



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

123
2e5

FACULTAD DE QUIMICA

" SIMULACION DE LA PLANTA DE ESTIRENO
DE CANGREJERA ."



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A I

MARVIN RAUL RIVERA CASTRO



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente: Prof. Martín Guillermo Hernández Luna.

Vocal: Prof. Carlos Escobar Toledo.

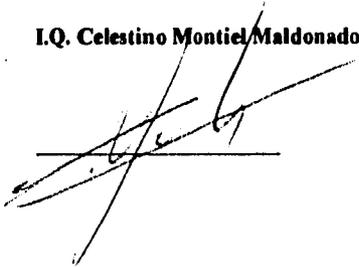
Secretario: Prof. Celestino Montiel Maldonado.

1er. suplente: Profr. José Agustín Texta Mena.

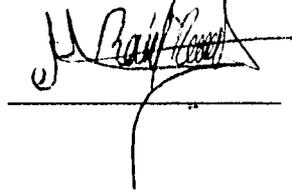
2do. suplente: Profr. Humberto Rangel Dávalos.

Sitio donde se desarrollo el tema: Laboratorio de computo del departamento de ingeniería química.

I.Q. Celestino Montiel Maldonado.

Handwritten signature of Celestino Montiel Maldonado, consisting of several overlapping, slanted lines.

Marvin Raúl Rivera Castro.

Handwritten signature of Marvin Raúl Rivera Castro, featuring a stylized, cursive script with a horizontal line underneath.

Agradezco a mi madre María de Lourdes por su comprensión y apoyo a lo largo de mi carrera, así como al resto de mi familia por la paciencia que me mostraron en estos años.

También quiero agradecer, de manera especial a la Maestra Josefina Toledo, por la oportunidad que me brindó para trabajar con ella y por sus valiosos consejos. Así como al Profesor Manuel Vázquez, a Mari la secretaria y a todas las personas del departamento de Matemáticas que de una u otra forma me dieron su apoyo para la realización de este trabajo.

También quiero hacer patente mi agradecimiento a la gente del departamento de Ingeniería, al Profesor Celestino Montiel por la oportunidad que me dió para trabajar en el laboratorio de computo, así como, a la secretaria académica Cristina Zárraga por su apoyo durante el desarrollo de este trabajo. Por último quiero agradecerle al Dr Carlos Escobar el interés mostrado por este trabajo.

ÍNDICE.

I. Introducción	1
Objetivo y justificación del trabajo.....	2
II. Generalidades	4
Ingeniería de procesos.....	4
Diseño de procesos.....	4
Bases de diseño.....	4
Estrategia de diseño actual (diagrama).....	6
Síntesis de procesos.....	7
Análisis de procesos.....	9
Teoría de sistemas.....	9
Optimización.....	11
Formulación del problema de optimización.....	12
Clasificación de funciones objetivo.....	13
Optimización univariable.....	15
Optimización multivariable.....	16
Condiciones de optimalidad.....	17
Problema de optimización multivariable sin restricciones.....	19
Problema de optimización multivariable sin restricciones.....	21
Programación dinámica.....	23
Métodos de búsqueda multivariable.....	24
III. Proceso de producción de estireno.	
Producción.....	26
Producción y demanda de estireno en México y en el mundo.....	28
Perspectivas.....	32
IV. Simulación de procesos.	
Tipos de simulación.....	33
Diagrama de bloques de la estructura los simuladores.....	35
Requerimientos de información de los simuladores.....	36
Determinación de los grados de libertad.....	36
Métodos con ecuaciones de estado para calcular propiedades termodinámicas.....	40

V. Planta de estireno de la Cangrejera Veracruz.

Descripción de la planta y el proceso.....	43
Diagrama de bloques de la planta.de estireno.....	44
Descripción por secciones.....	45
Alquilación.....	49
Transalquilación.....	50
Reactor de deshidrogenación.....	51

VI. Simulación de la planta.

Modelos termodinámicos empleados en la simulación.....	53
Simulación del reactor de deshidrogenación de la planta de estireno.....	57
Cinética de la deshidrogenación de etilbenceno.....	57
Esquema empleado para simular el reactor de deshidrogenación.....	60
Resultados de la simulación del reactor.....	61
Análisis de resultados de la simulación del reactor de deshidrogenación.....	64
Análisis de resultados de la simulación.....	65
Conclusiones.....	66

Apéndices.

A: Propiedades físicas del estireno.....	67
B: Resultados de la simulación.....	68
C: Resultados de la simulación del reactor.....	95
D: Diagramas de flujo de la planta de estireno.....	98

Bibliografía.....	110
--------------------------	------------

I INTRODUCCIÓN.

Al comienzo de este trabajo, se proporciona el objetivo y la justificación de esta tesis; enseguida, en el capítulo II se establece un marco de referencia teórico que sirve como base para el desarrollo de los temas en los capítulos posteriores. Así, en dicho capítulo II, se enuncian las definiciones de los conceptos básicos, relacionados con la temática que trata esta tesis como son: la ingeniería de procesos, el diseño, la síntesis, el análisis y la optimización.

En el capítulo III se tratan temas relacionados de manera más específica a este trabajo, como es el proceso de producción de estireno desde sus inicios a finales de la segunda guerra mundial hasta nuestros días. En esta parte también se citan las diferentes rutas químicas de síntesis que se han considerado a nivel industrial y se proporcionan una serie de datos sobre la producción de este petroquímico en México y en el mundo así como las expectativas que se tienen a futuro.

En el siguiente capítulo el número IV, se describe brevemente el concepto de simulación de procesos y la estructura de los simuladores así como los requerimientos de información para simular un proceso. En seguida en el capítulo V se describe el proceso de producción de estireno que se lleva a cabo en la planta de la Cangrejera, Veracruz mencionando las materias primas que se emplean, describiendo las reacciones que se llevan a cabo y las condiciones de proceso más importantes.

A continuación en el capítulo VI, se describe como se llevó a cabo la simulación de la planta partiendo desde la caracterización de las materias primas y la selección de los modelos termodinámicos, hasta la interconexión de los equipos de sus secciones; pasando por la simulación de los equipos en forma individual; se exponen además algunas dificultades que surgieron y se analizan los resultados de la simulación. Finalmente, se proporcionan las conclusiones producto de este trabajo.

Objetivo y justificación del trabajo.

En la actualidad, se vive en un mundo que cambia con rapidez, en el entorno económico los mercados se globalizan, se intenta dejar atrás al proteccionismo como una cuestión obsoleta, los aranceles bajan y paulatinamente las fronteras se abren al comercio exterior; la política gira en torno al libre comercio, la competencia por acceder a los mercados crece, los gobiernos intentan activar la economía en sus diferentes países y orientarla hacia la exportación, buscando tener una balanza comercial favorable, que permita a sus países crecer y desarrollarse. Sin embargo, para lograr establecerse en los mercados de hoy es necesario producir bienes y servicios de alta calidad a bajo costo pero, mientras que los conceptos que rigen la producción en los países desarrollados son eficacia, eficiencia y calidad total; en los países en desarrollo sólo se logra la eficacia dado el atraso tecnológico que se vive en esos países; con este panorama surge la necesidad de modernizar tanto los esquemas de producción como la maquinaria productiva. Sin embargo, el proceso de modernización es costoso y muchas veces no se cuenta con los recursos necesarios para lograr este propósito; así, en tanto que en los países desarrollados se construyen nuevas plantas para sustituir a las antiguas en los países en desarrollo, no es posible sustituir las plantas por el alto costo que esto implica, entonces, se condena a la planta productiva de los países en desarrollo a desaparecer -al no poder competir con la tecnología y los recursos de los países más ricos- o a producir con costos más elevados que los competidores y contaminando el medio ambiente, de esta forma se hace necesario encontrar una ruta alternativa para lograr la competitividad y esta es la modificación de las plantas actuales para lograr una mayor y mejor producción a menores costos. De esta forma, el análisis de procesos se presenta como una herramienta valiosa para lograr estos fines y es precisamente el objetivo de este trabajo, emplear el análisis de procesos para construir una base que permita en trabajos posteriores, realizar modificaciones a la planta de estireno del complejo petroquímico de la Cangrejera Veracruz que la lleven a operar de tal forma que se tengan ahorros en el consumo de energéticos por ejemplo. Así para lograr comprender qué variables son las que más afectan al proceso, y qué opciones de mejora como: -optimización de las variables de operación, modificación de la red de intercambio de calor (integración térmica), análisis de trabajo perdido...,- conviene aplicar, se requiere de un modelo de proceso que permita conocer con cierta certeza cómo se comportaría este ante las modificaciones antes mencionadas,

en el presente trabajo el modelo de la planta se construyó empleando la simulación matemática, y los siguientes recursos:

Programa de simulación de procesos ASPEN PLUS versión 8.5-4

Computadora personal Acerpower 425s.

Esta máquina cuenta con procesador intel 486, coprocesador matemático y trabaja a 33Mhz

II GENERALIDADES.

Ingeniería de procesos.

La ingeniería de procesos, puede definirse como una rama de la ingeniería que se ocupa de la síntesis, el análisis, el diseño y optimización de los procesos de transformación. Desde este punto de vista, el ingeniero de procesos es el responsable de crear esquemas de proceso que transformen las materias primas y los energéticos en forma económica y sin dañar el medio ambiente en productos que estén orientados a satisfacer las necesidades de la sociedad.

Diseño de procesos.

Como una parte importante de la ingeniería de procesos tenemos al diseño que, en general es una actividad creativa por naturaleza e implica la generación de opciones de solución y la selección de las mismas para enfrentar problemas o necesidades específicas. El diseño también puede definirse como el desarrollo de las características, dimensiones y condiciones de operación de esquemas de producción de bienes de consumo.

Antes de comenzar el diseño de un proceso como tal, cuando ya se conoce un estudio de prefactibilidad, incluyendo un análisis de mercado, se debe elegir la ruta tecnológica más adecuada, esta es la que minimiza el costo de producción. Entonces a través del análisis llamado de largo plazo se escoge la capacidad de producción. Una vez realizada esta etapa, se procede al diseño y si es posible a la optimización. Si la planta ya esta instalada y se requiere de modificaciones, el análisis se llama de corto plazo; se procede entonces a simular la planta actual, comparándola con plantas internacionales para tener un parámetro de referencia. Si esto no es posible, se realiza la comparación con la información que se encuentra en la literatura especializada.

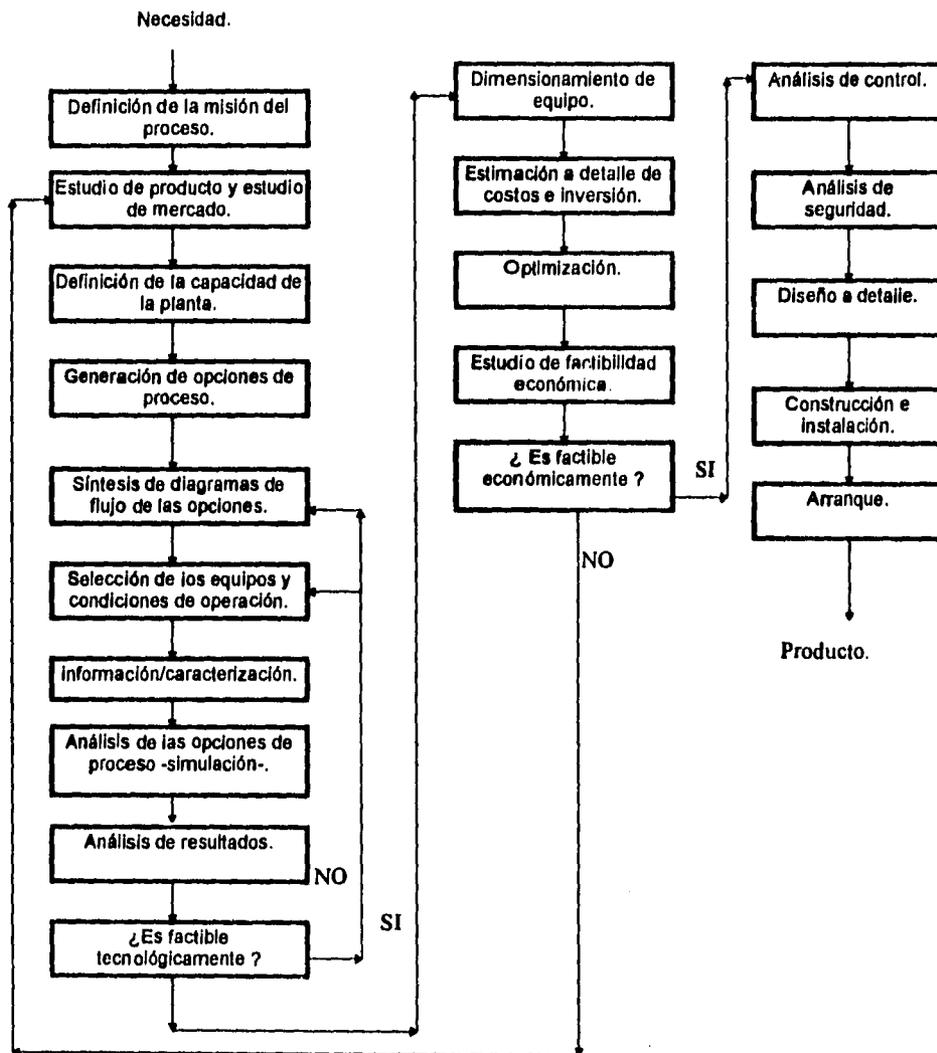
Con la simulación y los datos de otras plantas, se detectan las unidades de la planta en que se trabaja que requieren incrementar su efectividad y/o competitividad. Entonces, se procede a la optimización

Requerimientos para el diseño de procesos.

- a) Estudio del producto.
- b) Estudio de las rutas alternativas de reacción y de las materias primas disponibles.
- c) Estudio de las necesidades de separación y purificación.
- d) Estudio de los sistemas auxiliares.

Una vez que se han cubierto los requerimientos de diseño, es posible entonces comenzar con el diseño de procesos propiamente dicho. Actualmente el diseño de un proceso se lleva a cabo en forma general en tres grandes etapas estas son: la síntesis de procesos, el análisis de procesos y la optimización.

Diagrama de bloques de la estrategia de diseño actual.



En el diagrama anterior están representadas, la síntesis de procesos en la primera columna con la generación de opciones de proceso y síntesis de diagramas de flujo, después viene el análisis que se realiza en forma cíclica junto con la síntesis y finalmente la optimización que se efectúa en un entorno económico y que define si se sigue adelante con el diseño o se comienza de nuevo.

Síntesis de procesos.

La síntesis de procesos, es una parte del diseño de procesos en donde se pretende estructurar esquemas de transformación de los energéticos y de las materias primas con la finalidad de obtener los productos que se desean; de manera que, a partir de la información del producto que se desea producir y de las materias primas disponibles para su fabricación; se busca crear diferentes opciones de proceso para la obtención de dicho producto.

Los problemas que ocupan a la síntesis de procesos pueden clasificarse como sigue ¹:

- Rutas de reacción.

El objetivo es, lograr sintetizar el compuesto que se quiere a partir de las materias primas disponibles, el problema es encontrar la secuencia de reacciones para lograrlo.

- Redes de intercambio de calor.

El objetivo es, crear una red de intercambio en la que se integren las corrientes frías y calientes de manera que se alcancen las temperaturas que se requieren tanto para las corrientes frías como para las corrientes calientes; buscando minimizar el consumo de servicios y maximizar la recuperación de calor al menor costo total posible.

¹ Asghar Hussain "Chemical process simulation"

- Secuencias de separación.

El objetivo es, crear una secuencia de separadores que hagan posible recuperar los productos que se necesitan de una mezcla multicomponente de: composición, flujo, temperatura y presión conocidas, al menor costo total aplicando técnicas de transferencia de masa como son la destilación, destilación extractiva, agotamiento, absorción etc.

- Redes de recuperación de energía.

El objetivo es, conseguir la máxima recuperación de energía al menor costo total mediante la integración al proceso de técnicas de cogeneración e intercambio térmico.

- Sistemas de control.

El objetivo es, encontrar una estructura de control -que permita variar las condiciones de proceso de manera segura- y que sea económica seleccionando adecuadamente las variables de control y las variables manipulables.

- Redes de tuberías.

El objetivo es, diseñar la red de modo que se puedan satisfacer en forma económica las diferentes necesidades del proceso en cuanto a materias primas y servicios se refiere.

- Diagramas de flujo de proceso.

El objetivo es sintetizar el esquema de proceso completo, buscando transformar las materias primas en productos de alto valor agregado en forma económica y sin dañar el medio ambiente.

Todo esto involucra el trayecto entre las materias primas y el producto terminado.

Anteriormente, la síntesis de procesos se apoyaba esencialmente en la Heurística es decir, de una serie aproximaciones que partían de la experiencia de casos anteriores, para lograr su objetivo de concebir un esquema de proceso a partir de las acotaciones establecidas como bases de diseño, actualmente sin embargo, con la ayuda de las computadoras se logran mejores diseños con menor dependencia de la Heurística y más apegados a criterios de calidad, economía y medio ambiente.

Una vez que se ha cumplido, con la generación de diferentes opciones de solución para un problema de diseño dado, surge entonces la necesidad de analizar cada una de estas opciones con el fin de conocer las dimensiones de los equipos involucrados así como, los costos y las utilidades implicadas con cada esquema de proceso; estos problemas son el objeto de estudio de otra etapa del diseño llamada Análisis de procesos.

Análisis de procesos.

El análisis de procesos, consiste en resolver los balances de materia y energía a régimen permanente o transiente según sea el caso -a régimen transiente se habla de análisis de control de procesos-, con la finalidad de dimensionar los equipos y sistemas que se requieren para un proceso cualquiera, además de estimar los costos y las utilidades que se asocian a dicho proceso. También, en el análisis de procesos, se intenta predecir cuál será el comportamiento de un proceso o equipo, ante una perturbación del medio ambiente o ante una modificación de las características de las materias primas etc. Finalmente, se pretende predecir los productos que se obtienen de un proceso, o mediante cierto equipo una vez que se han especificado las variables de diseño y las condiciones de operación.

Otra definición de análisis de procesos establece, que es la aplicación de métodos científicos para la identificación y la definición de problemas, así, como el desarrollo de esquemas de solución para dichos problemas. Esto implica, la formulación matemática de un problema para una situación física dada y después de examinar detalladamente la formulación se llega a un modelo matemático y a la representación de resultados.

Teoría de sistemas.

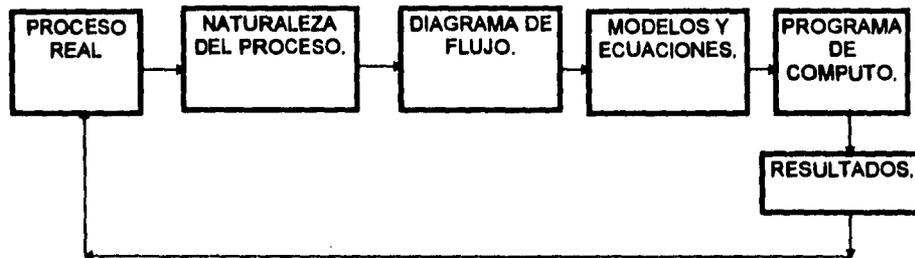
Un modelo, es un objeto que se pretende se comporte o represente en forma aproximada una realidad física, en forma similar un modelo matemático es la representación matemática de un fenómeno y se busca que estos modelos representen las características más importantes del mismo.

Para modelar un proceso se deben cubrir los siguientes aspectos:

- a) Observación y experimentación de la situación física a ser modelada.
- b) Contar con métodos de medición adecuados así como técnicas de captura y almacenamiento de la información.
- c) Tomar en cuenta una parte representativa de las variables de proceso.
- d) Contar con y emplear la herramienta matemática adecuada.

El modelado del proceso de transformación de una sustancia es una tarea complicada de desarrollo y solución de problemas, que tiene lugar en diferentes etapas y en varios niveles. El desarrollo desde el proceso real hasta la aplicación de un programa que de solución al modelo esta representada en el siguiente esquema.

Diagrama del proceso de modelado.



Una herramienta fundamental en el análisis de procesos actual es, la simulación digital que permite, mediante un programa de computadora conocer el funcionamiento de un proceso en una amplia gama de condiciones de operación; así como, establecer la dependencia que presenta dicho proceso con sus variables; esto es, permite establecer un análisis de sensibilidad de parámetros del proceso.

Optimización.

Intuitivamente, la optimización es el proceso de selección de la mejor opción de solución para un problema dado. En la forma en que se presentan los problemas en ingeniería, estos tienen un gran número de posibles soluciones y es allí en donde se requiere del criterio del ingeniero de procesos para elegir la mejor solución posible al problema -y definir los intervalos de las variables en los cuales la solución sigue siendo la mejor-, medio del entorno donde este se define, para esto, el ingeniero debe ser capaz de reconocer y generar las restricciones que lo lleven a encontrar, dicha solución lo cual implica, además y principalmente el planteamiento de funciones objetivo, como medida cuantitativa de un modelo o proceso con respecto al cambio en sus variables, además de la utilización de métodos numéricos y herramientas como son las computadoras para encontrar las soluciones de dichas funciones. Así, la optimización puede llevarse a cabo en diferentes niveles esto es, en un proceso, en un equipo de una planta etc... y puede hacerse también a detalle o en forma más gruesa de acuerdo a lo que se pretenda, en la industria la optimización se usa típicamente en tres áreas principales ² estas son:

-Administración.

En esta parte se toman decisiones concernientes a la administración de proyectos, evaluación de los mismos, selección de productos, inversión en diferentes áreas como son ventas o en investigación y desarrollo, presupuestos construcción de nuevas plantas etc...esto ocasiona que, los problemas de optimización en este nivel sean más importantes en cuanto a capital se refiere que en los otros dos niveles.

-Diseño y especificación de equipo.

En esta parte, la optimización se enfoca de dos formas diferentes la primera, es en el diseño, para encontrar el mejor esquema de proceso de acuerdo a las bases de diseño propuestas, existe un enfoque adicional, que es el rediseño de una planta ya existente, en el cual se modifican mediante técnicas de ingeniería de procesos -síntesis de redes de intercambio de calor y de recuperación de energía por ejemplo- la estructura de la planta para hacerla trabajar en forma más eficiente.

² Edgar and Himmelblau "Optimization of chemical processes"

-Operación de una planta.

Una vez con el proceso definido, es posible hacer un ajuste de las variables de proceso que consiga que este trabaje a un menor nivel energético, o con una mayor productividad, es decir se puede optimizar el conjunto de variables de operación mediante simulación y/o simulación dinámica, para encontrar el conjunto de valores de ajuste de los controladores de proceso (set points), en donde se encuentra la operación óptima de la planta, también, es posible realizar análisis de trabajo perdido con los resultados de los simuladores, con la finalidad de localizar pérdidas de energía etc.

Dos fuentes de información importantes para identificar oportunidades de optimización en una planta son:

1. Los registros de operación de la planta.

En los registros de operación, se encuentra información sobre los balances de materia y energía, y con esto se pueden estimar las eficiencias con las que trabajan los diferentes equipos de la planta, también proporcionan información sobre el nivel de producción y los consumos de materias primas.

2. Los estados de pérdidas y ganancias de la planta.

En los estados de pérdidas y ganancias, se encuentra información sobre ventas, precios, costos de fabricación etc.

Una vez que se han visualizado las posibilidades de optimizar un proceso, es necesario plantear el problema matemáticamente para poder solucionarlo.

Formulación del problema de optimización.

En general, cuando en el planteamiento de un problema el número de variables es mayor que el número de ecuaciones linealmente independientes que conforman el modelo se tiene un problema de optimización, anteriormente se empleaba la Heurística para acotar y resolver este tipo de problemas simplificando la solución de los mismos a la de un sistema de ecuaciones, ahora sin

embargo, al disponer de técnicas de optimización que encuentran en forma automática las mejores opciones se obtienen mejores resultados y es posible emplear más tiempo al análisis de la estructura del proceso en estudio.

En un problema de optimización, se busca encontrar el mínimo de una función o el máximo de la misma, esto es, el máximo rendimiento, el menor costo, el menor consumo, la recuperación máxima etc..., entonces de lo que se requiere es de un método efectivo de búsqueda para encontrar los valores extremos de las funciones objetivo que describen a un proceso, pero, dado que no existe un método que resuelva todos los problemas, se han desarrollado métodos de acuerdo al tipo de función objetivo y el tipo de restricción a que este sometida.

Clasificación de funciones objetivo.

Tipo de función objetivo.	Tipo de restricción	Metodología de solución.
Lineal.	Lineales.	Programación lineal/dinámica.
No lineal.	Lineales, No lineal.	Programación no lineal/dinámica.
No lineal.	Discreta	Programación en enteros/dinámica.

En el cuadro anterior se considera que todas las variables de las funciones objetivo pertenecen a un solo campo, cuando esto no ocurre es decir, las variables pertenecen a diferentes campos se recurre entonces a la programación mixta entera lineal o no lineal. Otra clasificación de funciones objetivo es de acuerdo a si presentan un solo valor extremo o varios, es decir si la función tiene varios máximos o mínimos.

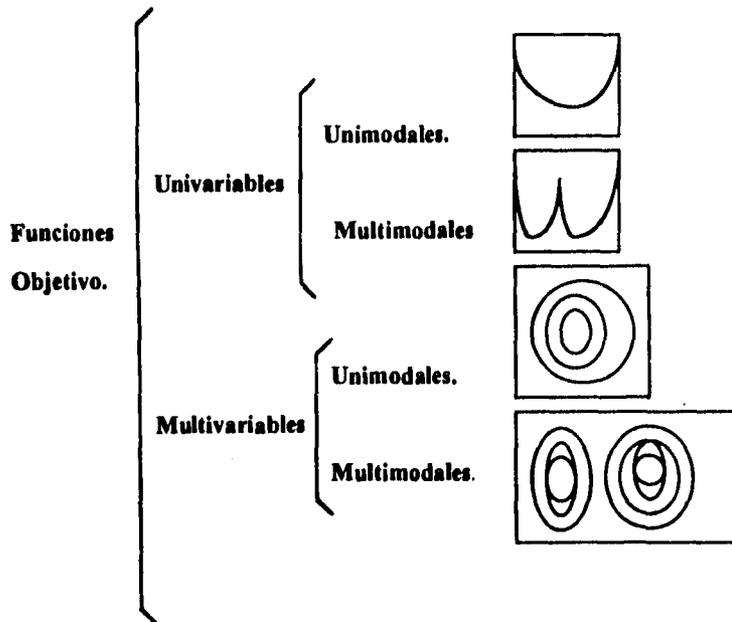
embargo, al disponer de técnicas de optimización que encuentran en forma automática las mejores opciones se obtienen mejores resultados y es posible emplear más tiempo al análisis de la estructura del proceso en estudio.

En un problema de optimización, se busca encontrar el mínimo de una función o el máximo de la misma, esto es, el máximo rendimiento, el menor costo, el menor consumo, la recuperación máxima etc..., entonces de lo que se requiere es de un método efectivo de búsqueda para encontrar los valores extremos de las funciones objetivo que describen a un proceso, pero, dado que no existe un método que resuelva todos los problemas, se han desarrollado métodos de acuerdo al tipo de función objetivo y el tipo de restricción a que este sometida.

Clasificación de funciones objetivo.

Tipo de función objetivo.	Tipo de restricción	Metodología de solución.
Lineal.	Lineales.	Programación lineal/dinámica.
No lineal.	Lineales, No lineal.	Programación no lineal/dinámica.
No lineal.	Discreta	Programación en enteros/dinámica.

En el cuadro anterior se considera que todas las variables de las funciones objetivo pertenecen a un solo campo, cuando esto no ocurre es decir, las variables pertenecen a diferentes campos se recurre entonces a la programación mixta entera lineal o no lineal. Otra clasificación de funciones objetivo es de acuerdo a si presentan un solo valor extremo o varios, es decir si la función tiene varios máximos o mínimos.



Concavidad de funciones.

Es necesario, antes de pretender resolver un problema de optimización saber si la función objetivo presenta un máximo o un mínimo, para esto, se emplean los siguientes criterios:

Dentro de las funciones univariables, aquellas que presentan valores máximos se denominan cóncavas; esto es, si la función objetivo $f(x)$ esta definida en un intervalo cerrado $[a,b]$ entonces es posible definir una recta entre los puntos: $(a, f(a))$ y $(b, f(b))$ tal que, si todos los puntos de esta recta están por debajo de los puntos de la función entonces se trata de una función cóncava, por otro lado si los puntos de la recta están por encima de los puntos de la función entonces la función es convexa y por consiguiente presenta valores mínimos. Para el caso de tres dimensiones se maneja el mismo criterio solo que ahora se trabaja con planos en lugar de rectas, y para el caso multivariable se emplea el criterio del Hessiano -matriz de segunda derivada- que se desarrolla más adelante bajo el titulo de condiciones de optimalidad.

Optimización univariable.

Métodos de búsqueda indirecta.

Estos métodos requieren de las derivadas analíticas de la función para localizar los puntos estacionarios -máximos, mínimos e inflexiones- de estos el más conocido es el método de Newton.

Métodos de búsqueda directa univariable.

Cuando se tiene, una función univariable unimodal con funcionalidad complicada se prefiere un método de búsqueda directa univariable para evitar el cálculo de las derivadas, de estos existen dos tipos los de eliminación de regiones y los de búsqueda por ajuste de curvas. Los métodos de eliminación de regiones, aíslan el máximo o mínimo haciendo una partición del dominio de la función, y eliminando regiones completas de dicho dominio de acuerdo al resultado que se obtenga de evaluar la función objetivo en varios puntos de la partición. Existen un gran número de estos métodos tres de los más conocidos son:

- | | | |
|---|---|--|
| Métodos de búsqueda
directa. | } | 1. Método de dicotomía. |
| | | 2. Método de Fibonacci. |
| | | 3. Método de la sección dorada. |

En los métodos por ajuste de curvas, se aproxima una función auxiliar con algunos puntos de la función objetivo vía polinomios de interpolación de Newton o de Lagrange por ejemplo y se determina el mínimo o máximo de esta función auxiliar, y con este mínimo y algunos puntos de los usados anteriormente se repite el procedimiento hasta que la diferencia entre una iteración y otra sea menor o igual que una tolerancia predeterminada.

Optimización multivariable.

Programación lineal.

La programación lineal, es el tipo más simple de optimización con restricciones a la vez que uno de los más importantes,³ “Muchas personas clasifican el desarrollo de la programación lineal entre los avances más importantes del siglo XX, su influjo de 1950 a la fecha ha sido extraordinario. En la actualidad es una herramienta común que ha ahorrado miles o millones de dólares a muchas compañías y negocios”. Un problema de programación lineal se obtiene cuando la función objetivo y las restricciones son funciones lineales de las variables independientes.

Los diferentes métodos de la programación lineal, se basan en el hecho de que una función lineal acotada en su dominio por una serie de restricciones lineales, tiene sus extremos en alguna intersección con las restricciones, esto es, los valores extremos de la función se localizan en un vértice de la región formada por las restricciones, y por tanto la búsqueda debe centrarse precisamente en esos vértices.

Algunos ejemplos de aplicación de la programación lineal son:

- i) Seleccionar las cantidades de diferentes materias primas que se deben emplear para obtener la máxima ganancia (como el caso de una refinería).
- ii) Asignación de la fuerza laboral en las diferentes actividades de un proyecto para satisfacer la demanda de fuerza de trabajo y lograr la más alta productividad etc..

Programación no lineal.

En los problemas de programación no lineal se manejan funciones y/o restricciones no lineales y se dividen en problemas con restricciones y problemas sin restricciones, y de acuerdo a esta división se trabajan de un modo diferente.

³Frederick S. Hillier et Gerald J. Lieberman “Introducción a la investigación de operaciones”

Condiciones de optimalidad.

Para encontrar las condiciones que se deben cumplir en un extremo de una función dada $f(X)$, se debe desarrollar la serie de Taylor asociada a la $f(X)$ a la que pertenece dicho extremo, alrededor del punto estacionario X^* esto es:

$$1) f(X) = f(X^*) + \nabla^T f(X^*) \Delta X + \frac{1}{2} (\Delta X^T) \nabla^2 f(X^*) \Delta X$$

Donde

$$X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$\Delta X = X - X^*$$

Si en X^* la función presenta un mínimo, tal que, en los alrededores de X^* no existe otro punto que haga que la función evaluada en ese punto sea menor que $f(X^*)$ entonces, la condición:

$$2) f(X) - f(X^*) \geq 0$$

Se cumple y se dice que en X^* la función tiene un mínimo global.

De manera similar si en X^* la función presenta un máximo global se tiene.

$$3) f(X) - f(X^*) \leq 0$$

Suponiendo, que se esta buscando el valor mínimo de $f(X)$ se tiene entonces, que la ecuación 2 se debe cumplir, del mismo modo la serie de Taylor que representa a la función también debe cumplirse, -cabe hacer notar que se trabaja en una vecindad alrededor de X^* de radio muy pequeño por lo que se desprecian los términos de la serie del cuarto en adelante por incluir potencias de los ΔX -, entonces de la ecuación 1 y generalizando los conceptos del cálculo de una variable, a varias variables; sucede que, en el cálculo univariable la primera derivada de la función se anula en los puntos críticos -equivalentes a los puntos estacionarios en varias variables-, aquí lo que se tiene es que al trabajar con campos escalares es decir funciones reales de variable vectorial su derivada es

precisamente el gradiente de la función por lo que resulta lógico que dicho gradiente se anule en los puntos estacionarios, así que, simplificando la ecuación 1 queda:

$$4) f(X) = f(X^*) + \frac{1}{2} (\Delta X^T) \nabla^2 f(X^*) \Delta X$$

Ahora bien la expresión que define al mínimo es

$$2) f(X) - f(X^*) \geq 0 \text{ Entonces de la ec. 4) tenemos.}$$

$$4) f(X) - f(X^*) = \frac{1}{2} (\Delta X^T) \nabla^2 f(X^*) \Delta X$$

Sustituyendo en 2

$$5) \frac{1}{2} (\Delta X^T) \nabla^2 f(X^*) \Delta X \geq 0$$

Entonces para $\Delta X \neq 0$, se requiere que $\nabla^2 f(X^*) \geq 0$ en un mínimo para que se cumpla la expresión anterior. Así, entendiendo al Hessiano $\nabla^2 f(X^*)$ como la segunda derivada de un campo escalar, se tiene una equivalencia al criterio de la segunda derivada en el cálculo de una variable; esto es para un mínimo $f''(x) > 0$. Se puede hacer un desarrollo similar para llegar a que el Hessiano debe ser definido negativo cuando en X^* la función presenta un máximo. Entonces se llega al criterio del Hessiano (matriz de segunda derivada) que es como sigue:

a) Si los determinantes menores del Hessiano son todos positivos, se dice entonces que es definido positivo y la función es convexa en el intervalo analizado.

b) Si los determinantes menores son negativos entonces, se dice que el Hessiano es definido negativo y la función es cóncava en ese intervalo.

c) Si los determinantes son positivos y negativos entonces, la función presenta un punto de silla.

precisamente el gradiente de la función por lo que resulta lógico que dicho gradiente se anule en los puntos estacionarios, así que, simplificando la ecuación 1 queda:

$$4) f(X) = f(X^*) + \frac{1}{2} (\Delta X^T) \nabla^2 f(X^*) \Delta X$$

Ahora bien la expresión que define al mínimo es

$$2) f(X) - f(X^*) \geq 0 \text{ Entonces de la ec. 4) tenemos.}$$

$$4) f(X) - f(X^*) = \frac{1}{2} (\Delta X^T) \nabla^2 f(X^*) \Delta X$$

Sustituyendo en 2

$$5) \frac{1}{2} (\Delta X^T) \nabla^2 f(X^*) \Delta X \geq 0$$

Entonces para $\Delta X \neq 0$, se requiere que $\nabla^2 f(X^*) \geq 0$ en un mínimo para que se cumpla la expresión anterior. Así, entendiendo al Hessiano $\nabla^2 f(X^*)$ como la segunda derivada de un campo escalar, se tiene una equivalencia al criterio de la segunda derivada en el cálculo de una variable; esto es para un mínimo $f''(x) > 0$. Se puede hacer un desarrollo similar para llegar a que el Hessiano debe ser definido negativo cuando en X^* la función presenta un máximo. Entonces se llega al criterio del Hessiano (matriz de segunda derivada) que es como sigue:

a) Si los determinantes menores del Hessiano son todos positivos, se dice entonces que es definido positivo y la función es convexa en el intervalo analizado.

b) Si los determinantes menores son negativos entonces, se dice que el Hessiano es definido negativo y la función es cóncava en ese intervalo.

c) Si los determinantes son positivos y negativos entonces, la función presenta un punto de silla.

Problema de optimización multivariable sin restricciones.

Suponiendo que se desea encontrar, el valor mínimo de una función objetivo real cualquiera $f(X)$ de variable vectorial, con su vector de variables definido en los reales, se tiene que:

Minimizar $f(X)$

Donde:

$X=(x_1, x_2, \dots, x_n)$

X^* es el vector de variables donde se encuentra el máximo, el mínimo o la inflexión de la función objetivo.

Para establecer la existencia de un punto estacionario local se deben cumplir las condiciones necesarias y suficientes:

Condiciones necesarias.

1. $f(X)$ es de clase C^2 en X^* , es decir es dos veces diferenciable en X^* .
2. $\nabla f(X^*) = 0$ esto es que el gradiente de la función evaluado en X^* debe anularse.

Condiciones suficientes.

3. $\nabla^2 f(X^*) = H(X^*) > 0$ para un mínimo en X^* , y $H(X^*) < 0$ para un máximo en X^* .

Esta condición establece el criterio del Hessiano para identificar si en X^* la función presenta un máximo o un mínimo.

Puede darse el caso de que en X^* exista un máximo o un mínimo y no se pueda probar con las tres condiciones, esto es por ejemplo en la función $f(x) = x^{4/3}$, en $x^* = 0$ existe un mínimo pero $H(0)$ no está definido $H(x) = 4/(9 \cdot x^{2/3})$, por tanto la condición 3 no se satisface ⁴.

La condición necesaria para encontrar un mínimo es:

$$\nabla f(X^*) = 0$$

De esta condición resultan n ecuaciones que se resuelven simultáneamente para obtener el mínimo.

$$\frac{\partial f(X)}{\partial x_1} = 0, \quad \frac{\partial f(X)}{\partial x_2} = 0, \dots, \quad \frac{\partial f(X)}{\partial x_n} = 0$$

⁴ Edgar and Himmelblau "optimization of chemical processes" p. 141

Cambio de variable.

En este punto, se requiere de un camino para el manejo de las restricciones, esto se puede hacer por cambio de variable o por técnicas de barrera y penalización, para el caso de cambio de variable se tiene que en ocasiones las restricciones se pueden transformar como en los siguientes casos, para manejarlas como ecuaciones:

Restricción.	Cambio de variable.
$0 \leq x_i$	$x_i = z_i^2$
$0 \leq x_i \leq 1$	$x_i = \text{sen}^2 y_i$
$b_i \leq x_i \leq u_i$	$x_i = b_i + (u_i - b_i)\text{sen}^2 y_i$
$0 \leq x_i \leq x_j \leq x_k$	$x_i = y_i^2, x_j = y_i^2 + y_j^2, x_k = y_i^2 + y_j^2 + y_k^2$

En el cuadro anterior, se listan algunos cambios de variable, estos se emplean de la siguiente manera. Como ejemplo se trabaja con el primer caso que aparece en el cuadro esto es, se sustituye en las ecuaciones del problema z_i^2 por x_i y la optimización se realiza con respecto a las nuevas variables sin restricciones y del resultado se regresa a las variables originales con las ecuaciones de transformación.

Técnicas de barrera y penalización.

Las técnicas de barrera y penalización aproximan los problemas de optimización con restricciones con problemas sin restricciones, para esto, se construye una nueva función a partir de la función objetivo original y se agrega un término que tiene que ver con las restricciones que se tienen, a este término se adiciona un parámetro que dirige la búsqueda de acuerdo al acercamiento de la función a las restricciones.

Problema de optimización multivariable con restricciones.

Suponiendo que se desea minimizar $f(X)$ definida en los reales, dentro de un dominio acotado de acuerdo a restricciones de igualdad $h_i(X)$ y a otras restricciones de desigualdad $g_j(X)$ definidas también en los reales entonces se tiene:

Minimizar $f(X)$

Sujeta a:

$h_i(X) = 0$ para $i = 1, 2, \dots, m < n$

$g_j(X) \geq 0$ para $j = 1, 2, \dots, p$

Donde:

$X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$

Entonces los grados de libertad del problema de optimización se definen como, el número de variables menos el número de ecuaciones linealmente independientes y se obtienen como:

$$\text{G.L.} = n - m$$

Donde n representa el número de variables y m el número de restricciones de igualdad, cuando los grados de libertad son iguales a cero el problema se reduce a un sistema de ecuaciones y no hay optimización posible.

Empleando un método de manejo de restricciones en este caso el método de Lagrange se tiene:

$$L(X, \lambda) = f(X) + \sum_{i=1}^p \lambda_i h_i(X) - \sum_{j=1}^m \lambda_j g_j(X)$$

Donde :

$L(X, \lambda)$ es la función de Lagrange asociada a $f(X)$.

λ_i es el multiplicador de Lagrange.

λ_j es el multiplicador de Kuhn-Tucker.

El método de Lagrange pertenece a un grupo de métodos de manejo de restricciones que se conoce como de barrera y penalización. Para el caso de un máximo la función de Lagrange se construye con $-f(X)$.

Ahora bien para establecer la existencia de un punto estacionario local se deben cumplir las condiciones necesarias y suficientes:

Condiciones necesarias.

1. $f(X)$, $h_i(X)$, $g_j(X)$ son de clase C^1 en X^* , es decir son dos veces continuamente diferenciables en X^* .
2. Las restricciones se deben satisfacer en el punto estacionario X^* esto es:
 $h_i(X^*) = 0$, $g_j(X^*) \geq 0$
3. Existen tanto λ_i (positivo o negativo), como λ_j (solo positivo).
4. $\nabla L(X^*, \lambda^*, \lambda_j^*) = 0$ es decir el gradiente de la función de Lagrange debe anularse en X^* .

Condiciones suficientes.

5. \forall vector $z \neq 0$ definido en el dominio de $f(X)$ sucede que $z^T \nabla^2 L(X^*, \lambda_i^*, \lambda_j^*) z > 0$ para un mínimo local en X^* .
6. $z^T \nabla h_i(X^*) = 0$, $z^T \nabla g_j(X^*) \geq 0$

Programación dinámica.

La programación dinámica, es una técnica matemática que proporciona un procedimiento sistemático para determinar la combinación de subprocesos que optimiza un proceso global.

Requerimientos para el empleo de la programación dinámica.

1. El problema debe ser susceptible a dividirse en etapas que requieren una estrategia de decisión en cada una de ellas.
2. Cada etapa tiene un número finito de estados asociados a ella.
3. El efecto de la política de decisión en cada etapa es transformar el estado actual en un estado asociado con la siguiente etapa.
4. El procedimiento de solución está diseñado para encontrar una política óptima para el problema completo, es decir, un algoritmo para la toma de decisiones de la política óptima en cada etapa para cada uno de los estados disponibles.
5. Dado el estado actual, una política óptima para las etapas restantes es independiente de la adoptada en etapas anteriores -este es el principio de optimalidad para la programación dinámica-.
6. El procedimiento de solución se inicia al encontrar la política óptima para la última etapa. La política óptima para la última etapa prescribe la política óptima de decisión para cada estado posible en esa etapa.
7. Se dispone de una relación recursiva que identifica la política óptima para la etapa n , dada la política óptima para la etapa $(n+1)$.
8. Cuando se usa esta relación recursiva, el procedimiento de solución se mueve hacia atrás etapa por etapa-encontrando cada vez la política óptima para esa etapa- hasta que encuentra la política óptima desde

Métodos de búsqueda multivariable.

Métodos indirectos.

Estos métodos se llaman así, por hacer uso de las derivadas de las funciones para direccionar la búsqueda, cuando las derivadas se sustituyen por diferencias finitas los métodos se transforman en métodos de búsqueda directa.

- Método del gradiente.
- Método de Newton.
- Métodos quasi-Newton, de estos dos de los más conocidos son:

DFP-Davidon-Fletcher-Powell

BGFS-Broyden-Fletcher-Goldfarb.

En el método del gradiente se plantea un proceso iterativo a partir de un estimado inicial y una contribución en la dirección de búsqueda indicada por el gradiente de la función:

$$X^{k+1} = X^k - \lambda^k \nabla f(X^k)$$

λ es un factor de amortiguamiento para moderar el tamaño de paso de la búsqueda.

En el método de Newton, se hace una aproximación de la función objetivo por una serie de Taylor truncada, entonces, por diferenciación de esta serie igualada a cero se obtiene la fórmula de recurrencia; entonces, a partir de un estimado inicial, se van calculando nuevos valores de la variable independiente, de la función y del Hessiano de la función de acuerdo con:

$$X^{k+1} = X^k - H^{-1}(X^k) \nabla f(X^k)$$

Donde:

$$X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$$

k es el número de iteración.

H^{-1} es el inverso del Hessiano de la función (inversa de la matriz de segunda derivada).

$\nabla f(X^k)$ es el gradiente de la función evaluado en X^k .

Este método tiene buenas propiedades de convergencia pero también el inconveniente de calcular e invertir la matriz H , estas desventajas se tratan de compensar en los métodos cuasi Newton, en los cuales se estima H^{-1} y se va mejorando el estimado de acuerdo a una técnica propia de cada método.

Programación cuadrática sucesiva.

La programación cuadrática sucesiva es de lo más moderno de los métodos de programación no lineal, en este método se descompone el problema original en una serie de problemas que se resuelven en forma secuencial para encontrar el óptimo, este método se basa en los conceptos de la programación dinámica para hacer la búsqueda más eficiente, las condiciones que se deben cumplir para la localización del óptimo son las condiciones de Kunh-Tucker que se describen antes en este capítulo.

III PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ESTIRENO.

La producción de estireno se inicia en pequeña escala poco después de la segunda guerra mundial. A partir de entonces creció en los Estados Unidos alcanzando $1.97 \cdot 10^6$ toneladas métricas en 1970, $2.1 \cdot 10^6$ toneladas métricas en 1980 y $3.5 \cdot 10^6$ toneladas métricas en 1991. Las causas de este crecimiento, se deben en parte a que el estireno es por un lado de fácil manejo y polimeriza y copolimeriza en una variedad de condiciones, además el poliestireno es uno de los termoplásticos de menor costo por centímetro cúbico, es fácil de moldear y extruir y tiene muchas aplicaciones, como son la manufactura de plásticos, incluyendo poliestireno cristalino, poliestireno de alto impacto, termopolímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímero estireno-acrilonitrilo y hule sintético butadieno-estireno.

Producción.

Diferentes técnicas se han desarrollado para la producción del estireno. De estas las que han sido utilizadas ó consideradas para su implementación en la industria son:

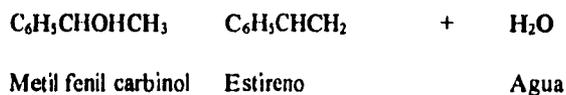
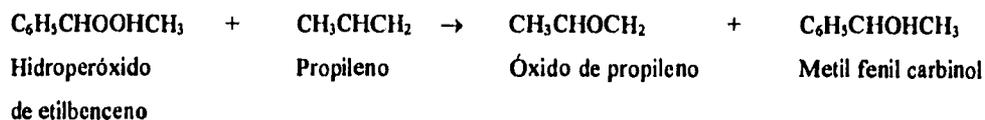
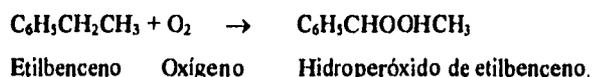
- 1) Deshidrogenación de etilbenceno.
- 2) Oxidación de etilbenceno a hidroperóxido de etilbenceno.
- 3) Conversión oxidativa de etilbenceno a alfa-feniletanol vía acetofenona y la posterior deshidratación del alcohol.
- 4) Cloración de cadena lateral del etilbenceno, seguido de dehidrocloración
- 5) Cloración de cadena lateral del etilbenceno, hidrólisis a los correspondientes alcoholes, seguido de deshidratación.
- 6) Pirólisis del petróleo y recuperación de varios procesos.

Las dos rutas comerciales de mayor importancia en la producción de estireno (1,2) están basadas en el etilbenceno obtenido por alquilación de benceno con etileno, los métodos 4 y 5, involucran al cloro que es una materia prima cara y que contamina con cierta facilidad el producto y el método 6 es complicado y costoso.

El estireno se obtiene como coproducto (proceso 2) junto con el óxido de propileno en el proceso de Halcon International; proceso que se implementó primero en forma comercial en España en 1973 con la participación de las compañías Atlantic Richfield y Empresa Nacional del petróleo. En este proceso, el etilbenceno se oxida en la fase líquida a 140 grados centígrados a su hidroperóxido, para posteriormente reaccionar catalíticamente con propileno a 110 grados centígrados para producir óxido de propileno y metil fenil carbinol. El carbinol, se deshidrata a 260 grados centígrados a estireno. Se estima que cerca de 1.14 unidades de etilbenceno se consumen por unidad de estireno producido y cerca de 2.5 unidades de estireno se producen típicamente por unidad de óxido de propileno producido. Se alcanzan rendimientos del 90% para cualquiera etilbenceno o propileno. La proporción de metilfenilcarbinol/óxido de propileno -y consecuentemente la proporción estireno/óxido de propileno- se puede variar controlando las selectividades de las primeras dos reacciones; la elección de la proporción de operación se fija por las condiciones del mercado para el estireno y el óxido de propileno.

En seguida, se describen las reacciones involucradas en el segundo proceso de producción de estireno, de los antes mencionados. La descripción correspondiente para el primer proceso se reporta en el capítulo V, no se describen los otros procesos por no ser de aplicación industrial.

Secuencia de reacciones del proceso de producción de estireno vía oxidación de etilbenceno.



Producción y demanda de estireno en México y en el mundo.

Capacidad y producción de estireno en los Estados Unidos de Norteamérica.					
	Capacidad anual miles de toneladas métricas.	Producción anual miles de toneladas métricas.	% Crecimiento promedio anual. por período de 5 años.		% Utilización.
			Capacidad	Producción.	
1960	845	791			94
1965	1417	1295	10.9	10.4	92
1970	2132	1967	8.5	8.7	92
1975	3392	2120	9.7	1.5	62
1980	4653	3129	4.3	8.4	67
1993	6201	4795	2.23 ¹	3.33	77

Capacidad de producción de estireno en el mundo de 1975-1993 (miles de toneladas métricas)					
	1975	1980	1993	%Crecimiento promedio anual.	
				(1975-1980)	(1980-1993)
América del norte.	3,568	5,279	6,201	8.2	1.25
América del sur.	165	374	403	17.8	0.56
Europa del oeste.	2,829	2,525	4,389	-2.3	4.34
Europa de este.	699	1,442	1,542	15.6	0.52
Medio oriente.	25	25	460	0.0	25.11
Asia.	1,511	1,697	4,697	2.4	8.15
Oceanía.	28	116	105	32.9	-0.76
África.	18	18	-	0.0	-
Total	8,843	11,476	17,797	5.4	3.43

¹ Estos valores se calcularon para el período de 1980 a 1993 esto es 13 años.

Demanda de estireno en los Estados Unidos de Norte América 1940-1993

Periodo	Consumo de estireno miles de toneladas/año	% Crecimiento promedio anual.
1940	0.9	
1955	428	50.8
1960	683	9.8
1965	1132	10.6
1970	1773	9.4
1975	1941	1.8
1980	2529	5.4
1993	3745	3.1

Año	Precio, dollar/kg	% Cambio promedio anual en el precio
1955	0.397	
1960	0.276	-7.0
1965	0.176	-8.6
1970	0.176	0.0
1975	0.485	10.0
1980	0.788	25.5
1986	0.495	-0.07
1993	1.102	12.11

Productores de estireno en norte América y capacidad de producción al fin de año.										
(miles de toneladas métricas)										
	Actual				/Pronóstico					
	1990	1991	1992	1993	/1995	1996	1997	1998	2003	
Estados Unidos										
Amoco Chemical										
Texas City, Texas(1)	363	363	363	363	363	363	363	363	363	
Arco Chemical										
Channelview, Texas(2)	594	635	635	635	635	635	635	635	635	
Channelview, Texas(2)	-	-	510	510	510	510	510	510	510	
Monaca, Penssylvania.(1)	100		cierre							
Chevron Chemical										
St.James, Louisiana(1)	272	680	680	680	680	680	680	680	680	
Cos-Mar										
Carville, Louisiana(1)	861	861	861	861	861	861	861	861	861	
Deltech										
Baton Rouge, Louisiana(1)	-									
Dow Chemical										
Freeport, Texas(1)	644	644	644	644	1098	1098	1098	1098	1098	
Huntsman, Texas										
Bayport, Texas(1)	567	567	567	567	567	567	567	567	567	
Rexene Corp.										
Odessa, Texas(1)	145	145	145	145	145	145	145	145	145	
Sterling Chemicals										
Texas City, texas(1)	726	726	726	726	726	726	726	726	726	
Westlake Styrene										
Lake Charles, Louisiana(1)	-	-160	160	160	160	160	160	160	160	
Total Estado Unidos	4272	4621	5291	5291	5291	5745	5745	5745	5745	
Canada										
Dow(Canada)(1)										
Sarnia ontario	70	75	75	75	75	75	75	75	75	
Nova petrochemicals										
Sarnia Ontario(1)	100	-								
Sarnia Ontario(1)	275									
Nova Cor Chemicals										
Sarnia Ontario(1)-										
Sarnia Ontario(1)	-	275	275	275	275	275	275	275	275	
Shell Canada Chemical										
Scoford, Alberta(1)	380	380	380	380	380	380	380	380	380	
Total Canada	825	730								

Nota: El número que aparece entre paréntesis indica el proceso que se emplea en esa planta esto es:

- (1) por deshidrogenación catalítica de etilbenceno.
- (2) por peroxidación de propileno y etilbenceno.
- (3) a partir de materias primas no específicas
- (4) a partir de etilbenceno vía acetofenona.

	Producción de estireno en México.	Exportaciones.	Importaciones.
	miles de toneladas/año.	miles de toneladas/año.	miles de toneladas/año.
1980	31	-	76.7
1981	33	-	87.8
1982	29	-	60.9
1983	24	-	65.6
1984	30	-	93.3
1985	33	1.4	112.0
1986	69	-	49.5
1987	121	9.6	-
1988	132	0.5	-
1989	120	3.1	64.3
1990	158	3.1	5.5
1991	152	-	31.2
1992	160	-	21.6
1993	164	2.0	11.3
1994	143	2.0	3.0

México cuenta actualmente con dos plantas que producen estireno, una en Cd. Madero Tamaulipas con capacidad nominal de 30,000 ton/año, y otra en la Cangrejera Veracruz con capacidad de 150,000 ton/año. Cabe hacer notar que desde 1984 la capacidad instalada es la misma con 180,000 ton/año, por lo cual se trabaja actualmente a 91% de la capacidad instalada.

Nota: El número que aparece entre paréntesis indica el proceso que se emplea en esa planta esto es:

(1) por deshidrogenación catalítica de etilbenceno.

(2) por peroxidación de propileno y etilbenceno.

(3) a partir de materias primas no específicas

(4) a partir de etilbenceno vía acetofenona.

	Producción de estireno en México.	Exportaciones.	Importaciones.
	miles de toneladas/año.	miles de toneladas/año.	miles de toneladas/año.
1980	31	-	76.7
1981	33	-	87.8
1982	29	-	60.9
1983	24	-	65.6
1984	30	-	93.3
1985	33	1.4	112.0
1986	69	-	49.5
1987	121	9.6	-
1988	132	0.5	-
1989	120	3.1	64.3
1990	158	3.1	5.5
1991	152	-	31.2
1992	160	-	21.6
1993	164	2.0	11.3
1994	143	2.0	3.0

México cuenta actualmente con dos plantas que producen estireno, una en Cd. Madero Tamaulipas con capacidad nominal de 30,000 ton/año, y otra en la Cangrejera Veracruz con capacidad de 150,000 ton/año. Cabe hacer notar que desde 1984 la capacidad instalada es la misma con 180,000 ton/año, por lo cual se trabaja actualmente a 91% de la capacidad instalada.

Perspectivas.

Suponiendo que los factores económicos se comporten como en el pasado de acuerdo con los datos que se tienen acerca de la evolución de la producción mundial de estireno² se espera un crecimiento moderado, considerando que gran parte de las plantas que lo producen en los estados unidos y países desarrollados trabajan alrededor del 70% de su capacidad, no se espera que se construyan nuevas plantas en el corto plazo a menos que estas ofrezcan innovaciones de proceso que les permitan producir con costos menores, ser más competitivas y sustituir a las plantas más antiguas, por otra parte no se espera tampoco que se incremente la demanda mundial de estireno en forma considerable a menos que se encuentren nuevas aplicaciones de este petroquímico o que exista un crecimiento económico importante en los países en desarrollo. Al respecto el pronóstico de crecimiento para las olefinas y los plásticos es de un 5% anual hasta 1998 (World Petrochemical Program "Price Update" February 1994 pág.8).

Nota: La información de este capítulo se tomo del World Petrochemicals Program del SRI.

² World Petrochemicals Program, SRI International "Price Update" February 1994

IV SIMULACIÓN DE PROCESOS.

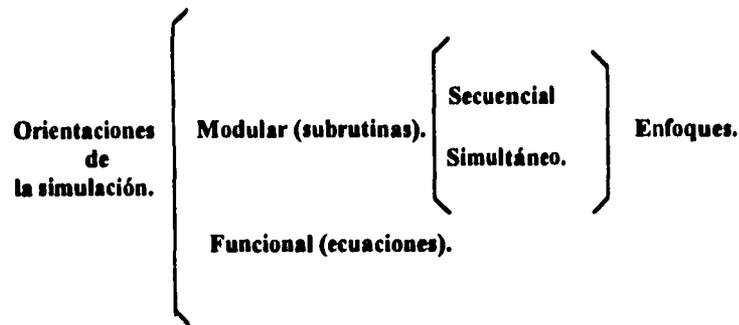
La simulación, es una parte del análisis de procesos, y es la representación de un proceso por un modelo matemático, analógico o físico que al resolverse proporciona información acerca del comportamiento de las variables de dicho proceso. Con la simulación se pretende modelar una planta o equipo con el fin de predecir como se comportarían estos en operación normal, o ante supuestas modificaciones en las condiciones de operación y otras modificaciones que se desean analizar y que pueden ser producto de la optimización por ejemplo.

Existen diferentes tipos de simulación.



La simulación matemática, emplea modelos matemáticos para representar un fenómeno y cuando esta se realiza en un ordenador digital se denomina, simulación digital, que es la investigación del comportamiento de un sistema por medio de una computadora. Para realizar este tipo de simulación se requiere de una estructura de soporte que esta construida a partir de modelos matemáticos que describen el comportamiento del sistema en estudio, además de, los sistemas de computo y los simuladores de proceso (programas) que hacen posible llevar a cabo estudios de procesos que antes eran inaccesibles dada su complejidad y el tiempo que se requería para llevarlos a cabo. En contraste con la simulación matemática, en la simulación analógica se emplean circuitos y en la simulación física plantas piloto con los mismos fines que persigue la simulación matemática.

La simulación puede estar orientada a ecuaciones o a módulos esto es:



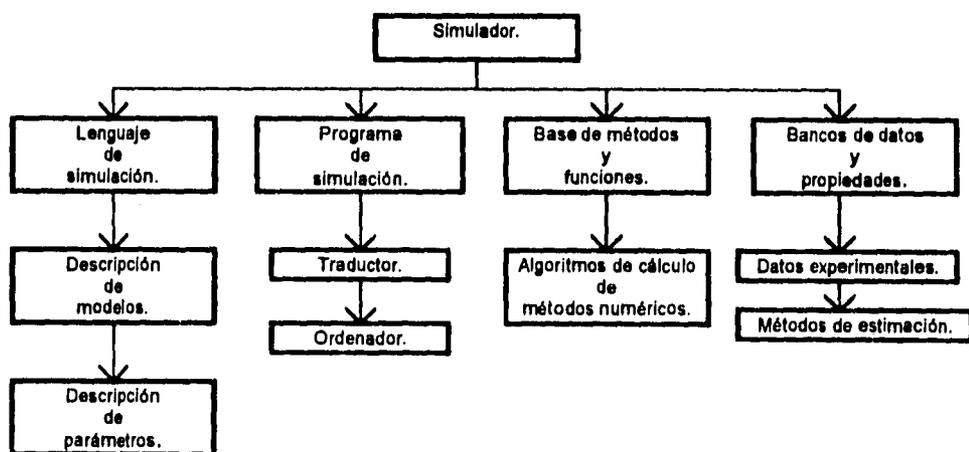
Cuando se considera la salida de un equipo, como una función de las variables de sus entradas y por medio de un conjunto de ecuaciones que representan a ese equipo particular se calcula su salida; se está empleando la simulación orientada a ecuaciones; mientras que en una orientación modular, se tienen modelos generales programados en subrutinas que representan a las diferentes operaciones unitarias, esta orientación puede tener dos enfoques, el enfoque modular secuencial en el cual se calculan las corrientes de corte y después los equipos uno a uno en sucesión de acuerdo a la ubicación que estos guarden unos con respecto a otros, y el enfoque modular simultáneo en el que se calculan a la vez las corrientes de corte y la secuencia de módulos. De acuerdo a la orientación de la simulación, se desarrollan programas que pueden ser específicos o de aplicación general, en el primer caso -se involucra la orientación a ecuaciones- se cuenta con un conjunto de ecuaciones que describen el comportamiento de un proceso particular, estos programas ocupan menos memoria que los de aplicación general -en los que se involucra la orientación modular- los cuales están formados por un gran número de subrutinas que representan equipos específicos y de las cuales solo se usan las que se requieran para representar al proceso en el que se trabaja.

En el presente trabajo, se empleó la simulación matemática digital con orientación modular para modelar una planta en operación. En este tipo de simulación, se emplea un programa de aplicación general para computadora en el cual se encuentra un conjunto de subrutinas que contienen los modelos de las operaciones unitarias involucradas en los procesos; además de los algoritmos que permiten detectar los ciclos y los conjuntos de corte que se requieren para resolver los balances de materia y energía.

En el caso de un programa de aplicación general -como el que se empleó en este trabajo- (ASPEN-PLUS), se requiere, de un programa adicional para calcular las propiedades termodinámicas de las corrientes de proceso, estos programas emplean generalmente ecuaciones de estado para efectuar estos cálculos.

En forma general un simulador esta formado como se muestra en el diagrama.

Diagrama de bloques de la estructura de los simuladores.



Los programas de simulación requieren de una cantidad mínima de información para poder simular un proceso esta es:

- a) Topografía del proceso: Aquí se especifica la conectividad de los diferentes equipos y las corrientes de proceso.
- b) C+2 grados de libertad de las corrientes de alimentación: Esto es temperatura, presión, flujo y composición de todos excepto uno de los componentes de la corriente.
- c) Grados de libertad de las unidades: Estos se definen a partir de los mismos equipos.
- d) Criterios de convergencia: Aquí se especifican los métodos numéricos a emplear la tolerancia de los cálculos etc.
- e) Secuencia de cálculo: Es el orden en que se desea que se simulen los diferentes equipos de un proceso.
- f) Datos de costos: Cuando se realiza además una evaluación económica.
- g) Criterios de optimización: Cuando se pretende optimizar el proceso.

Actualmente, los lenguajes en los que están contruidos los programas de simulación son, en su mayoría lenguajes estructurados, que permiten dividir en forma sistemática las diferentes operaciones del programa en subrutinas que pueden ser empleadas en cualquier momento con solo hacer una llamada; con el desarrollo de las computadoras los programas pueden ser cada vez más completos y versátiles lo que implica a su vez, que los programas y los algoritmos se hagan más extensos y rigurosos, pero no se pierde en rapidez ya que los ordenadores trabajan cada vez en forma más rápida, sino que se gana muchas veces en precisión y exactitud.

Determinación de los grados de libertad.

Para llevar a cabo el análisis de un proceso, se debe determinar primero el número de variables independientes que se deben fijar para que dicho proceso quede completamente especificado, es decir que sea posible la solución de los balances de materia y energía.

Los grados de libertad, en su definición matemática se expresan como el número de variables que involucra el sistema menos el número de ecuaciones linealmente independientes que representan al mismo esto es:

$$N_G = N_V - N_E$$

Donde

N_G es el número de grados de libertad.

N_V es el número de variables.

N_E es el número de ecuaciones independientes.

Se pueden conocer los grados de libertad de un proceso, conociendo los grados de libertad de cada uno de los elementos que lo integran; esto se hace sumando los grados de libertad de los elementos y restando el número de variables de las corrientes que los interconectan, esto se hace para evitar contar dos veces estas variables, una al calcular los grados de libertad del equipo que las produce y otra al calcular los grados de libertad del equipo al que alimentan esto es:

$$N_{GP} = \sum_{i=1}^n N_{Gi} - \sum_{j=1}^m N_{Vj}$$

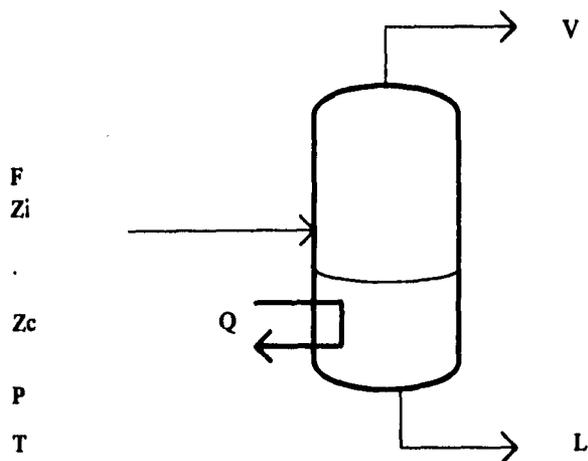
Donde

N_{GP} es el número de grados de libertad del proceso.

N_{Gi} es el número de grados de libertad del equipo i .

N_{Vj} es el número de variables de la corriente de interconexión j .

Como ejemplo de la determinación de los grados de libertad se presenta aquí el caso de un flash isotérmico de 2 fases.



Leyes de conservación.

- | | |
|--|---------|
| 1. $F = V + L$ | 1 |
| 2. $Z_i F = y_i V + x_i L$ | $c - 1$ |
| 3. $H_F F + Q = H_V V + H_L L$ | 1 |
| 4. $T^L = T^V$ | 1 |
| 5. $P^L = P^V$ | 1 |
| 6. $\mu_i^V = \mu_i^L$ de aquí $f_i^V = f_i^L$ de aquí $y_i = k_i x_i$ | c |
| 7. Restricciones inherentes al modelo. | |
| 8. $\sum z_i = 1, \sum y_i = 1, \sum x_i = 1$ | 3 |

Estas ecuaciones suman $2c + 6$ donde c es el número de componentes del sistema. Se toma en el número 2. $(c - 1)$ ecuaciones puesto que con la número 1. incluida solamente $c - 1$ de las número 2. son linealmente independientes.

Las variables involucradas se listan en seguida.

F	V	L		3
P^F	P^V	P^i		3
T^F	T^V	T^L		3
Z^i	y^i	x^i	Q	$3c$
				$3c + 10$

Entonces los grados de libertad se calculan como:

$$G.L. = 3c + 10 - (2c + 6) = c + 4$$

Cabe hacer notar que después de especificar los $c + 2$ grados de libertad de la alimentación solo restan 2 grados de libertad por especificar, al respecto nos dice la regla de **Gibbs-Duhem**:

“ Sin importar el número de fases, el número de componentes o el número de reacciones, el estado de equilibrio de un sistema cerrado para el cual se conocen las masas iniciales de cada componente esta completamente determinado por dos variables independientes.”

Entonces, era de esperar que al especificar la alimentación con $c + 2$ grados de libertad solo restaran 2 grados ya que, se esta tratando con un sistema en equilibrio, pero que sucede con el requerimiento de sistema cerrado; en realidad lo que sucede es que es posible ver una corriente como un sistema cerrado; siempre que se tome una parte de esta y se coloque en un recipiente, esto es, como tomar su flujo por unidad de tiempo.

Para simular un proceso, se requiere caracterizar a las sustancias que se involucran en este es decir, se requiere conocer sus características propias pero, además poder predecir como reaccionan o interactúan unas con otras, para esto, se emplean actualmente ecuaciones de estado y otros modelos termodinámicos. La aproximación que tengan los resultados de la simulación con la realidad, depende esencialmente de que tan bien representen los modelos que se emplean a la naturaleza, por esta razón si se pretende modelar un proceso de manera que se puedan hacer predicciones con cierta certeza se

requiere de que los modelos que se emplean sean rigurosos es decir, que tomen en cuenta una parte suficiente del fenómeno que intentan emular, tal que produzcan resultados cercanos a la realidad, además los modelos deben ser portables esto es, que no deben ser demasiado extensos tal que hagan lento el flujo de información, y también deben ser transparentes o sea que estén estructurados en una base teórico práctica comprensible.

Métodos con ecuaciones de estado para calcular propiedades termodinámicas.

Usando una sola ecuación de estado es posible, describir el comportamiento P, V, T, de una mezcla para un amplio rango de temperaturas y presiones, para esto se emplean los siguientes modelos.

Equilibrio de fases.

El equilibrio de fases se alcanza, cuando la fugacidad de los componentes es igual en todas las fases presentes en el sistema. El siguiente modelo se emplea, para calcular la fugacidad del componente i en la mezcla, y se calcula como el producto del coeficiente de fugacidad del componente i por su composición en la mezcla y por la presión del sistema.

$$f_i(T,P,Z) = \phi_i(T,P,Z) \cdot Z_i \cdot P$$

Donde

f_i es la fugacidad del componente y en la mezcla.

ϕ coeficiente de fugacidad del componente i.

T Temperatura absoluta.

Z_i composición del componente y en la mezcla (x para fase líquida, y para fase vapor).

P presión del sistema.

Para calcular la entalpía se utiliza el siguiente modelo:

$$H(T,P,Z) = \sum Z_i \cdot h_i^*(T, P_{ref}) + (H-H^*)(T,P)$$

Donde:

H es la entalpía de la mezcla.

h_i^g es la entalpía molar parcial como gas ideal del componente i.

$H-H^g$ es la entalpía residual (corrección de gas ideal a real) evaluada a la temperatura y presión del sistema.

Esto es la entalpía de la mezcla se calcula como un promedio ponderado por las fracciones mol de los componentes en la mezcla de las entalpías de los componentes puros evaluadas a la temperatura del sistema y a una presión de referencia, se emplea un modelo similar para calcular la entropía.

Constantes de equilibrio.

$$K_i(T,P,x,y) = \phi_i^L(T,P,x) / \phi_i^V(T,P,y)$$

Donde:

K_i es la constante de equilibrio del componente i.

ϕ_i^L es el coeficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida.

ϕ_i^V es el coeficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor.

Una vez que, se conocen las características del proceso que se lleva a cabo en la planta en cuanto; a la naturaleza de los materiales y de las operaciones unitarias involucradas, así como, las condiciones de operación; es posible entonces, proceder con la construcción de un modelo global que describa el comportamiento integral de dicho proceso. El simulador ASPEN-PLUS, cuenta con diferentes bancos de datos de los cuales los siguientes se emplearon en esta simulación: ASPEN, DIPPR, SOLIDS, AQUEOUS los primeros dos bancos tienen información sobre todo de hidrocarburos, en el tercero se incluyen datos de sólidos iónicos, y en el cuarto se encuentra información sobre electrolitos en solución, este simulador cuenta con bancos de datos en los que se

encuentran parámetros de interacción binaria, para diferentes ecuaciones de estado, estos datos se tomaron de:

Knapp, H. et al., "Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Sustances"
"DECHEMA Chemistry Data series, 6, 1982.

El simulador que se empleó en este trabajo cuenta con diferentes métodos numéricos para el cálculo de las corrientes de corte y la resolución de problemas con especificaciones de diseño y de optimización, en la práctica el que dio mejores resultados en la simulación de la planta fue el método de Broyden.

Nombre del método.	Aplicación.
Sustitución directa.	Convergencia de corrientes de corte.
Wegstein.	Convergencia de corrientes de corte.
Secante.	Convergencia de especificaciones de diseño.
Broyden.	Convergencia de corrientes de corte y especificaciones de diseño.
Newton.	Convergencia de corrientes de corte y especificaciones de diseño.
Complex.	Optimización con restricciones de igualdad.
Programación cuadrática sucesiva.	Optimización con cualquier combinación de restricciones de igualdad o desigualdad.

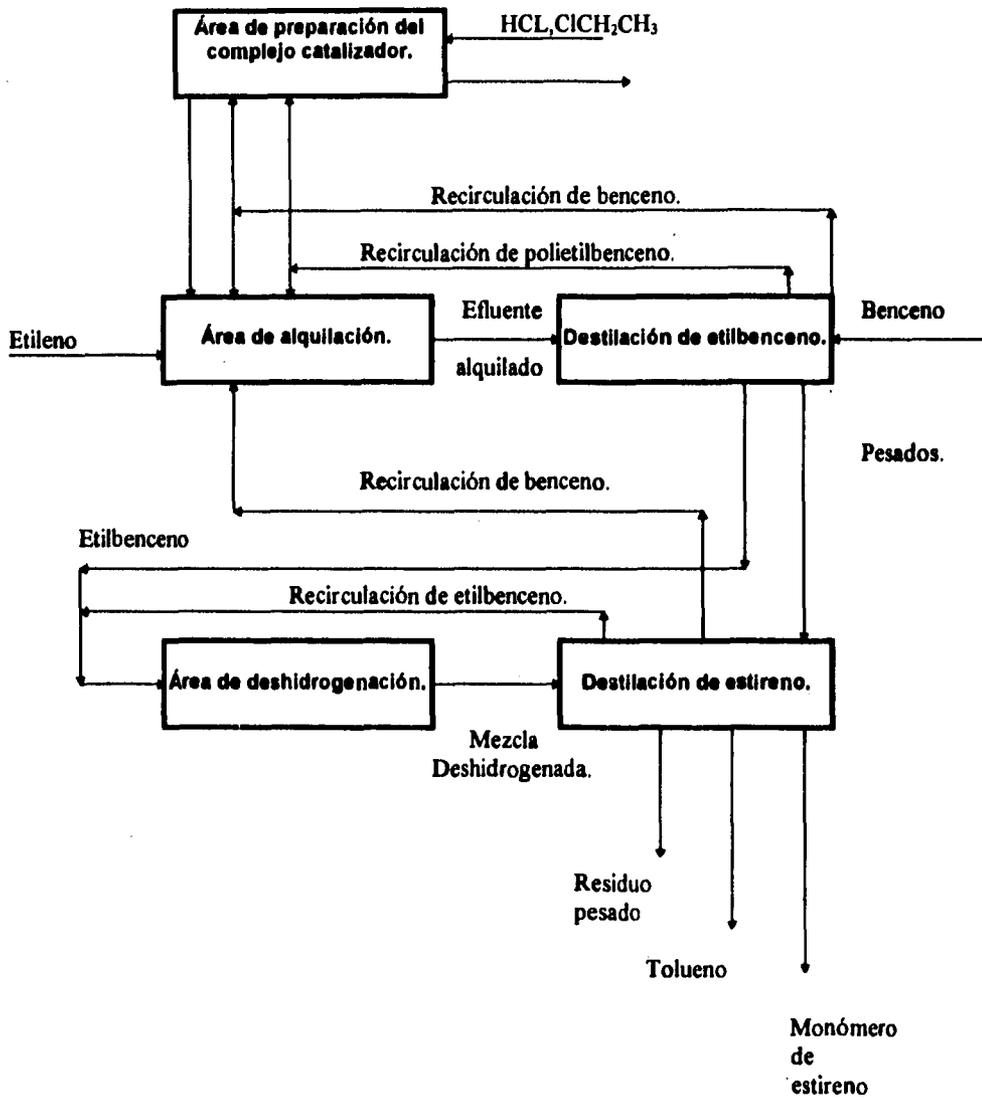
V PLANTA DE ESTIRENO DE LA CANGREJERA.

Descripción de la planta y el proceso.

El proceso de producción de estireno que trabaja PEMEX en el complejo petroquímico de la Cangrejera Veracruz; es el proceso de Monsanto-Lummus para la obtención de estireno vía alquilación de benceno con etileno para obtener etilbenceno y la posterior deshidrogenación catalítica de este. La planta de producción de estireno consta de tres unidades mayores de proceso estas son: la unidad de producción del complejo catalizador a base de $AlCl_3$, la unidad de producción de etilbenceno y la unidad de producción de monómero de estireno, a su vez estas unidades mayores se dividen en áreas y estas en secciones como sigue:

Unidad de producción.	Área.	Secciones.
Complejo catalizador	Preparación de $AlCl_3$	
Etilbenceno.	Alquilación.	Alquilación y transalquilación. Lavado cáustico. Recuperación de $AlCl_3$
	Destilación de etilbenceno.	Destilación de benceno y etilbenceno. Destilación de polietilbenceno y secado de benceno.
Estireno.	Deshidrogenación.	Deshidrogenación de etilbenceno. Condensación y agotamiento de la mezcla deshidrogenada. Purificación de gas.
	Destilación de estireno.	Recuperación de etilbenceno. Recuperación de tolueno y benceno. Destilación de estireno.

Diagrama de bloques de la planta de estireno.



Descripción por secciones.

Sección de preparación del catalizador a base de AlCl_3 .

En esta sección se prepara el complejo catalizador a base de AlCl_3 que se emplea en la sección de alquilación y transalquilación. Este catalizador se prepara en un reactor de tanque continuo agitado que opera a 75°C y 1.035 kg/cm^2 ¹; el efluente de este reactor se bombea a un hidrociclón en donde se separan los residuos de aluminio sólido que se recirculan al reactor y el complejo catalizador que se separa en un flash de 3 fases la fase inorgánica es la que se envía a la sección de alquilación en tanto que la fase orgánica se envía a la sección de lavado cáustico. Los vapores que se generan en el reactor y en los flashes se envían a una torre absorbadora empacada en donde se lavan con polietilbenceno; los fondos de esta torre se envían a la sección de alquilación a la torre absorbadora de polietilbencenos, los domos se alimentan al fondo de una segunda torre empacada donde se lavan con agua los fondos de esta torre se envían a la sección de lavado cáustico.

Sección de alquilación y transalquilación.

En esta sección se alquila el benceno con etileno en un reactor de tanque continuo agitado en presencia del catalizador preparado en la sección anterior y de ácido clorhídrico que sirve trabaja como promotor de la reacción. Para esto primero se alimenta benceno seco al domo de la torre absorbadora de benceno, los fondos de esta torre se precalientan para mezclarse con el catalizador a 104°C y alimentarse al reactor (alquilador), que opera a 170°C y 71 kg/cm^2 , la otra materia prima el etileno, se alimenta a 25 kg/cm^2 y 38°C a un conducto dentro del reactor a través del cuál se burbujea en el seno del líquido. Como la reacción es fuertemente exotérmica se requiere enfriar el reactor esto se hace de tal modo que además se obtiene vapor de proceso de 3.33 kg/cm^2 , el efluente del reactor de alquilación se alimenta al reactor de transalquilación junto con la recirculación de polietilbenceno y los fondos de la torre absorbadora de polietilbenceno que previamente se mezclan y precalientan a 170°C , el efluente del reactor de transalquilación se vaporiza por reducción de presión en un tanque flash que opera a 145°C y 3.1 kg/cm^2 , el vapor que se obtiene de este tanque flash se alimenta a un condensador parcial el vapor remanente se

¹ Las presiones que se reportan en esta parte son manométricas a menos que se especifique lo contrario.

alimenta a la torre absorbidora de benceno. Los domos de esta torre junto con una parte del etileno que se separa antes de entrar al reactor de alquilación se alimentan al fondo de la torre absorbidora de polietileno, domos de esta torre se envían a una torre lavadora donde se neutralizan con sosa.

Sección de lavado cáustico.

En esta sección se trata al efluente principal de la sección de alquilación y transalquilación con sosa para neutralizar al ácido clorhídrico que trae la corriente. Esto se realiza en tres tanques lavadores del primero se obtiene una solución rica en AlCl_3 que se envía a la sección de recuperación, del segundo se obtiene un residuo alcalino, y del tercero el efluente de la sección de alquilación ya tratado que se envía a almacenaje.

Sección de recuperación de AlCl_3 .

La corriente de AlCl_3 residual proveniente de la sección de lavado cáustico, se alimenta a un evaporador que opera a 115°C y 1.01 kg/cm^2 el vapor así generado, se alimenta a los fondos de una torre empacada donde se lava con una solución de sosa. Del residuo de la evaporación se recupera el AlCl_3 .

Sección de destilación de benceno y etilbenceno.

En esta sección se destila el efluente de la sección de alquilación y transalquilación, una vez que ha sido tratado en la sección de lavado cáustico; esto se hace en una primera columna de 30 etapas que opera a: 161°C y 6 kg/cm^2 en domo y 236°C y 6.33 kg/cm^2 en fondo. De esta torre se recupera por el domo benceno húmedo como producto principal que se envía a la torre en donde se separa el agua del benceno; los fondos de esta torre se alimentan a una segunda torre que consta de 44 platos, este equipo opera a: 157°C y 0.703 kg/cm^2 en el domo y a: 212°C y 1.05 kg/cm^2 en el fondo; de esta torre se recupera etilbenceno como producto principal del domo y los fondos se envían a la sección de destilación de polietilbenceno y secado de benceno.

Sección de destilación de polietilbenceno y secado de benceno.

En esta sección se alimenta el producto de domo de la torre de destilación de benceno a otra torre de 18 etapas; esta torre opera a: 88 °C y 0.337 kg/cm² en el domo y a: 93.7 °C y 0.513 kg/cm² en el fondo. En esta torre se retira el agua y se obtiene como producto de fondo el benceno seco que se envía a un área de almacenaje.

Los fondos de la torre de destilación de etilbenceno se alimentan a la torre de destilación de polietilbenceno que cuenta con 10 etapas y que opera a vacío esto es a: 128 °C y 136mmhg(presión absoluta) en el domo y 93.7°C y 0.513mmHg(presión absoluta) en el fondo. De esta torre se recuperan polietilbencenos por el domo y un residuo pesado por el fondo que se emplea como combustible.

Sección de deshidrogenación.

A esta sección se alimenta el etilbenceno que se recupera en la sección de destilación de benceno y etilbenceno. La alimentación se precalienta en un horno hasta 550°C y se alimenta al reactor de deshidrogenación donde se mezcla con vapor de agua que provee el calor de reacción antes de pasar por las dos camas catalíticas que tiene el reactor; el efluente de este reactor se enfría en dos generadores de vapor (19 kg/cm² y 2.3 kg/cm²) y se envía a la sección de condensación y agotamiento.

Sección de condensación y agotamiento.

En esta sección el efluente del reactor de deshidrogenación se enfría y agota en un condensador parcial, y un tanque flash respectivamente; los gases remanentes se mandan a la sección de purificación de gas.

Sección de purificación de gas.

En esta sección, se alimenta el efluente de la sección anterior a un compresor, accionado por una turbina de vapor, después de la compresión se canaliza la corriente de proceso a un tanque flash que opera a 82°C y 1.86 kg/cm² , para posteriormente lavar los gases del flash con

etilbenceno en una torre empacada, los gases residuales se mandan como combustible al supercalentador que precaliente la alimentación para el reactor de deshidrogenación.

Sección de recuperación de etilbenceno.

La mezcla deshidrogenada, que se obtiene como efluente del reactor de deshidrogenación, se alimenta, a la torre fraccionadora de estireno que cuenta con 100 etapas y opera a: 75 °C, 115 mmHg(presión absoluta) en domo, y 125 °C, 435 mmHg(presión absoluta) en fondo. Precisamente por fondos de esta torre se recupera el estireno con impurezas que se envía a otra torre de destilación. El producto de domos (básicamente etilbenceno que no reaccionó en la deshidrogenación) se envía a la torre de recuperación de etilbenceno que cuenta con 40 etapas y que opera a: 111 °C , 0.35 kg/cm² en domo y 155 °C , 0.63 kg/cm² de esta torre se recupera el etilbenceno por el fondo, mientras que el domo es una mezcla que contiene benceno y tolueno entre otros.

Recuperación de tolueno y benceno.

Los domos de la torre de recuperación de etilbenceno, se alimentan a la torre de recuperación de tolueno y benceno que es un a torre empacada que opera a: 89 °C, 0.35 kg/cm² y 109 °C , 0.70 kg/cm² .De esta torre se recupera el benceno por el domo y el tolueno por el fondo, el benceno así obtenido se recircula a la sección de alquilación.

Destilación de estireno.

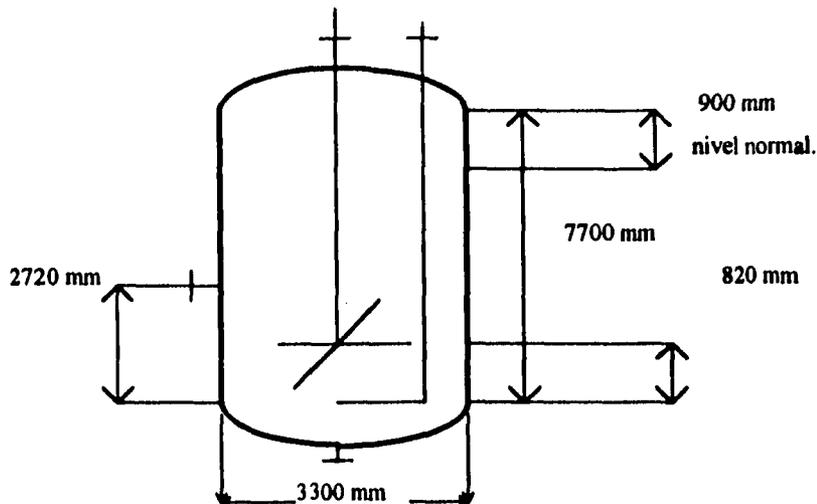
Los fondos de la torre fraccionadora de estireno se alimentan, a otra torre, de donde se obtiene el monómero de estireno por el domo. Esta torre opera a:76°C, 80mmHg(presión absoluta) en el domo y 107 °C , 180mmHg (presión absoluta) en el fondo de donde se obtiene un residuo pesado.

Descripción de las reacciones que ocurren en la sección de alquilación y transalquilación.

I Alquilación.

Estas reacciones se llevan a cabo un reactor de tanque continuo agitado,

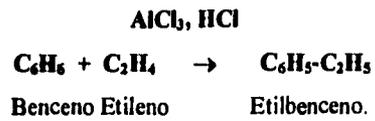
Alquilador.



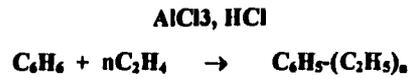
mediante una reacción de Friedel-Crafts típica es decir, a un compuesto aromático en este caso benceno, se adicionan una o varias cadenas laterales en presencia de un catalizador por medio de un mecanismo de sustitución electrofílica aromática. Un aspecto fundamental en este reactor es la proporción de las materias primas que se alimentan; la proporción molar de etileno a benceno en el rango de las plantas comerciales es de entre 0.35 a 0.55 moles de etileno por cada mol de benceno, buscando lograr un buen rendimiento hacia etilbenceno y minimizar la formación de polietilbencenos por alquilaciones sucesivas. Cabe señalar que el catalizador que se emplea esta hecho a base de cloruro de aluminio que es un ácido de Lewis y de una mezcla de hidrocarburos que contiene: benceno, etilbenceno, y polietilbencenos; para su preparación se agregan gránulos de aluminio a un reactor de tanque continuo agitado con la mezcla de hidrocarburos y HCl anhydro, es importante decir aquí que este catalizador se inactiva en presencia de agua por lo que se debe vigilar la cantidad de agua en el proceso.

Las reacciones de alquilación que tienen lugar en el alquilador son las siguientes:

Reacción principal.



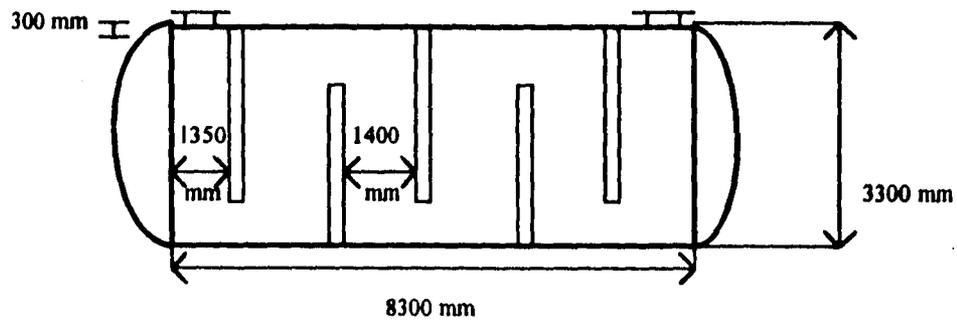
Reacciones secundarias.



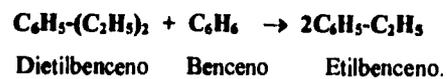
II Transalquilación.

Estas reacciones ocurren en un segundo reactor,

Transalquilador.



que tiene por alimentación el efluente del Alquilador y otras corrientes, en este reactor se pretende incrementar el rendimiento hacia etilbenceno que se obtiene del alquilador, por medio de las siguientes reacciones:

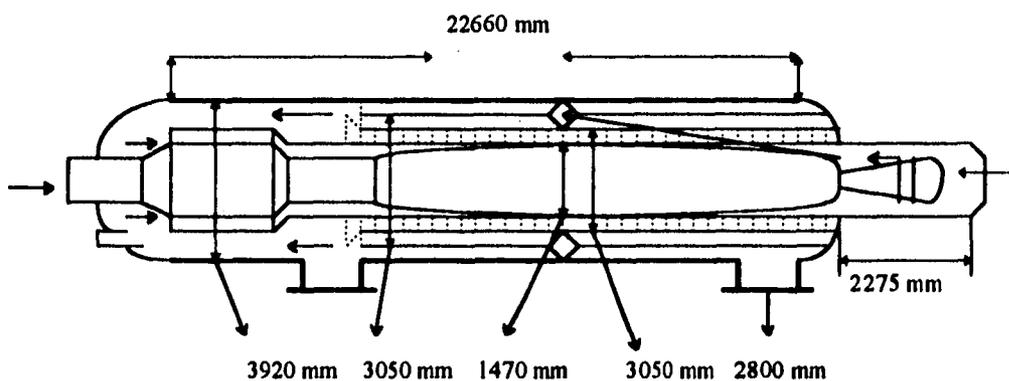




Trietilbenceno Benceno Etilbenceno.

Las anteriores son algunas reacciones típicas de todas las posibles que se pueden llevar a cabo, estas reacciones en su conjunto involucran la formación de polietilbencenos con menor número de grupos etilo a partir de los polietilbencenos con mayor número de grupos etilo y benceno.

Reactor de deshidrogenación.



Nota: La descripción de las reacciones que ocurren en el reactor así como la cinética de las mismas se reportan en el siguiente capítulo.

Estas reacciones se llevan a cabo, en un reactor tubular de lecho fijo, con dos etapas de reacción en el mismo reactor, se emplea flujo radial a través del lecho catalítico con la finalidad de reducir la caída de presión. En el reactor se utiliza un catalizador hecho a base de óxido de fierro III que se conoce como shell 105 y que tiene la siguiente composición (% en peso).

Fe₂O₃ 93%

Cr₂O₃ 5%

KOH 2%

Este catalizador, esta formulado de tal forma, que no solo la reacción de deshidrogenación se promueva, sino también las reacciones de gas de agua que impiden la deposición de carbono en la superficie del catalizador.

La presión del reactor, es un punto importante para obtener un buen rendimiento y se controla, mediante el ajuste de la presión de succión del compresor en la sección de purificación de gas, la temperatura del reactor se controla por medio de los controles del quemador a fuego directo; finalmente las alimentaciones de etilbenceno y vapor se controlan por medio del flujo.

El etilbenceno recuperado en la segunda torre del tren de separación (para el efluente de la alquilación) y el etilbenceno recirculado de la destilación del estireno se vaporizan junto con 20% en masa de vapor de agua y se sobrecalientan en un quemador a fuego directo; entonces, esta mezcla se alimenta al reactor donde reacciona en una primera etapa, se recalienta en efluente de la primera etapa de reacción para alimentarlo a la segunda etapa. El reactor trabaja a vacío ya que esto favorece un alta conversión. Finalmente el efluente del reactor se enfría en dos generadores de vapor (19 y 2.3 kg/cm² man.)

VI SIMULACIÓN DE LA PLANTA.

En la producción de estireno, participan una gran cantidad de sustancias ya sea, como materias primas o como productos o subproductos, y estas son de muy diferente naturaleza como metales, electrolitos, hidrocarburos aromáticos, agua, componentes supercríticos, etc...lo cual dificulta enormemente el modelado del proceso, ya que ninguna ecuación de estado es capaz de predecir el comportamiento P, V, T de todas estas sustancias sin introducir errores considerables, por esta razón se utilizan diferentes modelos con parámetros experimentales en diferentes equipos y secciones de la planta, para predecir el comportamiento de las sustancias involucradas.

Modelos termodinámicos empleados en la simulación.

El modelo termodinámico que representó mejor al proceso fue la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave.

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{a_m}{V(V + b_m)}$$

Donde

P es la presión absoluta del sistema.

T es la temperatura absoluta del sistema.

V es el volumen del sistema.

R es la constante de los gases ideales.

b_i es una constante propia de cada sustancia y es una medida de las interacciones moleculares.

a_i es una constante como la anterior pero esta es una medida de las interacciones moleculares.

a_m es el equivalente de la a_i para una mezcla y se calcula a partir de la siguiente regla de mezclado.

$$a_m = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j (a_{ij})^{0.5} (1 - k_{ij})$$

x_i, x_j son las composiciones de la mezcla.

k_{ij} es un parámetro de interacción binaria entre el componente i y el componente j .

b_m también es equivalente a b_i para una mezcla y se calcula de acuerdo a:

$$b_m = \sum_{i=1}^{n_c} x_i b_i$$

$$a_i = f(T, T_{ci}, P_{ci}, \omega_i)$$

$$b_i = f(T_{ci}, P_{ci})$$

por lo que fue el que se utilizó preferentemente, se empleó en las secciones y equipos en los que se manejan esencialmente hidrocarburos de todo tipo agua y gases, se emplearon además, los parámetros de interacción que se encuentran en los bancos de datos del simulador para esta ecuación de estado ya que mejoran los resultados que se obtienen para sustancias polares; en los cambiadores de calor en los cuales el agua de enfriamiento o el vapor de calentamiento van por separado de la corriente de proceso se emplearon dos modelos diferentes, las tablas de vapor del ASME para calcular las propiedades del agua y la ecuación de estado Redlich-Kwong-Soave para calcular las propiedades de la corriente de proceso; en las secciones y equipos en que se manejan electrolitos las propiedades termodinámicas de las corrientes de proceso se calcularon con ayuda de un modelo de coeficientes de actividad el NRTL.

También se emplearon otros modelos como son las ecuaciones de estado Peng-Robinson y Benedict-Web-Rubin.

Una dificultad que se presentó al trabajar en la simulación fue, que en la planta están presentes compuestos para los cuales la información termodinámica es escasa; como en el caso de los polietilbencenos trietil-benceno, tetraetil-benceno, y penta-etilbenceno por lo que fue necesario estimar sus propiedades termodinámicas con modelos teóricos. La estructura y propiedades de estos compuestos no se encuentran en los bancos de datos del simulador, pero no solo eso sino

que, en las fuentes de información termodinámica más conocidas como: las tablas críticas internacionales, la colección DECHEMA Chemistry Data Series, en los libro de Reid y Prausnitz, en el Perry manual del ingeniero químico etc...tampoco hay información sobre estos compuestos, entonces para poder caracterizarlos, se hizo necesario emplear un método de contribución de grupos funcionales para proporcionar su estructura y una serie de métodos de estimación de propiedades que se listan en seguida.

Propiedad	Método de estimación.	Información requerida.
Peso molecular(MW).	Fórmula	Estructura.
Temperatura de ebullición normal(TB).	Joback.	Estructura
Temperatura crítica(TC).	Joback.	Estructura, TB
Presión crítica(PC).	Joback.	Estructura
Volumen crítico(VC).	Joback.	Estructura
Factor de compresibilidad crítico(ZC).	Definición	TC, PC, VC
Factor acéntrico.	Definición	TC, PC, VC
Entalpia de formación.	Definición	TC, PC, PV
Energía de Gibbs de formación.	Benson	Estructura
Capacidad calorífica del gas ideal.	Riedel	Estructura.
Presión de vapor(PV).	Benson	Estructura.
Calor de vaporización	Riedel	TB, TC, PC
Volumen molar del líquido(VL).	Gunn-Yamada	TC, PC, PV
Viscosidad del líquido.	Orrick-Erbar	Estructura, MW, VL, TC, PC
Viscosidad del vapor	Reichenberg	Estructura, MW, TC, PC
Tensión superficial	Brock-Dird	TB, TC, PC

Entonces, una vez que se caracterizaron las sustancias que se manejan en el proceso, se procedió a elegir el módulo de cálculo del simulador que se empleó para simular los equipos de la planta. Se identificaron, los grados de libertad que se requieren para simular a cada uno de los equipos y finalmente se simularon; ajustando sus variables, buscando la mayor aproximación de los resultados de los equipos con respecto a los valores de diseño, en las variables: presión, temperatura, flujo y para la composición. Una vez que los resultados de los diferentes equipos, estuvieron dentro de un margen de error de $\pm 10\%$ con respecto a los valores de diseño como máximo, se fueron uniendo los equipos uno tras otro hasta formar, los ciclos que ya se habían identificado previamente; aquí se emplearon las corrientes de corte y los estimados iniciales para lograr la convergencia de los ciclos, además, una vez lograda la convergencia fue necesario, ajustar nuevamente las variables de los equipos, para conseguir una buena aproximación a los valores de diseño; debido a los errores que se introducen por las interacciones entre los diferentes equipos.

Cabe hacer notar que, cuando se trabaja con las corrientes de corte, los errores aunque pequeños en los equipos se van acarreado a los equipos subsecuentes, de manera que es mucho más difícil obtener la convergencia; por lo que se tiene que invertir mucho tiempo, en ajustar las variables de los equipos para lograr reducir los errores.

Las desviaciones que se tienen, entre los resultados de la simulación y los datos de diseño, especialmente, en las composiciones de los componentes minoritarios; son consecuencia primero, de que los métodos y modelos empleados en el diseño y la simulación no son los mismos, segundo de que en muchas ocasiones, el diseño se realiza con información proveniente de plantas piloto y no de modelos teóricos. Sin embargo, es este trabajo se consiguió una buena aproximación del comportamiento del proceso al tener errores pequeños, en las composiciones de los productos mayoritarios, las temperatura y presiones en general. Por otro lado, se presentaron problemas con algunos componentes en diferentes secciones pero en su mayoría se trató de componentes que van como trazas en las corrientes.

Simulación del reactor de deshidrogenación de la planta de estireno.

Como parte central de la planta de estireno, se encuentra el reactor de deshidrogenación, en base al cual se diseñan todos los otros equipos de la planta; y es precisamente, por la importancia que tiene en el proceso, que se buscó en este trabajo simular el reactor a pesar de los problemas que esto representa. Así para conseguir simular el reactor se procedió como sigue:

Primero, se realizó una búsqueda bibliográfica, con la finalidad por un lado, de conocer la naturaleza de las reacciones que ocurren en el reactor, esto es, en cuanto a cinética y termodinámica se refiere; y por otro lado de observar como se han modelado reactores similares. Una vez con esta información, se procedió a identificar el módulo de cálculo del simulador con el que se simularía el reactor, pero, se encontró que no existe un solo módulo que pueda representar al reactor, por lo cual se hizo necesario emplear varios módulos de cálculo, en una conceptualización del reactor que pretende ser una primera aproximación al comportamiento del mismo.

Para simular el reactor se emplearon los módulos RPLUG, HEATX, MIXER de ASPEN-PLUS, resultando el siguiente esquema:

Cinética de la deshidrogenación de etilbenceno.

Los datos de la cinética de las reacciones se tomaron de los artículos que se reportan en la bibliografía, ¹ el modelo que se construyó en el simulador contempla las siguientes reacciones:

1 Deshidrogenación.



Etilbenceno. Estireno. Hidrógeno.

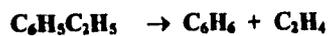
$$r_1 = (P_E - P_S P_{H_2} / K_p)$$

$$F_1 = 8.1033 \text{ adimensional.}$$

$$\Delta E_1 = 21708 \text{ cal/gmol}$$

¹ J.G.P. Sheel and C.M. Crowe "Simulation and optimization of an existing ethylbenzene dehydrogenation reactor"

II Reacciones en competencia con la anterior.



Etilbenceno. Benceno. Etileno.

$$r_2 = k_2 P_E$$

$$F_2 = 13.2392$$

$$\Delta E_2 = 49675 \text{ cal/gmol}$$



Etilbenceno. Hidrógeno. Tolueno. Metano.

$$r_3 = k_3 P_E P_{H_2}$$

$$F_3 = 0.2961$$

$$\Delta E_3 = 21857 \text{ cal/gmol}$$

III Reacciones de gas de agua.



Agua. Etileno. Monóxido de carbono. Hidrógeno.

$$r_4 = k_4 P_w (P_{\text{C}_2\text{H}_4})^{0.5}$$

$$F_4 = -0.0724$$

$$\Delta E_4 = 24838 \text{ cal/gmol}$$



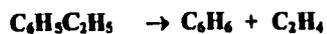
Agua. Metano. Monóxido de carbono. Agua.

$$r_5 = k_5 P_w P_{\text{CH}_4}$$

$$F_5 = -2.9344$$

$$\Delta E_4 = 15697 \text{ cal/gmol}$$

II Reacciones en competencia con la anterior.



Etilbenceno. Benceno. Etileno.

$$r_2 = k_2 P_E$$

$$F_2 = 13.2392$$

$$\Delta E_2 = 49675 \text{ cal/gmol}$$



Etilbenceno. Hidrógeno. Tolueno. Metano.

$$r_3 = k_3 P_E P_H$$

$$F_3 = 0.2961$$

$$\Delta E_3 = 21857 \text{ cal/gmol}$$

III Reacciones de gas de agua.



Agua. Etileno. Monóxido de carbono. Hidrógeno.

$$r_4 = k_4 P_W (P_{\text{C}_2\text{H}_4})^{0.5}$$

$$F_4 = -0.0724$$

$$\Delta E_4 = 24838 \text{ cal/gmol}$$

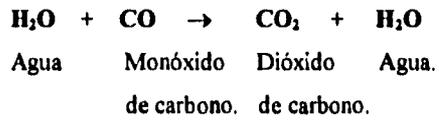


Agua. Metano. Monóxido de carbono. Agua.

$$r_5 = k_5 P_W P_{\text{CH}_4}$$

$$F_5 = -2.9344$$

$$\Delta E_4 = 15697 \text{ cal/gmol}$$



$$r_6 = k_6 \frac{\pi}{T^3} P_w P_{\text{CO}}$$

$$F_6 = 21.2402$$

$$\Delta E_6 = 17585 \text{ cal/gmol}$$

Nomenclatura de la cinética.

r_i es la rapidez de reacción expresada en lbmol/(lb catalizador*seg)

i es el número de la reacción.

π = es la presión del reactor en atmósferas.

P_j es la presión parcial en atmósferas del componente j en el reactor.

$j = E$ (etilbenceno), S (estireno), H (hidrógeno), W (agua), CO_2 (dióxido de carbono),
 CO (monóxido de carbono), CH_4 (metano), C_2H_4 (etileno).

K_p es la constante de equilibrio expresada en presiones.

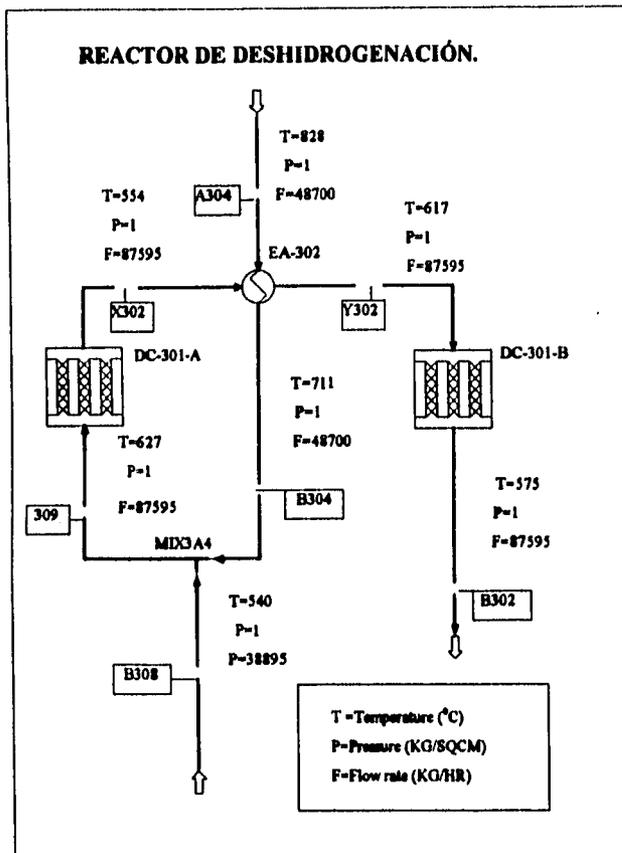
k_i es la constante de rapidez de la reacción y, estas constantes tienen la forma:

$$k_i = \exp(F_i - \Delta E_i/RT), \text{ lbmol}/(\text{lb catalizador} \cdot \text{seg} \cdot \text{atm}^n.)$$

Para simular el reactor, se empleó la cinética que se reporta en los párrafos anteriores, y se programó el simulador para trabajar con los balances de materia y energía de tal manera que, se ajustaran los factores preexponenciales de las constantes de rapidez de reacción para obtener la mejor aproximación a las especificaciones de diseño.

El reactor, se aproximó como un reactor tubular adiabático despreciando los gradientes radiales de temperatura y presión. Se calculó un área equivalente de flujo, de acuerdo a datos de % de área libre y las dimensiones del reactor que se reportan en los datos de diseño.

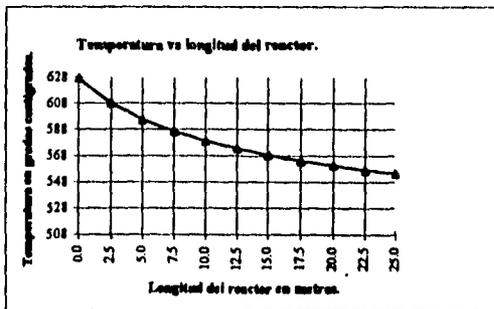
Esquema empleado para simular el reactor de deshidrogenación.



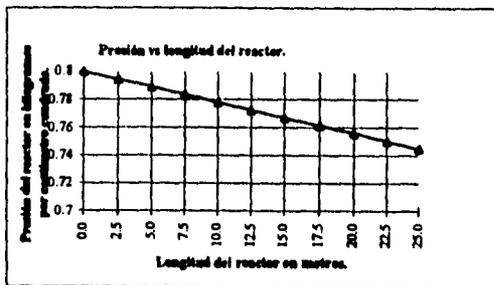
Cada uno de los reactores del diagrama, representa una de las camas del reactor de deshidrogenación, los resultados de la simulación del reactor se muestran a continuación:

Resultados de la simulación del reactor.

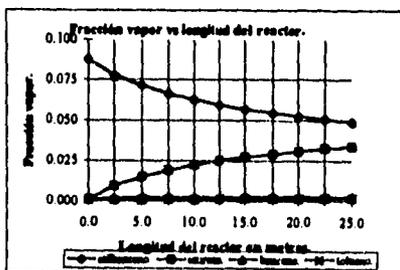
Long (m)	T(C)
0.00E+00	627.43
2.5	608.06
5	595.58
7.5	586.44
10	579.29
12.5	573.46
15	568.54
17.5	564.3
20	560.6
22.5	557.31
25	554.36



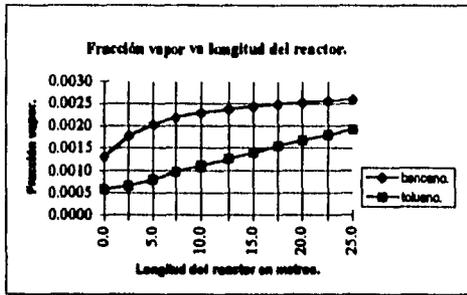
Long (m)	P(kg/cm2)
0.00E+00	0.8
2.5	0.7945
5	0.789
7.5	0.7835
10	0.778
12.5	0.7725
15	0.767
17.5	0.7615
20	0.756
22.5	0.7505
25	0.745



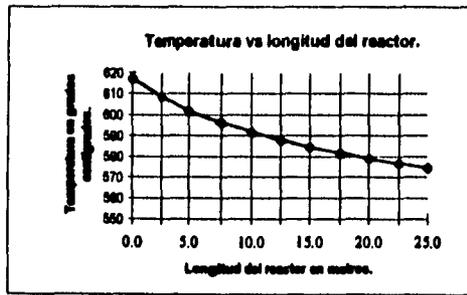
Long (m)	etilbenceno	estireno	benceno	tolueno
0.00E+00	8.80E-02	9.46E-04	1.31E-03	5.85E-04
2.5	7.80E-02	9.46E-03	1.79E-03	6.58E-04
5	7.14E-02	1.50E-02	2.03E-03	8.02E-04
7.5	6.66E-02	1.92E-02	2.19E-03	9.60E-04
10	6.27E-02	2.24E-02	2.30E-03	1.12E-03
12.5	5.95E-02	2.51E-02	2.38E-03	1.27E-03
15	5.69E-02	2.73E-02	2.44E-03	1.41E-03
17.5	5.45E-02	2.93E-02	2.49E-03	1.55E-03
20	5.25E-02	3.10E-02	2.53E-03	1.68E-03
22.5	5.07E-02	3.25E-02	2.57E-03	1.80E-03
25	4.91E-02	3.38E-02	2.60E-03	1.92E-03



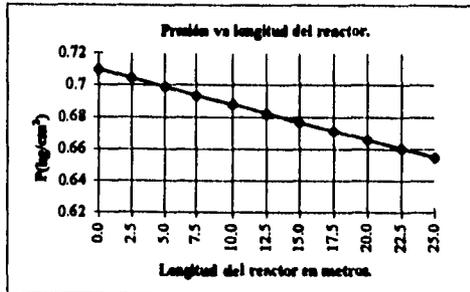
Long. (m)	benzeno.	tolueno.
0.00E+00	1.31E-03	5.85E-04
2.5	1.79E-03	6.58E-04
5	2.03E-03	8.02E-04
7.5	2.19E-03	9.70E-04
10	2.30E-03	1.12E-03
12.5	2.38E-03	1.27E-03
15	2.44E-03	1.41E-03
17.5	2.49E-03	1.55E-03
20	2.53E-03	1.68E-03
22.5	2.57E-03	1.80E-03
25	2.60E-03	1.92E-03



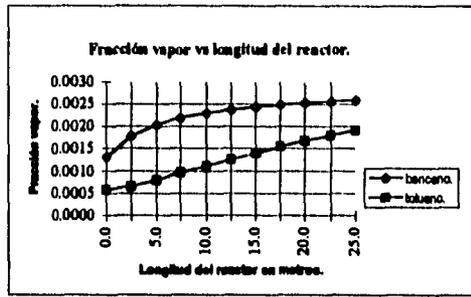
Long. (m)	T(C)
0.00E+00	617.25
2.5	608.59
5	601.88
7.5	596.45
10	591.93
12.5	588.06
15	584.69
17.5	581.71
20	579.06
22.5	576.67
25	574.51



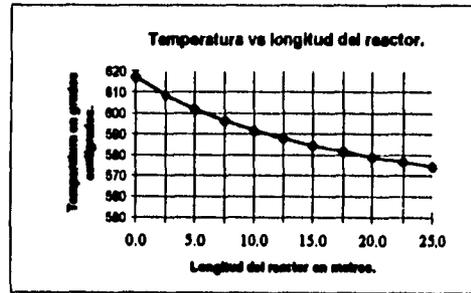
Long. (m)	P(kg/cm2)
0.00E+00	0.71
2.5	0.7045
5	0.699
7.5	0.6935
10	0.688
12.5	0.6825
15	0.677
17.5	0.6715
20	0.666
22.5	0.6605
25	0.655



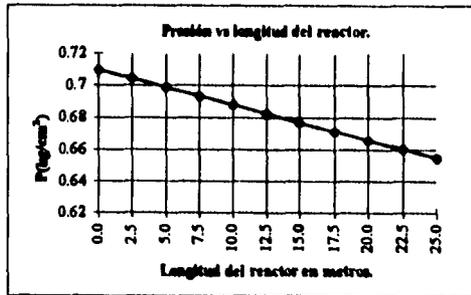
Long. (m)	benceno.	tolueno.
0.00E+00	1.31E-03	5.83E-04
2.5	1.79E-03	6.58E-04
5	2.03E-03	8.02E-04
7.5	2.19E-03	9.70E-04
10	2.30E-03	1.12E-03
12.5	2.38E-03	1.27E-03
15	2.44E-03	1.41E-03
17.5	2.49E-03	1.55E-03
20	2.53E-03	1.68E-03
22.5	2.57E-03	1.80E-03
25	2.60E-03	1.92E-03



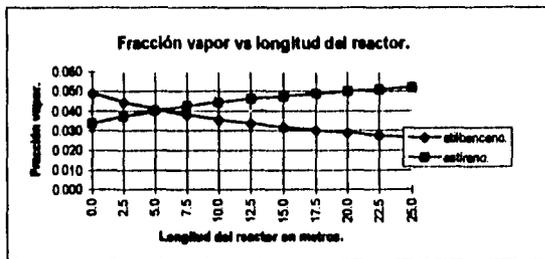
Long. (m)	T(C)
0.00E+00	617.25
2.5	608.59
5	601.88
7.5	596.45
10	591.93
12.5	588.06
15	584.69
17.5	581.71
20	579.06
22.5	576.67
25	574.51



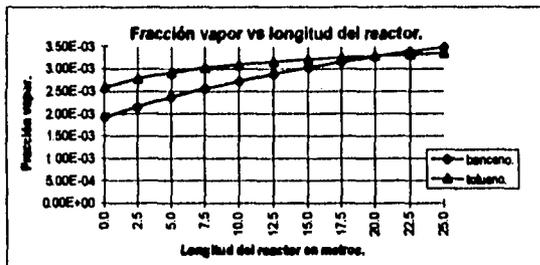
Long. (m)	P(kg/cm2)
0.00E+00	0.71
2.5	0.7045
5	0.699
7.5	0.6935
10	0.688
12.5	0.6825
15	0.677
17.5	0.6715
20	0.666
22.5	0.6605
25	0.655



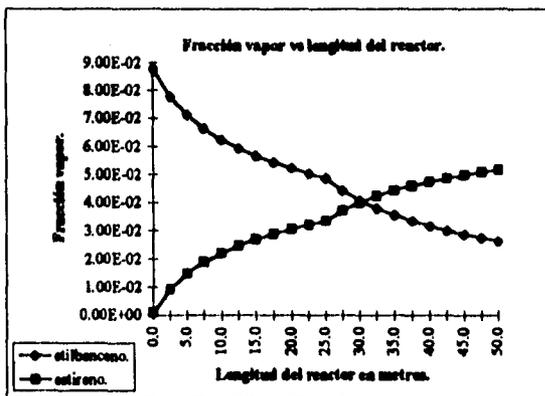
Long (m)	etilbenceno	estireno
0.00E+00	4.91E-02	3.38E-02
2.5	4.46E-02	3.75E-02
5	4.11E-02	4.03E-02
7.5	3.82E-02	4.26E-02
10	3.58E-02	4.46E-02
12.5	3.38E-02	4.62E-02
15	3.20E-02	4.77E-02
17.5	3.04E-02	4.89E-02
20	2.90E-02	5.01E-02
22.5	2.77E-02	5.11E-02
25	2.66E-02	5.20E-02



Long (m)	benceno	tolueno
0.00E+00	1.92E-03	2.60E-03
2.5	2.16E-03	2.79E-03
5	2.37E-03	2.92E-03
7.5	2.56E-03	3.02E-03
10	2.73E-03	3.10E-03
12.5	2.89E-03	3.16E-03
15	3.03E-03	3.21E-03
17.5	3.15E-03	3.25E-03
20	3.27E-03	3.29E-03
22.5	3.38E-03	3.32E-03
25	3.48E-03	3.35E-03



Long (m)	etilbenceno	estireno
0.00E+00	8.80E-02	9.46E-04
2.5	7.80E-02	9.46E-03
5	7.14E-02	1.50E-02
7.5	6.66E-02	1.92E-02
10	6.27E-02	2.24E-02
12.5	5.95E-02	2.51E-02
15	5.69E-02	2.73E-02
17.5	5.45E-02	2.93E-02
20	5.25E-02	3.10E-02
22.5	5.07E-02	3.25E-02
25	4.91E-02	3.38E-02
27.5	4.6E-02	3.75E-02
30	4.11E-02	4.03E-02
32.5	3.82E-02	4.26E-02
35	3.58E-02	4.46E-02
37.5	3.38E-02	4.62E-02
40	3.20E-02	4.77E-02
42.5	3.04E-02	4.89E-02
45	2.90E-02	5.01E-02
47.5	2.77E-02	5.11E-02
50	2.66E-02	5.20E-02



Análisis de resultados de la simulación del reactor de deshidrogenación.

Como se aprecia en los resultados -ver apéndice B-, se logró una buena aproximación en la composición del efluente del reactor para los compuestos aromáticos principales. Encontrándose el error promedio para estos componentes -etilbenceno, benceno, tolueno, estireno-, por debajo del 5%. Por otro lado, no fue posible obtener resultados similares para los productos de las reacciones de gas de agua como: monóxido de carbono, dióxido de carbono, y metano. Al respecto, en los artículos de donde se tomaron los datos de la cinética de las reacciones, se reporta la presencia de monóxido de carbono en el efluente del reactor mientras que, en los datos de diseño de la planta no se reporta la presencia de este compuesto en el efluente del reactor

Por otra parte, en cuanto a las variables de estado temperatura y presión se lograron muy buenas aproximaciones, esto es, por ejemplo en la temperatura de mezclado de vapor e hidrocarburos en la alimentación del reactor; los datos de diseño reportan 628°C mientras que, de la simulación se obtiene 627.4°C lo que implica un % error menor a 1%; en la temperatura del efluente del reactor el diseño reporta 575°C mientras que el valor de la simulación es de 574.5°C y por último los datos de diseño del cambiador de calor intermedio son: carga térmica de 3178720 kcal/hr en tanto que la carga de simulación es de 3162060 kcal/hr lo que implica un % de error de 0.52 %, la temperatura de entrada de la corriente de proceso al cambiador intermedio (EA-302) reportada en el diseño es de 554°C el resultado de la simulación fue 554.4°C y la temperatura de diseño a la que sale la corriente de proceso del cambiador es 618°C, mientras que la de la simulación fue de 617.2°C, otra vez con un error por debajo del 1%.

Si bien, es cierto que los resultados de la simulación están bastante próximos a los datos de diseño -excepto en los productos de las reacciones de gas de agua-; se considera importante comparar estos resultados con datos del reactor en operación -nota: no se contó con esta información durante el desarrollo de este trabajo- con objeto de ajustar el modelo de manera que se tenga una mejor aproximación al comportamiento del reactor, de otra forma no se sabe que certeza tendrían los análisis que se pudieran hacer en base a este modelo y serían de carácter meramente cualitativo.

Análisis de resultados de la simulación.

El error promedio, entre los resultados -apéndice B- de la simulación y los datos de diseño en la composición de los tres productos aromáticos principales -benceno, etilbenceno y dietilbenceno-; fue inferior al 10%, y en general no se presentaron problemas con estos componentes durante la simulación. En cuanto a temperaturas se refiere, el % error promedio se ubicó por debajo del 2%, lo que muestra una buena aproximación en esta variable. Por otro lado, las cargas térmicas de los cambiadores de calor calculadas en la simulación se encuentran dentro del rango de diseño reportado en las hojas de datos de estos equipos, mientras que, en las presiones el % de error promedio resultó inferior al 5%, lo que en general muestra un buen modelado del proceso.

Si bien es cierto, que las desviaciones mencionadas en el párrafo anterior son pequeñas, también es cierto que se encontraron desviaciones un tanto mayores en otros componentes que en general están presentes en pequeña cantidad en las corrientes de proceso pero, es por este mismo hecho que los errores se minimizan.

Otra cuestión es que, en los datos de Lummus que se emplearon para la simulación, están reportados algunos componentes bajo el nombre de no aromáticos pero no se tiene ninguna información adicional al respecto, por lo que se les caracterizó con un solo componente que tuviera el peso molecular promedio estimado para la mezcla, pero de hecho se observó que esta aproximación funciona bien en algunos equipos y en otros no así que se hace necesaria información adicional sobre estos componentes, para lograr una mejor aproximación

Conclusiones.

De acuerdo al análisis efectuado, entre los datos de diseño de Lummus y los resultados de la simulación -apéndice B- es posible concluir que se logró un buen modelado de la planta en cuanto a la aproximación a los datos de diseño de Lummus.

Sin embargo, para conocer que tanta aproximación existe entre los resultados que produce el modelo y el desempeño real de la planta se requiere de datos de operación de la misma.

Por otro lado, es posible efectuar algunos análisis con el modelo que se construyó ; por ejemplo es posible efectuar un análisis de la red de intercambio de calor, y proponer la modificación de la misma con lo que se cumple el objetivo de construir una base que permita en trabajos posteriores optimizar la planta. Ahora bien, es cierto que se logró una buena aproximación a los datos de diseño, pero, el modelo que se construyó se puede mejorar haciendo un reajuste con datos de operación de la planta con esto, las propuestas que surgan de trabajar con este modelo estarán mejor fundamentadas. También sería posible con una comparación entre datos de diseño y de operación detectar fallas en el desempeño en algunos equipos. Con todo esto lo que resta es trabajar en la propuesta de mejoras a la planta

APÉNDICE A.

Propiedades físicas del estireno.

Punto de ebullición normal	145.0°C.
Punto de congelación	-30.6°C.
Flash-point	34.4°C.
Temperatura de autoignición	490°C.
Limites de explosividad en aire, %	1.1-6.1

Presión de vapor, kPa, ecuación de Antoine, t °C	$\log P = 6.08201 - \frac{1445.58}{209.43 + t}$
Presión crítica(Pc), MPa	3.81
Temperatura crítica(Tc), °C	369.0
Volumen crítico(Vc), cm ³ /g	3.55
Índice de refracción, n(20°C)	1.5467

	@	0°C	20°C	60°C	100°C	140°C
Viscosidad, cp		1.01	0.763	0.470	0.326	0.243
Tensión superficial, dyn/cm		31.80	30.86	29.01	27.15	25.30
Densidad, g/cm ³		0.9237	0.9059	0.8702	0.8346	
Cp líquido, J/(g K)		1.636	1.690	1.811	1.983	2.238

Cp vapor a 25 °C, J/(g K) 1.179

Calor latente de vaporización (ΔHv), J/g

a 25°C 428.44

a 145°C 354.34

APÉNDICE B.

En este apéndice, se presenta la comparación de los resultados de la simulación de algunas corrientes con los datos de diseño de Lummus, la letra D entre paréntesis junto al número de la corriente indica que se trata de los valores de diseño. El % de error que se reporta se calculó de acuerdo a la siguiente expresión.

$$\%error = \text{abs} \left[\frac{\text{valor de diseño} - \text{valor de simulación}}{\text{valor de diseño}} \right] * 100$$

Nota: en caso de interesarse por los archivos de entrada para el simulador, contactar al Ing. Celestino Montiel en el laboratorio de cómputo de posgrado del complejo E de la facultad de química.

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN SECCIÓN DE ALQUILACIÓN.

STREAM ID	108	108(D)	%ERROR	109	109(D)	%ERROR
FROM :	EA-105			GA-102		
TO :	MIX1B3			EA-113		
PHASE:	LIQUID			VAPOR		
COMPONENTS:KG/HR						
ETHANE	7.461	3	148.7	5.8527	6	2.455
ETHYLENE	0			9.2536-13		
HCL	8.5988	11	21.829091	3.2136-28		
1,2-DIPH	46.0508	46	0.1104348	1.7425-33		
NONARL	729.2792	707	3.1512306	0		
TOLUENE	36.7736	37.6	2.1978723	0		
BENZENE	18670	18835	0.8760287	3.78E-03	1	99.62201
ETYLBNZ	22131	21992.4	0.6302177	7.4116-31		
1,4-DIET	6663.3778	6659.6	0.0567271	1.2510-31		
TRITYLB	475.3788	475	0.0797474	2.8625-32		
TETRAETY	16.0203	16	0.126875	4.4628-33		
PENTAETY	2.0199	2	0.995	0		
N-BUTYLB	214.838	215	0.0753488	1.2344-31		
HIGH-BOI	142.1875	142	0.1320423	0		
ALCL3	40.0412	40	0.103	0		
NAOH	0			0		
NACL	0			0		
WATER	0			0		
AL	0			0		
HYDROGEN	0			0		
H+	0			0		
OH-	0			0		
CL-	0			0		
NA+	0			0		
TOTAL FLOW:						
KMOL/HR	512.7242			0.212		
KG/HR	49183	49181.6	0.0028466	5.8527	7	16.39
CUM/HR	66.7923	58.6	13.980034	5.501	5.5	0.0181818
STATE VARIABLES:						
TEMP C	55	55	0	42.0532	42	0.1266667
PRES KG/SQCM	2.8933			1.034		
VFRAC	0			1		
LFRAC	1			0		
SFRAC	0			0		
ENTHALPY:						
CAL/MOL	3746.6144			1.6913		
CAL/GM	39.0576			-793.4857		
KCAL/HR	1.9210+06			-4895.026		
ENTROPY:						
CAL/MOL-K	-84.0412			-37.6966		
CAL/GM-K	-0.8761			-1.2956		
DENSITY:						
MOL/CC	7.6764-03			3.8543-05		
GM/CC	0.7363			1.1214-03		
AVG MW	95.9251			29.0954		

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN SECCIÓN DE ALQUILACIÓN.

STREAM ID	110	110(D)	%ERROR	111	111(D)	%ERROR
FROM :				DIVIAI		
TO :				EA-102		
PHASE:	LIQUID			VAPOR		
COMPONENTS: KG/HR						
ETHANE	46.8393	55	14.837636	30.0063	30	0.021
ETHYLENE	349.1149	352	0.8196307	0		
HCL	54.1894	53	2.2441509	20.0047	20	0.0235
I,2-DIPH	7.3264-05			0		
NONARL	850.3802	874	2.7024943	30.0092	30	0.0306667
TOLUENE	38.459	37.6	2.2845745	0		
BENZENE	36466	36430	0.0988197	432.2575	432	0.0596065
ETYLBNZ	367.0366	357	2.8113725	79.0043	79	0.005443
I,4-DIET	4.6925	5	6.15	10.0328	10	0.328
TRIETYL	1.4251-02			0.9998	1	0.02
TETRAET	1.8305-05			0		
PENTAET	7.3093-08			0		
N-BUTYL	0.1541			0		
HIGH-BOI	1.4500-06			0		
ALCL3	6.6213-03			0		
NAOH	0			0		
NACL	0			0		
WATER	0			0		
AL	0			0		
HYDROGEN	0			0		
H+	0			0		
OH-	0			0		
CL-	0			0		
NA+	0			0		
TOTAL FLOW:						
KMOL/HR	496.5856			8.2706		
KG/HR	38177	38163.6	0.035112	602.3149	602	0.052309
CUM/HR	RIABLES: 50.1968	46	9.1234783	35.3509	38.7	8.6540052
STATE VARIABLES:						
TEMP C	55.9963	53	5.6533962	170	170	0
PRES KG/SQCM	11.43			7.8894	8	1.3825
VFRAC	0			1		
LFRAC	1			0		
SFRAC	0			0		
ENTHALPY:						
CAL/MOL	1.2415+04			1.4089+04		
CAL/GM	161.4834			193.4659		
KCAL/HR	6.1650+06			1.1653+05		
ENTROPY:						
CAL/MOL-K	-56.708			-34.4542		
CAL/GM-K	-0.7376			-0.4731		
DENSITY:						
MOL/CC	9.8928-03			2.3396-04		
GM/CC	0.7605			1.7038-02		
AVG MW	76.879			72.8258		

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN SECCIÓN DE ALQUILACIÓN.

STREAM ID	112	112(D)	%ERROR	113	113(D)	%ERROR
FROM :	EA-102			EA-102		
TO :	MIX1A7			DC-101		
PHASE:	VAPOR			LIQUID		
COMPONENTS:KG/HR						
ETHANE	19.2295	21	8.4309524	10.7768	9	19.742222
ETHYLENE	0			0		
HCL	11.4975	10	14.975	8.5072	10	14.928
1,2-DIPH	0			0		
NONARL	0.8315	1	16.85	29.1776	29	0.6124138
TOLUENE	0			0		
BENZENE	4.8529	4	21.3225	427.4045	428	0.1391355
ETYLBNZ	0.1292			78.8751	79	0.1581013
1,4-DIET	2.6950-03			10.0301	10	0.301
TRIETYL	2.8884-05			0.9998	1	0.02
TETRAETY	0			0		
PENTAETY	0			0		
N-BUTYLB	0			0		
HIGH-BOI	0			0		
ALCL3	0			0		
NAOH	0			0		
NACL	0			0		
WATER	0			0		
AL	0			0		
HYDROGEN	0			0		
H+	0			0		
OH-	0			0		
CL-	0			0		
NA+	0			0		
TOTAL FLOW:						
KMOL/HR	1.0283			7.2423		
KG/HR	36.5436	36	1.51	565.7713	566	0.0404064
CUM/HR	4.4409	3.7	20.024324	0.7636	0.73	4.6027397
STATE VARIABLES:						
TEMP C	54	54	0	54	54	0
PRES KG/SQCM	6.1728	7.7	19.833766	6.1728	7.7	19.833766
VFRAC	1			0		
LFRAC	0			1		
SFRAC	0			0		
ENTHALPY:						
CAL/MOL	2.2319			8047.9482		
CAL/GM	-497.5294			103.0199		
KCAL/HR	2.1818			5.8287+04		
ENTROPY:						
CAL/MOL-K	-29.0309			-61.4134		
CAL/GM-K	-0.8169			-0.7861		
DENSITY:						
MOL/CC	2.3155-04			9.4835-03		
GM/CC	8.2287-03			0.7408		
AVG MW	35.5375			78.1203		

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN SECCIÓN DE ALQUILACIÓN.

STREAM ID	114	114(D)	%ERROR	115	115(D)	%ERROR
FROM :	DIVIA2			DIVIA3		
TO :	MIXIA3			MIXIA4		
PHASE:	LIQUID			LIQUID		
COMPONENTS:KG/HR						
ETHANE	37.629	40	5.9275	0		
ETHYLENE	0			0		
HCL	46.4712	48	3.185	0		
1,2-DIPH	42.5508	42.5	0.1195294	2.3694	2.5	5.224
NONARL	871.8279	873	0.1342612	0		
TOLUENE	37.6327	37.6	0.0869681	0		
BENZENE	23831	23832.5	0.0062939	0		
ETYLBNZ	13044	13032	0.092081	47.3884	47	0.826383
1,4-DIET	4841.9986	4836	0.1240405	4251.4218	4251	0.0099224
TRIETYL	814.0506	813	0.1292251	300.2397	300.5	0.0866223
TETRAETY	108.1556	108	0.1440741	9.4776	10	5.224
PENTAETY	2.0199	2	0.995	0		
N-BUTYLB	3.996	4	0.1	138.1035	138	0.075
HIGH-BOI	142.1875	142	0.1320423	0		
ALCL3	40.0478	40	0.1195	0		
NAOH	0			0		
NACL	0			0		
WATER	0			0		
AL	0			0		
HYDROGEN	0			0		
H+	0			0		
OH-	0			0		
CL-	0			0		
NA+	0			0		
TOTAL FLOW:						
KMOL/HR	484.401			35.063		
KG/HR	43864	43851	0.0296458	4749.0006	4749	1.263E-05
CUM/HR	70.1584	61.8	13.524919	6.757	5.5	22.854545
STATE VARIABLES:						
TEMP C	170	170	0	38	38	0
PRES KG/SQCM	8	8	0	13.33		
VFRAC	0			0		
LFRAC	1			1		
SFRAC	0			0		
ENTHALPY:						
CAL/MOL	1.1299+04			2.3092		
CAL/GM	124.7733			-124.8323		
KCAL/HR	5.4731+06			-0.9284		
ENTROPY:						
CAL/MOL-K	-62.8304			-155.1167		
CAL/GM-K	-0.6938			-1.1452		
DENSITY:						
MOL/CC	6.9044-03			5.1891-03		
GM/CC	0.6252			0.7028		
AVG MW	90.5522			135.4416		

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN SECCIÓN DE ALQUILACIÓN.

STREAM ID	116	116(D)	%ERROR		117	117(D)	%ERROR
FROM :	EA-101						
TO :	MIX1A3						
PHASE:	LIQUID				LIQUID		
COMPONENTS:KG/HR							
ETHANE	13.6335	15	9.11		51.2625	55	6.7954545
ETHYLENE	4.2343	3	41.143333		0		
HCL	8.3178	8	3.9725		54.789	56	2.1625
1,2-DIPH	3.5	3.5	0		46.0508	46	0.1104348
NONARL	0.9271	1	7.29		872.7551	874	0.1424371
TOLUENE	5.4431-04				37.6332	37.6	0.0882979
BENZENE	18.0831	15	20.554		20227	20358	0.6434817
ETYLBNZ	74.1199	74	0.162027		22307	22158.4	0.670626
1,4-DIET	6485.8888	6486	0.0017145		6668.0703	6664.6	0.0520706
TRIETYL	457.4993	457.5	0.000153		475.3931	475	0.0827579
TETRAETY	15	15	0		16.0203	16	0.126875
PENTAETY	0				2.0199	2	0.995
N-BUTYLB	210.9961	211	0.0018483		214.9921	215	0.0036744
HIGH-BOI	0				142.1875	142	0.1320423
ALCL3	0				40.0478	40	0.1193
NAOH	0				0		
NACL	0				0		
WATER	0				0		
AL	0				0		
HYDROGEN	0				0		
H+	0				0		
OH-	0				0		
CL-	0				0		
NA+	0				0		
TOTAL FLOW:							
KMOL/HR	54.5851				538.8352		
KG/HR	7292.2008	7289	0.0439127		51156	51139.6	0.0320691
CUM/HR	11.7462	9.85	19.250761		81.5823	71.1	14.743038
STATE VARIABLES:							
TEMP C	170	170	0		170	170	0
PRES KG/SQCM	11.33				8.4	8.4	0
VFRAC	0				0		
LFRAC	1				1		
SFRAC	0				0		
ENTHALPY:							
CAL/MOL	-8094.587				9278.8846		
CAL/GM	-60.5913				97.7365		
KCAL/HR	0.5815				4.9999+06		
ENTROPY:							
CAL/MOL-K	-129.559				-68.9777		
CAL/GM-K	-0.9698				-0.7265		
DENSITY:							
MOL/CC	4.6470-03				6.6048-03		
GM/CC	0.6208				0.627		
AVGMW	133.5931				94.9376		

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN SECCIÓN DE ALQUILACIÓN.

STREAM ID	118	118(D)	%ERROR	119	119(D)	%ERROR
FROM :						
TO :						
PHASE:						
COMPONENTS:KG/HR						
ETHANE	46.5162	54	13.858889	43.8014	52	15.766538
ETHYLENE	0.6208			0		
HCL	133.5931	48	178.31896	46.1902	45	2.6448889
I,2-DIPH	7.6379-02			7.3264-05		
NONARL	336.7761	367	8.2353951	143.4758	167	14.086347
TOLUENE	5.7266	5508	99.896031	0.8595		
BENZENE	5496.8962	5508	0.201594	1557.3638	1523	2.256323
ETYLBNZ	2052.398	2025	1.3529877	176.0378	166	6.0468675
I,4-DIET	194.9173	190	2.5880526	4.6925	5	6.15
TRIETYL	3.0979	5	38.042	1.4251-02		
TETRAETY	2.1880-02			1.8305-05		
PENTAETY	5.2395-04			7.3093-08		
N-BUTYL	6.3473			0.1541		
HIGH-BOI	2.1409-02			1.4500-06		
ALCL3	0.6406			6.6213-03		
NAOH	0			0		
NACL	0			0		
WATER	0			0		
AL	0			0		
HYDROGEN	0			0		
H+	0			0		
OH-	0			0		
CL-	0			0		
NA+	0			0		
TOTAL FLOW:						
KMOL/HR	98.2915			26.1109		
KG/HR	8192.8899	8197	0.0501415	1972.5964	1958	0.745475
CUM/HR	1056.9807	1127.2	6.2295334	285.7628	290.5	1.6307057
STATE VARIABLES:						
TEMP C	145.8446	145	0.5824828	122	122	0
PRES KG/SQCM	3.1			2.8933		
VFRAC	1			1		
LFRAC	0			0		
SFRAC	0			0		
ENTHALPY:						
CAL/MOL	1.8842+04			1.6867+04		
CAL/GM	226.049			223.2599		
KCAL/HR	1.8520+06			4.4041+05		
ENTROPY:						
CAL/MOL-K	-39.9957			-35.0627		
CAL/GM-K	-0.4798			-0.4641		
DENSITY:						
MOL/CC	9.2993-05			9.1373-05		
GM/CC	7.7512-03			6.9029-03		
AVG MW	83.3529			75.5467		

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN SECCIÓN DE ALQUILACIÓN.

STREAM ID	120	120(D)	%ERROR	121	121(D)	%ERROR
FROM :	EA-106			MIX1A7		
TO :	MIX1A5			MIX1A8		
PHASE:	LIQUID			VAPOR		
COMPONENTS:KG/HR						
ETHANE	2.7147	2	35.735	19.5572	21	6.8704762
ETHYLENE	0			5.4604	3	82.013333
HCL	3.2629	3	8.7633333	11.4982	10	14.982
1,2-DIPH	7.6306-02			0		
NONARL	193.3003	200	3.34985	0.9271	1	7.29
TOLUENE	4.867			5.4431-04		
BENZENE	3939.5324	3985	1.1409686	6.0831	4	52.0775
ETYLBNZ	1876.3601	1859	0.9338408	0.1303		
1,4-DIET	190.2248	185	2.8242162	2.6950-03		
TRIETYL	3.0836	5	38.328	2.8884-05		
TETRAETY	2.1862-02			0		
PENTAETY	5.2388-04			0		
N-BUTYLB	6.1931			0		
HIGH-BOI	2.1408-02			0		
ALCL3	0.634			0		
NAOH	0			0		
NACL	0			0		
WATER	0			0		
AL	0			0		
HYDROGEN	0			0		
H+	0			0		
OH-	0			0		
CL-	0			0		
NA+	0			0		
TOTAL FLOW:						
KMOL/HR	72.1805			1.2507		
KG/HR	6220.2934	6239		43.6598	39	11.948205
CUM/HR	9.088	8.2		11.849	10.5	12.847619
STATE VARIABLES:						
TEMP C	122	122		48.8744	54	9.4918519
PRES KG/SQCM	2.8933			2.83		
VFRAC	0			1		
LFRAC	1			0		
SFRAC	0			0		
ENTHALPY:						
CAL/MOL	1.1230+04			2.7532		
CAL/GM	130.3109			-357.1804		
KCAL/HR	8.1058+05			2.4405		
ENTROPY:						
CAL/MOL-K	-62.1801			-24.8305		
CAL/GM-K	-0.7215			-0.7113		
DENSITY:						
MOL/CC	7.9424-03			1.0556-04		
GM/CC	0.6844			3.6847-03		
AVG MW	86.1768			34.9057		

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN SECCIÓN DE ALQUILACIÓN.

STREAM ID	122	122(D)	%ERROR	123	123(D)	%ERROR
FROM :	DIVIA3			DA-102		
TO :	DA-102			GA-103		
PHASE:	LIQUID			MIXED		
COMPONENTS:KG/HR						
ETHANE	0			13.6335	15	9.11
ETHYLENE	0			4.2343	3	41.143333
HCL	0			8.3178	8	3.9725
1,2-DIPH	1.1305	1	13.05	1.1305	1	13.05
NONARL	0			0.9271	1	7.29
TOLUENE	0			5.4431-04		
BENZENE	0			18.0831	15	20.554
ETYLBNZ	22.6115	23	1.6891304	26.7315	27	0.9944444
1,4-DIET	2028.5781	2029	0.0207935	2234.467	2235	0.0238479
TRITYLB	143.2602	143	0.181958	157.2596	157	0.1653503
TETRAETY	4.5223	4	13.0575	5.5223	5	10.446
PENTAETY	0			0		
N-BUTYLB	65.8964	66	0.1569697	72.8926	73	0.1471233
HIGH-BOI	0			0		
ALCL3	0			0		
NAOH	0			0		
NACL	0			0		
WATER	0			0		
AL	0			0		
HYDROGEN	0			0		
H+	0			0		
OH-	0			0		
CL-	0			0		
NA+	0			0		
TOTAL FLOW:						
KMOL/HR	16.7304			19.522		
KG/HR	2265.9993	2266	3.089E-05	2543.2001	2540	0.1259882
CUM/HR	3.2241	2.6	24.003846	3.6461	3.1	17.616129
STATE VARIABLES:						
TEMP C	38	38	0	41.4504	38	9.08
PRES KG/SQCM	13.33			1.98		
VFRAC	0			4.2062-03		
LFRAC	1			0.9957		
SFRAC	0			0		
ENTHALPY:						
CAL/MOL	2.3092			2.3612		
CAL/GM	-124.8323			-125.7968		
KCAL/HR	2.1713			1.8007		
ENTROPY:						
CAL/MOL-K	-155.1167			-147.7704		
CAL/GM-K	-1.1452			-1.1343		
DENSITY:						
MOL/CC	5.1891-03			5.3541-03		
GM/CC	0.7028			0.6975		
AVG MW	135.4416			130.2729		

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN.
SECCIÓN DE DESTILACIÓN DE ETILBENCENO.

STREAM ID	224	224(D)	%ERROR	231	231(D)	%ERROR
FROM :	EA-212			EA-218		
TO :	FA-203			----		
PHASE:	LIQUID			LIQUID		
COMPONENTS: KG/HR						
AIR	0			0		
ETHANE	0			0		
ETHYLENE	0			0		
HCL	2.5290-04			0		
1,2-DIPH	0			710.6965	700	1.5280714
NONARL	3.0993-05			39.4295	37.6	4.8656915
TOLUENE	0			3.50E+04	34970	0.0571919
BENZENE	12.6131	10.8	16.787963	208.1397	191	8.9736649
ETYL BENZ	268.7022	263	2.1681369	0		
1,4-DIET	2.9415	5	41.17	0		
TRIETYL B	1.1418-02			0		
TETRAETY	0			0		
PENTAETY	8.8925	8	11.15625	0		
N-BUTYL B	0			0		
HIGH-BOI	0			0		
WATER						
HYDROGEN						
TOTAL FLOW:						
KMOL/HR	2.2051			458.9786		
KG/HR	293.1612	286.6	2.2893231	3.59E+04	35903.6	0.1236645
CUM/HR	0.4148	0.3	38.266667	45.9712	41.8	9.9789474
STATE VARIABLES:						
TEMP C	35	35	0	40	40	
PRES KG/SQCM	0.5			5.63		
VFRAC	0			0		
LFRAC	1			1		
SFRAC	0			0		
ENTHALPY:						
CAL/MOL	2.4163			1.2205+04		
CAL/GM	-119.1279			155.8293		
KCAL/HR	0.5076			5.6019+06		
ENTROPY:						
CAL/MOL-K	-151.3392			-59.3137		
CAL/GM-K	-1.1383			-0.7573		
DENSITY:						
MOL/CC	5.3152-03			9.9840-03		
GM/CC	0.7066			0.7819		
AVG MW	132.9417			78.3225		

SECCIÓN DE DESHIDROGENACIÓN.

STREAM ID	306	306(D)	%ERROR	311	311(D)	%ERROR
FROM :	DIV3A1			FA-302		
TO :	----			----		
PHASE:	LIQUID			VAPOR		
COMPONENTS: KG/HR						
ETHANE	0			0		
ETHYLENE	0			0		
HCL	0			0		
1,2-DIPH	0			0		
NONARL	7.9452-02			0		
TOLUENE	1.0768	2	46.16	0		
BENZENE	1.034	4	74.15	0		
ETYLBNZ	317.6391	318	0.1134906	0		
1,4-DIET	1.8325-02			0		
TRIETYL	0			0		
TETRAET	0			0		
PENTAET	0			0		
N-BUTYL	0			0		
HIGH-BOI	0			0		
WATER	0			4.37E+04	41565	5.1918682
HYDROGEN	0			0		
STYRENE	4.1235	3	37.45	0		
A-M-STYR	0			0		
CO2	0			0		
METHANE	0			0		
CO	0			0		
O2	0			0		
N2	0			0		
TOTAL FLOW:						
KMOL/HR	3.0575			2426.9745		
KG/HR	323.9714			4.37E+04	41565	5.1918682
CUM/HR	0.5033			4423.0604	4150	6.5797687
STATE VARIABLES:						
TEMP C	163	163	0	211.5526	213	0.6795305
PRES KG/SQCM	2.043			20.06	20.6	2.6213592
VFRAC	0			1		
LFRAC	1			0		
SFRAC	0			0		
ENTHALPY:						
CAL/MOL	4369.6933			-1.669		
CAL/GM	41.2392			-3146.76		
KCAL/HR	1.3361+04			6.6241		
ENTROPY:						
CAL/MOL-K	-86.2525			-13.2684		
CAL/GM-K	-0.814			-0.7365		
DENSITY:						
MOL/CC	6.0744-03			5.4871-04		
GM/CC	0.6436			9.8852-03		
AVG MW	105.9594			18.0153		

SECCIÓN DE DESHIDROGENACIÓN.

STREAM ID	308	308(D)	%ERROR				
FROM :	MIX3A2						
TO :	BA-II						
PHASE:	VAPOR						
COMPONENTS: KG/HR							
ETHANE	0						
ETHYLENE	0						
HCL	0						
1,2-DIPH	0						
NONARL	42.9205	43	0.1848837				
TOLUENE	182.5231	181.6	0.508315				
BENZENE	348.9659	346	0.8571965				
ETYL BENZ	3.15E+04	31499	0				
1,4-DIET	0.5816	0.6	3.0666667				
TRIETYL B	0						
TETRAETY	0						
PENTAETY	0						
N-BUTYL B	0						
HIGH-BOI	0						
WATER	6493	6493	0				
HYDROGEN	0						
STYRENE	330.87	332	0.3403614				
A-M-STYR	0						
CO2	0						
METHANE	0						
CO	0						
O2	0						
N2	0						
TOTAL FLOW:							
KMOL/HR	667.2639						
KG/HR	3.89E+04	38895.2	0.0071988				
CUM/HR	1.9938+04						
STATE VARIABLES:							
TEMP C	156.8142	159	1.374717				
PRES KG/SQCM	1.2						
VFRAC	1						
LFRAC	0						
SFRAC	0						
ENTHALPY:							
CAL/MOL	1.5111						
CAL/GM	-426.9514						
KCAL/HR	5.3392						
ENTROPY:							
CAL/MOL-K	-33.4262						
CAL/GM-K	-0.5734						
DENSITY:							
MOL/CC	3.3467-05						
GM/CC	1.9510-03						
AVG MW	58.295						

DESTILACIÓN DE ESTIRENO.

STREAM ID	404	404(D)	%ERROR	411	411(D)	%ERROR
FROM :	DIV4A9			DA-401		
TO :	DA-404			EA-402		
PHASE:	LIQUID			VAPOR		
COMPONENTS:KG/HR						
NONARL	26.5941	2	1229.705	315.0333	431	26.90643
TOLUENE	976.2972	977.6	0.133265	1.13E+04	10884.6	3.798027
BENZENE	592.2239	605	2.111752	6728.645	6500	3.517622
ETYLBNZ	5.78E-02	15.4	99.62464	1.08E+05	105164.1	2.934366
HIGH-BOI	0			0		
WATER	2.3615-06			33.73	34	0.794118
STYRENE	8.0963-06			2197.595	3137	29.94597
A-M-STYR	0			9.2314-10		
TOTAL FLOW:						
KMOL/HR	18.5016			1256.23		
KG/HR	1595.173	1600	0.301681	1.29E+05	125206	2.902417
CUM/HR	2.2157	2	10.785	2.52E+05	249300	1.087044
STATE VARIA						
TEMP C BLES:	81.532	81	0.65679	74.776	75	0.298667
PRES KG	6.13			0.146	0.15	2.666667
VFRAC /SQCM	0			1		
LFRAC	1			0		
SFRAC	0			0		
ENTHALPY:						
CAL/MOL	8743.61			1.0406+04		
CAL/GM	101.4127			101.4551		
KCAL/HR	1.6177+05			1.3072+07		
ENTROPY:						
CAL/MOL-K	-65.3682			-64.8141		
CAL/GM-K	-0.7581			-0.6319		
DENSITY:						
MOL/CC	8.3499-03			4.9849-06		
GM/CC	0.7199			5.1127-04		
AVG MW	86.218					

DESTILACIÓN DE ESTIRENO.

STREAM ID	418	418(D)	%ERROR	421	421(D)	%ERROR
FROM :	EA-406			DIV4A8		
TO :	FA-402			DA-402		
SUBSTREAM:						
PHASE:	MIXED	LIQUID		LIQUID		
COMPONENTS:						
NONARL KG/HR	3.24E-04	14	99.99769	2.79E-04	12	99.99767
TOLUENE	6829.651	7108	3.91599	5890.095	6130.4	3.919891
BENZENE	4401.445	4394	0.169442	3795.93	3794	0.05087
ETYLBNZ	95.4759	109.4	12.7277	82.3465	94	12.39734
HIGH-BOI	0			0		
WATER	13.5346			11.6733		
STYRENE	1.6972-02			1.4638-02		
A-M-STYR	1.2072-19			0		
TOTAL FLOW:						
KMOL/HR	132.1196			113.9438		
KG/HR	1.13E+04	11630.4	2.496905	9780.06	10030.4	2.495814
CUM/HR	15.6858	14.4	8.929167	13.5225	12.4	9.052419
STATE VARIA						
TEMP C BLES:	81	81	0	81.5354	81	0.660988
PRES KG	1.33			6.13		
VFRAC /SQCM	0			0		
LFAC	1			1		
SFRAC	0			0		
ENTHALPY:						
CAL/MOL	8246.255			8274.078		
CAL/GM	96.074			96.3982		
KCAL/HR	1.0895+06			9.4279+05		
ENTROPY:						
CAL/MOL-K	-64.7321			-64.6911		
CAL/GM-K	-0.7541			-0.7536		
DENSITY:						
MOL/CC	8.4229-03			8.4262-03		
GM/CC	0.7229			0.7232		
AVG MW	85.8322			85.8322		
STREAM ID	425	425(D)	%ERROR	429	429(D)	%ERROR

DESTILACIÓN DE ESTIRENO.

FROM :		EA-413				DA-403		
TO :		---				MIX4B1		
PHASE:		LIQUID				VAPOR		
COMPONENTS:								
NONARL KG/HR		0	2	100		0	3	100
TOLUENE		0				0		
BENZENE		0				0		
ETYLBNZ		11.473	10	14.73		18.0926	16	13.07875
HIGH-BOI		2.51E-09	12	100		3.95E-09	9	100
WATER		0				0		
STYRENE		1.89E+04	18910	0.010576		2.98E+04	29758.7	0.02117
A-M-STYR		3.487	6	41.88333		5.4905	9	38.99444
TOTAL FLOW:								
KMOL/HR		181.6816				286.0058		
KG/HR		1.89E+04	18940.3	0.09134		2.98E+04	29805.7	0.05603
CUM/HR		24.4795	21.3	14.92723		8.25E+04	88100	6.374574
STATE VARIA								
TEMP C BLES:		15	15	0		75.6736	76	0.429474
PRES KG		5.23				0.102	0.1	2
VFRAC /SQCM		0				1		
LFAC		1				0		
SFRAC		0				0		
ENTHALPY:								
CAL/MOL		2.4380+04				3.6769+04		
CAL/GM		234.0778				353.023		
KCAL/HR		4.4296+06				1.0516+07		
ENTROPY:								
CAL/MOL-K		-80.057				-43.7791		
CAL/GM-K		-0.7686				-0.4203		
DENSITY:								
MOL/CC		7.4218-03				3.4674-06		
GM/CC		0.773				3.6115-04		
AVG MW		104.1554				104.1554		

DESTILACIÓN DE ESTIRENO.

STREAM ID	444	444(D)	%ERROR				
FROM :	DA-404						
TO :	EA-415						
PHASE:	VAPOR						
COMPONENTS:							
NONARL	KG/HR	1.04E-04	2.6	99.996			
TOLUENE		1.0996	1.6	31.275			
BENZENE		1489.682	1570.8	5.164127			
ETYLBNZ		4.5284-07					
HIGH-BOI		0					
WATER		2.9485					
STYRENE		6.0690-13					
A-M-STYR		0					
TOTAL FLOW:							
KMOL/HR		19.2463					
KG/HR		1493.73	1575	5.159987			
CUM/HR		435.0824	470	7.429277			
STATE VARIA							
TEMP C	BLES:	88.2918	89	0.79573			
PRES	KG	1.31	1.31	0			
VFRAC	/SQCM	1					
LFRAC		0					
SFRAC		0					
ENTHALPY:							
CAL/MOL		2.0459+04					
CAL/GM		263.6104					
KCAL/HR		3.9377+05					
ENTROPY:							
CAL/MOL-K		-33.4673					
CAL/GM-K		-0.4312					
DENSITY:							
MOL/CC		4.4236-05					
GM/CC		3.4332-03					
AVG MW		77.6112					

APÉNDICE C.

En este apéndice, se muestran los resultados de la simulación del reactor de deshidrogenación, de acuerdo al esquema mostrado en la página 60.

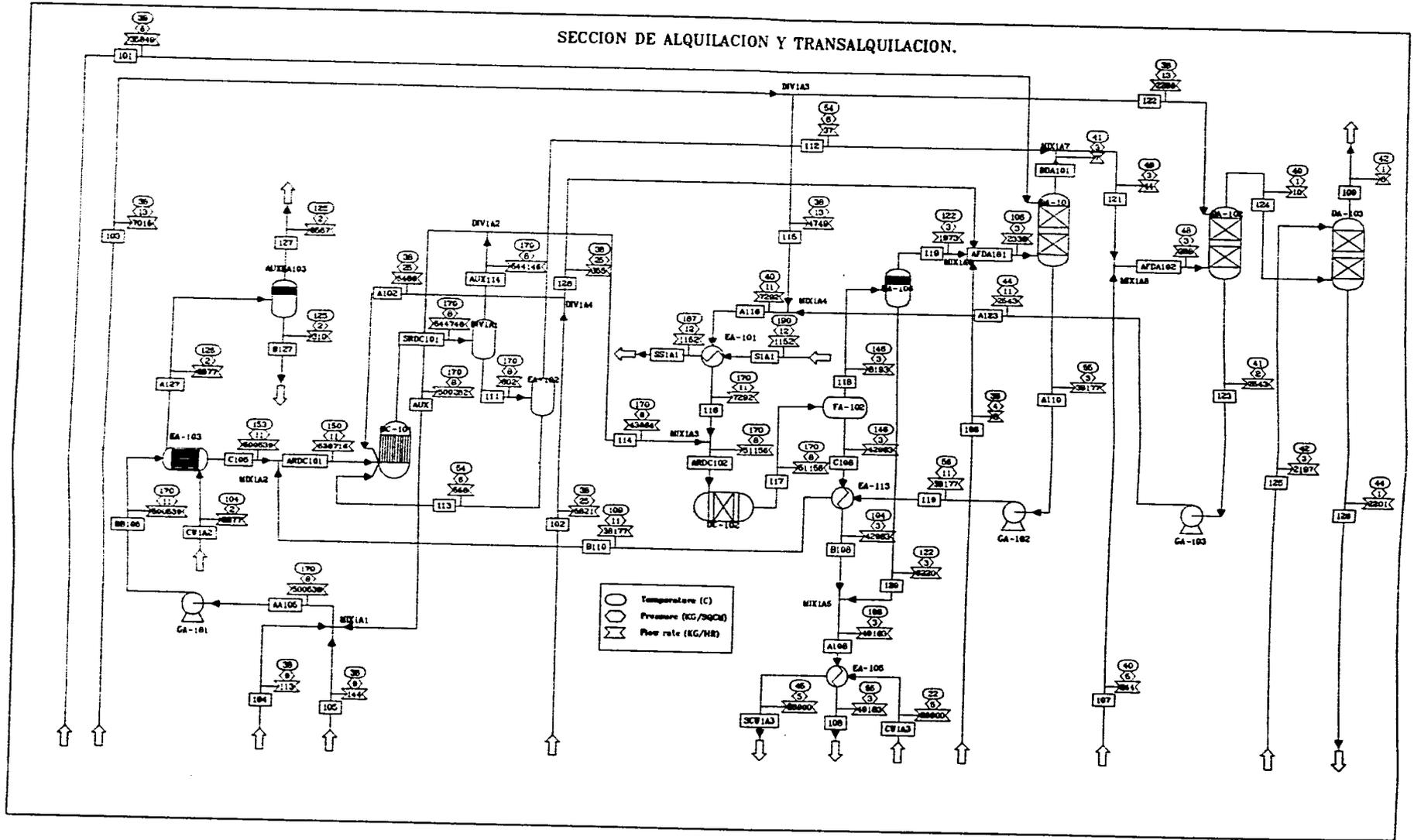
RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DEL REACTOR.

STREAM ID	B302	B302(D)	%ERROR	B308	X302	Y302
FROM :	DC-301-B			----	DC-301-A	EA-302
TO :	----			MIX3A4	EA-302	DC-301-B
PHASE:	VAPOR			VAPOR	VAPOR	VAPOR
COMPONENTS: KG/HR						
ETHANE	0			0	0	0
ETHYLENE	2.9660-02			0	4.1201-02	4.1201-02
HCL	0			0	0	0
1,2-DIPH	0			0	0	0
NONARL	43	43	0	43	43	43
TOLUENE	1150.9132	1143.6	0.6394893	181.6	619.6674	619.6674
BENZENE	937.9934	935	0.3201497	346	710.7192	710.7192
ETYLBNZ	1.01E+04	9842	2.7230238	3.1499+04	1.8260+04	1.8260+04
1,4-DIET	0.6			0.6	0.6	0.6
TRIETYL	0			0	0	0
TETRAETY	0			0	0	0
PENTAETY	0			0	0	0
N-BUTYLB	0			0	0	0
HIGH-BOI	0			0	0	0
WATER	5.4657+04	54320	#VALUE!	6493	5.4891+04	5.4891+04
HYDROGEN	443.4889	479	7.4135908	0	276.4852	276.4852
STYRENE	1.94E+04	19450	0.1028278	332	1.2338+04	1.2338+04
A-M-STYR	0		#DIV/0!	0	0	0
CO2	593.2187	1063	44.193913	0	314.3699	314.3699
METHANE	150.7936	223	32.379552	0	71.8922	71.8922
CO	78.3276	0		0	69.0491	69.0491
TOTAL FLOW:						
KMOL/HR	3586.4014			667.2247	3504.9757	3504.9757
KG/HR	8.76E+04	87591.2	0.0043383	3.8895+04	8.7595+04	8.7595+04
CUM/HR	3.9338+05			5.7435+04	3.2993+05	3.7256+05
STATE VARIABLES:						
TEMP C	574.51	575	0.0852174	540	554.3573	617.2509
PRES KG/SQCM	0.655			0.8	0.745	0.71
VFRAC	1			1	1	1
LFRAC	0			0	0	0
SFRAC	0			0	0	0
ENTHALPY:						
CAL/MOL	-0.0529			2.6946	-0.2372	-0.147
CAL/GM	-1659.356			-223.9394	-1695.456	-1659.358
KCAL/HR	6.5465			-2.7103	6.5148	6.5465
ENTROPY:						
CAL/MOL-K	0.1449			-13.3271	-1.3559	-0.2097
CAL/GM-K	5.9326-03			-0.2286	-7.4254	-11.3945
DENSITY:						
MOL/CC	9.1168-06			1.1617-05	1.0623-05	9.4077-06
GM/CC	2.2267-04			6.7720-04	2.6550-04	2.3512-04
AVG MW	24.4243			58.294	24.9917	24.9917

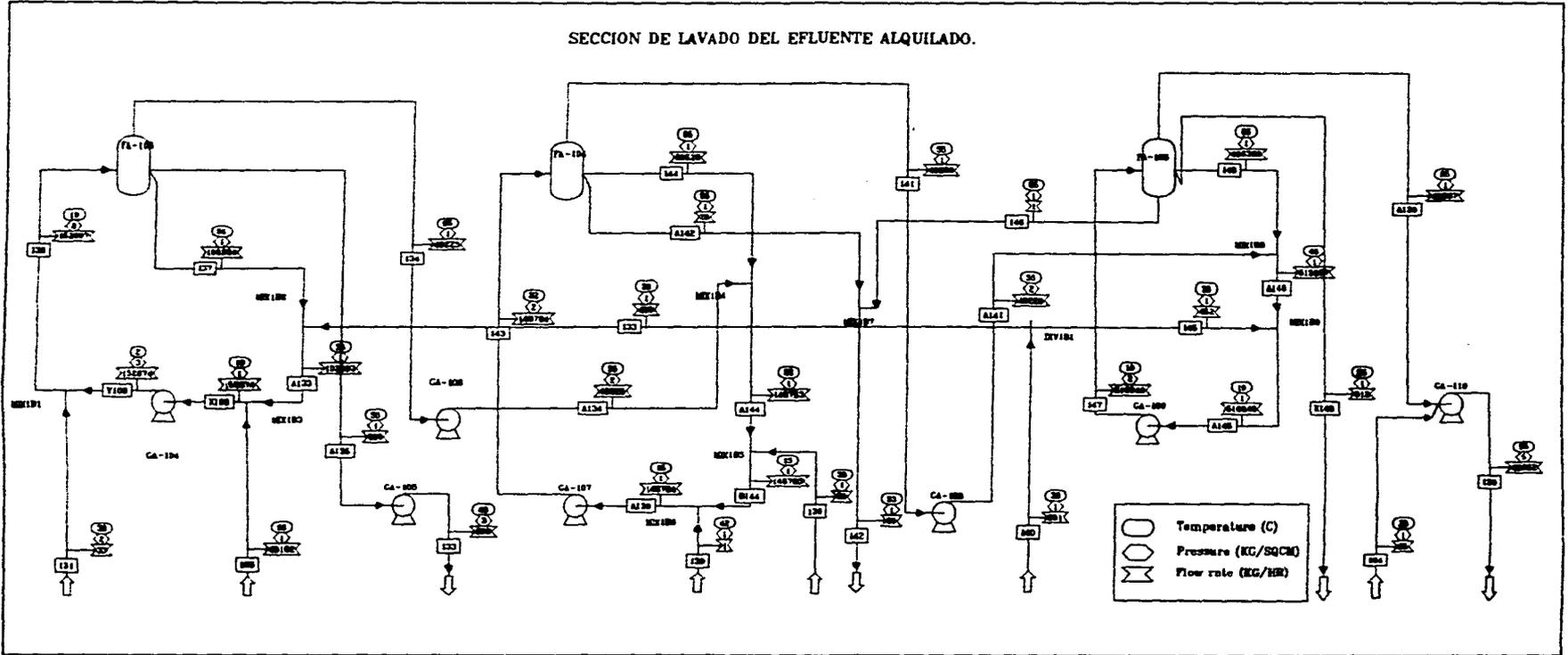
APÉNDICE D.

En este apéndice se muestran los diagramas de flujo de la planta de estireno.

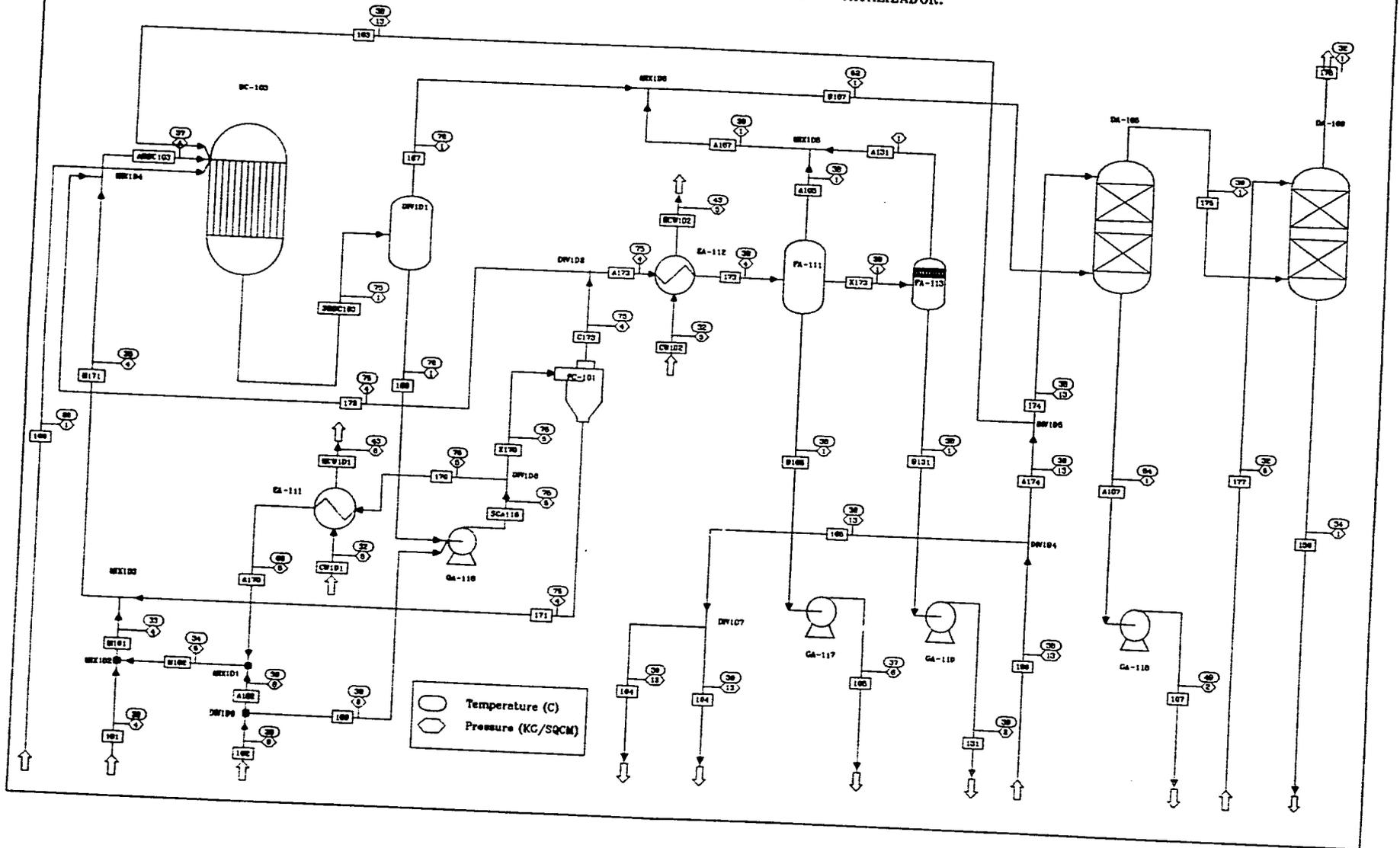
SECCION DE ALQUILACION Y TRANSALQUILACION.

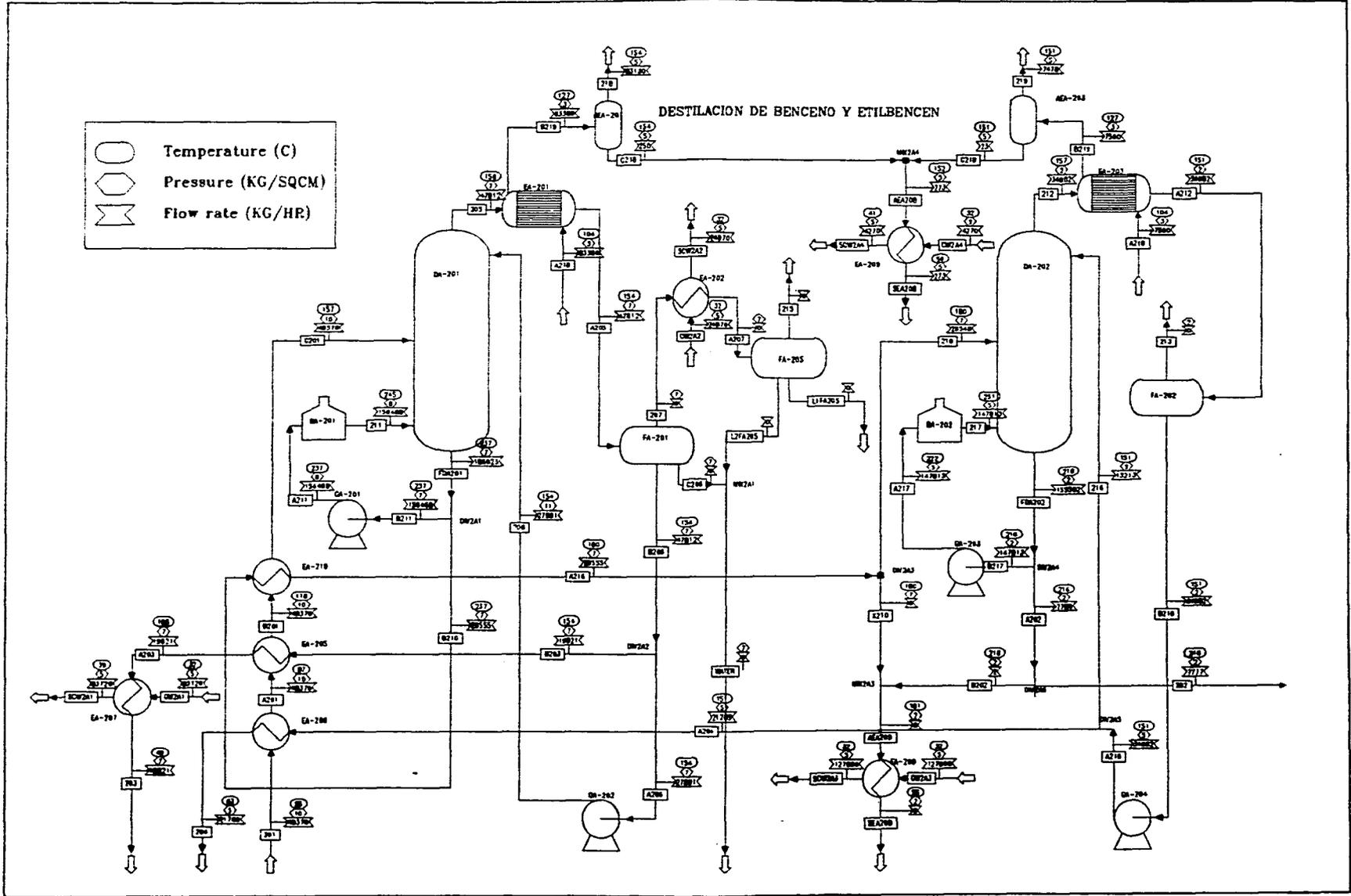


SECCION DE LAVADO DEL EFLUENTE ALQUILADO.

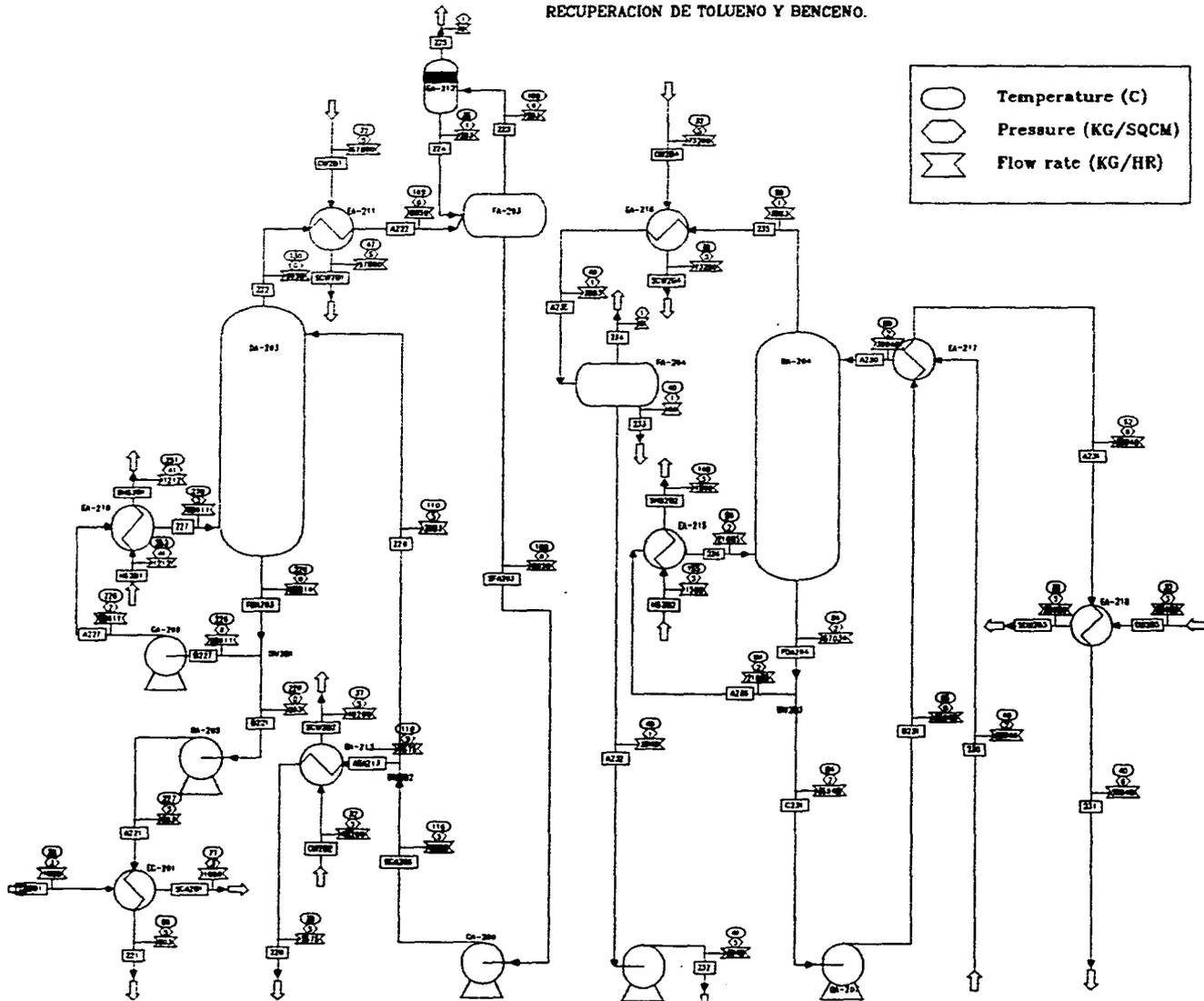
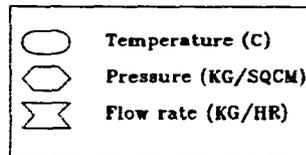


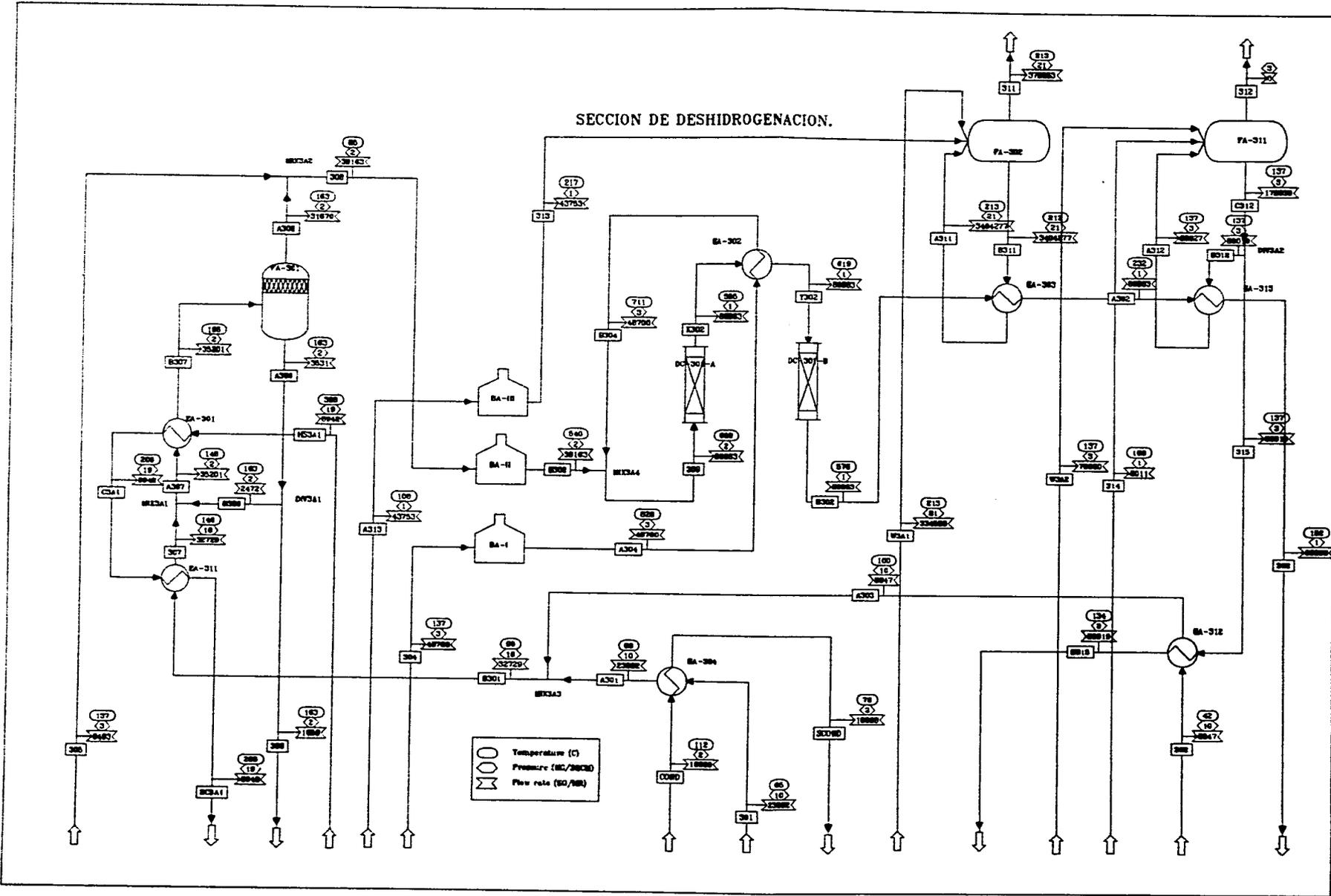
SECCION DE PRODUCCION DEL COMPLEJO CATALIZADOR.



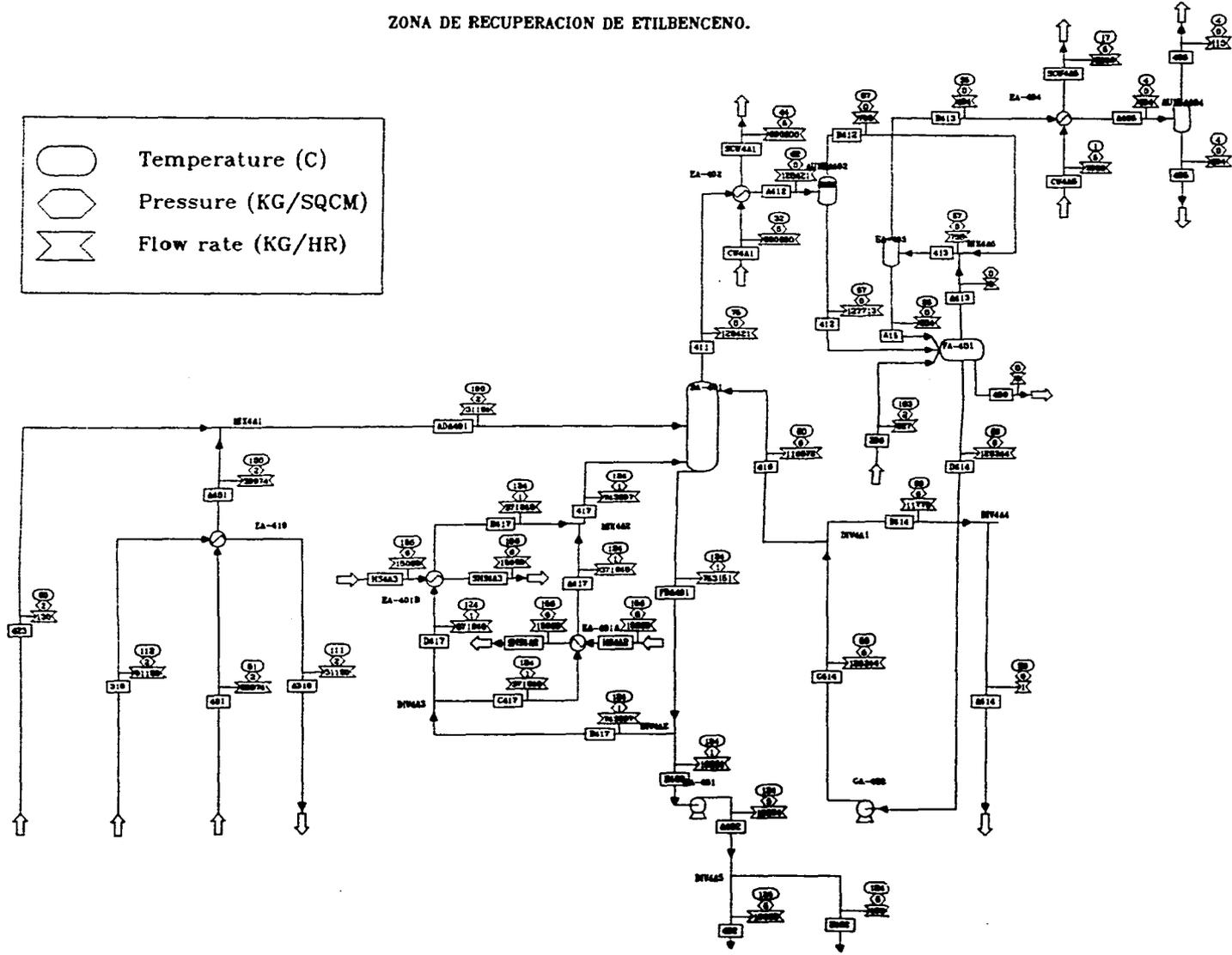
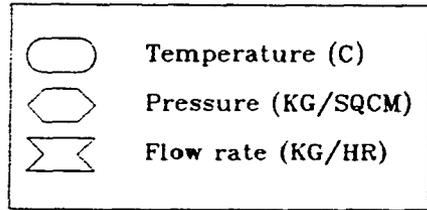


RECUPERACION DE TOLUENO Y BENCENO.

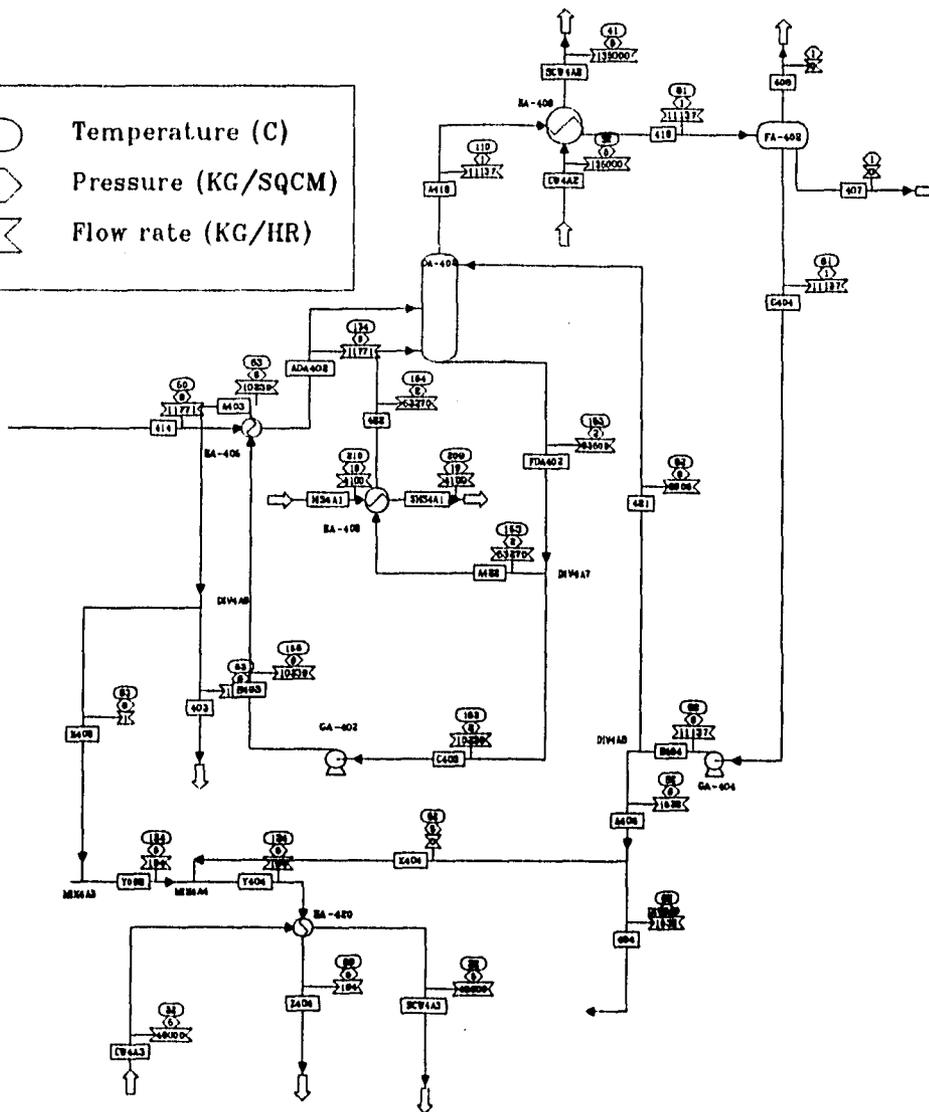
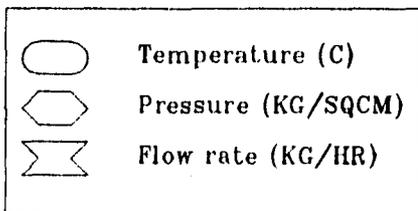




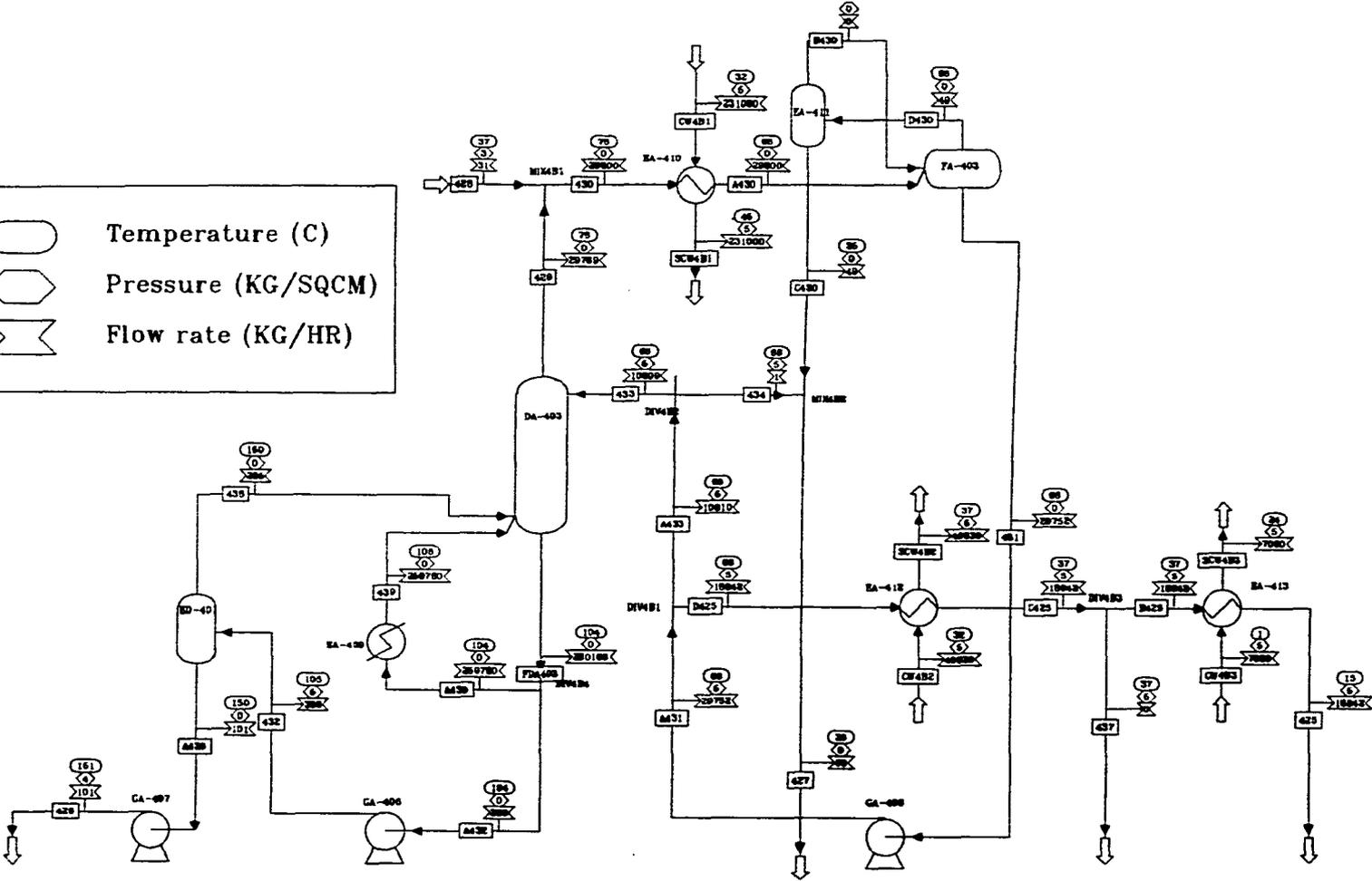
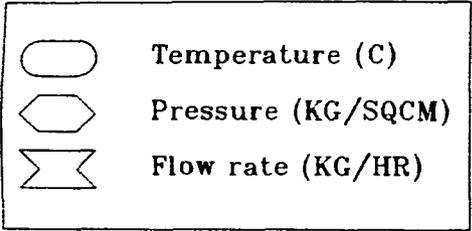
ZONA DE RECUPERACION DE ETILBENCENO.



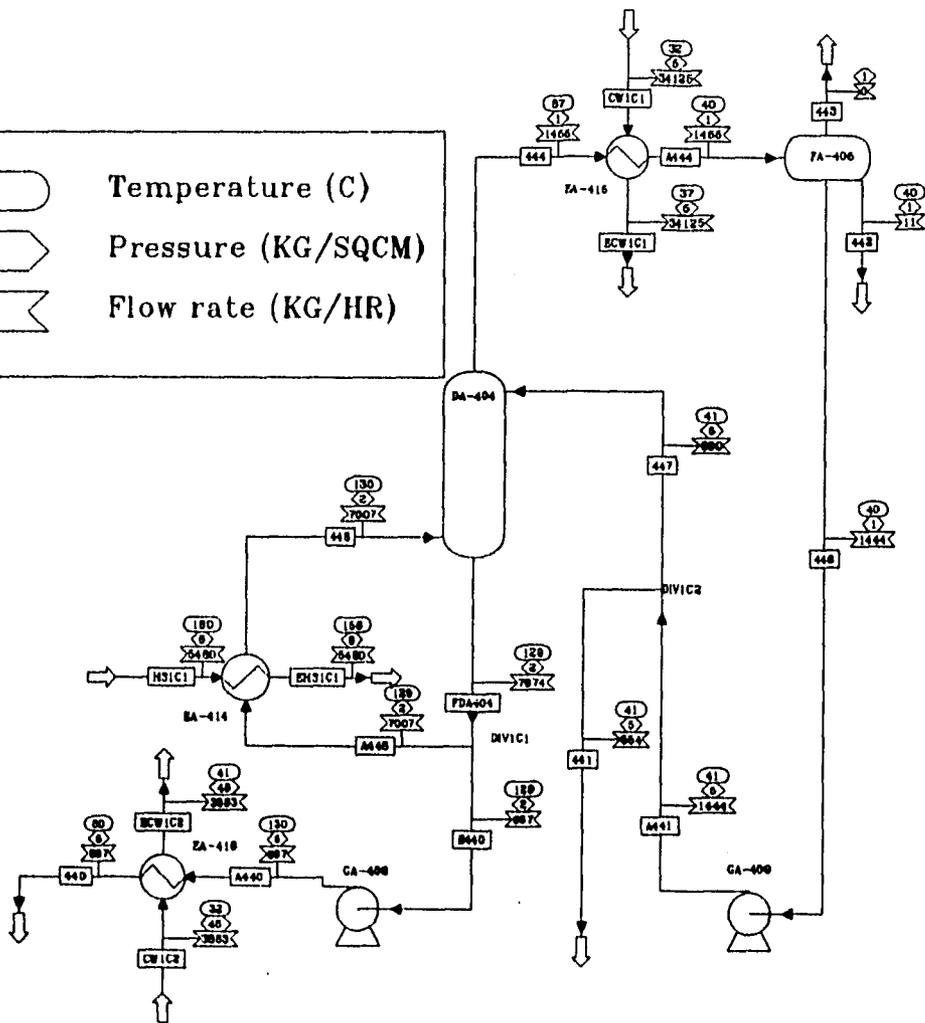
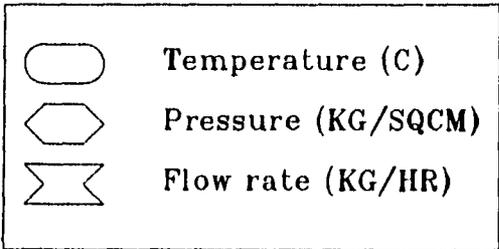
DESTILACION DE ETILBENCENO.



DESTILACION DE ESTIRENO.



RECUPERACION DE TOLUENO Y BENCENO.



BIBLIOGRAFÍA.

Libros.

Aspen Plus "Introductory Manual" Release 8.3 (for Pc's), published by Aspen Technology Inc. Cambridge, Massachussetts, 1990.

Edgar T.F. and Himmelblau D.M. "Optimization of Chemical Processes" McGraw-Hill, Inc 1988.

Fletcher, Roger "Practical Methods of Optimization" 2° de. John Wiley & Sons 1987.

Giral José, Barnés Francisco y Ramírez Alejandro "Ingeniería de Procesos" 1° edición, edit: Alhambra.

Hartman Klaus & Kaplick Klaus "Analysis and Synthesis of Chemical Process Systems" edit: Elsevier

Hussain Asghar. "Chemical Process Simulation" 1° ed, 1986, J. Wiley Co.

James A. Kent "Riegel's Handbook of industrial chemistry" ninth edition. Van Nostrand Reinhold New York 1992

Kirk-Othmer "Encyclopedia of chemical technology" Fourth edition 1993 Volume 8 John Wiley & Sons

Levenspiel Octave "Chemical reaction engineering" second edition. John Wiley & Sons, inc 1972

Mark, Bikales, Overberger, Menges "Encyclopedia of polymer science and engineering" .2nd edition. Vol. 6 John Wiley & Sons USA 1989.

Morrison Thornton Robert & Boyd Neilson Robert "Química orgánica" segunda edición Addison-Wesley Iberoamericana 1987

PEMEX Statistical yearbook 1991

Rudd Dale F. & Watson Charles C. "Estrategia en Ingeniería de Procesos" edit: Alhambra, 1976.

Smith J.M. "Chemical Engineering Kinetics" Third edition. McGraw Hill international editions chemical engineering series 1981.

Treybal Robert E. "Operaciones de Transferencia de Masa" 2° edición edit. McGraw Hill cap. 9

W. Harmon Ray, Szekely Julian "Process Optimization" ed, John Wiley & Sons 1973.

Artículos.

Shepard M. Charles and Maler E. Edward "Ethylbenzene Dehydrogenation Reactor Model" Ind. Chem. Process Des. Dev. 1986, 25, 207-210.

Clough E. David and Ramirez W. Fred "Mathematical Modeling and Optimization of Dehydrogenation of Ethylbenzene to Form Styrene" AIChE Journal 1976, 22, 6, 1097-1105.

Sheel J.G.P and Crowe C.M. "Simulation and Optimization of an Existing Ethylbenzene Dehydrogenation Reactor" The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol, 47, April, 1969, 183-187.

Sundaram K.M., Sardina H., Fernandez Baujin J.M. and Hildreth J.M "Styrene Plant Simulation and Optimization" Hydrocarbon Processing 1991, 93-97.

Wenner R. Ralph and Dybdal C. Ernest "Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene" Chemical Engineering Progress vol, 44, No. 4, April 1948, 275-286.

Carra Sergio and Forni Lucio "Kinetics of Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene" Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1965, 4, 3, 281-285.

Govindarao V.M.H., Deshpande P.K, and Kuloor N.R. "Ethylation of Benzene" I&EC Process Design and Development vol,7.No.4, October 1968, 573-580.