_6 \longrightarrow C_3H_8 + CH_4$	3.750 E12	65.25
7	$C_2H_6 + C_2H_6 \longrightarrow C_3H_8 + CH_4$	M7.083 E13	60.43
8	$C_3H_8 \longrightarrow C_3H_6 + H_2$	5.888 E10	51.29
9	$C_3H_8 + H_2 \longrightarrow C_3H_8$	M4.230 E05	21.165
10	$C_3H_8 \longrightarrow C_2H_6 + CH_4$	4.692 E10	50.60
11	$C_3H_8 + C_2H_6 \longrightarrow C_2H_6 + C_3H_8$	M2.536 E13	59.06
12	$2 C_3H_8 \longrightarrow 3 C_2H_6$	1.514 E11	55.80
13	$2 C_3H_8 \longrightarrow 0.5 C_5+ + 3 CH_4$	1.423 E09	45.50
14	$C_3H_8 + C_2H_6 \longrightarrow 1-C_4H_{10} + CH_4$	M1.000 E14	60.01
15	$n-C_4H_{10} \longrightarrow C_3H_8 + CH_4$	7.000 E13	59.64
16	$n-C_4H_{10} \longrightarrow 2 C_2H_6 + H_2$	7.000 E14	70.68
17	$n-C_4H_{10} \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_6$	4.099 E12	61.31
18	$n-C_4H_{10} \longrightarrow 1-C_4H_{10} + H_2$	1.637 E12	62.36
19	$1-C_4H_{10} + H_2 \longrightarrow n-C_4H_{10}$	M1.781 E07	32.30
20	$C_3H_8 + H_2 \longrightarrow C_2H_6 + CH_4$	M5.770 E09	35.00
21	$1-C_4H_{10} \longrightarrow C_5+$	7.685 E06	29.84

Fuente: Referencias (6,7)

A= Factor de frecuencia

EA= Energía de activación

Tabla 2.3 Reacciones y especies que participan en cada uno de los modelos cinéticos moleculares, para los componentes puros o mezclas que se mencionan.

Componente o Mezcla	Especies Moleculares	Reacciones Participantes
Etano	H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ C ₂ H ₆ , CaH ₆ , CaH ₈ , C ₆ H ₆	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7.
Propano	H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CaH ₆ , CaH ₈ , C ₆ H ₆ , 1-C ₄ H ₈ , Cs+	1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 21
n-butano	H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CaH ₆ , CaH ₈ , C ₆ H ₆ , 1-C ₄ H ₈ , Cs+ n-C ₄ H ₁₀	1, 2, 3, 4, 5, 6, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21
Etano-Propano	Las mismas que para propano.	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14
n-butano-etano	Las mismas que para n-butano	1 - 7 y 12 - 21
n-butano-propano	Las mismas que para n-butano	1 - 19 y 21
n-butano-Etano-Propano	Las mismas que para n-butano	1 - 19 y 21

cuando se trata de explicar la pirólisis de mezclas gaseosas por medio de estos modelos cinéticos. (ref.28).

2.3 MODELO EMPÍRICO.

Este tipo de modelo es muy distinto a los modelos que describimos anteriormente (mecanístico y molecular), y no lo utilizaremos para la simulación del horno de pirólisis.

El modelo empírico más simple, consiste en el ajuste de un polinomio o una función similar a un grupo de valores de las variables fundamentales del proceso, las cuales son conocidas por ejemplo, por medio de una serie de experimentos.

Un modelo empírico representa una relación general:

$$Y = f(X, B) \dots \dots \dots (2.3.1)$$

donde: Y es el vector de las variables dependientes.

X es el vector de las variables independientes.

B es el vector de parámetros.

Esta relación es empírica y debe encontrarse utilizando los datos experimentales disponibles.

Con objeto de ejemplificar este tipo de modelos, mencionaremos a los modelos empíricos lineales.

El modelo es lineal, si la ecuación (2.3.1) se puede representar por la relación:

$$Y = BX \dots \dots \dots (2.3.2)$$

La ecuación es lineal tanto en parámetros como en variables independientes.

La relación más simple del tipo (2.3.2) es un modelo lineal con una variable dependiente.

$$Y = B_0 + B_1X$$

Donde los estimados b_0 y b_1 de los parámetros B_0 y B_1 , se deben determinar utilizando datos experimentales.

En el caso de modelos empíricos lineales con varias variables independientes, la relación lineal está dada por:

$$Y = BX$$

y en notación extendida:

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + \dots + B_qX_q$$

De modo que el problema se extiende a q variables y $(q+1)$ parámetros.

Aplicando este tipo de modelo para el horno de pirólisis, se puede generar el siguiente modelo empírico (ref. 3B):

$$F(i) = f(FTOT, FD, PI, CONV, FICJJ)$$

donde:

$F(i)$ = Flujo molar para cada componente (i) , a la salida del horno.

$FTOT$ = Rapidez de flujo de entrada.

FD = Relación de vapor.

PI = Presión de entrada al horno.

CONV = Conversión.

FIC_j = Flujo molar para cada componente (j) a la entrada del reactor.

Con una serie de datos podemos efectuar una regresión lineal y obtener los valores de los parámetros necesarios para completar el modelo.

Las principales desventajas de un modelo empírico son:

1.- El desarrollo de cada modelo requiere de trabajo experimental caro (acompañado de problemas analíticos), para obtener los datos experimentales necesarios.

2.- Una vez que el modelo se ha desarrollado, su validez está limitada a un rango específico de alimentaciones y a un horno particular. Las predicciones sólo son precisas en un intervalo limitado de condiciones de operación, y las extrapolaciones son poco confiables.

3.- Estos modelos no se utilizan para el diseño de hornos.

4.- Las mezclas nuevas, necesitan investigación experimental adicional.

FORMULACION
DEL MODELO MATEMATICO

Dos aspectos importantes se deben considerar al establecer un modelo matemático:

El primero se refiere a los métodos matemáticos disponibles para resolver el sistema de ecuaciones resultante. El segundo tiene que ver con la eficiencia para realizar todos los cálculos necesarios, y aquí las computadoras juegan un papel muy importante. En la actualidad, gracias a los avances computacionales, se pueden realizar cálculos muy laboriosos de una forma eficiente y con buena precisión; y por otra parte, el desarrollo de nuevos métodos numéricos permite resolver los modelos matemáticos de una forma cada vez más rigurosa.

Antes de formular las ecuaciones que integraran nuestro modelo matemático, es necesario discutir un poco a cerca de los objetivos de nuestro modelo, así como de las simplificaciones que realizaremos.

- Como mencionamos anteriormente, el programa que desarrollaremos en esta tesis, servirá como apoyo para realizar un estudio de simulación y optimización de la planta de etileno, considerando varias alimentaciones al horno.

- De los modelos matemáticos que discutimos en el capítulo anterior, utilizaremos tanto modelos moleculares, como modelos mecanísticos.

La razón de utilizar ambos tipos de modelos, es que deseamos aprovechar las ventajas proporcionadas por cada uno de ellos y además, como describiremos en el siguiente capítulo, estos modelos pueden complementarse.

La inclusión de los modelos mecanísticos se hace pensando en el estudio de optimización de la planta de etileno, ya que en este tipo de estudios es necesario explorar condiciones donde posiblemente los modelos moleculares no funcionen satisfactoriamente.

- La parte del horno que realmente nos interesa modelar y que es donde se llevan a cabo las reacciones de pirólisis, es el reactor tubular, que se encuentra en la sección del horno donde existe la transferencia de calor por radiación.

Nuestro modelo matemático no incluye el fenómeno de transferencia de calor por radiación; modelos matemáticos que sí lo incluyen, pueden encontrarse en la literatura (refs. 22, 23). Debido a esto, es necesario disponer de un perfil de flujo de calor hacia el interior del reactor como función de su longitud.

Las suposiciones básicas que hacemos respecto al comportamiento del reactor son: el reactor opera sólo en condiciones limpias y con flujo tapón.

3.1 MODELO PARA EL REACTOR

El proceso de pirólisis lo podemos representar matemáticamente mediante las siguientes ecuaciones diferenciales ordinarias, bajo las condiciones de operación en estado estacionario.

BALANCE DE MATERIA.

El balance de materia para cada componente, lo podemos expresar por medio de la siguiente ecuación. (ref. 15).

$$\frac{dF_j}{dz} = \left(\sum_i \alpha_{ij} r_i \right) \cdot A_t \dots \dots \dots (a)$$

donde: A_t = área transversal interna del reactor
 $= \pi d^2 / 4 \quad (\text{m}^2)$

j = subíndice que representa al componente j

i = subíndice para la reacción i

α_{ij} = coeficiente estequiométrico del componente j
en la reacción i

F_j = flujo molar del componente j (mol/s)

z = longitud del reactor (m)

d = diámetro interno del reactor (m)

r_i = velocidad de la reacción i (mol/L s)

La velocidad de reacción r_i la podemos expresar como:

$$r_i = k_i \prod C_j^{\alpha_j}$$

El producto lo tomamos sobre todos los reactivos de la reacción i , y la concentración la calculamos con la siguiente ecuación:

$$C_j = \frac{F_j}{\sum_j F_j} \frac{P_t}{RT}$$

Y considerando que la constante de velocidad de reacción, varía con la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$k_i = A_i \exp(-E_{A_i}/RT)$$

A_i = Factor de frecuencia para la reacción i (s^{-1}) o
($L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$)

E_{A_i} = Energía de activación para la reacción i (Kcal/mol)

k_i = Constante de velocidad de reacción (s^{-1}) o
($L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$)

C_j = Concentración molar del componente j (mol/L)

α'_j = Orden de reacción parcial del reactivo j

P_t = Presión total (atm)

T = Temperatura (K)

R = Constante universal de los gases.

Los modelos cinéticos que utilizaremos y con los cuales quedará completo el balance de materia, los discutiremos en la sección. (3.2).

BALANCE DE ENERGÍA.

El balance de energía en un segmento del reactor, se puede

escribir de la siguiente manera:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{\sum_j F_j C_{pj}} \left(Q(z) \cdot n \cdot dt + A \cdot \sum_i C_i (-\Delta H_i) r_i \right) \dots \dots (Cb)$$

C_{pj} = Capacidad calorífica del componente j (cal/mol K)

$Q(z)$ = Flujo de calor hacia el interior del reactor basado en área interna (Kcal/m²s)

ΔH_i = calor de la reacción i (Kcal/mol)

La capacidad calorífica para cada componente en la mezcla de reacción, la evaluamos como una función de la temperatura. La ecuación utilizada es:

$$C_{pj} = a_j + b_j T + c_j T^2 + d_j T^3$$

Los valores de a , b , c y d para los componentes puros, los obtuvimos de la literatura (ref. 34).

El calor de reacción es la diferencia entre los calores de formación de productos y reactivos:

$$\Delta H_r = \sum_{\text{prod}} \alpha_{ij} \Delta H_f^j - \sum_{\text{reac}} \alpha_{ij} \Delta H_f^j$$

Los calores de formación para cada componente, los podemos evaluar a una temperatura T , con la siguiente ecuación:

$$\Delta H_f^j = \Delta H_f^{j^0} + \int_{T_{\text{ref}}}^T C_{pj} dT$$

ΔH_f_j = Calor de formación del componente j a la temperatura T (Kcal/mol)

$\Delta H_f_j^0$ = Calor de formación a la temperatura de referencia (298 K). Lo obtuvimos de valores tabulados (ref. 34).

BALANCE DE MOMENTO.

Usando la ecuación de Bernoulli, el balance de momento se puede reducir a una ecuación de caída de presión a través del reactor tubular. (ref. 15).

$$\frac{dP_L}{dz} = \frac{\frac{d}{dz} (C_1 / M_m) + 1 / M_m \left(1/T \frac{dT}{dz} + Fr \right)}{\frac{1}{M_m P_L} - \frac{P_L}{\alpha G^2 RT}} \dots (C)$$

$$\text{con: } \frac{d}{dz} \left(1 / M_m \right) = \frac{d}{dz} \left(\frac{\sum_j F_j}{G A t} \right) = \frac{\sum_j (dF_j / dz)}{G A t}$$

donde: M_m = Peso molecular promedio de la mezcla gaseosa.

G = Velocidad de flujo másico (Kg/hr m^2).

Fr = Pérdida de presión debida a las fricciones.

α = Factor de conversión.

Las pérdidas de presión ocasionadas por las fricciones Fr , las calculamos de la siguiente manera:

$$Fr = \left(\frac{2f}{dt} \right) + \left(\frac{\xi}{\pi r b} \right) M F \alpha$$

El factor de fricción f , para las secciones rectas del reactor, lo calculamos con la siguiente ecuación:

$$f = 0.048 \text{ Re}^{-0.2}$$

Re es el número de Reynolds:
$$\text{Re} = \frac{d \cdot W G}{\mu m}$$

El factor ξ lo utilizamos en la ecuación para calcular la caída de presión en las secciones curvas del reactor y está dado por:

$$\xi = (0.7 + \text{Ang}/90^\circ) \cdot 0.35 \xi'$$

donde:
$$\xi' = (0.051 + 0.19 W d / r b)$$

La viscosidad de la mezcla gaseosa μm se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación (ref. 14).

$$\mu m = \sum_j y_j \mu_j$$

donde:
$$y_j = \frac{F_j}{\sum_j F_j}$$

$$\mu_j = \mu_r \mu_{crj}$$

$$\mu_{crj} = 7.70 \text{ PM}_j^{1/2} \text{ P}_{crj}^{2/3} \text{ T}_{crj}^{-1/6}$$

$$\ln \mu_{rj} = (-0.1208 + 0.1334 \ln \text{Tr}_j)$$

PM_j = Peso molecular del componente j .

P_{crj} = Presión crítica del componente j . (atm)

T_{crj} = Temperatura crítica del componente j . (K)

T_{rj} = Temperatura reducida del componente j .

F_a = Factor que toma en cuenta la longitud de las porciones curvas, por unidad de longitud recta.

r_b = radio del retorno.

Ang = Ángulo descrito por el retorno (grados).

3.2 MODELO CINÉTICO

Debido a la importancia de la cinética de reacción en nuestro modelo matemático, decidimos darle atención especial.

Como mencionamos en el capítulo 2, la diferencia básica entre los modelos moleculares y los mecanísticos es el modelo cinético que utilizan. Con objeto de distinguirlos en una forma rápida, diremos que en los modelos mecanísticos el balance de materia incluye tanto especies moleculares como radicales libres, mientras que en los modelos moleculares sólo participan moléculas.

Tomando en consideración los objetivos de este trabajo, pensamos que es necesario utilizar varios modelos cinéticos. De tal forma que para cada tipo de alimentación, dispondremos de un modelo cinético particular; las reacciones, número de reacciones y especies participantes, pueden ser distintas para cada modelo cinético.

MODELO MOLECULAR.

Para este modelo, utilizamos el esquema de reacción reportado en la literatura (refs. 6, 7), el cual se presenta en el capítulo 2 en forma de tabla (2.2), con sus respectivos parámetros

cinéticos; y en la tabla 2.3, se proporciona un resumen de las reacciones que se toman en cuenta para cada tipo de alimentación.

MODELO MECANÍSTICO.

El modelo cinético mecanístico que utilizamos se encuentra en la literatura (ref. 10). Este modelo se reporta válido para etano, propano, n-butano, isobutano y algunas mezclas de estos. Nosotros no consideramos la alimentación de isobutano, debido a que no se usa comúnmente como alimentación a los hornos de pirólisis por los bajos rendimientos de etileno que produce.

En lo que respecta a mezclas, con este tipo de modelo sólo consideramos utilizar la mezcla etano-propano, con el objeto de verificar su validez. De antemano sabemos por lo que comentan los autores de este modelo, que su validez para utilizar mezclas, está limitada, ya que estos modelos fueron desarrollados considerando sólo componentes puros y posteriormente combinaron los modelos para tratar de adaptarlos a mezclas.

En la tabla 3.2 del Apéndice I, se presenta el modelo cinético completo, y en la tabla 3.1 en forma resumida se presentan las especies y reacciones que participan en cada esquema de reacción.

Es importante aclarar que todos los productos más pesados que el C_6H_6 , se han agrupado como un componente simple C_{6+} , y los radicales más pesados que el C_6H_5 no son considerados.

3.3. ESTRATEGIA PARA LA SOLUCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO.

Una vez descrito el modelo cinético que se utilizará, nuestro modelo matemático queda establecido, y es necesario buscar ahora un método para su solución.

El modelo matemático para una determinada alimentación al horno quedará formado por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

- j (Número de especies moleculares + radicales) ecuaciones de balance de materia. Ecuación (a).
- Una ecuación de balance de energía. Ecuación (b).
- Una ecuación para tomar en cuenta la caída de presión en el reactor. Ecuación (c).

Con sus respectivas condiciones iniciales:

$$F_j = F_{j0}, T = T_0, P_t = P_{t0} \quad a \quad z = z_0$$

El número de ecuaciones diferenciales resultante tanto para cada alimentación como para el tipo de modelo es distinto y depende del número de especies involucradas, por ejemplo, para etano el modelo molecular consiste de 7 reacciones e involucra 8 especies, por lo cual el número de ecuaciones de balance de materia son 8; mientras que el modelo mecanístico consiste de 11 especies moleculares y 8 radicales (el número de reacciones es de 49) con lo que resultan 20 ecuaciones diferenciales de balance de materia.

MÉTODO NUMÉRICO UTILIZADO.

No es parte de nuestro objetivo el desarrollar un método

numérico para resolver los sistemas de ecuaciones resultantes.

Nuestra intención es utilizar los métodos numéricos disponibles que puedan resolvernos el problema matemático en un tiempo de cálculo moderado. Afortunadamente existen algoritmos de los métodos numéricos ya codificados (en lenguaje Fortran), en forma de subrutinas, los cuales se pueden adaptar a nuestro problema.

Mencionaremos aquí que el sistema de ecuaciones diferenciales que resulta de los modelos mecanísticos es de los que se conocen como sistemas "rígidos" (refs. 10, 12, 13, 29). Por esta razón decidimos utilizar el método de Gear (ref. 35), con el cual es posible resolver este tipo de ecuaciones en un tiempo de cálculo razonable.

Los modelos moleculares dan origen a un sistema de ecuaciones de fácil solución, para los cuales podemos utilizar los métodos normales de integración (Runge Kutta o métodos predictor-corrector). Nosotros utilizamos el método predictor-corrector de Adams el cual se encuentra como una opción independiente en el paquete de Gear. (ref. 35).

ALGORITMO DE CÁLCULO.

Dos consideraciones importantes necesitamos hacer antes de proponer nuestro algoritmo de cálculo:

- Para los modelos mecanísticos es necesario conocer las concentraciones iniciales para los radicales libres, esto en un principio lo hicimos calculando las concentraciones de estado

estacionario para los radicales libres (se hace la suposición de que la concentración para los radicales permanece estacionaria durante el curso de la reacción). Esto originaba la necesidad de resolver un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales, sin embargo, comparando los resultados utilizando una concentración de cero para los radicales libres, observamos que se obtenían los mismos resultados.

- En la solución del modelo mecanístico, decidimos separar las ecuaciones de balance de materia de las ecuaciones de energía y caída de presión. La razón es que los datos para el cálculo del calor de reacción y de las capacidades caloríficas para los radicales libres, son menos precisas que para las especies moleculares. Entonces, para resolver nuestro modelo mecanístico necesitamos primero, obtener el perfil de temperatura y presión utilizando un modelo molecular y posteriormente resolvemos las ecuaciones de balance de materia utilizando dichos perfiles, los cuales se almacenan en una subrutina independiente.

Existe la posibilidad de utilizar únicamente los modelos moleculares, con los cuales los cálculos son más rápidos.

La estructura del programa se muestra en la figura 3.1 donde de una forma simplificada se observan los datos requeridos por el programa y los principales resultados que se obtienen.

En el Apéndice II se presenta la interacción y flujo de información entre las subrutinas del programa, así como el listado de las subrutinas más importantes.

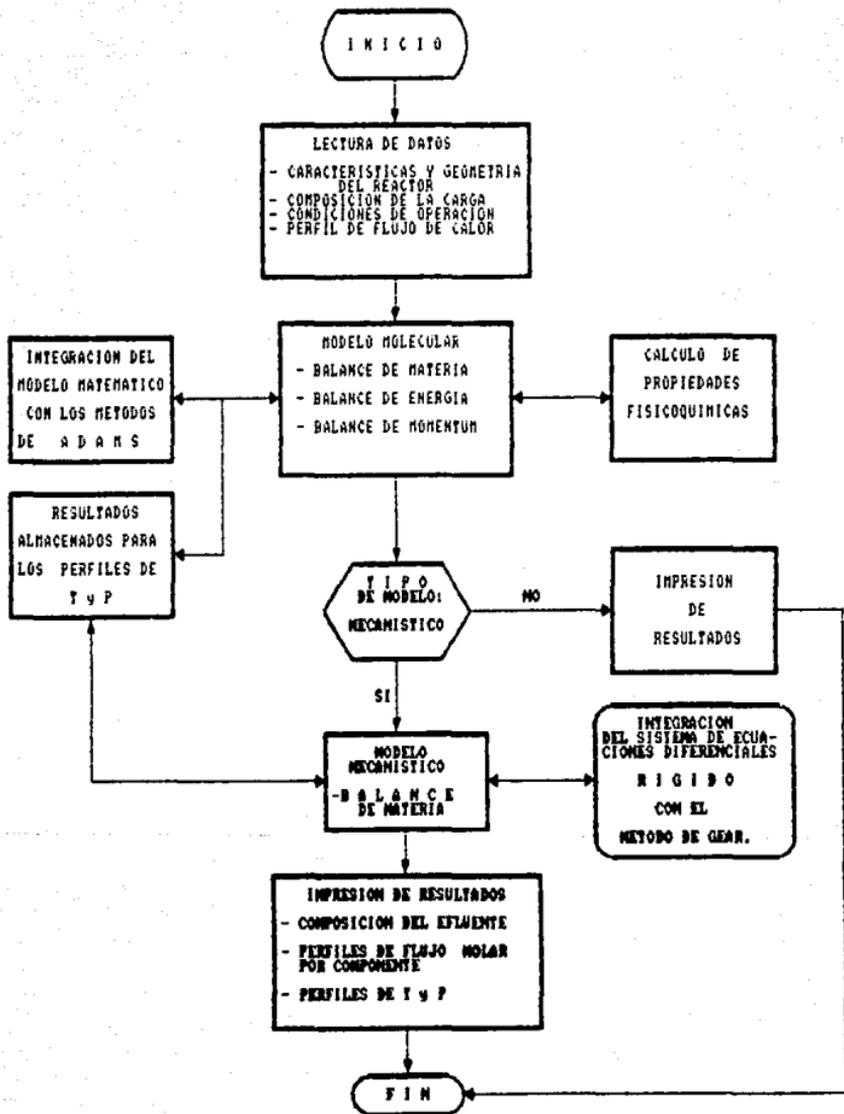


FIG. 3.1 ESTRUCTURA DEL PROGRAMA

APLICACIONES
DEL MODELO FORMULADO

Una vez establecido nuestro modelo matemático y definida la estrategia para su solución, el siguiente paso fue implementarlo en el lenguaje de programación Fortran 77. (ver el Apéndice II).

Con este programa realizamos varias simulaciones de ejemplo, con el propósito de comparar nuestros resultados con datos que se encuentran en la literatura. No deseamos ser repetitivos, y por esto sólo realizamos ejemplos considerando tres alimentaciones distintas: etano, propano y n-butano. Con estos ejemplos tenemos la opción de comparar los modelos moleculares y mecanísticos.

En el último ejemplo intentamos realizar un acercamiento con la operación industrial de los hornos de pirólisis, y para ello obtuvimos algunos datos generales del horno, los cuales sirvieron para simularlo y comparar los resultados obtenidos.

Como previamente mencionamos, el programa que desarrollamos incluye varias opciones de cálculo, dependiendo de la composición de la carga. En la tabla 4.1 hacemos un resumen de estas opciones y además mencionamos el tipo de modelo que se puede utilizar.

En los ejemplos realizados, utilizamos datos que se consideran típicos para este proceso, y los cuales los obtuvimos de la literatura; la razón es que deseamos comparar nuestros resultados con los que se encuentran reportados, ya que no disponemos de

datos experimentales directos.

Tabla 4.1 Tipo de alimentación que se puede utilizar para simular el horno de pirólisis.

ALIMENTACION	modelo	
	molecular	mecanístico
Etano	si	si
Propano	si	si
N-butano	si	si
Etano-Propano	si	si
N-butano-Etano	si	no
N-butano-Propano	si	no
N-butano-Etano-Propano	si	no

4.1 PIROLISIS DE ETANO.

Los datos referentes al horno de pirólisis que utilizamos para la simulación, se encuentran en la literatura (Ref. 18), y el perfil de flujo de calor lo obtuvimos de la referencia (13). Algunos de estos datos los utilizaremos en los ejemplos posteriores, principalmente los datos referentes a la geometría del horno.

Datos :

Alimentación (etano)	: 18.485 mol/s
Temperatura de entrada al reactor	: 925.15 K
Presión de entrada al reactor	: 2.862 atm
Relación de vapor	: 0.51 Kg vap./Kg et.
Longitud del reactor	: 88.252 m
Diametro interno	: 0.108 m
Ángulo que describe el retorno	: 180°
Radio del retorno	: 0.153 m
Longitud de la porciones rectas	: 8.85 m
Longitud de los retornos	: 0.479 m

En la figura 4.1, presentamos los resultados más importantes en forma de gráfica; el perfil de flujo de calor Q es un dato y como podemos observar, a la entrada del reactor se requiere una cantidad considerable de energía, mientras que a la salida se disminuye para evitar reacciones indeseables. Este perfil origina la curva de temperatura T , la cual tiene un comportamiento como el que se discute en la sección 1.2 (capítulo 1).

Lo más importante de esta gráfica se refiere a la forma en que cambia la cantidad de etano y etileno a lo largo del reactor, se observa una diferencia entre los resultados proporcionados por ambos modelos (moleculares y mecanísticos), el modelo molecular predice una menor conversión de etano y una menor producción de etileno en una región que comprende el 75% de la longitud del reactor. En una zona cercana a la salida del reactor, ambos modelos coinciden y posteriormente vuelven a diferir.

Tabla 4.2 Comparación de los rendimientos obtenidos por simulación y datos típicos para la pirólisis de etano.

Componente	Rendimientos (% peso) a una conversión de etano de 50%		
	*Valores típicos	Modelo molecular	Modelo mecanístico
H ₂	3.55	3.87	3.74
CH ₄	4.2	3.17	2.53
C ₂ H ₂	0.25	0.42	0.04
C ₂ H ₄	48.2	49.3	47.54
C ₂ H ₆	40.0	38.35	41.51
C ₃ H ₆	0.02	--	--
C ₃ H ₈	1.11	0.34	0.71
C ₄ H ₆	0.17	0.79	0.003
C ₄ H ₈	1.07	3.75	1.43
C ₄ H ₁₀	0.21	--	0.027
C ₄ H ₁₂	0.27	--	0.11
C ₅ +	0.95	--	2.35

* Valores reportados en la referencia (36).

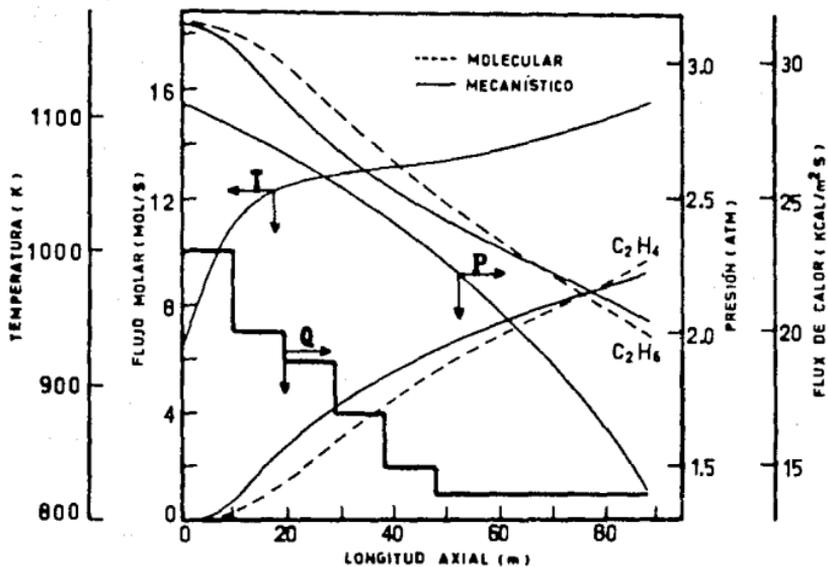


Figura 4.1

Resultados obtenidos en la simulación del horno de pirólisis utilizando etano como alimentación. Perfiles de Temperatura (T), Presión total (P), Flujo de calor (Q), y Flujo molar (para etano y etileno), como una función de la longitud del reactor.

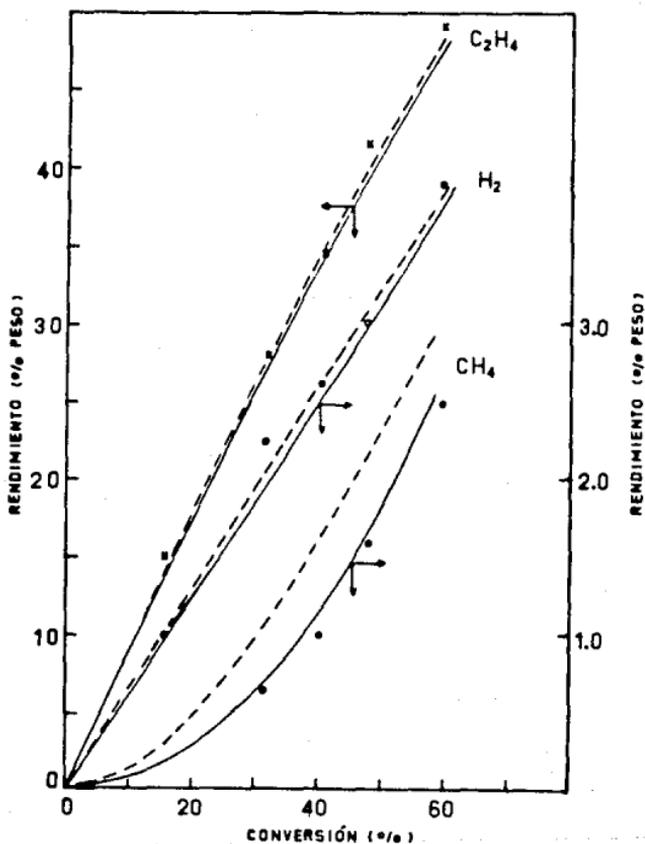


Figura 4.2 Pirólisis de etano.

Comparación de los rendimientos obtenidos por simulación con ambos modelos (---- molecular; ——— mecanístico), y datos experimentales (ref. 10); utilizando una relación de vapor de 1.0 Kg vap/Kg etano. x C₂H₄, o H₂, • CH₄

En la tabla 4.2 presentamos una comparación entre los rendimientos (% peso), que predicen nuestros modelos y los valores típicos, a una misma conversión de etano (80 %).

Observamos que existe una buena coincidencia para los productos que se encuentran en mayor cantidad, mientras que las diferencias son mayores para los subproductos como metano, acetileno y propano. Esto se aprecia mejor en la figura 4.2, donde comparamos los rendimientos de algunos productos con datos experimentales; en un rango de conversión de (0-80%) el modelo molecular predice resultados más desviados de los datos experimentales en comparación con el modelo mecanístico para el caso de metano. (Esta diferencia se hace más notoria debido a la amplitud de la escala utilizada); mientras que para etileno e hidrógeno la diferencia entre ambos modelos es muy pequeña.

4.2 PIRÓLISIS DE PROPANO.

Para realizar este ejemplo, utilizamos un perfil de flujo de calor que se encuentra reportado (ref. 17), los datos que cambian respecto a los que utilizamos para el ejemplo anterior son:

Datos:

Alimentación (propano)	: 12.775 mol/s
Temperatura de entrada al reactor	: 873.15 K
Presión a la entrada del reactor	: 3.0 atm.
Relación de vapor	: 0.408 Kg vap/Kg prop.
Longitud del reactor	: 95 m

Como apreciamos en la figura 4.3, el perfil de flujo de calor es menos severo que el utilizado para la simulación anterior (pirólisis de etano); además se observa que el modelo molecular predice una menor conversión de propano y menor producción de etileno en una sección considerable del reactor, comparado con el modelo mecanístico.

En la figura 4.4 podemos observar que los rendimientos que obtuvimos para el etileno utilizando ambos modelos, difieren más en comparación con el caso de etano, sin embargo no se aprecia que alguno de los modelos se ajuste mejor a conversiones menores de 55% y en el caso de hidrógeno se observa mayor diferencia (que se debe al cambio de escala), entre ambos modelos y un ajuste a los datos experimentales ligeramente mejor para el modelo mecanístico.

En la tabla 4.3 observamos que, en términos generales, los rendimientos que obtuvimos por simulación con los dos tipos de modelos a una conversión de propano del 95%, son parecidos a los valores típicos contra los cuales comparamos.

4.3 PIRÓLISIS DE N-BUTANO.

Los datos que utilizamos para este ejemplo se complementan con los datos utilizados para la pirólisis de etano.

Datos:

Alimentación (n-butano)	: 10.58 mol/s.
Temperatura de entrada al reactor	: 873.15 K
Presión de entrada al reactor	: 3.0 atm.

Tabla 4.3 Comparación de los rendimientos obtenidos por simulación y datos típicos para la pirólisis de propano.

Componente	Rendimientos (% peso) a una conversión de propano de 90%		
	*Valores típicos	Modelo molecular	Modelo mecanístico
H ₂	1.29	1.703	1.24
CH ₄	24.7	25.04	24.97
C ₂ H ₂	0.33	0.251	0.60
C ₂ H ₄	34.5	35.58	36.37
C ₂ H ₆	4.40	3.22	1.24
C ₃ H ₄	0.34	--	--
C ₃ H ₆	13.95	14.78	19.04
C ₃ H ₈	10.0	10.17	9.95
C ₄ H ₆	2.65	2.87	2.59
C ₄ H ₈	1.00	0.576	0.10
C ₄ H ₁₀	0.05	--	0.03
C ₅ +	6.78	5.85	3.85

* Valores reportados en la referencia (35).

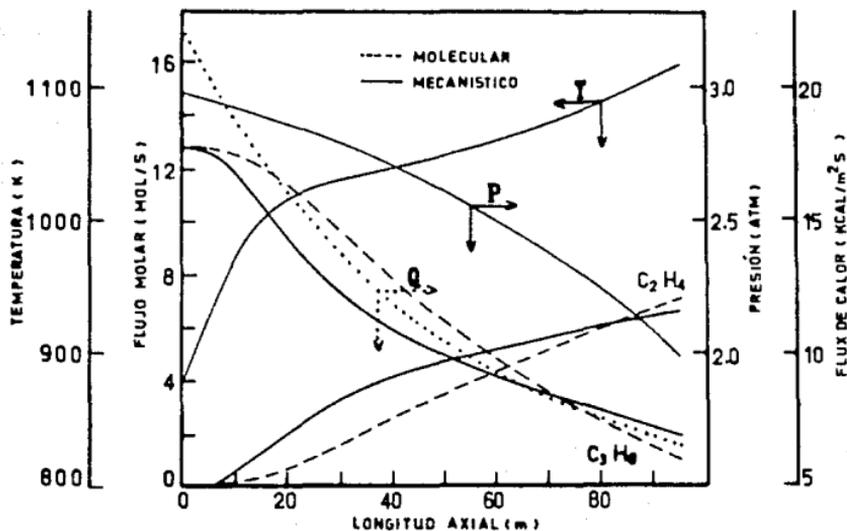


Figura 4.3

Resultados obtenidos en la simulación del horno de pirólisis utilizando propano como alimentación. Perfiles de Temperatura (T), Presión total (P), Flujo de calor (Q), y Flujo molar (para propano y etileno), como una función de la longitud del reactor.

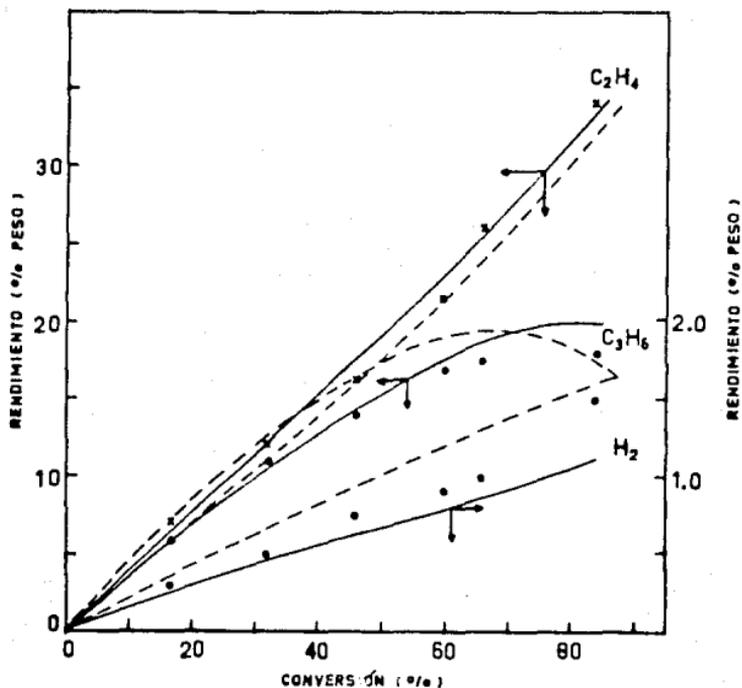


Figura 4.4 Pirólisis de propano.

Comparación de los rendimientos obtenidos por simulación con ambos modelos (---- molecular; ——— mecanístico), y datos experimentales (ref. 2); utilizando una relación de vapor de 0.4 Kg vap/Kg propano. x C₂H₄, o C₃H₆, o H₂

Relación de vapor	: 0.7 Kg vapor/Kg n-but.
Longitud del reactor	: 80.0 m

En la tabla 4.4, apreciamos que los rendimientos que obtuvimos por simulación y los valores típicos que se muestran son parecidos, y en términos generales el modelo molecular predice mejor los resultados que el mecanístico.

En la figura 4.6, para el caso de etileno, ambos modelos predicen prácticamente los mismos resultados a una conversión de n-butano menor del 80% y después difieren un poco. En el caso de propileno se observa una diferencia significativa a conversiones mayores del 80%, como también ocurrió para el ejemplo anterior.

En la figura 4.5 se presenta la forma en que varía el flujo molar para varios radicales libres y algunos productos importantes (etano y etileno); la diferencia en concentración entre las especies moleculares y los radicales libres es significativa, además estos últimos varían apreciablemente a lo largo del reactor y en especial presentan un cambio muy brusco en una sección pequeña, inmediata a la entrada del reactor.

4.4 EJEMPLO CON DATOS RELACIONADOS A LA OPERACION INDUSTRIAL.

Para realizar este ejemplo, obtuvimos algunos datos generales de diseño para los hornos de pirólisis industriales que se localizan en las instalaciones de Pemex. Desafortunadamente no tuvimos acceso a datos de operación reales (actuales), y los datos para

Tabla 4.4 Comparación de los rendimientos obtenidos por simulación y datos típicos para la pirólisis de n-butano.

Componente	Rendimientos (% peso) a una conversión de n-butano de 95%		
	*Valores típicos	Modelo molecular	Modelo mecanístico
H ₂	1.00	0.97	0.99
CH ₄	21.80	21.19	20.07
C ₂ H ₂	0.40	0.38	0.58
C ₂ H ₄	35.80	39.05	35.74
C ₂ H ₆	5.10	4.51	3.00
C ₃ H ₄	0.55	--	--
C ₃ H ₆	18.40	18.45	19.97
C ₃ H ₈	0.15	0.47	0.043
C ₄ H ₆	3.40	1.54	2.39
C ₄ H ₈	1.70	1.90	0.047
C ₄ H ₁₀	5.00	5.55	5.27
C ₅ +	8.70	7.88	9.80

* Valores reportados en la referencia (38).

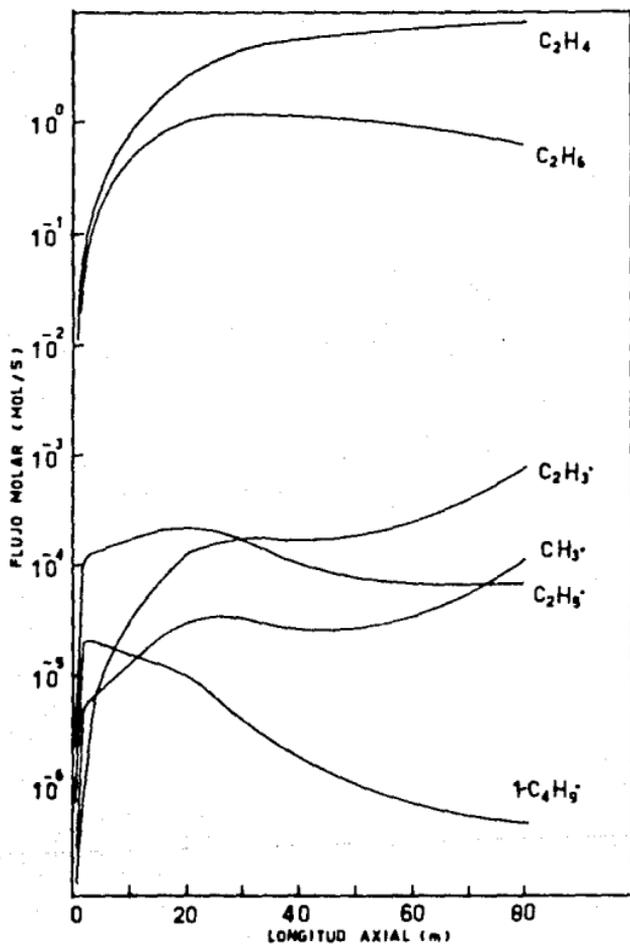


Figura 4.5

Perfiles axiales para algunas especies moleculares y radicales libres, obtenidos en la simulación del horno de pirólisis, utilizando n-butano como alimentación

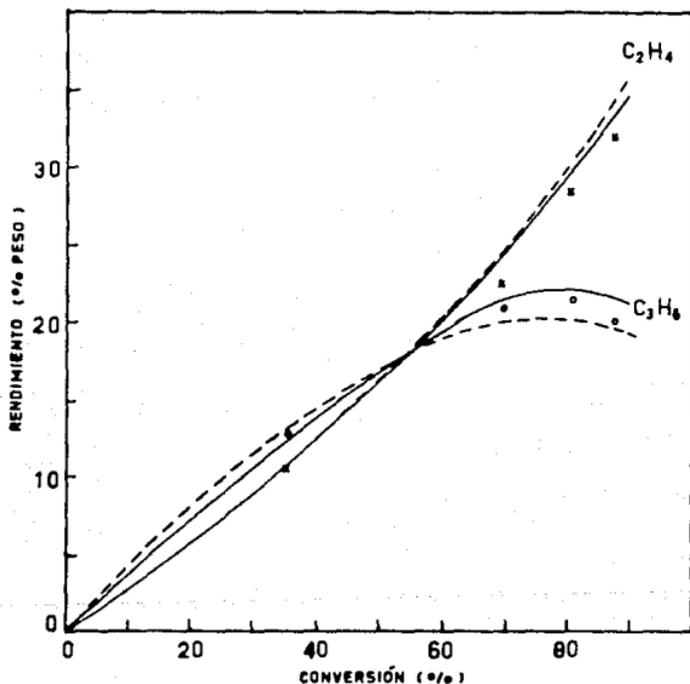


Figura 4.8 Pirólisis de n -butano.

Comparación de los rendimientos obtenidos por simulación con ambos modelos (---- molecular; ——— mecanístico), y datos experimentales (ref. 2); utilizando una relación de vapor de 0.4 Kg vap/Kg n -butano. * C_2H_4 . • C_3H_6

el horno fueron incompletos, por lo cual resultó necesario utilizar algunos datos similares al ejemplo de la pirólisis de etano.

Datos:

Composición a la entrada del reactor (en fracción mol):

Metano: 0.02

Etano : 0.94

Propano: 0.04

Temperatura a la salida del reactor : 1108.0 K

Presión a la salida del reactor : 2.0 atm.

Relación de vapor : 0.4 Kg vapor/Kg alim.

Longitud del reactor : 80.0 m

En este ejemplo no disponemos de la temperatura y presión a la entrada del reactor, en su lugar tenemos las condiciones de salida, debido a esto fué necesario modificar un poco nuestro algoritmo de cálculo, esta modificación consistió en suponer condiciones de entrada hasta que los valores de salida se ajustaran a los datos de diseño.

Los modelos para realizar la simulación son los mismos que utilizamos para la pirólisis de etano, se podría pensar a causa de la composición de la alimentación, que deberíamos utilizar un modelo para la mezcla etano-propano, sin embargo comprobamos que estos modelos funcionan bien sólo para cargas con una composición rica en propano.

Los resultados que obtuvimos con ambos modelos (molecular y

mecanístico) en % mol, se presentan en la tabla 4.5, como en los ejemplos anteriores observamos buena coincidencia en los productos más importantes, mientras que las diferencias se notan más en los subproductos.

Tabla 4.5 Resultados obtenidos por simulación, y datos de diseño para la composición de productos en el ejemplo de la sección 4.4.

Componente	COMPOSICION % MOL		
	Datos de diseño	Simulación M. molecular	Simulación M. mecanístico
H ₂	32.86	34.36	34.04
CH ₄	8.20	5.06	4.23
C ₂ H ₂	0.20	0.28	0.046
C ₂ H ₄	31.96	31.23	31.05
C ₂ H ₆	24.33	24.62	26.54
C ₃ H ₆ C ₃ H ₈	1.16	3.12	2.98
C ₄ H ₆ 1-C ₄ H ₈	0.70	1.33	0.507*
C ₅ +	0.59	--	0.607
T de entrada	se desconoce	939.7 K	--
P de entrada	se desconoce	2.89 atm.	--

* incluye al n-butano

CONCLUSIONES

El programa por computadora desarrollado en esta tesis, realiza la simulación del horno de pirólisis, utilizando cargas con diferentes composiciones (hidrocarburos ligeros). Además tenemos la opción de utilizar tanto modelos moleculares como mecanísticos.

Con los ejemplos realizados en el capítulo 4, nos fué posible comprobar la validez de nuestros modelos matemáticos. En términos generales los modelos empleados producen resultados satisfactorios para los objetivos propuestos.

Comparando los modelos moleculares y mecanísticos, no fué posible establecer una superioridad absoluta para alguno de estos modelos. Para el caso de etano, propano y n-butano; ambos tipos de modelos predicen buenos resultados en las condiciones de operación típicas (que son las condiciones de operación usuales para los hornos de pirólisis industriales). Las desviaciones más notorias se presentan para los productos que se encuentran en menor proporción, como es el caso del acetileno.

Los modelos moleculares permiten la simulación con un tiempo de cálculo menor que los modelos mecanísticos, y los resultados son satisfactorios en condiciones de operación típicas para el proceso de pirólisis.

Los modelos mecanísticos se comportan mejor en un rango más amplio de conversiones de la alimentación, aunque para algunos

productos son menos precisos a las conversiones de interés. Fuera de las condiciones usuales de operación, debemos esperar un mejor comportamiento de este tipo de modelos.

No fue posible determinar su capacidad de extrapolación, debido a la falta de datos experimentales contra los cuales comparar. El hecho de utilizar un modelo cinético más realista nos permite suponer que el comportamiento de este tipo de modelo (en las gráficas donde presentamos los perfiles a lo largo del reactor), se aproximan más al fenómeno que realmente ocurre.

Una ventaja adicional que nos proporcionan los modelos mecanísticos (principalmente para el caso de la pirólisis de etano), es que incluye una distribución de efluentes más completa; esto será importante cuando se realice la simulación de la planta de etileno, ya que se necesita una composición detallada de todos los productos que entran a la sección de fraccionamiento.

Como demostramos en el ejemplo de la sección 4.4 (capítulo 4) nuestro modelo matemático puede utilizarse para simular la operación de hornos de pirólisis reales; también es posible predecir los efectos ocasionados por el cambio en alguna de las variables de operación y así determinar las condiciones más favorables para la operación industrial del horno.

BIBLIOGRAFIA

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry
Editors: Barbara Elvers, Stephen Hawkins, Gail Schulz
Vol. A10. ; Fifth Edition, 1985.
2. Albright L. F., Crynes B. L., Concoran W. H.
"Pyrolysis: Theory and Industrial Practice",
Academic Press, New York, 1983.
3. Froment G. F.
Chem. Eng. Sci. 35, 1271, 1981.
4. Allara D. L., Shaw R.
J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 9, No 3, 1980.
5. Ross L. L., Shu W. R.
Oil and Gas Journal, oct. 17, 1977.
6. Sundaram K. M., Froment G. F.
Chem. Eng. Sci. 32, 801, 1977.
7. Sundaram K. M., Froment G. F.
Chem. Eng. Sci. 32, 809, 1977.
8. Edelson D., Allara D. L.
Int. Journal of Chemical Kinetics, Vol. XII, 805-821, (1980)
9. Hautman D. J., Santoro R. J., Dryer F. L. and Glassman I.
Int. Journal of Chemical Kinetics, Vol. XIII, 149-172, 1981
10. Sundaram K. M., Froment G. F.
Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 17, No 3, 1978.
11. Kershenbaum L. S., Leaney P. W.
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 25, 780, 1986.

12. Kerstenbaum L. S., Leaney P. W.
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 25, 788, 1988.
13. Dente M. E., Ranzi E. M.
Computers and Chemical Engineering, vol 3, 81-75, 1979.
14. Rase H. F.
"Chemical Reactor Design for Process Plants"
J. Wiley and Sons. vol I and II, 1977.
15. Froment G. F.
"Chemical Reactor Analysis and Design"
J. Wiley and Sons., 2nd. ed., 1990.
16. Parameswaran A. K., Sharma V. K., Kunzru D.
The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol 66,
December, pp. 957-963, 1988.
17. Sundaram K. M., Van Damme P. S., Froment G. F.
Aiche Journal, vol 27, No 8, pp. 945, 1981.
18. Sundaram K. M., Froment G. F.
Chem. Eng. Sci., vol 34, pp. 835-844, 1979.
19. Albright L. F., Marek J. C.
Ind. Eng. Chem. Res. 27, pp. 743-751, 1988.
20. Albright L. F., Marek J. C.
Ind. Eng. Chem. Res. 27, pp. 751-755, 1988.
21. Albright L. F., Marek J. C.
Ind. Eng. Chem. Res. 27, pp. 755-759, 1988.
22. Plehiers P. M., Reyniers G. C., Froment G. F.
Ind. Eng. Chem. Res. 29, pp. 838-841, 1990.
23. Ramana Rao M. V., Plehiers P. M., Froment G. F.
Chem. Eng. Sci. vol. 43, No 6, pp. 1223-1229, 1988.

24. Rice F. O.
J. Am. Chem. Soc. 55, 3035, 1933.
25. Benson S. W.
In "Refining Petroleum for Chemicals"
Advances in Chemistry Series No.97, Cap. 1
Am. Chem. Soc. 1970.
26. Benson S. W.
"Thermochemical Kinetics"
J. Wiley and Sons. Inc., 1976.
27. Zou Renjun, Zou Jin
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 25, 828-834, 1986.
28. Froment G. F., Van de Steene, Sumedha O.
Oil and Gas Journal, 1979.
29. Côme G. M.
Computers and Chemical Eng., vol. 3, 803-809, 1979.
30. Goossens A. G., Dente M., Ranzi E.
Hydrocarbon Processing, september, pp. 227, 1978.
31. Pang K. H., Shu W. R., Koenig M. I.
In "Computer Applications to Chemical Engineering"
(R. G. Squires and G. V. Reklaitis eds.)
Advances in Chemistry, 124.
Am. Chem. Soc., Washington D. C., 1979.
32. Lichtenstein I.
Chem. Eng. Progress vol 80, No. 12, 64-68, 1984.
33. Shah M. J.
Ind. Eng. Chem. vol. 59, No. 5, 70-85, 1987.

34. Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K.
"The properties of Gases and Liquids"
McGraw-Hill, 1977.
35. Hindmarsh A. C.
"GEAR: Ordinary Differential Equation System Solver"
Lawrence Livermore Laboratory Report.
UCID-30001, Rev. 3, 1974.
36. Kniel L., Winter O., Stork K.
"Ethylene, Keystone to the petrochemical Industry"
Marcel Dekker, New York, 1975.
37. ARPEL
LIX Reunión a nivel de expertos.
"Olefinas"
Compendio, Pemex-IMP, 1985.
38. Bandoni J. A., Eliceche A. M., Serrani A., Debeistegui R.
Brignole E. A.
In "Computers Applications in Chemical Engineering"
Edited by H. Th. Bussemaker and P. D. Ledema.
Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1990.
39. Koen A. D.
Oil and Gas Journal. Apr. 1, 1991.

APENDICE I

**MODELO CINETICO MECANISTICO
PARA HIDROCARBUROS LIGEROS**

Tabla 3.1 Reacciones y especies que participan en cada esquema de reacción.

COMP	ESPECIES		REACCIONES NO.
	MOLECULARES	RADICALES	
E t a n o	H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₅ ⁺ , 1-C ₆ H ₆ , n-C ₆ H ₁₀	H·, CH ₃ ·, C ₂ H ₃ ·, C ₂ H ₅ ·, C ₃ H ₅ ·, 1-C ₃ H ₇ ·, C ₄ H ₇ ·, 1-C ₆ H ₉ ·, C ₅ H ₁₁ ·	1, 3, 4, 10, 12, 13, 23, 24, 41, 61-65, 67, 68, 71, 72, 78-82, 84, 86, 90, 95-98, 101-104, 106, 108, 111-114, 117, 119-122, 126, 128, 130, 131
P r o p a n o	H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₆ H ₆ , 1-C ₆ H ₆ , C ₅ ⁺ , n-C ₆ H ₁₀	H·, CH ₃ ·, C ₂ H ₃ ·, C ₂ H ₅ ·, C ₃ H ₅ ·, 1-C ₃ H ₇ ·, 2-C ₃ H ₇ ·, C ₄ H ₇ ·, 1-C ₆ H ₉ ·, 2-C ₆ H ₉ ·, C ₅ H ₁₁ ·	1, 2, 10, 12-17, 23- 28, 34-36, 41-44, 50, 51, 61-68, 71-74, 78-82, 84-87, 90, 93, 95-106, 108, 109, 111-117 119-128, 130, 131
n- B u t a n o	igual que propano	igual que propano	1, 3, 4, 10, 12-17, 20, 21, 23-28, 31, 32, 34, 38, 39, 41, 42, 45, 47, 48, 53, 54, 58, 59, 61-68, 71-74, 78-82, 84-87, 90, 92, 95-106 108, 109, 111-117, 119-123, 126-128, 130, 131
I s o b u t a n o	H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , C ₆ H ₆ , 1-C ₆ H ₆ , 2-C ₆ H ₆ , i-C ₆ H ₁₀ , C ₅ ⁺	H·, CH ₃ ·, C ₂ H ₃ ·, C ₂ H ₅ ·, 1-C ₃ H ₇ ·, 2-C ₃ H ₇ ·, C ₄ H ₇ ·, metil-alilo, 2-C ₆ H ₉ ·, i-C ₆ H ₉ ·, C ₅ H ₁₁ ·	5, 10-14, 17-19, 22- 25, 28-30, 33, 34, 37, 40, 42, 46, 49, 52, 55- 57, 60-64, 66-70, 73- 80, 81-95, 97-99, 101-107, 109-114, 117-120, 125, 127- 131

Fuente: referencia (10).

Tabla 3.2 Modelo cinético mecanístico para la pirólisis
de hidrocarburos ligeros.

No.	Reacción	A	EA
		(1/s) o (L/mol s)	Kcal/mol
1.	$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3\cdot$	4.0 E16	87.5
2.	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_5\cdot + CH_3\cdot$	2.0 E16	84.5
3.	$n-C_4H_{10} \rightarrow 2C_2H_5\cdot$	1.5 E16	82.1
4.	$n-C_4H_{10} \rightarrow 1-C_3H_7\cdot + CH_3\cdot$	9.0 E16	85.4
5.	$i-C_4H_{10} \rightarrow 2-C_3H_7\cdot + CH_3\cdot$	2.0 E16	82.0
6.	$2C_2H_6 \rightarrow C_2H_5\cdot + C_2H_5\cdot$	9.0 E13	65.0
7.	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_5\cdot + CH_3\cdot$	8.0 E17	95.0
8.	$C_3H_8 \rightarrow C_3H_7\cdot + H\cdot$	3.5 E16	86.0
9.	$2C_3H_8 \rightarrow 1-C_3H_7\cdot + C_3H_5\cdot$	3.5 E11	51.0
10.	$1-C_4H_{10} \rightarrow C_4H_9\cdot + CH_3\cdot$	8.0 E16	74.0
11.	$2-C_4H_{10} \rightarrow C_4H_9\cdot + CH_3\cdot$	2.0 E16	71.3
12.	$C_2H_6 + H\cdot \rightarrow C_2H_5\cdot + H_2$	8.0 E08	4.0
13.	$C_3H_8 + H\cdot \rightarrow C_3H_7\cdot + H_2$	1.0 E11	9.7
14.	$C_3H_8 + H\cdot \rightarrow C_3H_5\cdot + H_2$	2.5 E09	1.1
15.	$C_3H_8 + H\cdot \rightarrow 1-C_3H_7\cdot + H_2$	1.0 E11	9.7
16.	$C_3H_8 + H\cdot \rightarrow 2-C_3H_7\cdot + H_2$	9.0 E10	8.3
17.	$1-C_4H_{10} + H\cdot \rightarrow C_4H_9\cdot + H_2$	5.0 E10	3.9
18.	$2-C_4H_{10} + H\cdot \rightarrow C_4H_9\cdot + H_2$	5.0 E10	3.8
19.	$i-C_4H_{10} + H\cdot \rightarrow \text{metil-alilo} + H_2$	3.0 E10	3.8
20.	$n-C_4H_{10} + H\cdot \rightarrow 1-C_4H_9\cdot + H_2$	1.5 E11	9.7
21.	$i-C_4H_{10} + H\cdot \rightarrow 2-C_4H_9\cdot + H_2$	9.0 E10	8.4
22.	$i-C_4H_{10} + H\cdot \rightarrow i-C_4H_9\cdot + H_2$	1.0 E11	8.4
23.	$C_2H_6 + CH_3\cdot \rightarrow C_2H_5\cdot + CH_4$	1.0 E10	13.0
24.	$C_3H_8 + CH_3\cdot \rightarrow C_3H_7\cdot + CH_4$	3.8 E11	16.5
25.	$C_3H_8 + CH_3\cdot \rightarrow C_3H_5\cdot + CH_4$	2.0 E09	12.2

Fuente: Referencia (10).

Constantes para la
ecuación de Arrhenius:

A= Factor de frecuencia.
EA= Energía de activación.

Tabla 3.2 Continuación.

No.	Reacción	A	EA
		(1/s) o (L/mol s)	Kcal/mol
26.	$C_3H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot + CH_4$	3.4 E10	11.5
27.	$C_3H_8 + CH_3 \cdot \rightarrow 2-C_3H_7 \cdot + CH_4$	4.0 E09	10.0
28.	$1-C_4H_{10} + CH_3 \cdot \rightarrow C_4H_9 \cdot + CH_4$	1.0 E08	7.3
29.	$2-C_4H_{10} + CH_3 \cdot \rightarrow C_4H_9 \cdot + CH_4$	1.0 E08	8.2
30.	$i-C_4H_{10} + CH_3 \cdot \rightarrow \text{metil-alilo} + CH_4$	3.0 E08	7.3
31.	$n-C_4H_{10} + CH_3 \cdot \rightarrow 1-C_4H_9 \cdot + CH_4$	3.5 E10	11.6
32.	$n-C_4H_{10} + CH_3 \cdot \rightarrow 2-C_4H_9 \cdot + CH_4$	3.5 E09	9.5
33.	$i-C_4H_{10} + CH_3 \cdot \rightarrow i-C_4H_9 \cdot + CH_4$	9.5 E09	9.0
34.	$C_3H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_3H_7 \cdot + C_2H_6$	3.0 E09	14.5
35.	$C_3H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot + C_2H_6$	3.0 E09	18.8
36.	$C_3H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow 2-C_3H_7 \cdot + C_2H_6$	1.0 E09	16.2
37.	$i-C_3H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow \text{metil-alilo} + C_2H_6$	1.0 E09	13.0
38.	$n-C_4H_{10} + C_2H_5 \cdot \rightarrow 1-C_4H_9 \cdot + C_2H_6$	1.0 E09	18.0
39.	$n-C_4H_{10} + C_2H_5 \cdot \rightarrow 2-C_4H_9 \cdot + C_2H_6$	8.0 E08	16.8
40.	$i-C_4H_{10} + C_2H_5 \cdot \rightarrow i-C_4H_9 \cdot + C_2H_6$	1.0 E09	16.8
41.	$C_2H_6 + C_2H_5 \cdot \rightarrow CH_3 \cdot + C_2H_5$	3.0 E09	19.0
42.	$C_3H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_3H_7 \cdot + C_2H_6$	1.0 E08	9.2
43.	$C_2H_6 + C_2H_5 \cdot \rightarrow 1-C_2H_5 \cdot + C_2H_6$	1.2 E09	12.6
44.	$C_3H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow 2-C_3H_7 \cdot + C_2H_6$	8.0 E08	10.4
45.	$1-C_4H_{10} + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_4H_9 \cdot + C_2H_6$	2.0 E08	8.3
46.	$i-C_4H_{10} + C_2H_5 \cdot \rightarrow \text{metil-alilo} + C_2H_6$	6.0 E07	8.3
47.	$n-C_4H_{10} + C_2H_5 \cdot \rightarrow 1-C_4H_9 \cdot + C_2H_6$	2.0 E09	12.6
48.	$n-C_4H_{10} + C_2H_5 \cdot \rightarrow 2-C_4H_9 \cdot + C_2H_6$	4.5 E08	10.4
49.	$i-C_4H_{10} + C_2H_5 \cdot \rightarrow i-C_4H_9 \cdot + C_2H_6$	1.5 E09	10.4
50.	$C_3H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow 1-C_3H_7 \cdot + C_2H_6$	1.0 E09	18.8
51.	$C_3H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow 2-C_3H_7 \cdot + C_2H_6$	8.0 E08	16.2
52.	$i-C_3H_8 + C_2H_5 \cdot \rightarrow \text{metil-alilo} + C_2H_6$	2.0 E08	13.5
53.	$n-C_4H_{10} + C_2H_5 \cdot \rightarrow 1-C_4H_9 \cdot + C_2H_6$	4.0 E08	18.8
54.	$n-C_4H_{10} + C_2H_5 \cdot \rightarrow 2-C_4H_9 \cdot + C_2H_6$	8.0 E08	16.8

Tabla 3.2 Continuación.

No.	Reacción	A	EA
		(1/s) o (L/mol s)	Kcal/mol
55.	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \longrightarrow i\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot + \text{C}_2\text{H}_6$	1.0 E09	19.0
56.	$\text{C}_3\text{H}_8 + 1\text{-C}_2\text{H}_7 \cdot \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7 \cdot + \text{C}_2\text{H}_6$	1.0 E08	9.2
57.	$\text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{-C}_2\text{H}_7 \cdot \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7 \cdot + \text{C}_2\text{H}_6$	1.0 E08	10.2
58.	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + 1\text{-C}_2\text{H}_7 \cdot \longrightarrow 2\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot + \text{C}_2\text{H}_6$	2.0 E08	10.4
59.	$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + 2\text{-C}_2\text{H}_7 \cdot \longrightarrow 2\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot + \text{C}_2\text{H}_6$	2.0 E08	12.6
60.	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + 2\text{-C}_2\text{H}_7 \cdot \longrightarrow i\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot + \text{C}_2\text{H}_6$	1.0 E08	13.4
61.	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \cdot$	2.0 E09	31.5
62.	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \cdot$	3.2 E13	40.0
63.	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3 \cdot$	3.0 E10	36.2
64.	$1\text{-C}_2\text{H}_7 \cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \cdot$	4.0 E13	32.6
65.	$1\text{-C}_2\text{H}_7 \cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \cdot$	2.0 E13	38.4
66.	$2\text{-C}_2\text{H}_7 \cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \cdot$	2.0 E13	38.7
67.	$\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H} \cdot$	1.2 E14	49.3
68.	$\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3 \cdot$	1.0 E11	37.0
69.	metil-alilo $\longrightarrow \text{C}_3\text{H}_4 + \text{CH}_3 \cdot$	1.0 E13	32.6
70.	metil-alilo $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_3 \cdot$	1.0 E12	28.0
71.	$1\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot$	1.6 E12	28.0
72.	$1\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \longrightarrow 1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H} \cdot$	1.0 E13	36.6
73.	$2\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3 \cdot$	2.5 E13	31.9
74.	$2\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \longrightarrow 1\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{H} \cdot$	2.0 E13	39.8
75.	$i\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \longrightarrow i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H} \cdot$	3.3 E14	36.0
76.	$i\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3 \cdot$	8.0 E13	33.0
77.	$i\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \longrightarrow 2\text{-C}_4\text{H}_9 + \text{H} \cdot$	4.0 E13	36.6
78.	$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H} \cdot$	5.0 E13	36.6
79.	$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \longrightarrow 1\text{-C}_5\text{H}_{10} + \text{CH}_3 \cdot$	3.2 E13	31.5
80.	$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 1\text{-C}_3\text{H}_7 \cdot$	4.0 E12	28.7
81.	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} \cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 \cdot$	4.0 E10	1.3
82.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \cdot \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \cdot$	1.0 E10	1.5
83.	$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{H} \cdot \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_5 \cdot$	1.0 E10	1.5

Tabla 3.2 Continuación.

No	Reacción	A	EA
		(1/s) o (L/mol s)	Kcal/mol
84.	$C_3H_6 + H\cdot \rightarrow 1-C_3H7\cdot$	1.0 E10	2.9
85.	$C_3H_6 + H\cdot \rightarrow 2-C_3H7\cdot$	1.0 E10	1.5
86.	$C_4H_6 + H\cdot \rightarrow C_4H7\cdot$	4.0 E10	1.3
87.	$1-C_4H_6 + H\cdot \rightarrow 2-C_4H_6\cdot$	1.0 E10	1.2
88.	$2-C_4H_6 + H\cdot \rightarrow 2-C_4H_6\cdot$	6.3 E09	1.2
89.	$i-C_4H_6 + H\cdot \rightarrow i-C_4H_6\cdot$	1.0 E10	1.2
90.	$C_2H_4 + CH_3\cdot \rightarrow 1-C_2H7\cdot$	2.0 E08	7.9
91.	$C_2H_4 + CH_3\cdot \rightarrow$ metil-alilo	1.5 E08	7.4
92.	$C_2H_4 + CH_3\cdot \rightarrow 2-C_2H_6\cdot$	3.2 E08	7.4
93.	$C_2H_4 + CH_3\cdot \rightarrow i-C_2H_6\cdot$	3.2 E08	9.1
94.	$i-C_2H_6 + CH_3\cdot \rightarrow C_5H_{11}\cdot$	1.0 E08	7.2
95.	$C_2H_4 + C_2H_5\cdot \rightarrow C_2H7\cdot$	5.0 E07	7.0
96.	$C_2H_4 + C_2H_5\cdot \rightarrow 1-C_2H_6\cdot$	1.5 E07	7.6
97.	$C_2H_4 + C_2H_5\cdot \rightarrow C_5H_{11}\cdot$	1.3 E07	7.5
98.	$C_2H_4 + 1-C_3H7\cdot \rightarrow C_5H_{11}\cdot$	2.0 E07	7.4
99.	$C_2H_4 + 2-C_3H7\cdot \rightarrow C_5H_{11}\cdot$	1.3 E07	6.9
100.	$1-C_6H_9\cdot \rightarrow 2-C_6H_9\cdot$	5.2 E14	41.0
101.	$C_2H_3\cdot + H\cdot \rightarrow C_2H_4$	1.0 E10	0
102.	$C_2H_5\cdot + H\cdot \rightarrow C_2H_6$	4.0 E10	0
103.	$C_3H_5\cdot + H\cdot \rightarrow C_3H_6$	2.0 E10	0
104.	$1-C_3H7\cdot + H\cdot \rightarrow C_3H_8$	1.0 E10	0
105.	$2-C_3H7\cdot + H\cdot \rightarrow C_3H_8$	1.0 E10	0
106.	$C_4H7\cdot + H\cdot \rightarrow 1-C_4H_8$	2.0 E10	0
107.	metil-alilo + $H\cdot \rightarrow i-C_4H_8$	2.0 E10	0
108.	$1-C_6H_9\cdot + H\cdot \rightarrow n-C_6H_{10}$	1.0 E10	0
109.	$2-C_6H_9\cdot + H\cdot \rightarrow n-C_6H_{10}$	1.0 E10	0
110.	$i-C_6H_9\cdot + H\cdot \rightarrow i-C_6H_{10}$	1.0 E10	0
111.	$C_5H_{11}\cdot + H\cdot \rightarrow C_5H_{12}$	1.0 E10	0
112.	$CH_3\cdot + CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6$	1.3 E10	0
113.	$C_2H_5\cdot + CH_3\cdot \rightarrow C_3H_8$	3.2 E09	0

Tabla 3.2 Continuación.

No.	Reacción	A	EA
		(1/s) o (L/mol s)	Kcal/mol
114.	$C_6H_5 \cdot + CH_3 \cdot \longrightarrow 1-C_6H_6$	3.2 E09	0
115.	$1-C_6H_7 \cdot + CH_3 \cdot \longrightarrow C_6H_{10}$	3.2 E09	0
116.	$2-C_6H_7 \cdot + CH_3 \cdot \longrightarrow n-C_6H_{10}$	3.2 E09	0
117.	$C_6H_7 \cdot + CH_3 \cdot \longrightarrow C_5^+$	3.2 E09	0
118.	metil-alilo + $CH_3 \cdot \longrightarrow C_5^+$	3.2 E09	0
119.	$C_2H_3 \cdot + C_2H_3 \cdot \longrightarrow C_4H_6$	1.3 E10	0
120.	$C_6H_7 \cdot + C_2H_3 \cdot \longrightarrow C_5^+$	1.3 E10	0
121.	$C_2H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \longrightarrow n-C_4H_{10}$	4.0 E08	0
122.	$C_2H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	5.0 E07	0
123.	$C_6H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \longrightarrow C_5^+$	3.2 E09	0
124.	$1-C_6H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot \longrightarrow C_5^+$	8.0 E08	0
125.	$2-C_6H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot \longrightarrow C_5^+$	8.0 E08	0
126.	$C_6H_7 \cdot + C_2H_5 \cdot \longrightarrow C_5^+$	3.2 E09	0
127.	$C_6H_5 \cdot + C_6H_5 \cdot \longrightarrow C_5^+$	3.2 E09	0
128.	$C_6H_7 \cdot + C_6H_5 \cdot \longrightarrow C_5^+$	1.3 E10	0
129.	metil-alilo + $C_6H_5 \cdot \longrightarrow C_5^+$	1.3 E10	0
130.	$C_6H_7 \cdot + C_6H_7 \cdot \longrightarrow C_5^+$	3.2 E09	0
131.	$C_2H_2 \longrightarrow 2 C + H_2$	5.0 E12	62.0
132.	$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$	9.2 E08	32.8
133.	$C_2H_4 + C_4H_6 \longrightarrow C_5^+$	3.0 E07	27.5

ORGANIZACION DEL PROGRAMA

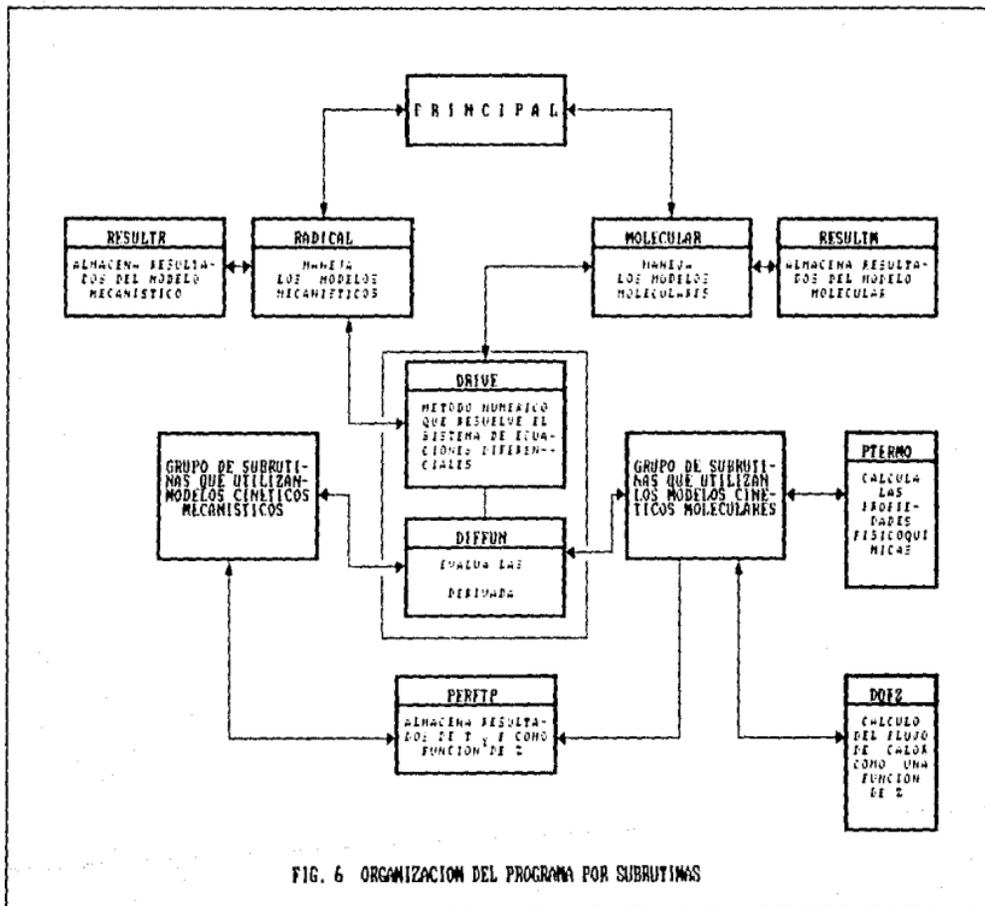


FIG. 6 ORGANIZACION DEL PROGRAMA POR SUBROUTINAS

PROGRAMA PRINCIPAL PARA LA SIMULACION DEL HORNO DE PIROLISIS
DE LA PLANTA DE ETILENO

A CONTINUACION SE LISTAN ALGUNAS DE LAS SUBROUTINAS QUE
REQUIERE EL PROGRAMA, EL METODO MATEMATICO NO SE INCLUYE
DEBIDO A QUE ES EXTENSO, PERO PUEDE ENCONTRARSE EN LA
SIGUIENTE REFERENCIA:

HINDMARSH A. C.
"GEAR: ORDINARY DIFFERENTIAL EQUATION SYSTEM
SOLVER"
LAWRENCE LIVERMORE LABORATORY REPORT.
UCID-30001, REV. 3, 1974.

NOTACION:

X(1)= VECTOR DE VARIABLES DEPENDIENTES
DLT= LONGITUD DEL REACTOR (m)
DT= DIAMETRO INTERNO DEL REACTOR (m)
FD= FACTOR DE DILUCION (KG vapor/KG Hidroc)
ANG= ANGULO QUE DESCRIBE EL RETORNO (grados)
RB= LONGITUD DE LOS RETORNOS (m)
MECA= TIPO DE MODELO CINETICO A UTILIZAR
JGZ= PERFIL DE FLUJO DE CALOR QUE SE UTILIZA
(1- PARA ETANO; 2- PARA PROPANO)

NUMERO IDENTIFICADOR PARA CADA COMPONENTE:

1.- H2	8.- C4H6
2.- CH4	9.- 1-C4H8
3.- C2H2	10.- N-C4H10
4.- C2H4	11.- C5+
5.- C2H6	
6.- C3H6	
7.- C3H8	

DOUBLE PRECISION Z, X, DT, AT, ANG, RB, FH2O, DLONG, DLT, FD,
1 DLREC, DLRET, FHC, PMP, PM, CMM
CHARACTER NAME*13, FORMU*13, MEZCLA*30
DIMENSION Z(17), X(17), NAME(15), FORMU(15), MEZCLA(9), ID2(10)
1 , ID4(13), ID5(10), IDN(9), PH(15)
COMMON DT, AT, ANG, RB, FH2O, MECA, DLONG, IFASE
COMMON /QFER/ JGZ
DATA NAME /' HIDROGENO', 'METANO', 'ACETILENO', 'ETILENO',
1 'ETANO', 'PROPILENO', 'PROPANO', 'BUTADIENO', '1-BUTENO',
2 'N-BUTANO', 'PESADOS', 'PROPADIENO', '2-BUTENO', 'ISOBUTILENO',
3 'ISOBUTANO' /
DATA FORMU /'1)- H2', '2)- CH4', '3)- C2H2', '4)- C2H4', '5)- C2H6',
1 '6)- C3H6', '7)- C3H8', '8)- C4H6', '9)- 1-C4H8', '10)- N-C4H10',

```

2 '11)- C5+', '12)- C3H4', '13)- 2-C4H8', '14)- 1-C4H8',
3 '15)- 1-C4H10' /
DATA MEZCLA /'1)- ETANO', '2)- PROPANO', '3)- N-BUTANO',
1 '4)- ISOBUTANO', '5)- ETANO-PROPANO', '6)- N-BUTANO-ISOBUTANO',
2 '7)- N-BUTANO-ETANO', '8)- N-BUTANO-PROPANO',
3 '9)- N-BUTANO-ETANO-PROPANO' /
DATA ID2 /1,2,3,4,5,6,7,8,9,11/
DATA ID4 /1,2,3,4,5,6,7,8,11,12,13,14,15/
DATA ID5 /1,2,3,4,5,6,7,8,9,11/
DATA IDN /10,12,13,15,12,17,13,13,13/
DATA PM /2.06,16.043,26.038,28.054,30.07,42.081,44.094,54.092,
1 56.108,58.124,72.151,40.065,56.108,56.108,58.124/
PMP=0.0
IFASE=0
WRITE(*,*) '_____
1
WRITE(*,5)
5 FORMAT(10X, 'PROGRAMA PARA LA SIMULACION DEL REACTOR DE PIROLISIS'
1 )
WRITE(*,*) '_____
1
WRITE(*,20)
20 FORMAT(15X, 'ELEGIR EL MODELO ADECUADO ', '////)
DO 30 I=1,9
30 WRITE(*,*) MEZCLA(I)
WRITE(*,*) 'OPCION:'
READ(*,*) MECA
WRITE(*,*) 'TIPO DE MECANISMO : '
WRITE(*,*) '1.- MOLECULAR '
WRITE(*,*) '2.- RADICALES '
WRITE(*,*) 'OPCION:'
READ(*,*) MTIPO
N=IDN(MECA)
WRITE(*,40)
40 FORMAT(10X, 'COMPOSICION A LA ENTRADA DEL REACTOR : ', '//)
DO 60 I=1, N-2
IF(MECA .EQ. 1) GO TO 50
IF(MECA .EQ. 3) GO TO 50
IF(MECA .GE. 6) GO TO 50
IF(MECA .EQ. 2) J=ID2(I)
IF(MECA .EQ. 4) J=ID4(I)
IF(MECA .EQ. 5) J=ID5(I)
WRITE(*,*) FORMU(J), NAME(J), ':'
READ(*,*) X(I)
CMM=PM(J)
GO TO 60
50 WRITE(*,*) FORMU(I), NAME(I), ':'
READ(*,*) X(I)
CMM=PM(I)
60 PMP=PMP+X(I)*CMM
WRITE(*,80)
80 FORMAT(8X, 'FLUJO TOTAL DE HIDROCARBUROS (MOL/S) =', '/')
READ(*,*) FHC
WRITE(*,*) 'TEMPERATURA DE ENTRADA= '

```

```

READ(*,*) X(N-1)
WRITE(*,*) 'PRESION DE ENTRADA = '
READ(*,*) X(N)
WRITE(*,*) 'FACTOR DE DILUCION (Kg H2O/Kg Alim) '
READ(*,*) FD
WRITE(*,100)
100  FORMAT(10X,' DATOS DEL REACTOR ',//)
WRITE(*,*) 'LONGITUD TOTAL DEL REACTOR (m) = '
READ(*,*) DLT
WRITE(*,*) 'DIAMETRO INTERNO (m) = '
READ(*,*) DT
WRITE(*,*) 'ANGULO QUE DESCRIBE EL RETORNO = '
READ(*,*) ANG
WRITE(*,*) 'RADIO DEL RETORNO= '
READ(*,*) RB
WRITE(*,*) 'LONGITUD DE LAS PORCIONES RECTAS= '
READ(*,*) DLREC
WRITE(*,*) 'LONGITUD DE LOS RETORNOS= '
READ(*,*) DLRET
WRITE(*,*) 'PERFIL DE FLUX ( 1. ET. 2. PROP )'
READ(*,*) JGZ
AT=3.1416*(DT**2)/4.
DO 120 I=1,N-2
120  Z(I)=X(I)*FHC
      Z(N-1)=X(N-1)
      Z(N)=X(N)
      FH2O=(FD*PMP*FHC)/18.02
      DLONG=((DLT-DLRET)/(DLREC+DLRET)-1.0)*DLRET)/DLT
      CALL MOLECULAR(N,Z,DLT)
      IF(MTIPO .EQ. 1) GO TO 200
      CALL RADICAL(Z,DLT)
200  CONTINUE
      WRITE(*,*) ' PROBLEMA TERMINADO '
      END

```

* SUBROUTINA QUE MANEJA LOS MODELOS MOLECULARES *

```

SUBROUTINE MOLECULAR(N,Z,DLT)
DOUBLE PRECISION Y0,TO,HO,TOUT,EPS,Z,DLT,DT,AT,ANG,RB,FH2O,
1 DLONG
DIMENSION Y0(17),Z(N)
COMMON DT,AT,ANG,RB,FH2O,MECA,DLONG,IFASE
WRITE(*,*)' ***** MODELO MOLECULAR *****'
DO 10 I=1,N
10  Y0(I)=Z(I)
      TO=0.0
      HO=0.000000001
      MF=12
      MOD=1
      EPS=0.0001
      IFASE=1
      TOUT=1.0
      INDX=1
      KC=1

```

```

CALL PERFTP(KC,MOD,TO,YO(N-1),YO(N))
20 CALL DRIVE(N,TO,HO,YO,TOUT,EPS,MF,INDEX)
WRITE(*,*) 'Z=', TOUT
WRITE(*,21) YO
21 FORMAT(5(X,1PD12.5))
KC=KC+1
CALL PERFTP(KC,MOD,TOUT,YO(N-1),YO(N))
IF(INDEX .EQ. 0) GO TO 40
WRITE(*,30) INDEX
30 FORMAT(10X,'RETORNO ERRONEO CON INDEX= ',I3)
GO TO 80
40 IF((DLT-TOUT) .LT. 1.00) .AND. ((DLT-TOUT) .GT. 0.01) THEN,
TOUT=TOUT+(DLT-TOUT)
GO TO 20
ELSE
TOUT=TOUT+1.0
ENDIF
IF(TOUT .LE. DLT) GO TO 20
80 CONTINUE
RETURN
END

```

SUBROUTINA QUE MANEJA LOS MODELOS MECANISTICOS

```

SUBROUTINE RADICAL (Z,DLT)
DOUBLE PRECISION Z,YO,DLT,DT,AT,ANG,RB,FH20,DLONG,TO,HO,
1 TOUT,EPS
DIMENSION YO(25),Z(17),N2(5),NM(5),N1(5),NT(5)
COMMON DT,AT,ANG,RB,FH20,MECA,DLONG,IFASE
DATA NM /11,11,11,14,11/
DATA N1 /8,10,11,13,10/
DATA NT /20,22,22,25,22/
WRITE(*,*)'***** MECANISMO BASADO EN RADICALES *****'
N=NT(MECA)
IFASE=2
DO 10 I=1,N1(MECA)
10 YO(I)=Z(I)
IF(MECA .EQ. 1) THEN
YO(9)=0.0
YO(10)=0.0
YO(11)=0.0
GO TO 200
ELSE
ENDIF
IF(MECA .EQ. 2) THEN
YO(10)=0.0
YO(11)=Z(10)
GO TO 200
ELSE
ENDIF
IF(MECA .EQ. 4) THEN
YO(9)=0.0
YO(10)=Z(9)
YO(11)=Z(10)

```

```

YO(12)=Z(11)
YO(13)=Z(12)
YO(14)=Z(13)
GO TO 200
ELSE
ENDIF
IF(MECA .EQ. 5) THEN
YO(10)=0.0
YO(11)=Z(10)
GO TO 200
ELSE
ENDIF
200 CONTINUE
DO 210 J=(NM(MECA)+1),N
210 YO(J)=0.0
TO=0.0
HO=0.0000000001
MF=22
EPS=0.0001
TOUT=1.0
INDEX=1
20 CALL DRIVE(N,TO,HO,YO,TOUT,EPS,MF,INDEX)
WRITE(*,*) 'Z=',TOUT
WRITE(*,21) YO
21 FORMAT(5(X,1PD12.5))
IF(INDEX .EQ. 0) GO TO 40
WRITE(*,30) INDEX
30 FORMAT(6X,'RETORNO ERRONEO CON INDEX=',I3)
GO TO 80
40 IF(((DLT-TOUT) .LT. 1.0) .AND. ((DLT-TOUT) .GT. 0.01)) THEN
TOUT=TOUT+(DLT-TOUT)
GO TO 20
ELSE
TOUT=TOUT+1.0
ENDIF
IF(TOUT .LE. DLT) GO TO 20
80 CONTINUE
RETURN
END

```

* SUBROUTINA PARA EVALUAR LAS DERIVADAS *

```

SUBROUTINE DIFFUN(N,T,Y,YDOT)
DOUBLE PRECISION DT,AT,ANG,RB,FH20,DLONG,T,Y,YDOT
DIMENSION Y(N),YDOT(N)
COMMON DT,AT,ANG,RB,FH20,MECA,DLONG,IFASE
IF(IFASE .EQ. 2) GO TO 100
IF(MECA .EQ. 1) CALL META(N,T,Y,YDOT)
IF(MECA .EQ. 2) CALL MPROP(N,T,Y,YDOT)
IF(MECA .EQ. 3) CALL MNBUT(N,T,Y,YDOT)
IF(MECA .EQ. 4) CALL MISOB(N,T,Y,YDOT)
IF(MECA .EQ. 5) CALL METPRO(N,T,Y,YDOT)
IF(MECA .EQ. 6) CALL MNBIB(N,T,Y,YDOT)
IF(MECA .EQ. 7) CALL MNBETA(N,T,Y,YDOT)

```

```

IF(MECA .EQ. 8) CALL MNBETPR(N,T,Y,YDOT)
IF(MECA .EQ. 9) CALL MNBETPR(N,T,Y,YDOT)
GO TO 200
100 CONTINUE
IF(MECA .EQ. 1) CALL RETA(N,T,Y,YDOT)
IF(MECA .EQ. 2) CALL RPROP(N,T,Y,YDOT)
IF(MECA .EQ. 3) CALL FNBUT(N,T,Y,YDOT)
IF(MECA .EQ. 4) CALL FISOB(N,T,Y,YDOT)
IF(MECA .EQ. 5) CALL RPROP(N,T,Y,YDOT)
200 CONTINUE
RETURN
END

```

* SUBROUTINA PARA CALCULAR LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS *

```

SUBROUTINE PTERM(N,Y,HTOT,DHF,MM,FRIC,G)
DOUBLE PRECISION Y,HTOT,MM,FRIC,G,DT,AT,ANG,RB,PH20,CP,DHF,
1 V15,DEN,FT,REY,FCC,PSI,DHF0,ACP,PM,TC,PC,BCP,CCP,DCP,X,V,
2 PMH20,TCH20,PCH20,DFH20,AH20,BH20,CH20,DH20,T,P,XH20,CPH20,
3 VH20,DLONG
DIMENSION Y(N),CP(15),DHF(15),PM(15),TC(15),PC(15),DHF0(15),
1 ACP(15),BCP(15),CCP(15),DCP(15),X(15),V(15),ID2(10),ID4(13),
2 IDS(10)
COMMON DT,AT,ANG,RB,PH20,MECA,DLONG,IFASE
DATA PMH20,TCH20,PCH20,DFH20,AH20,BH20,CH20,DH20 / 18.02,
1 647.4,218.3,-68.32,7.7,0.04594D-02,0.2521D-05,0.08567D-09/
DATA PM /2.016,18.043,26.038,28.054,30.070,42.081,44.094,
1 54.092,56.108,58.124,72.151,40.065,56.108,56.108,58.124/
DATA TC /33.2,190.4,308.3,282.4,305.4,364.9,369.8,443.7,419.6,
1 425.2,469.7,393.0,435.6,417.9,408.2/
DATA PC /12.80,45.8,61.6,50.5,48.2,45.4,42.0,42.7,39.7,37.5,
1 33.3,45.9,40.5,39.5,36.0/
DATA DHF0 /0.0,-17.89,54.19,12.49,-20.24,4.88,-24.82,26.33,
1 -0.03,-30.15,-41.36,45.92,-1.362,-9.7497,-32.15/
DATA ACP /6.952,4.750,5.21,0.944,1.648,0.753,-0.966,-1.29,
1 -0.240,0.945,1.618,1.43,-1.903,8.200,-1.890/
DATA BCP /-0.04876D-02,1.200D-02,2.2008D-02,3.735D-02,
1 4.124D-02,5.691D-02,7.279D-02,8.35D-02,8.650D-02,8.873D-02,
2 10.85D-02,4.693D-02,6.0926D-02,1.307D-02,9.936D-02/
DATA CCP /0.09563D-05,0.3030D-05,-1.559D-05,-1.993D-05,
1 -1.530D-05,-2.910D-05,-3.753D-05,-5.582D-05,-5.110D-05,
2 -4.380D-05,-5.363D-05,-2.781D-05,-0.4063D-04,0.0875D-05,
3 -5.495D-05/
DATA DCP /-0.2079D-09,-2.630D-09,4.349D-09,4.220D-09,1.740D-09,
1 5.860D-09,7.580D-09,14.24D-09,12.07D-09,8.360D-09,10.10D-09,
2 6.484D-09,0.007774D-06,-2.630D-09,11.92D-09/
DATA ID2 /1,2,3,4,5,6,7,8,9,11/
DATA ID4 /1,2,3,4,5,6,7,8,11,12,13,14,15/
DATA IDS /1,2,3,4,5,6,7,8,9,11/
T=Y(N-1)
P=Y(N)
IF(MECA .EQ. 1) GO TO 50
IF(MECA .EQ. 3) GO TO 50

```

```

IF (MECA .GE. 6 ) GO TO 50
DO 10 I=1,N-2
  IF (MECA .EQ. 2) J=ID2(I)
  IF (MECA .EQ. 4) J=ID4(I)
  IF (MECA .EQ. 5) J=ID5(I)
    PM(I)=PM(J)
    TC(I)=TC(J)
    PC(I)=PC(J)
    DHF0(I)=DHF0(J)
    ACP(I)=ACP(J)
    BCP(I)=BCP(J)
    CCP(I)=CCP(J)
    DCP(I)=DCP(J)
10  CONTINUE
50  CONTINUE
    HTOT=0.0
    FT=0.0
    MM=0.0
    VIS=0.0
C  CALCULO DE LA FRACCION MOL
DO 60 I=1,N-2
60  FT=FT+Y(I)
    FT=FT+FH20
DO 70 J=1,N-2
70  X(J)=Y(J)/FT
    XH20=FH20/FT
DO 80 K=1,N-2
80  MM=MM+(PM(K))*X(K)
    MMH20=(PMH20)*XH20
    G=(FT*MM)/(AT*1000.0)
    DEN=P*MM/(0.082*T)
DO 100 I=1,N-2
100 CP(I)=ACP(I)+BCP(I)*T+CCP(I)*T**2+DCP(I)*T**3.
    DHF(I)=DHF0(I)+(ACP(I)*(T-298.15)+BCP(I)*(T**2.-298.15**2.)/2.
    +CCP(I)*(T**3.-298.15**3.)/3.+DCP(I)*(T**4.-298.15**4.)/4)/
    2 1000.
    CPH20=AH20+BH20*T+CH20*T**2.+DH20*T**3.
DO 120 J=1,N-2
120 V(J)=(DEXP((-0.1208+0.1354*LOG(T/TC(J)))/0.2))*
    1 (7.70*PM(J)**0.5*PC(J)**(2./3.)*TC(J)**(-1./6.))
    CONTINUE
    VH20=(DEXP((-0.1208+0.1354*LOG(T/TCH20))/0.2))*
    1 (7.70*PMH20**0.5*PCH20**((2./3.)*TCH20**(-1./6.))
DO 130 J1=1,N-2
130 VIS=VIS+(V(J1))*X(J1)
    VIS=(VIS+(VH20*XH20))/1.0D+07
C ***** CALCULO DE HTOT
DO 140 J2=1,N-2
140 HTOT=HTOT+(Y(J2)*CP(J2))
    HTOT=HTOT+(FH20*CPH20)
C***** CALCULO DE LAS PERDIDAS POR FRICCION
REY=DT*G/VIS
FCC=0.046*REY**(-0.2)

```

```

PSI=(0.7+(ANG*0.35/90.))*(0.051+(0.19*DT/RB))
FRIC=(2.0*FCC/DT)+(PSI/(3.1416*RB))*DLONG
      RETURN
      END

```

```

*****
*
* SUBROUTINA QUE ALMACENA LOS RESULTADOS DE P(Z) Y T(Z)
* PARA QUE LOS UTILICE EL MODELO MECANISTICO
*
*****
SUBROUTINE PERFTP(KC,MOD,T,TZ,PZ)
DOUBLE PRECISION T,TZ,PZ,HT,HTZ,HPZ,TD1,TD2,TSD,PD1,PD2
1  ,PSD
DIMENSION HT(100),HTZ(100),HPZ(100)
IF(MOD .EQ. 2 ) GO TO 100
HT(KC)=T
HTZ(KC)=TZ
HPZ(KC)=PZ
KC1=KC
GO TO 200
100 CONTINUE
DO 120 I=1,KC1
IF(T .EQ. HT(I)) THEN
TZ=HTZ(I)
PZ=HPZ(I)
GO TO 200
ELSE
ENDIF
IF((T .GT. HT(I)) .AND. (T .LT. HT(I+1))) THEN
TD1=(HTZ(I+1)-HTZ(I))/(HT(I+1)-HT(I))
TD2=(HTZ(I+2)-HTZ(I+1))/(HT(I+2)-HT(I+1))
TSD=(TD2-TD1)/(HT(I+2)-HT(I))
IF ((I+1) .EQ. KC1) TSD=0.0
TZ=HTZ(I)+TD1*(T-HT(I))+TSD*(T-HT(I))*(T-HT(I+1))
PD1=(HPZ(I+1)-HPZ(I))/(HT(I+1)-HT(I))
PD2=(HPZ(I+2)-HPZ(I+1))/(HT(I+2)-HT(I+1))
PSD=(PD2-PD1)/(HT(I+2)-HT(I))
IF((I+1) .EQ. KC1) PSD=0.0
PZ=HPZ(I)+PD1*(T-HT(I))+PSD*(T-HT(I))*(T-HT(I+1))
GO TO 200
ELSE
ENDIF
120 CONTINUE
200 CONTINUE
RETURN
END

```

```

*****
* SUBROUTINA PARA CALCULAR G(Z)
*
*****
SUBROUTINE DGFZ(T,GZ)
DOUBLE PRECISION T,GZ
COMMON /QPER/ JQZ
IF(JQZ .EQ. 2) GO TO 100
IF(T .LE. 9.50) GZ=23.0
IF((T .GT. 9.50) .AND. (T .LE. 19.0)) GZ=20.0

```

```

IF(T.GT. 19.0) .AND. (T.LE. 28.5) QZ=19.0
IF(T.GT. 28.50) .AND. (T.LE. 38.0) QZ=17.0
IF(T.GT. 38.0) .AND. (T.LE. 47.5) QZ=15.0
IF(T.GT. 47.5) QZ=14.0
GO TO 200
100 CONTINUE
IF(T.LE. 40.0) QZ=22.0-0.3*(T-0.0)+2.5E-3*(T-0.0)*(T-20.0)
IF(T.GT. 40.0) QZ=12.0-0.175*(T-40.0)+2.143E-3*(T-40.0)*
1 (T-60.0)
200 CONTINUE
RETURN
END

```

```

*****
* SUBROUTINA DE EJEMPLO PARA LA PIROLISIS DE ETANO *
* MODELO MOLECULAR *
*****

```

```

SUBROUTINE META(N,T,Y,YDOT)
DOUBLE PRECISION T,Y,YDOT,R,CK,A,EA,AT,FH20,TZ,PZ,FT,CKC1,
1 CKC3,CM,DT,ANG,RB,SFM,SHR,HTOT,DHF,MM,FRIC,G,QZ,DHR,DLONG
DIMENSION Y(N),R(5),CK(5),A(5),EA(5),YDOT(N),DHF(15),DHR(5)
COMMON DT,AT,ANG,RB,FH20,MECA,DLONG,IFASE
DATA A/4.652D+13,3.850D+11,3.814D+08,1.026D+12,7.083D+13/
DATA EA/65-2,65.25,36-92,41.26,60.43/
FT=0.0
SFM=0.0
SHR=0.0
TZ=Y(N-1)
PZ=Y(N)
DO 10 I=1,5
10 CK(I)=A(I)*DEXP(-(EA(I))/(0.001987*TZ))
DO 20 J=1,8
20 FT=FT+Y(J)
FT=FT+FH20
CKC1=5.48D+04*DEXP(-32.58/(0.001987*TZ))
CKC3=1.91D+04*DEXP(-30.16/(0.001987*TZ))
CM=(PZ/(0.082*TZ))
R(1)=CK(1)*(Y(5)*CM/FT-(Y(4)*Y(1)*CM**2.)/(FT**2.*CKC1))
R(2)=CK(2)*(Y(5)*CM/FT)
R(3)=CK(3)*(Y(6)*CM/FT-(Y(3)*Y(2)*CM**2.)/(FT**2.*CKC3))
R(4)=CK(4)*(Y(3)*Y(4)*CM**2./FT**2.)
R(5)=CK(5)*(Y(4)*Y(5)*CM**2./FT**2.)
YDOT(1)=R(1)*(AT*1000.)
YDOT(2)=(R(2)+R(3)+R(5))*(AT*1000.)
YDOT(3)=(R(3)-R(4))*(AT*1000.)
YDOT(4)=(R(1)-R(4)-R(5))*(AT*1000.)
YDOT(5)=(-R(1)-2*R(2)-R(5))*(AT*1000.)
YDOT(6)=(-R(3)+R(5))*(AT*1000.)
YDOT(7)=R(2)*(AT*1000.)
YDOT(8)=R(4)*(AT*1000.)
CALL PTERM(N,Y,HTOT,DHF,MM,FRIC,G)
CALL DQFZ(T,QZ)
DHR(1)=DHF(4)+DHF(1)-DHF(5)
DHR(2)=DHF(7)+DHF(2)-2.0*DHF(5)
DHR(3)=DHF(3)+DHF(2)-DHF(6)

```

```

DHR(4)=DHF(8)-DHF(3)-DHF(4)
DHR(5)=DHF(6)+DHF(2)-DHF(4)-DHF(5)
DO 120 I2=1,5
120 SHR=SHR+R(I2)*(-(DHR(I2)))
DO 130 J=1,N-2
130 SFM=SFM+YDOT(J)
YDOT(N-1)=(1000.0/HTOT)*((QZ*3.1416*DT)+(AT*1000.0*SHR))
YDOT(N)=((SFM/1000.0*G*AT))+(((YDOT(N-1)/TZ)+FRIC)/MM)/
1 ((1.0/(MM*PZ))-(PZ/(9.87D-06*0.082*0**((2.0)*TZ)))
RETURN
END

```

```

*****
* SUBROUTINA DE EJEMPLO PARA LA PIROLISIS DE ETANO *
* MODELO MECANISTICO *
*****

```

```

SUBROUTINE RETA(N,T,Y,YDOT)
DOUBLE PRECISION T,Y,YDOT,AT,FH2O,R,CK,A,EA,FT,PZ,TZ,CM
1 ,DT,ANG,RE,DLONG
DIMENSION Y(20),R(49),CK(49),A(49),EA(49),YDOT(20)
COMMON DT,AT,ANG,RE,FH2O,MECA,DLONG,IFASE
DATA A/4.0D+16,1.5D+16,9.0D+16,8.0D+16,8.0D+08,1.0D+11,
1 1.0D+10,3.3D+11,3.0D+09,2.0D+09,3.2D+13,3.0D+10,4.0D+13
1 ,2.0D+13,1.2D+14,1.0D+11,1.6D+12,1.0D+13,5.0D+13,3.2D+13,
1 4.0D+12,4.0D+10,1.0D+10,1.0D+10,4.0D+10,2.0D+08,5.0D+07,1.5D+07
1 ,1.2D+07,2.0D+07,1.0D+10,4.0D+10,2.0D+10,1.0D+10,2.0D+10,
1 1.0D+10,1.0D+10,1.3D+10,3.2D+09,3.2D+09,3.2D+09,1.3D+10,
1 1.3D+10,4.0D+08,5.0D+07,3.2D+09,1.3D+10,3.2D+09,5.0D+12/
DATA EA /37.5,62.1,85.4,74.0,4.0,9.7,13.0,16.5,19.0,31.5,40.0,
1 36.2,32.6,38.4,49.3,37.0,28.0,36.6,36.6,31.5,28.7,1.3,1.5,2.9,
1 1.3,7.9,7.0,7.6,7.5,7.4,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,
1 0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,0.0,62.0/
FT=0.0
MOD=2
CALL PERFPT(KC,MOD,T,TZ,PZ)
DO 10 I=1,49
10 CK(I)=A(I)*DEXP(-(EA(I))/(0.001987*TZ))
DO 20 J=1,20
20 FT=FT+Y(J)
FT=FT+FH2O
CM=(PZ/(0.082*TZ))
R(1)=CK(1)*(Y(5)*CM/FT)
R(2)=CK(2)*(Y(10)*CM/FT)
R(3)=CK(3)*(Y(10)*CM/FT)
R(4)=CK(4)*(Y(9)*CM/FT)
R(5)=CK(5)*((Y(4)*Y(12)*CM**2.)/FT**2.)
R(6)=CK(6)*((Y(5)*Y(12)*CM**2.)/FT**2.)
R(7)=CK(7)*((Y(4)*Y(13)*CM**2.)/FT**2.)
R(8)=CK(8)*((Y(5)*Y(13)*CM**2.)/FT**2.)
R(9)=CK(9)*((Y(4)*Y(15)*CM**2.)/FT**2.)
R(10)=CK(10)*(Y(14)*CM/FT)
R(11)=CK(11)*(Y(15)*CM/FT)
R(12)=CK(12)*(Y(16)*CM/FT)
R(13)=CK(13)*(Y(17)*CM/FT)
R(14)=CK(14)*(Y(17)*CM/FT)

```

$R(15)=CK(15)*(Y(18)*CM/FT)$
 $R(16)=CK(16)*(Y(18)*CM/FT)$
 $R(17)=CK(17)*(Y(19)*CM/FT)$
 $R(18)=CK(18)*(Y(19)*CM/FT)$
 $R(19)=CK(19)*(Y(20)*CM/FT)$
 $R(20)=CK(20)*(Y(20)*CM/FT)$
 $R(21)=CK(21)*(Y(20)*CM/FT)$
 $R(22)=CK(22)*((Y(3)*Y(12)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(23)=CK(23)*((Y(4)*Y(12)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(24)=CK(24)*((Y(6)*Y(12)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(25)=CK(25)*((Y(8)*Y(12)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(26)=CK(26)*((Y(4)*Y(13)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(27)=CK(27)*((Y(4)*Y(14)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(28)=CK(28)*((Y(4)*Y(15)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(29)=CK(29)*((Y(6)*Y(15)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(30)=CK(30)*((Y(4)*Y(17)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(31)=CK(31)*((Y(14)*Y(12)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(32)=CK(32)*((Y(15)*Y(12)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(33)=CK(33)*((Y(16)*Y(12)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(34)=CK(34)*((Y(17)*Y(12)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(35)=CK(35)*((Y(18)*Y(12)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(36)=CK(36)*((Y(19)*Y(12)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(37)=CK(37)*((Y(20)*Y(12)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(38)=CK(38)*((Y(13)*Y(13)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(39)=CK(39)*((Y(15)*Y(13)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(40)=CK(40)*((Y(16)*Y(13)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(41)=CK(41)*((Y(18)*Y(13)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(42)=CK(42)*((Y(14)*Y(14)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(43)=CK(43)*((Y(18)*Y(14)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(44)=CK(44)*((Y(15)*Y(15)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(45)=CK(45)*((Y(15)*Y(15)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(46)=CK(46)*((Y(18)*Y(15)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(47)=CK(47)*((Y(18)*Y(16)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(48)=CK(48)*((Y(18)*Y(18)*CM**2.)/FT**2.)$
 $R(49)=CK(49)*(Y(3)*CM/FT)*0.0$
 $YDOT(1)=(R(5)+R(6)+R(49))*(AT*1000.)$
 $YDOT(2)=(R(7)+R(8))*(AT*1000.)$
 $YDOT(3)=(R(10)+R(12)-R(22)-R(49))*(AT*1000.)$
 $YDOT(4)=(-R(5)-R(7)-R(9)+R(11)+R(13)+R(16)+R(17)+R(21)-R(23)$
 $1 -R(26)-R(27)-R(28)-R(30)+R(31)+R(45))*(AT*1000.)$
 $YDOT(5)=(-R(1)-R(6)-R(8)+R(32)+R(38)+R(45))*(AT*1000.)$
 $YDOT(6)=(R(9)+R(14)-R(24)-R(29)+R(33)+R(34))*(AT*1000.)$
 $YDOT(7)=R(39)*(AT*1000.)$
 $YDOT(8)=(R(15)-R(25)+R(42))*(AT*1000.)$
 $YDOT(9)=(-R(4)+R(18)+R(20)+R(35)+R(40))*(AT*1000.)$
 $YDOT(10)=(-R(2)-R(3)+R(36)+R(44))*(AT*1000.)$
 $YDOT(11)=(R(19)+R(37)+R(41)+R(43)+R(46)+R(47)+R(48))*$
 $1 (AT*1000.0)$
 $YDOT(12)=(-R(5)-R(6)+R(10)+R(11)+R(14)+R(15)+R(18)+R(19)-$
 $1 R(22)-R(23)-R(24)-R(25)-R(31)-R(32)-R(33)-R(34)-R(35)-R(36)$
 $1 -R(37))*(AT*1000.)$
 $YDOT(13)=(2.*R(1)+R(3)+R(4)-R(7)-R(8)+R(9)+R(12)+R(13)+R(20)$
 $1 -R(26)-2.*R(38)-R(39)-R(40)-R(41))*(AT*1000.)$
 $YDOT(14)=(R(5)+R(7)-R(10)+R(16)+R(22)-R(27)-R(31)-2.*R(42)$

```
1 -R(43))*(AT*1000.)
YDOT(15)=(2.*R(2)+R(6)+R(8)-R(9)-R(11)+R(17)+R(23)
1 -R(28)-R(29)-R(32)-R(39)-2.*R(44)-2.*R(45)-R(46))*(AT*1000.)
YDOT(16)=(R(4)-R(12)-R(33)-R(40)-R(47))*(AT*1000.)
YDOT(17)=(R(3)-R(13)-R(14)+R(21)+R(24)+R(26)-R(30)-R(34))*
1 (AT*1000.)
YDOT(18)=(-R(15)-R(16)+R(25)+R(27)-R(35)-R(41)-R(43)-R(46)
1 -R(47)-2.*R(48))*(AT*1000.)
YDOT(19)=(-R(17)-R(18)+R(28)-R(36))*(AT*1000.)
YDOT(20)=(-R(19)-R(20)-R(21)+R(29)+R(30)-R(37))*(AT*1000.)
RETURN
END
```

C*****