

145



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

METODOLOGIA PARA LA EVALUACION Y DISEÑO  
DE HORNOS DE ETILENO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

EDWIN DANIEL SAN VICENTE AGUILLON



FACULTAD DE  
QUÍMICA

MEXICO, D.F.

277468

2000



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.

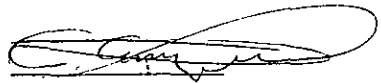
**JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE :** Prof. Alejandro Anaya Durand  
**VOCAL :** Prof. Claudio Armando Aguilar Martínez  
**SECRETARIO :** Prof. Caritino Moreno Padilla  
**1er. SUPLENTE :** Prof. Luis Angel López Latorre  
**2do. SUPLENTE :** Prof. Mariano Pérez Camacho

**Sitio donde se desarrolló el tema :**

**Departamento de Diseño Térmico  
de Equipo de Combustión  
INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO**

**Asesor del tema : M.I. Alejandro Anaya Durand**



**Supervisor técnico : Ing. Ricardo Pulido Pérez**



**Sustentante : Edwin Daniel San Vicente Aguillon**



## Agradecimientos

A la Máxima casa de estudios de México "La UNAM" y a los profesores de La Facultad de Química por el invaluable legado que me dieron.

Al Instituto Mexicano del Petróleo en particular al Departamento de Análisis Energético y Diseño de Equipo de Combustión por otorgar el apoyo brindado en la ejecución de este trabajo.

Al Ing. Alejandro Anaya Durand y al Ing. Ricardo Pulido Pérez  
Por su orientación y compromiso en el desarrollo del documento.

A mis compañeros y amigos del IMP que estuvieron pendientes de mi desempeño en este trabajo. Por su constante motivación.

## Agradecimientos

A mis padres Leonor y José Luis porque todo lo que han hecho por mí lo hicieron por amor...

A mi Hermano Luis Alejandro y a toda la familia.

A Liliana por aceptar vivir conmigo la parte más importante de esta aventura que es mi vida.

A mis compadres Allan, Braulio, Claudia, Daniel, Mauricio, Miguel, Ricardo, Roberto y Oliver porque mas que amigos han sido hermanos para mí.

Al la persona mas importante de mi vida, porque al conocerlo he visto el verdadero significado de la palabra Dios, dedico esta tesis a mi hijo...

Diego David

A Ramón Aguillon Servín por estar siempre conmigo....

## ÍNDICE

### INTRODUCCIÓN

### OBJETIVO

### CAPÍTULO I      GENERALIDADES

- 1.1 *Características del Etileno*
  - 1.1.1 *Propiedades Físicas*
- 1.2 *Panorama Industrial*
- 1.3 *Proceso de Obtención de Etileno*
- 1.4 *Materias Primas*
  - 1.4.1 *Efecto de la Alimentación en la Producción de Etileno*
- 1.5 *Diseño de Hornos*
- 1.6 *Mecanismos de Transferencia de Calor en un Horno de Etileno*
  - 1.6.1 *Transferencia de Calor por Conducción*
  - 1.6.2 *Transferencia de Calor por Convección*
  - 1.6.3 *Transferencia de Calor por Radiación*
- 1.7 *La Combustión*
- 1.8 *Pirólisis de Hidrocarburos*
  - 1.8.1 *Mecanismo de la Reacción de Pirólisis*
  - 1.8.2 *Cinética Propuesta para las Reacciones de Pirólisis*
    - 1.8.2.1 *Análisis de Velocidad en Reacciones Complejas*
  - 1.8.3 *Reacciones Complejas de Primer Orden*

**CAPÍTULO II                    DISEÑO DEL HORNO REACTOR**

- 2.1 El horno como reactor tubular
- 2.2 Tecnología de pirólisis
- 2.3 Balance de Materia y Energía
  - 2.3.1 Ecuación de Conservación de Masa
  - 2.3.2 Ecuación de Conservación de Energía
  - 2.3.3 Ecuación de Conservación de Momentum
- 2.4 Variables de Operación
- 2.5 Ecuaciones de Balance para el Modelo Multi-Componente
- 2.6 Formación de Coque en el Horno (Coquización)
- 2.7 Cálculo de la Temperatura de Pared
- 2.8 Algoritmo de Cálculo

**CAPÍTULO III                EVALUACION LA SECCIÓN DE RADIACIÓN**

- 3.1 Transferencia de Calor en la Cámara de Combustión
  - 3.1.1 Energía Radiante
  - 3.1.2 Contribución de la transferencia de calor por convección
- 3.2 Ecuación de Wimpress
  - 3.2.1 Balance de Energía en la sección Radiante
- 3.3 Evaluación de un Horno por el Método de Fluxes
- 3.4 Consideraciones para el diseño de Hornos
- 3.5 Planteamiento de la solución la Sección de Radiación

## **CAPÍTULO IV EVALUACION LA SECCIÓN DE CONVECCIÓN**

- 4.1 Precalentador de Carga al Horno
- 4.2 Tubos Escudo
  - 4.2.1 Número de Hileras de Tubos Escudo
  - 4.2.2 *Absorción de Calor en los Tubos Escudo*
  - 4.2.3 Energía Radiante que llega Tubos Escudo
  - 4.2.4 Caída de presión de los gases de combustión en los tubos escudo
  - 4.2.5 Secuencia de Cálculo
- 4.3 Banco de Tubos Aletados
  - 4.3.1 Transferencia de calor en el banco de tubos aletados
  - 4.3.2 Caída de presión por el lado de los gases de combustión

## **CAPÍTULO V EVALUACIÓN DE UN CASO PRÁCTICO**

## **CAPÍTULO VI ANALISIS DE REULTADOS Y CONCLUSIONES**

## **BIBLIOGRAFIA**



## Introducción

Aún cuando la reciente crisis económica nacional ha causado un aumento considerable en los costos de operación de un sin número de industrias que utilizan como combustible Gas Natural, Gas LP, Combustóleo, etc., las industrias petroquímica y de refinación del petróleo han puesto sus objetivos en incrementar su mercado aumentando su capacidad productiva y mejorando la calidad de sus productos. Por estas razones ambas industrias han realizado proyectos de ampliación de sus instalaciones o únicamente modernización de sus equipos principales, para así proporcionar un mejor servicio a sus clientes.

Con el paso del tiempo, los procesos de estas dos industrias se han convertido en el centro de atención de tecnólogos nacionales e internacionales, que se han entregado a la tarea de desarrollar métodos de evaluación y diseño de los equipos más importantes en estos procesos. La aparición de diseños de equipo con materiales más resistentes, nuevos servicios, y un mejor aprovechamiento de la energía manejada, hace que se incremente considerablemente la eficiencia de sus unidades productivas.

Un diagnóstico oportuno de los equipos críticos, que han estado en operación durante muchos años, permite tomar decisiones de peso, económicamente hablando, sobre la modernización o sustitución de los mismos. El paro no programado en una unidad productiva, por una falla o mala operación de un equipo crítico, es una situación indeseable y muy costosa, ya que por obvias razones las utilidades que se obtienen del producto procesado se ven detenidas hasta que la unidad productiva reanude sus actividades, sin considerar que las unidades de procesamiento subsecuentes no cuentan con la materia prima necesaria para abastecer sus procesos y por lo tanto tengan la necesidad de importarla. Por otro lado, con respecto al equipo crítico dañado, por la premura de reanudar actividades, las medidas tomadas son directas, sustituyendo las

partes afectadas con las refacciones correspondientes y posteriormente se realiza un estudio que dictamine las causas del fallo. En concreto las medidas correctivas e inversión definitivas en el equipo se realizan con base al dictamen del diagnóstico elaborado para el equipo, en el que se puede proponer desde un cambio en las condiciones de operación, (flujo, temperatura, presión, etc.) hasta la sustitución del equipo actual por uno nuevo.

En una planta petroquímica, hay dos categorías de equipo: Los equipos que generan los servicios auxiliares y los críticos. Los equipos que generan los servicios auxiliares del proceso principal, cuyo número es relativamente mayor respecto a los críticos, tienen un menor impacto económico, en comparación con los equipos críticos, que son más grandes y costosos por la función tan importante que desempeñan en el proceso. Dentro de esta última categoría se encuentran los hornos de pirólisis, que son calentadores a fuego directo que a través de elevadas temperaturas promueven un sin número de reacciones químicas de ruptura y unión de cadenas de hidrocarburos, como son el caso de corrientes de crudo en hornos reductores de viscosidad o de hidrocarburos ligeros en hornos de pirólisis.

El etileno es materia prima en el procesamiento de muchos productos químicos, por lo que su manufactura es un proceso que durante muchos años se ha mantenido vigente en las plantas petroquímicas. A unos años del siglo XXI, la tecnología del proceso de producción de etileno, se ha visto enriquecida con múltiples desarrollos en el terreno de los materiales de construcción y diseño de los equipos críticos como son los hornos de pirólisis. En el afán de contribuir con el desarrollo tecnológico que ha venido siguiendo al proceso de producción de etileno vía pirólisis de etano, surge la idea de elaborar este trabajo, como parte de un conjunto de herramientas que permitan realizar análisis operacionales (conversión de materia prima, productos y subproductos no deseados, etc.) y energéticos (eficiencia térmica y ahorro de energía) de estos hornos.

## Objetivos

- Proporcionar criterios y recomendaciones para los estudiantes de ingeniería química que estén interesados en el diseño y la operación de los hornos de pirólisis, y los operadores de estos equipos.
- Que el estudiante y los operadores conozcan de manera sencilla y condensada, una metodología para realizar estudios de los hornos de pirólisis, que les permitan plantear estrategias de evaluación, diseños preliminares de la geometría de los equipos, y estudios de modificaciones, incrementando así la sensibilidad sobre la importancia de los hornos reactores en la industria petroquímica.

---

# **Generalidades**

(Capítulo I)

---

## 1. GENERALIDADES

### 1.1 Características del Etileno

El etileno (eteno  $H_2C=CH_2$ ) es el más ligero de los hidrocarburos olefinicos. Debido a su doble enlace, es un componente altamente reactivo que puede ser convertido a un gran número de intermediarios y productos terminales de apreciable valor para la industria petroquímica. A escala industrial el etileno es transformado por medio de una extensa variedad de reacciones químicas como son la adición, la oxidación, la polimerización, etcétera.

#### 1.1-1 Propiedades Físicas

El etileno es un gas inflamable, incoloro, con un olor ligeramente dulce. Las propiedades termodinámicas y físicas del etileno han sido objeto de extensas investigaciones [1]. La Tabla 1 lista las propiedades físicas del etileno.

**TABLA 1. PROPIEDADES FÍSICAS**

Peso Molecular	28 0536 UMA
Punto Triple	
Temperatura	-169.19 °C
Presión	0.11 kPa
Calor Latente de Fusión	3,350 J/mol
Punto de Ebullición Normal (@ 0 °C y 1 atm)	
Temperatura	-103.71 °C
Calor Latente de Vaporización	13,540 J/mol
Densidad del líquido	20.27 mol/dm <sup>3</sup>
Calor Específico del líquido	67.4 J/mol K
Viscosidad del Líquido	1.61x10 <sup>-4</sup> Pa s
Viscosidad del gas	
Tensión Superficial del Líquido	0.0164 N/m
Calor Específico de Gas Ideal (a 25°C)	42.82 J/mol K
Punto Crítico	
Temperatura	9.2 °C
Presión	5,042 kPa
Densidad	7.635 mol/dm <sup>3</sup>
Factor de Compresibilidad	0.2813
Calor de Combustión del gas a 25°C	1,411 kJ/mol
Límites de inflamabilidad a 1 atm. y 25°C	
Límite inferior en aire	2.7 %mol
Límite Superior en aire	36 %mol
Temperatura de Auto-Ignición en aire a presión atmosférica	490 °C

## 1.2 Panorama Industrial

Usado básicamente para la producción de materiales poliméricos como plásticos, fibras, películas, lubricantes, resinas, adhesivos y elastómeros, el etileno se encuentra presente en artículos de uso cotidiano. Otros usos importantes son la producción de solventes, anticongelantes, surfactantes, y plastificantes, estos con gran demanda industrial.

La necesidad de incrementar la producción de compuestos orgánicos derivados del etileno, tanto en México como en otros países, hace necesario el diseño y construcción de plantas productoras de etileno de mayor capacidad.

Las primeras unidades productivas de etileno en México fueron construidas en el complejo petroquímico en Cangrejera, Ver., estas plantas de capacidades de procesamiento de carga de 30,000 toneladas al año, cumplían con las necesidades del mercado de aquella época, pero la creciente demanda de este producto y sus compuestos derivados como son: el óxido de etileno y el polietileno de alta y baja densidad, generó la creación de muchos proyectos que buscaban aumentar la producción de estos compuestos. Actualmente están vigentes proyectos que tienen por objetivo, *elaborar la ingeniería básica y de detalle, para la modernización de los hornos de etileno de las plantas existentes,* y la instalación de nuevos hornos que eleven la producción anual de este compuesto.

La complejidad del proceso de producción de etileno, radica en la generación y la separación de los componentes de alto valor comercial, del resto de subproductos y materia prima no convertida en la primera etapa de procesamiento. Para esto se requieren hornos reactores, un promedio de 20 torres de destilación, (que se encargan de separar la mezcla de olefinas que sale del horno), 15 tanques a presión, 200 cambiadores de calor (entre ellos los encargados del apagado de la reacción a la salida del horno y aquellos responsables de la integración térmica de las corrientes de la planta), de 3 a 8 compresores y de 5 a 8 pares de hornos de pirólisis, además del equipo de bombeo, torres de enfriamiento y otros servicios requeridos.

Los hornos de pirólisis han sido el centro de estudio de grandes compañías generadoras de tecnología como Kellogg, Stone & Webster, KTI y ABB Lummus, debido a la importancia de estos equipos en el proceso de la transformación de materia prima a etileno, las propuestas de mejoramiento de los hornos planteadas por estas compañías, compiten fuertemente por obtener la hegemonía en este campo y sobre todo por ver implementada su tecnología en toda y cuanta unidad productiva exista. Las estrategias que abordan cada una de las compañías concursantes pueden basarse en cuestiones como la metalurgia de la tubería, el diámetro y número de tubos colocados dentro de la cámara de radiación, la localización de los equipos de apagado, los principios de operación de la planta, construcción y mantenimiento.

### 1.3 Proceso de Obtención de Etileno

Cuando se hace pasar una mezcla de hidrocarburos, a través de la tubería que se localiza en el interior de la cámara de radiación de un horno de pirólisis, y es calentada de 500 a 700°C aproximadamente, se transforma en una mezcla de alcanos, alquenos e hidrógeno por efecto de las reacciones de pirólisis.

La pirólisis como tal, es la descomposición térmica de moléculas de hidrocarburos alifáticos, en la mayoría de los casos, para formar moléculas pequeñas o menos saturadas, bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. Los procesos que involucran reacciones de pirólisis, por poner un ejemplo típico, se utilizan para producir gasolina a partir de hidrocarburos con temperaturas de ebullición muy alta, asimismo para la formación de etileno partiendo de etano, propano y parafinas ligeras.

En la Industria petroquímica la pirólisis se lleva a cabo dentro de un horno calentado a fuego directo por quemadores de gas o combustóleo, estos quemadores se encuentran colocados estratégicamente en las paredes del horno, para proporcionar un flujo de calor constante a cada centímetro cuadrado de tubería. En la fig. 1 se muestran los tipos de hornos de pirólisis que existen actualmente.

El horno de etileno es fundamentalmente una combinación de un calentador a fuego directo y un reactor químico, en él, se lleva a cabo mediante la pirólisis de hidrocarburos, la formación de etileno y subproductos.

El horno está dividido en dos secciones, la sección de convección y la de radiación.

La sección de radiación cuenta con un banco de tubos suspendidos verticalmente al centro de la cámara de combustión, a través del cual fluye la materia prima, alcanzando en esta parte la temperatura más alta de todo su recorrido por el horno. A este banco de tubos que opera como un reactor tubular se le denomina comúnmente "serpentin", por su geometría y arreglo en forma de zig-zag. Los quemadores localizados en las paredes internas del horno, se encargan de proporcionar la energía necesaria al serpentín, esta energía es cedida en un 90% por la radiación de la flama y gases de combustión, y en un 10% por la convección que ocurre dentro de esta sección.

En la sección de convección, la materia prima proveniente de tanques de almacenamiento o de límites de batería, entra al horno. Esta sección consta de varios bancos de tubos, que a diferencia del serpentín de la sección de radiación, están en posición horizontal, a través de ellos se precalienta y mezcla con vapor de agua la carga de hidrocarburos. La función principal de la sección de convección es aumentar el rendimiento térmico del horno, usando la energía que conservan los gases de combustión después atravesar la sección de radiación, para llevar la mezcla de hidrocarburos y vapor a una temperatura óptima que permita que las reacciones comiencen, en la sección de radiación. Los gases de combustión provenientes de la sección de radiación, pasan directamente a la

sección de convección. En la transición de una sección a otra los gases pueden alcanzar temperaturas de 1300 °C y el fluido de proceso en el interior de los tubos es calentado a 550 °C aproximadamente. La energía residual de los gases de combustión, es transferida a los bancos de tubos de la sección de convección, en un 90% por el mecanismo de convección y en un 10% por radiación, cabe mencionar que estas condiciones pueden ser distintas para cada tipo de alimentación y de horno.

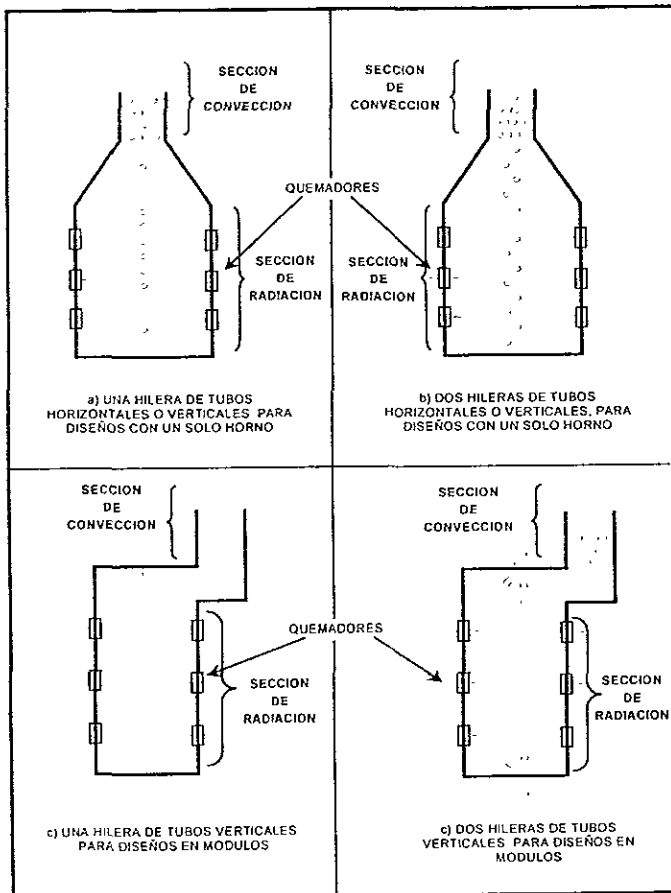


Fig 1 Distintos arreglos en el interior de los Hornos de Pirólisis



Del último tubo localizado en la sección de radiación, sale una corriente constituida principalmente de etileno, propileno y butileno, esta corriente es enfriada inmediatamente en una línea de intercambio de calor, para evitar reacciones secundarias tales como la formación de coque, posteriormente el producto frío se envía a la sección de fraccionamiento, donde son separados los compuestos de alto valor comercial de la materia prima que no reaccionó.

Una planta de etileno funciona como una conexión entre los grandes complejos petroquímicos y la industria de la transformación. Desde los hidrocarburos ligeros hasta el gasóleo pesado, pueden usarse para producir etileno, propileno, u otros compuestos que representen mayores beneficios económicos en el mercado. En la búsqueda por obtener altos rendimientos en el proceso y mayores utilidades en la venta del producto, se han probado una amplia variedad de materias primas, en función del producto que se desee obtener en mayor cantidad y del consumo de servicios que se requiere en el proceso.

Existe una gran diversidad de procesos para la obtención de etileno y cada uno puede utilizar diferente tipo de carga. En la tabla 2 se muestran los tipos de alimentaciones comúnmente usadas en los hornos de pirólisis y la proporción en peso que guardan los productos obtenidos, con la carga total alimentada.

**TABLA 2. CARGA DE ALIMENTACIÓN Y PRODUCTOS**

CARGA / PRODUCTO	% peso de productos obtenidos referido al total alimentado (incluyendo recirculación de etano)			
	ETILENO	PROPILENO	BUTADIENO	AROMATICOS
ETANO	80.5	1.8	1.9	0.9
PROPANO	42.0	16.2	3.2	3.4
n-BUTANO	42.8	19.3	3.1	2.4
NAFTA	31.2	16.1	4.5	12.1
GASOLEO LIGERO	28.7	12.8	3.8	11.6
GASOLEO PESADO	27.3	12.8	3.6	13.6

Para continuar con la obtención del etileno, una vez que la materia prima pasa por el horno y es enfriada en la sección de apagado, los productos de la pirólisis, se inyectan por medio de un banco de compresores a un grupo de torres separadoras. En él, los compuestos valiosos son recuperados por diferencia en sus temperaturas de ebullición, estos productos pasan en primera instancia a la sección de demetanizado, en donde se obtiene una corriente de gas combustible, y la última sección es la sección de purificación, donde se separa el etileno obteniéndose con una pureza de aproximadamente 98 %.

En la Fig. 2 se muestra el esquema de una planta productora de etileno [2].

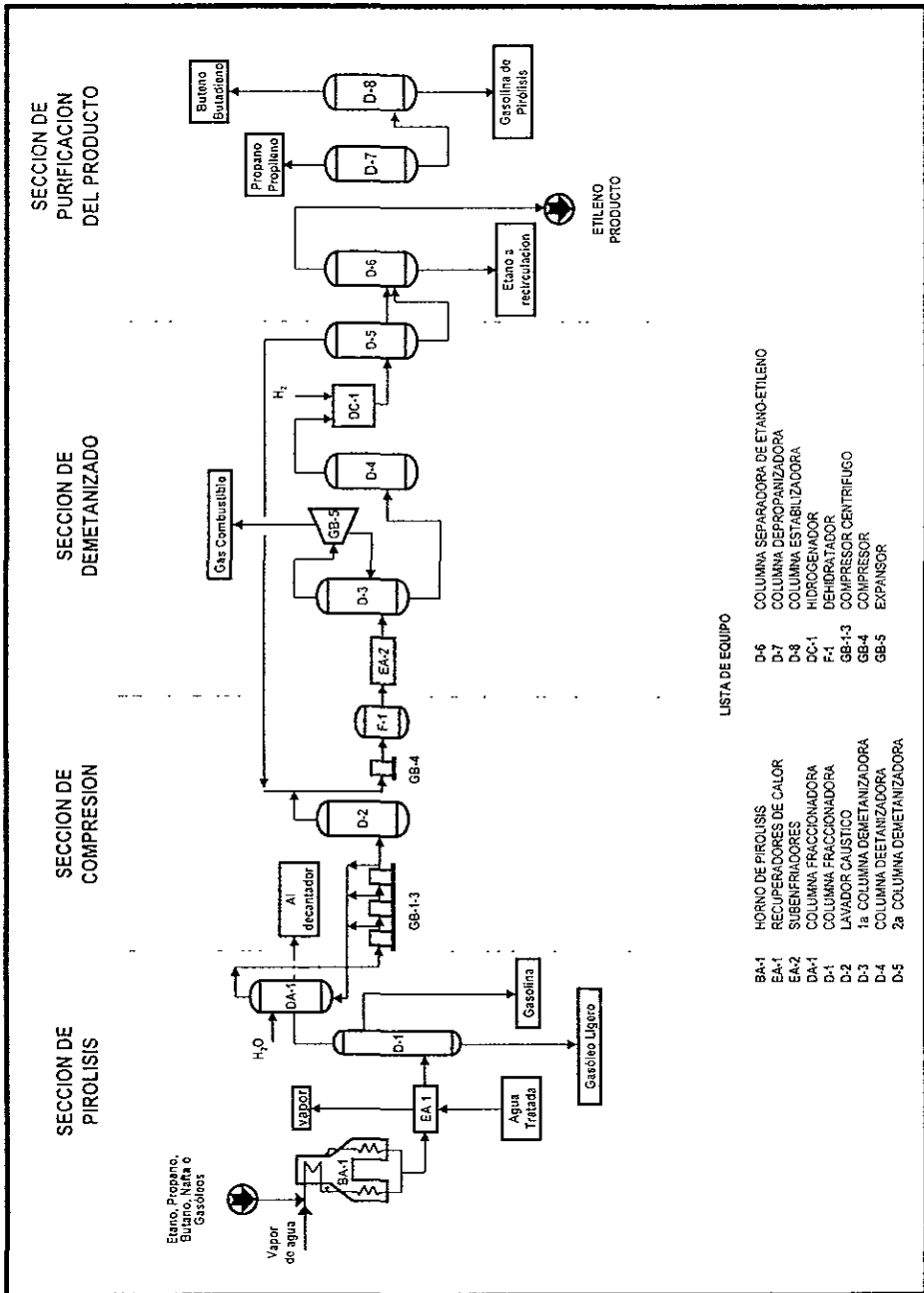


Fig 2 Diagrama de flujo del proceso de producción de etileno.

El proceso de producción de etileno se puede llevar a cabo en fase líquida y en fase gas. La pirólisis en fase líquida se caracteriza por temperaturas de 400°C a 510 °C y presiones de 25 kg·cm<sup>-2</sup> a 35 kg cm<sup>-2</sup>, mientras que en el proceso en fase gas, las temperaturas son de 538 °C a 650 °C y presiones menores de 14 kg·cm<sup>-2</sup>.

Las ventajas principales encontradas en la utilización de cargas líquidas en el proceso industrial son:

- Gran producción de gasolina de moderado octanaje
- Baja producción de gas.
- Disponibilidad para manejar diferentes composiciones
- Ciclos largos debido a la baja generación de coque.
- Fácil de controlar y buena flexibilidad

El proceso en fase gas no cuenta con estas ventajas, sin embargo una ventaja de la fase gas sobre la fase líquida es:

- La producción de gasolina de alto octanaje debido al empleo de bajas presiones y a la producción de olefinas y aromáticos ligeros.

Cuando el proceso se lleva a cabo en dos fases se tienen unidades combinadas (Líquido - Gas) con las siguientes ventajas:

- Plantas que favorecen el aprovechamiento de energía residual de sus corrientes. El exceso de calor del proceso puede ser usado para calentar la carga de alimentación.
- Mínima duplicación de equipos de proceso como torres fraccionadoras, hornos y separadores, usados en más de una etapa del proceso.
- El proceso térmico es selectivo. Varios productos pueden ser fraccionados individualmente bajo condiciones óptimas de operación a diferentes intervalos de temperatura.

Actualmente el etileno se produce a partir de gas natural, etano, propano y parafinas pesadas, así como con fracciones de crudo provenientes de su destilación primaria, tales como nafta, queroseno y gasóleo. Para el caso de gasóleo como materia prima, éste debe ser sometido a un tratamiento antes de ser alimentado al horno, para disminuir la cantidad de compuestos de azufre, como terpenos y mercaptanos que polimerizan con mucha facilidad.

Uno de los problemas operativos más comunes en los hornos, es la acumulación de coque en el interior de los tubos, éste material es un subproducto de la pirólisis y al irse acumulando forma una capa que impide la transferencia de calor al resto del fluido. Es por lo que muchas unidades productivas utilizan varios hornos alternadamente, así mientras unos se encuentran en operación, otros son sometidos a decoquización.

## 1.4 Materias Primas

La composición de la carga es una de las variables más importantes del diseño de los hornos de pirólisis, ya que dependiendo de ésta, se fijan las condiciones de operación, para obtener la más alta conversión de materia prima a etileno en el proceso. Esta variable es parte importante de la selección de las características del material con el que se construirá el serpentín del horno, también, determina directamente la cantidad de subproductos al final del proceso y es un factor importante en los costos de operación de la planta.

En la producción industrial de etileno se usan hidrocarburos ligeros como materia prima principal. En los E.U.A. el gas natural (NGL) ha sido la alimentación tradicional para la producción de etileno y propileno. Esas materias primas son en su mayor parte recuperables en las plantas de gas natural.

**TABLA 3. MATERIAS PRIMAS DE LOS PRINCIPALES PRODUCTORES DE ETILENO**

	ALIMENTACIÓN	PRODUCCIÓN
Japón	Nafta	ETILENO
E.U.A.	Gas Natural Etano Propano n-Butano	
Europa	Gasóleo Nafta	

Los aceites del crudo son clasificados de acuerdo a su composición en parafinas, naftas y mezclas de gasóleo.

Con base en la experiencia se conoce que las fracciones parafínicas ligeras de estructura de cadena lineal, producen grandes cantidades de etileno, propileno y butadieno, seguidas por las naftas y de las parafinas de cadena ramificada. Los compuestos aromáticos prácticamente no contribuyen a la producción de olefinas.

En el caso de cargas de hidrocarburos líquidos, las especies que otorguen mayor conversión al proceso, se miden por su temperatura de ebullición y su peso molecular. Así, el tratamiento al que será sometida la carga se determina con exactitud y de igual forma las condiciones favorables para obtener mayores rendimientos en el horno. La presión parcial de los hidrocarburos, el tiempo de residencia y la temperatura de reacción, son el tipo de variables que se busca optimizar. [3]

### 1.4-1 Efecto de la Alimentación en la Producción de Etileno

Desde el punto de vista técnico las reacciones de pirólisis para la producción de etileno requieren cumplir con las siguientes características:

- Una alimentación de hidrocarburos altamente saturada.
- Un perfil de temperatura creciente a lo largo del serpentín
- Baja presión parcial de hidrocarburos.
- Tiempos de residencia cortos en la sección radiante.
- Enfriamiento rápido de los productos a la salida del horno.

La selección de la materia prima que se usará en una unidad productiva de etileno, depende de varios factores, por ejemplo el tipo de sistema que se emplea, si se trata de gases como etano, propano, butano, y mezclas de ellos o cargas líquidas como naftas y gasóleo, así como la facilidad con la que lleguen las materias primas a los productores de etileno.

A continuación se muestran algunos parámetros sobre los cuales se puede elegir la alimentación adecuada:

**a) Costos de la materia prima:** Estos son una parte importante de los costos de producción de etileno. En la fig. 3 se observa el efecto que tiene el valor del combustible en los costos de materia prima para la producción de una libra de etileno.

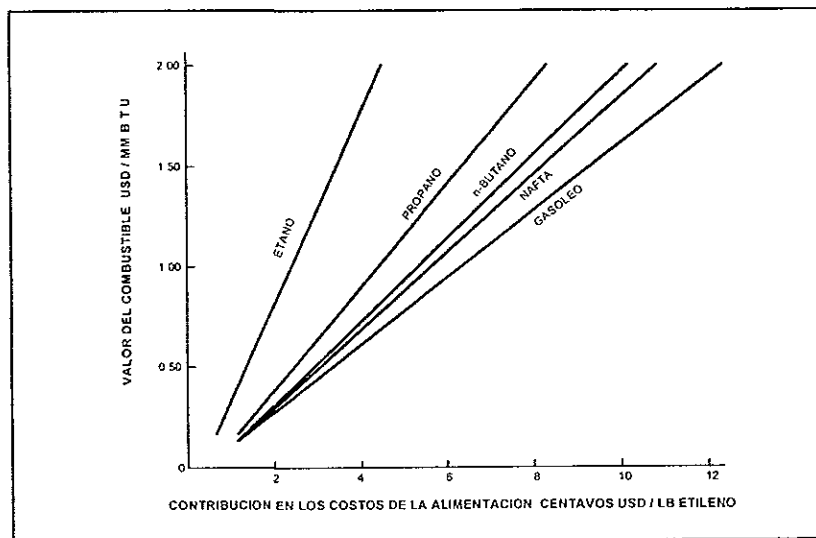


Fig 3 Efecto del valor del combustible en los costos de producción ("How feedstocks affect ethylene", Zdonik S.B , Basseler E.J y Hallee L.P. 1974.)

Debido que para el etano hay una alta conversión a etileno, la fig.3 muestra que el valor del combustible es menos importante para esta alimentación y más importante a medida que incrementa el peso molecular de la materia prima. Sin embargo, si el valor de los subproductos está incluido, el costo neto de la carga tenderá a ser más atractivo para cargas con compuestos pesados

## b) Características de las Materias Primas

- Gas de Refinería.**- Mientras esté disponible puede ser una materia prima atractiva para la producción de etileno, porque éste puede contener apreciables cantidades de etileno que puede recuperarse como producto. El contenido de etano y propano puede ser recuperado y utilizado para incrementar la producción de etileno. Cuando el gas de refinería es usado, la planta debe tener una sección de purificación, donde se separan el etano y propano del metano e hidrógeno y se alimentan a los hornos de pirólisis de etano y de propano en forma individual. Esto equivale a usar etano y propano puros en la alimentación.

- Etano.**- Es preferible sobre cualquier otro tipo de alimentación para la producción de etileno. El etano es pirolizado hasta un grado de conversión de 60% al 65% por paso, con un mínimo de subproductos; es una alimentación ideal cuando los productos secundarios solo sirven como combustible

- Propano.**- El propano normalmente es pirolizado hasta un grado de conversión entre el 65% al 93% por paso dependiendo de la relación deseada de propileno a etileno. A una conversión del 93% por paso, el rendimiento final de etileno es aproximadamente de 47% por paso

- n-Butano.**- Son muy pocas las plantas existentes en las que se usa el butano para producir etileno, debido a que la parte que no reacciona sale con los productos  $C_4$ , diluyendo el butadieno y los butenos, y haciendo más costosa y difícil su separación. Pirolizado para la producción de etileno, cuando está disponible a un precio competitivo, consigue una conversión del 96% por paso, el rendimiento de etileno es del 40% en peso aproximadamente y del 14% en peso de propileno. El isobutano no se usa comúnmente como alimentación ya que aunque tiene una conversión alta la producción de etileno es baja.

- Nafta.**- La ventaja de usar cargas de nafta estriba en la obtención de un intervalo amplio de subproductos. Las naftas son caracterizadas por su peso específico, punto de ebullición, relación carbono/hidrógeno y el análisis PONA (Parafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos), componentes que influyen en la formación de etileno. Las parafinas normales influyen en la formación de etileno, las isoparafinas a la de propileno y los naftenos a la producción de butadieno. Es difícil medir la conversión exacta debido a que los componentes de las naftas pirolizan a diferentes grados de conversión.

•**Gasóleos.**- Usando gasóleo se obtiene mayor cantidad de gasolina de pirólisis que usando nafta para producir una misma cantidad de etileno. Anteriormente se usaba el gasóleo para producir aromáticos y naftenos, pero desde los 40's se desarrolló la tecnología para usarlo para producir etileno

También se pueden usar aceites pesados como alimentación usando tiempos de residencia cortos y obteniendo los productos a temperaturas más altas que las demás alimentaciones.

Para términos de conversión se usan las siguientes expresiones:

$$\% \text{CONVERSION} = \frac{\text{Alimentación convertida (kg h}^{-1}\text{)}}{\text{Alimentación (kg h}^{-1}\text{)}} \times 100$$

$$\text{EFICIENCIA DE CONVERSION} = \frac{\text{Etileno formado (kg h}^{-1}\text{)}}{\text{Alimentación convertida (kg h}^{-1}\text{)}} \times 100$$

En la tabla 4 se muestran datos típicos de la conversión de hidrocarburos ligeros y en la tabla 5 para naftas y gasóleos a baja y alta severidad.

TABLA 4. DATOS TIPICOS DE CONVERSION PARA HIDROCARBUROS LIGEROS

ALIMENTACION	ETANO		PROPANO		n-BUTANO		i - BUTANO	
	60 %		92 %		96 %		51 %	
CONVERSION								
COMPONENTE	ALIMENT	PRODUC	ALIMENT	PRODUC	ALIMENT	PRODUC	ALIMENT	PRODUC
%MOL								
H <sub>2</sub>		32.7		13.8		9.0		13.1
CH <sub>4</sub>		6.3		36.3		37.2		21.6
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		0.2		0.3		0.5		....
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.0	33.8		30.0		28.5		2.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	95.2	24.9	0.4	5.0		6.2		1.5
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.2	2.0	...	7.6		10.8		12.8
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.6	0.2	98.2	4.2		0.5		3.0
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>					2.9	...	95.0+	30.2
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>			1.4		97.0	1.8		0.7
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>		0.4		1.2		1.1		....
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>								14.0
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>						0.8		....
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>		0.5		1.6	0.1	3.6		0.4
TOTAL	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

(\*How feedstocks affect ethylene'. Zdonik S.B., Basseler E.J. y Hallee L.P. 1974.)

**TABLA 5. DATOS TÍPICOS DE CONVERSION PARA HIDROCARBUROS LÍQUIDOS A BAJA Y ALTA SEVERIDAD**

ALIMENTACIONES CARACTERISTICAS	NAFTA	GASOLEO		
° API	67.0	38.6		
GRAVEDAD ESPECIFICA 15 / 15°C	0.713	0.832		
INTERVALO DE EBULLICION ° C	32.2 - 171.1	232.2-326.7		
FACTOR DE CARACTERIZACION DE WATSON	12.3	11.98		
HIDROGENO (%)	15.2	13.7		
AROMATICOS (%)	7	24		
CONVERSION(% PESO)				
	SEVERIDAD			
	BAJA	ALTA	BAJA	ALTA
CH <sub>4</sub>	10.3	15.0	8.0	13.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	25.8	31.3	19.5	26.0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.3	3.4	3.3	3.0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	16.0	12.1	14.0	9.0
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	4.5	4.2	4.5	4.2
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	7.9	2.8	6.4	2.0
BTX (benceno, tolueno y xilenos)	10.0	13.0	10.7	12.6
C <sub>5</sub> + (204.44°C) diferentes de BTX	17.0	9.0	10.0	8.0
COMBUSTOLEO	3.0	6.0	21.8	19.0
H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.2	3.2	1.8	1.4
TOTAL	100.0	100.0	100.0	100.0

("How feedstocks affect ethylene", Zdonik S.B., Basseler E.J. y Hallee L.P. 1974.)

## 1.5 Diseño de Hornos

Los hornos de pirólisis son calentadores a fuego directo con reacción química, por lo que deben estudiarse por una parte como reactor y por otra como un calentador.

Los calentadores a fuego directo son equipos de vital importancia dentro de la industria de refinación y petroquímica; en estos equipos la energía calorífica que es desprendida por la combustión es transferida a una corriente de proceso. Los hornos pueden ser clasificados como sigue:

1.- Calentadores en los que se suministra calor sensible, latente o ambos a una corriente de proceso para cumplir un servicio determinado, sin que se lleve a cabo alguna reacción. Su diseño debe enfocarse primordialmente a obtener la temperatura de salida deseada de la corriente de proceso, y cuando se requiera, con su correspondiente vaporización, cumpliendo con la caída de presión permitida.



2 - Hornos de pirólisis por ejemplo, hornos reductores de viscosidad, hornos reformadores, hornos de etileno, para llevar a cabo reacciones endotérmicas, requieren de una gran cantidad de energía, que es liberada por un combustible. La finalidad de estos equipos es descomponer la materia prima en productos específicos, a través una carga térmica proporcionada en el tiempo requerido para obtener la conversión óptima, con una mínima cantidad de reacciones secundarias indeseables. El diseño de los hornos involucra los mecanismos de las reacciones que ocurren dentro de los tubos y el manejo de las variables que afectan el funcionamiento del horno, lo cual se hace con modelos y métodos matemáticos complejos como el método de Hottel y Cohen [4]. Cualquier simulación de un horno reactor deberá incluir un modelo del reactor y otro de la cámara de radiación.

Para el diseño de los hornos de pirólisis se necesita hacer un conjunto de pequeños balances de materia y energía en el serpentín y gases de combustión, por lo que al diseñarse se considera una localización específica de los quemadores de tal forma que se obtenga la distribución deseada de flujo de calor por unidad de área.

Para determinar el flujo de calor y el nivel de temperatura a lo largo del serpentín es necesario distinguir diferentes regiones o zonas dentro de la cámara de radiación; a este artificio se le conoce como "Técnica de zonificación", con lo que se obtiene una simulación confiable de la distribución de la intensidad de calor en la sección de radiación [5].

El horno de pirólisis debe ser capaz de precalentar y proporcionar el calor de reacción a la carga, de tal manera que aumente al máximo la conversión de etileno mientras se mantiene baja la formación de coque. Para lograr esto se debe tener conocimiento de la cinética de las reacciones precursoras de la formación de coque que ocurren dentro de los tubos y experiencia en el diseño de hornos convencionales sin reacción, ya que unidos estos conceptos permiten que se diseñen adecuadamente los hornos de pirólisis.

Para la obtención de etileno el suministro de calor en los hornos de pirólisis debe ser controlado y homogéneo para dar la distribución de calor requerida y evitar "puntos calientes" que provocan la formación excesiva de coque como resultado de un sobrecalentamiento del tubo y de los hidrocarburos.

Anteriormente había una gran variedad de tipos de hornos, pero la experiencia ha mostrado que se logra la mejor distribución y control del suministro de calor con quemadores de flama corta en las paredes de la sección de radiación con el serpentín colocado al centro, ya sea en una o dos hileras (ver figura 1). Los quemadores se encuentran alineados en las paredes del horno para graduar la intensidad de calor a lo largo del serpentín. Esta graduación se obtiene regulando la presión del gas combustible ó regulando el flujo de combustible (dependiendo del combustible usado) para las diversas zonas de control.

La elección apropiada del arreglo y espaciamiento de tubos, combinados con el control del flujo de combustible a los quemadores y una rerradiación adecuada del refractario, son elementos que controlan la distribución del calor sobre la circunferencia del tubo.

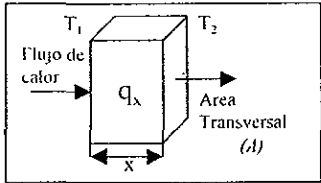
## 1.6 Mecanismos de Transferencia de Calor en un Horno de Etileno

En el caso del horno de pirólisis, la transferencia de calor se divide en dos partes, ambas igualmente importantes para el proceso. La primera parte consta de un 90% de transferencia de calor por radiación y un 10% por convección, debido a la naturaleza del mecanismo dominante a esta parte del horno se le denomina "Sección de Radiación" o "Cámara de combustión". Por otro lado, la segunda parte del horno se encuentra controlada por la transferencia de calor por convección, pero también existe una contribución por radiación, que aunque es pequeña, puede ser cuantificada. A esta segunda parte se ha optado por llamarle "Sección de Convección" o "Precalentador de Alimentación", debido a la importancia que tiene el mecanismo de transferencia de calor por convección. Es importante hacer notar que la transferencia de calor por conducción está presente en las paredes recubiertas de refractario y en forma importante en el serpentín del horno.

### 1.6-1 Transferencia de Calor por Conducción.

La transferencia de calor por conducción se logra a través de dos mecanismos. El primero es la interacción molecular, en el cual las moléculas de niveles energéticos altos, identificados por su alta temperatura, ceden energía a moléculas adyacentes en niveles inferiores. Este tipo de transferencia sucede en todo tipo de sistemas, pero es característico de los sólidos. El segundo mecanismo de transferencia de calor por conducción es el de los electrones "libres", los cuales se presentan principalmente en los sólidos metálicos puros. La concentración de los electrones libres varía considerablemente para las aleaciones metálicas y es muy baja para los no metales. La facilidad que tienen los sólidos para conducir el calor varía directamente con la concentración de electrones libres; por lo tanto, se espera que los metales puros sean mejores conductores de calor. [6].

La siguiente expresión matemática representa el fenómeno de la transferencia de calor por conducción.

$$\frac{q_x}{A} = -k \frac{dT}{dx} \quad \text{Ec. (1-1)}$$


El diagrama muestra un bloque rectangular tridimensional. El eje horizontal de longitud está etiquetado como 'x'. El área de la cara frontal (perpendicular al eje x) está etiquetada como 'Área Transversal (A)'. El extremo izquierdo del bloque está etiquetado como T<sub>1</sub> y el extremo derecho como T<sub>2</sub>. Una flecha que apunta hacia la derecha a través del centro del bloque está etiquetada como 'Flujo de calor q<sub>x</sub>'.

Donde ' $q_x$ ' es la razón de flujo de calor en la dirección "x" en  $J\ s^{-1}$ , "A" es el área transversal a la dirección del flujo de calor en  $m^2$ ;  $dT/dx$  es el gradiente de temperatura en la dirección "x" en  $K/m$  y "k" es la conductividad térmica del material, que tiene unidades de  $J\ s^{-1}\ K^{-1}\ m^{-2}\ m$ . A la relación  $q_x/A$  que tiene unidades de  $J\ s^{-1}\ m^{-2}$ , se le llama flux de calor en la dirección de la coordenada 'x'. La expresión completa para el flux de calor es

$$\frac{q}{A} = -k\nabla T \quad \text{Ec. (1-2)}$$

donde " $q$ " es el vector de flujo de calor y " $\nabla T$ " es el gradiente de temperatura en forma vectorial. El signo negativo es necesario en las ecuaciones (1-1) y (1-2) debido a que el flujo de calor por conducción sucede en la dirección de un gradiente de temperatura decreciente, es decir, que el flujo de calor va de una temperatura mayor a una menor. Estas ecuaciones son respectivamente las formas escalar y vectorial de la ecuación de la relación de Fourier, conocida en ocasiones como la primera ley de Fourier de la conducción de calor.

De acuerdo con la primera ecuación de la ley de Fourier, el flujo de calor es proporcional al gradiente de temperatura, dicha proporcionalidad se respeta mediante la conductividad térmica "k".

### 1.6-2 Transferencia de Calor por Convección

La convección es la transferencia de calor entre partes calientes y frías de un mismo fluido por medio del mezclado entre ellas. El fluido adyacente a las superficies calientes recibe calor que luego transfiere al resto del fluido frío mezclándose con él. A este mecanismo se le llama convección natural. Si se produce agitación o turbulencia, tal como la provocada por un agitador o por altas velocidades que generen equipos como bombas o compresores en el flujo, el proceso es de convección forzada.

Este tipo de transferencia de calor puede ser descrito por la siguiente ecuación:

$$dQ = hAdT \quad \text{Ec. (1-3)}$$

donde

Q = Es el calor transferido,  $J\ s^{-1}$

h = Es el coeficiente de transferencia de calor,  $J\ s^{-1}\ m^{-2}\ K^{-1}$

T = Temperatura, K

A = Área de transferencia,  $m^2$

Cuando la Ec. (1-3) se escribe en su forma integrada " $Q = h A \Delta T$ ", se le conoce como "Ley de enfriamiento de Newton".

El coeficiente de transferencia de calor por convección " $h$ " es un término sobre el cual tiene influencia la naturaleza del fluido y la forma en la que este se desplaza, y debe ser evaluado con expresiones matemáticas particulares como la ecuación de Sieder y Tate, que es apropiada para flujo vertical turbulento en el interior de un tubo: [7]

$$\frac{hD}{k} = 0.027 \text{Re}^{0.8} \text{Pr}^{\frac{1}{4}} \left( \frac{\mu}{\mu_{\text{agua}}} \right)^{0.14} \quad \text{Ec. (1-4)}$$

donde

$h$  = Es el coeficiente de transferencia de calor,  $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K}^{-1}$

$D$  = Diámetro interno del serpentín, m

$k$  = Conductividad térmica del fluido,  $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$\mu, \mu_{\text{agua}}$  = Viscosidad del fluido y del agua,  $\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

$\text{Re}$  = Número de Reynolds

$\text{Pr}$  = Número de Prandtl

Y para evaluar el coeficiente de transferencia por convección de los gases de combustión Torrijos propone la siguiente ecuación desarrollada por Colburn:

$$\frac{h_c D_o}{k} = 0.36 \left( \frac{D_o G_{\text{max}}}{\mu} \right)^{0.6} \text{Pr}^{\frac{1}{4}} \quad \text{Ec. (1-5)}$$

donde

$h_c$  = Es el coeficiente de transferencia de calor por convección,  $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K}^{-1}$

$D_o$  = Diámetro externo del serpentín, m

$k$  = Conductividad térmica del gas de combustión,  $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$\mu$  = Viscosidad del gas de combustión,  $\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

$G_{\text{max}}$  = Masa velocidad máxima en la sección de convección,  $\text{g}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$

Simplificando la ecuación anterior para el caso de un fluido gaseoso en flujo vertical, se obtiene:

$$h_c = \frac{12.15 (1.8T_f)^{0.28} (2.05 * 10^{-4} G_{\text{max}})^{0.6}}{(39.37 D_o)^{0.4}} \quad \text{Ec. (1-6)}$$

donde

$T_f$  = Es la temperatura de la película de gas que se forma en el tubo, K

### 1.6-3 Transferencia de Calor por Radiación

Para un mejor entendimiento de proceso que se realiza dentro de la sección de radiación, es importante considerar los mecanismos de transferencia de calor que aquí se llevan a cabo.

La transferencia de calor por radiación es un fenómeno en el que se transmite energía por medio de ondas electromagnéticas.

Radiación térmica es la energía emitida por cuerpos calientes debido a su alta temperatura. Para fines prácticos la radiación se puede dividir en intervalos de longitud de onda. Las emisiones con longitudes de onda entre  $0.1$  y  $100 \mu\text{m}$  se encuentran presentes en la cámara de combustión de cualquier calentador, debido a que son las emisiones de los principales compuestos residuo de la combustión. A la cantidad total de energía emitida por unidad de área y de tiempo se le denomina "Poder de emisión total"  $E_B$ , y depende de la temperatura y de las características de la superficie del cuerpo.

Cuando la radiación incide sobre un cuerpo es absorbida, reflejada y transmitida a través del mismo, como se muestra en la figura 4. A estos cuerpos se les denominan cuerpos grises. [6] [7]

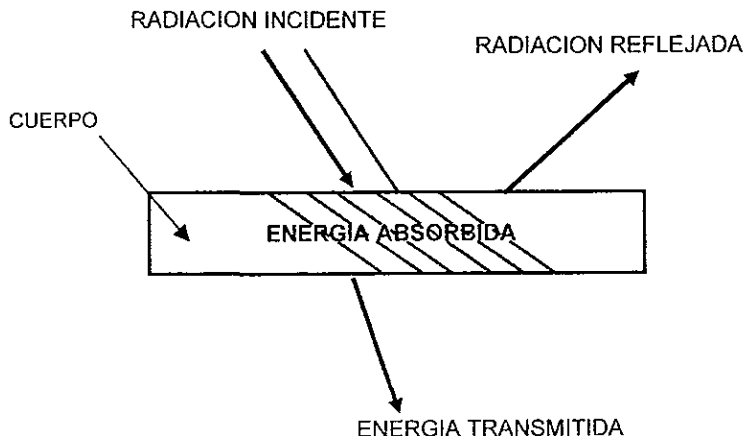


Fig 4 Reflexión, Absorción y Transmisión de la radiación

La relación entre la energía absorbida, la energía reflejada y la energía transmitida es:

$$\xi + \rho + \tau = 1.0 \quad \text{Ec. (1-7)}$$

donde:

$\xi$  = Absortividad, fracción de energía incidente absorbida por el cuerpo.

$\rho$  = Reflectividad, fracción de energía incidente reflejada por el cuerpo.

$\tau$  = Transmitividad, fracción de energía incidente transmitida a través del cuerpo.

Los cuerpos que no transmiten energía se llaman cuerpos opacos, para éstos la expresión se simplifica y se obtiene como resultado que

$$\xi + \rho = 1.0 \quad \text{Ec. (1-8)}$$

La ley de Stefan-Boltzmann establece que el "poder emisor" de un cuerpo negro es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta del cuerpo:

$$E_b = \sigma T^4 \quad \text{Ec. (1-9)}$$

donde:

$E_b$  = Poder emisor de cuerpo negro,  $J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$

$\sigma$  = Constante de Stefan-Boltzmann

$T$  = Temperatura absoluta del cuerpo negro, K

De lo anterior, "cuerpo negro" es aquel que emite y absorbe toda la energía incidente sobre él.

## 1.7 La Combustión

La combustión es la oxidación violenta de un material combustible, un buen combustible es aquel que al oxidarse desprende grandes cantidades de calor, mantiene la autoignición y los residuos de la oxidación no causan daño al medio ambiente.

Los combustibles más usados son el gas natural y el gas de pirólisis. El gas de pirólisis se obtiene de los procesos en los que hay rompimiento de cadenas de hidrocarburos como el fraccionamiento catalítico, los procesos de reformación, etc. aprovechándose directamente como combustible.

Para saber que productos se forman en la combustión, en que cantidad y cuanto calor producen, es necesario saber primero que se va a quemar, para lo cual se necesita un análisis elemental del combustible, que contenga la cantidad de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y cenizas (que son los componentes típicos de los combustibles derivados del petróleo) si lo que se está analizando es un combustible líquido y por especies químicas si es combustible gaseoso, con estos datos reunidos se calculan los residuos de la reacción de combustión. Entre más exacto sea el análisis del combustible, más exactitud se tendrá en los cálculos, pero para fines prácticos es suficiente un análisis químico elemental de contenido de carbono, hidrógeno, azufre, oxígeno, e impurezas (cenizas) para determinar como pueden afectar la liberación de energía.

Para la oxidación del combustible se emplea aire como comburente, el cual se obtiene del ambiente en cantidades ilimitadas y sin costo alguno. Su contenido de nitrógeno absorbe parte del calor liberado en la combustión, evitando el aumento de la temperatura de los gases de combustión. Una cantidad adecuada de aire nos ayuda a que el combustible se consuma por completo y que la energía liberada sea de buena calidad.

**TABLA 6A. REACCIONES DE COMBUSTION CON AIRE Y OXIGENO**

Con oxígeno	Con aire
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$C + O_2 + 3.76N_2 \rightarrow CO_2 + 3.76N_2$
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 + 1.88N_2 \rightarrow H_2O + 1.88N_2$
$S + O_2 \rightarrow SO_2$	$S + O_2 + 3.76N_2 \rightarrow SO_2 + 3.76N_2$

Peso molecular promedio del aire =  $29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Densidad a condiciones estándar =  $1.225 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

**TABLA 6B. COMPOSICIÓN DEL AIRE SECO**

Composición	% volumen	% peso
Oxígeno	21.0	23.2
Nitrógeno	79.0	76.8

Para cualquier combustible, conociendo su composición en % peso:

$$\frac{\text{Aire Estequiométrico}}{\text{Combustible}} = 11.46(\%C) + 34.48(\%H_2) + 4.31(\%S - \%O_2)$$

Donde esta relación está dada en kg aire por kg combustible.

Para lograr una combustión completa se requiere de un exceso de aire en la combustión, calculando así la cantidad de aire total como:

$$\text{Aire práctico} = \text{Aire estequiométrico} \cdot (1 + [\% \text{Exceso de Aire}/100])$$

En esta ecuación el exceso de aire es la cantidad de aire por arriba de la cantidad estequiométrica, que se alimenta con el combustible para mejorar la combustión, reduciendo al mínimo el contenido de hidrocarburos no quemados en los gases de combustión.

Si se desea conocer la cantidad de combustible que emplea el horno, es necesario conocer el poder calorífico del combustible. EL poder calorífico se puede considerar de dos formas.

- El poder calorífico superior (PCS). Es el calor obtenido de la combustión de una cantidad de combustible, con la cantidad estequiométrica de aire que le corresponde, en  $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$ , llevando a condensación el vapor de agua formado en la combustión.
- El poder calorífico inferior (PCI): Es el PCS menos el calor de vaporización del agua formada por la combustión, en  $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$ .

**TABLA 6C. PODER CALORÍFICO DE COMBUSTIBLES TÍPICOS**

COMBUSTIBLE / PCI	kcal / kg	kcal / $\text{dm}^3$
Gas Natural	10,943	-
Gas de Refinería	10,658	6,299
Gasolina (motor)	10,440	7,646
Combustóleo (#4)	9,884	8,992

Por lo tanto, si se conoce el PCI del combustible y el calor que necesita liberar  $Q_r$ , el flujo de combustible que debe quemarse es [8]:

$$F_c = \frac{Q_r}{PCI} \quad \text{Ec. (1-10)}$$

donde

$F_c$  = Flujo volumétrico de combustible,  $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$

$Q_r$  = Calor total liberado por el combustible,  $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$

$PCI$  = Poder calorífico inferior del combustible,  $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$



## 1.8 Pirólisis de Hidrocarburos

La descomposición de una sustancia por la sola acción del calor, se denomina *pirólisis* (del griego: *pyr*, [fuego], y *lysis*, [ruptura]).

La pirólisis de hidrocarburos, en particular, es la que concierne a la industria del petróleo, también se le conoce como "*cracking*." En el "*cracking térmico*," los hidrocarburos se calientan indirectamente en la cámara de combustión de un horno a temperaturas elevadas, los alcanos se convierten en alquenos, también en alcanos de bajo peso molecular y luego en hidrógeno. Este proceso produce grandes cantidades etileno ( $C_2H_4$ ), junto con otras compuestos pequeños. En el "*cracking al vapor*," se mezclan hidrocarburos con vapor de agua, se calientan a temperaturas de 750 a 900 °C en una fracción de segundo y se enfría rápidamente para detener la reacción. Este proceso está adquiriendo gran importancia en la producción de hidrocarburos como etileno, propileno, butadieno, isopreno y ciclopentadieno, todos ellos de alto valor comercial.

Los alquenos de bajo peso molecular obtenidos por estos procedimientos, se separan y posteriormente son utilizados como las materias primas más importantes para la síntesis a gran escala de compuestos alifáticos.

Sin embargo, la mayor parte de la pirólisis va dirigida a la producción de combustibles y no a la producción de materias primas, siendo para esta área de producción el "*cracking catalítico*." el proceso más importante en las refinerías. [9]

### 1.8-1 Mecanismo de la Reacción de Pirólisis

Se ha demostrado que varios tipos importantes de reacciones industriales, tales como el "*cracking térmico*" o pirólisis de hidrocarburos, consisten de una serie de etapas elementales en las que hay uno o más intermediarios activos que se regeneran continuamente. La primera etapa de una reacción de pirólisis es la formación de un intermediario activo que puede ser un átomo o un radical libre. Puesto que este proceso requiere la ruptura de enlaces intermoleculares, generalmente se necesita una gran cantidad de energía (por ejemplo, unas 87.5 kcal/mol para la disociación del etano). Como resultado, la energía de activación es alta y la velocidad de la etapa de inicio de reacción es baja. Para aumentar la velocidad de reacción se puede aumentar la temperatura con vapor o usar una fuente externa de energía, tal como la energía térmica de los gases de combustión en un horno.

La iniciación va seguida de la etapa de propagación en la que se forma el etileno y se regenera el átomo o el radical libre activador. La velocidad de la etapa de propagación suele ser alta, participando átomos y radicales libres muy activos. En la última fase de reacción los radicales que quedaron activos reaccionan entre ellos para formar compuestos estables, finalizando así la reacción.

**TABLA 7. LISTA DE ESPECIES INVOLUCRADAS EN LA PIRÓLISIS DE DIFERENTES HIDROCARBUROS LIGEROS**

Compuesto	Número total de reacciones involucradas	Especies moleculares	Radicales
Etano	49	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> , 1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>5</sub> +	H·, CH <sub>3</sub> ·, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ·, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ·, 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·, C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ·, 1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·, C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ·
Propano	80	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> , 1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>5</sub> +	H·, CH <sub>3</sub> ·, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ·, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ·, 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·, 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·, C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ·, 1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·, 1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·, C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ·
n- Butano	86	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> , 1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>5</sub> +	H·, CH <sub>3</sub> ·, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ·, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ·, 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·, 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·, C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ·, 1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·, 1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·, C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ·
Isobutano	86	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> , 1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>5</sub> +	H·, CH <sub>3</sub> ·, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ·, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·, 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·, 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·, C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ·, i-C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ·, 2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·, i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·, C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ·
Etileno	66	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> , 1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>5</sub> +	H·, CH <sub>3</sub> ·, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ·, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ·, 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·, 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·, C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ·, 1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·, 1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·, C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ·
Propileno	68	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> , 1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>5</sub> +	H·, CH <sub>3</sub> ·, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ·, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·, C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ·, 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·, 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·, 1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·, 1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·, C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ·

A continuación se muestran los factores de frecuencia (**A**) y valores de la energía de activación (**E**) de estos procesos, que se sustituyen en la ecuación de Arrhenius para el cálculo de la velocidad de reacción: [10]

**TABLA 8. ESQUEMA DE REACCIÓN PARA LA PIRÓLISIS DE ETANO.**

Reacción	A (1/s, L / mol s)	E (kcal / mol)	Fuente
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → CH <sub>3</sub> · + CH <sub>3</sub>	4 × 10 <sup>16</sup>	87.5	a
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +CH <sub>3</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · +CH <sub>4</sub>	3.8 × 10 <sup>11</sup>	16.5	a
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H	3.2 × 10 <sup>13</sup>	40.0	b
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub> · → C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> · +CH <sub>4</sub>	1.0 × 10 <sup>10</sup>	13.0	a
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +H· → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · +H <sub>2</sub>	1.0 × 10 <sup>11</sup>	9.7	a
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · +H → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.0 × 10 <sup>10</sup>	0	a
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · +H· → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.0 × 10 <sup>10</sup>	0	a
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · → n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4.0 × 10 <sup>8</sup>	0	c
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · +CH <sub>3</sub> · → C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.2 × 10 <sup>9</sup>	0	a

<sup>a</sup> Estimada por Meenakshi Sundaram y Gilbert F. Froment\*

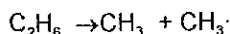
<sup>b</sup> Valores recomendados por Allara.

<sup>c</sup> Hiatt y Benson (1972)

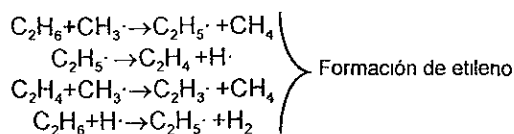
La velocidad de formación del etileno puede ser muy alta aún cuando la iniciación sea lenta. Esto se debe a que, una vez que se genera un átomo o radical libre, éste puede producir muchas moléculas de etileno estable por medio de las etapas de propagación. La velocidad de las reacciones de pirólisis está limitada por la extracción del intermediario activo en la tercera etapa del mecanismo de reacción, es decir la terminación. Las tres etapas elementales (iniciación, propagación y terminación), determinan la velocidad neta de la formación del etileno y demás productos secundarios. Puesto que los átomos y radicales libres son muy activos, podemos suponer que para un tiempo dado de reacción, la concentración de los productos y reactivos involucrados es constante.

Considérese como ilustración el siguiente mecanismo simplificado propuesto para la pirólisis de etano:

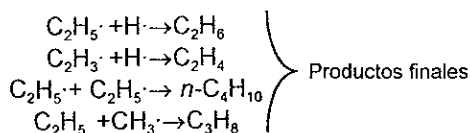
#### Iniciación:



#### Propagación:



#### Terminación:



En la etapa de iniciación los radicales metilo se producen por medio de colisiones de moléculas a temperaturas de 650 °C a 700 °C [30] (activación térmica). Las etapas de propagación son por lo general reacciones que forman productos (etileno, metano e hidrógeno) y también regeneran átomos de hidrógeno y radicales etilo, metilo, etc. Tal como lo muestran las reacciones, la terminación se realiza por colisiones entre radicales libres, formando los *productos finales de todo el proceso (etileno, metano, etano e hidrógeno)*.

A continuación, se muestra, una lista de las especies químicas con las cuales la reacción de pirólisis se lleva a cabo en los complejos petroquímicos, así como las características propias de las reacciones que intervienen en forma paralela en el proceso.

- 1.-**Parafinas:** Estos compuestos forman parafinas u olefinas a partir de su separación o condensación. La formación de una olefina de la misma longitud es por deshidrogenación y la posibilidad de que ocurra la deshidrogenación es menor si el peso molecular aumenta.
- 2.-**Olefinas:** Bajo condiciones térmicas severas los dienos pueden ser formados por deshidrogenación o descomposición de olefinas. Una reacción secundaria entre dienos y olefinas puede producir "Olefinas Cíclicas"
- 3.-**Naftas:** Separación del lado parafínico de la cadena e hidrogenación
- 4.-**Aromáticos:** Otras reacciones llevadas a cabo en este proceso que resultan en forma inherente son reacciones de polimerización, y de condensación.

### 1.8-2 Cinética Propuesta para las Reacciones de Pirólisis

La cinética de las reacciones de formación de etileno es propuesta por autores como Froment y Suradam, estos autores en su artículo [10] proponen un esquema de reacción para la pirólisis de etano y propano que involucra 81 reacciones por radicales libres (sin considerar la reacción de formación de coque), en estas reacciones están involucrados 11 especies moleculares y 11 radicales. Generalmente esta clase de información está soportada en resultados de largas jornadas de experimentación, debido a la dificultad para estudiar teóricamente las amplias variaciones en las condiciones de operación.

Con base en la literatura [11] las ecuaciones de velocidad de reacción para las parafinas se determinó de primer orden. Para naftas y gasóleos se considera que están entre 0.5 y 1.5. Por lo anterior se plantean como de pseudo primer orden.

Para las reacciones de descomposición simple, que es el caso de la mayoría de los compuestos que se utilizan como materia prima en el proceso se tiene: [12] [13]



$$r_A = -k_C C_A \quad E_c \text{ (1-12)}$$

donde:

$r_A$  = Velocidad de descomposición del reactivo "A", mol / m<sup>3</sup> seg

$k_C$  = Constante de velocidad de reacción en unidades de concentración, 1/seg

$C_A$  = Concentración de "A", mol / m<sup>3</sup>

La variación de " $k_C$ " con la temperatura se expresa por la ecuación de Arrhenius:

$$k_C = A e^{-E/RT} \quad \text{Ec (1-13)}$$

donde:

E = Es la energía de activación, J·mol<sup>-1</sup>

R = Es la constante universal de los gases, 8.14 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>

T = Es temperatura absoluta, K

A = Factor de frecuencia

Para simular el paso del etano y propano alimentados a un horno de pirólisis, es necesario calcular las condiciones en las cuales las diferentes secciones del calentador operan. Si partimos del primer paso del fluido en el calentador, estamos hablando del precalentamiento que realiza la sección de convección. En esta sección se intercambia calor sensible con los gases de combustión, preparando la carga para entrar en la sección radiante. En la sección de radiación las elevadas temperaturas desatan las reacciones de pirólisis, aportando la energía de activación que se requiere para la formación de los radicales libres, mismo que inician la reacción y con ella la formación de los productos. Para cuantificar la generación de los productos es necesario evaluar la rapidez con la que la materia prima se consume en cada una de las reacciones y por consiguiente, a través de la estequiometría de las reacciones, la cantidad de productos formados. Si el serpentín de la sección radiante lo consideramos como un elemento aislado, solo así podemos darnos cuenta que por sus características geométricas y sus condiciones de flujo, corresponde a un sistema reaccionante conocido como reactor tubular con flujo estacionario.

Para el diseño de reactores tubulares es conveniente expresar la rapidez de reacción en términos de presiones parciales en lugar de concentraciones, así, para la reacción de primer orden:

$$r_A = -k P_A \quad \text{Ec (1-14)}$$

donde.

$k$  = Es la constante de velocidad de la reacción,  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$

$P_A$  = Es la presión parcial del reactivo "A", atm

para los gases ideales :

$$C_A = \frac{\text{Moles "A"}}{V} = \frac{P_A}{RT} \quad \text{Ec (1-15)}$$

y la constante de velocidad de reacción queda:

$$k = \frac{k_c}{RT} \quad \text{Ec (1-16)}$$

La variación de "k" con la temperatura se expresa por la ecuación de Eyring:

$$k = A_s e^{-\Delta H/RT} \quad \text{Ec (1-17)}$$

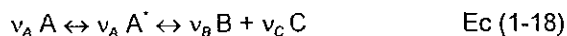
donde:

$\Delta H$  = Es la energía aparente de activación, en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$A_s$  = Es el factor dependiente de la energía de activación, en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$

Es evidente que "E" no es exactamente igual a " $\Delta H$ " pero debido a la incertidumbre de los resultados experimentales se toman igual, lo cual proporciona resultados bastante aceptables.

Además de la descomposición térmica simple, los hidrocarburos también pueden sufrir una descomposición térmica reversible, para la cual se tiene la siguiente reacción:



La velocidad de reacción para la formación de "A" se evalúa en base a la constante de equilibrio de la reacción de descomposición de "A", teniendo la siguiente ecuación:

$$K = \frac{[B]^{v_B} [C]^{v_C}}{[A']^{v_A}} \quad \text{Ec (1-19)}$$

donde:

$K$  = Es la constante de equilibrio de la reacción de descomposición,  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$   
 $v_A, v_B, v_C$  = Coeficientes estequiométricos de las especies "A", "B" y "C"  
 $[B], [C]$  = Concentraciones de "B" y "C"  
 $[A^*]$  = Concentración en el equilibrio de "A"

La velocidad de reacción queda entonces igual a la velocidad de descomposición de "A" menos la formación de "A" en el equilibrio:

$$r_A = -k (C_A - [A^*]^{v_A}) \quad \text{Ec (1-20)}$$

Debido a que es difícil conocer "[A\*]" formado en el equilibrio, despejando de la Ec. (1-19) queda :

$$[A^*] = \left[ \frac{[B]^{v_B} [C]^{v_C}}{K} \right]^{1/v_A} \quad \text{Ec (1-21)}$$

y poniéndolos en términos de las presiones parciales, la Ec. (1-20) queda:

$$r_A = -k \left[ (P_A)^{v_A} - \left( \frac{(P_B)^{v_B} (P_C)^{v_C}}{K} \right) \right] \quad \text{Ec (1-22)}$$

donde

$P_A, P_B,$  y  $P_C$  son las presiones parciales de las especies "A", "B" y "C"

### 1.8-2-1 Análisis de Velocidad en Reacciones Complejas

En un horno de pirólisis los productos estables (a diferencia con los intermediarios inestables) son producidos por más de una reacción. Algunos de los productos son más importantes que otros, es decir, que en la pirólisis de etano el producto más importante es el etileno, pero también se presenta la formación de coque debido a una pirólisis severa. El punto más importante del proceso es la velocidad de formación de etileno y su pureza en los productos de la reacción, en vez de la cantidad total de etano que haya reaccionado.

Para caracterizar un sistema reaccionante se utilizan dos parámetros: *rendimiento* y *selectividad*.

- El *rendimiento* de un producto específico se define como la fracción de reactivo convertida en dicho producto.
- La *selectividad* de un punto " $S_p$ " es la relación de la velocidad de formación de un producto a la del otro. Con varios productos existe un valor de selectividad para cada par de ellos.

La selectividad y el rendimiento están relacionados entre sí por medio de la conversión total, es decir, la fracción total de reactivo convertida en todos los productos.

Como ilustración de estos términos considérese el sistema reaccionante simultáneo



Supóngase que la conversión total de "A" es  $x_t$ , que consiste de la fracción  $x_B$  del reactivo "A" convertido en "B", y la fracción  $x_C$  convertida en "C". El rendimiento de "B" es simplemente  $x_B$  y el de "C" es  $x_C$ . La cantidad formada de un producto es proporcional al rendimiento. Por tanto, La selectividad total " $S_o$ " de "B" es la relación de los rendimientos de "B" y "C",

$$S_o = \frac{x_B}{x_C}
 \quad \text{Ec (1-24)}$$

Si ambas reacciones son de primer orden e irreversibles, la selectividad es.

$$S_p = \frac{\frac{dC_B}{dV}}{\frac{dC_C}{dV}} = \frac{k_1 C_A}{k_2 C_A} = \frac{k_1}{k_2}
 \quad \text{Ec. (1-25)}$$

Puesto que el rendimiento y la selectividad suelen ser más importantes que la conversión total para los sistemas reaccionantes complejos, a continuación se expondrán con más detalle los sistemas de reacciones simultáneas y reacciones consecutivas.



### 1.8-3 Reacciones Complejas de Primer Orden

Considérese primero las reacciones simultáneas descritas por la Ec. (1-23). Las velocidades de formación de los componentes están dadas por las tres siguientes ecuaciones:

$$\frac{dC_A}{dV} = -(k_1 + k_2)C_A \quad \text{Ec. (1-26)}$$

$$\frac{dC_B}{dV} = k_1 C_A \quad \text{Ec. (1-27)}$$

$$\frac{dC_C}{dV} = k_2 C_A \quad \text{Ec. (1-28)}$$

donde:

$C_A$  = Concentración de "A", mol·m<sup>-3</sup>

$C_B$  = Concentración de "B", mol·m<sup>-3</sup>

$C_C$  = Concentración de "C", mol·m<sup>-3</sup>

$V$  = Volumen del reactor, m<sup>3</sup>

$k_1$  y  $k_2$  = Constantes de velocidad de las reacciones 1 y 2, m<sup>3</sup>

El objetivo consiste en integrar estas ecuaciones para establecer  $C_B$  y  $C_C$  para cualquier valor de  $C_A$ . De esta forma todos los rendimientos y las selectividades pueden obtenerse de manera similar al caso de la Ec. (1-24). La solución se obtiene dividiendo las Ec. (1-27) y (1-28) entre la (1-26) para eliminar el volumen del reactor:

$$\frac{dC_B}{dC_A} = -\frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad \text{Ec. (1-29)}$$

$$\frac{dC_C}{dC_A} = -\frac{k_2}{k_1 + k_2} \quad \text{Ec. (1-30)}$$

Si las Ecs. (1-29) y (1-30) se integran con las condiciones  $V=0$ ,  $C_A=C_{A0}$  (concentración inicial de "A") y  $C_B=C_C=0$ , los rendimientos de "B" y "C" son

$$x_B = \frac{C_B}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \left( 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \right) = \frac{k_1}{k_1 + k_2} x_T \quad \text{Ec (1-31)}$$

$$x_C = \frac{C_C}{C_{A0}} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \left( 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \right) = \frac{k_2}{k_1 + k_2} x_T \quad \text{Ec. (1-32)}$$

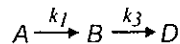
donde

$x_T$  = Es la conversión total de "A" a "B" y a "C"

A partir de las Ecs. (1-31) y (1-32), la selectividad total de "B" es

$$S_B = \frac{x_B}{x_C} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{Ec. (1-33)}$$

Considerando ahora un conjunto de reacciones consecutivas,



y que  $C_B = C_D = 0$  y  $C_A = C_{A0}$  a  $V = 0$ .

Las velocidades son

$$\frac{dC_A}{dV} = -k_1 C_A \quad \text{Ec. (1-34)}$$

$$\frac{dC_B}{dV} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad \text{Ec.(1-35)}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_3 C_B \quad \text{Ec. (1-36)}$$

Dividendo las Ecs. (1-35) y (1-36) entre la (1-34) se obtiene

$$\frac{dC_B}{dC_A} = -1 + \frac{k_3 C_B}{k_1 C_A} \quad \text{Ec. (1-37)}$$

$$\frac{dC_B}{dC_A} = -\frac{k_3 C_B}{k_1 C_A} \quad \text{Ec. (1-38)}$$

Puesto que la Ec. (1-37) es una ecuación diferencial lineal de primer orden, puede resolverse analíticamente. Con la condición inicial señalada, el resultado puede expresarse en términos del rendimiento de "B".

$$x_B = \frac{C_B}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_1 - k_3} \left( \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{\frac{k_3}{k_1}} - \frac{C_A}{C_{A0}} \right) \quad \text{Ec. (1-39)}$$

Esta expresión para  $C_B$  puede introducirse en la Ec. (1-38). Integrando entonces la Ec. (1-38) se obtiene

$$x_B = \frac{C_B}{C_{A0}} = \frac{k_2}{k_1 - k_3} \left( 1 - \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{\frac{k_3}{k_1}} \right) - \frac{k_3}{k_1 - k_2} \left( 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \right) \quad \text{Ec. (1-40)}$$

Con estas dos expresiones se ve que la selectividad total " $x_B / x_D$ " depende de la fracción sin convertir " $C_A / C_{A0}$ ", así como de las constantes de velocidad. Esto significa que el rendimiento de "B" y la selectividad total varían con respecto al volumen del reactor.

---

# **Diseño del Horno Reactor**

(Capítulo II)

---

### 2.1 EL HORNO COMO REACTOR TUBULAR.

El horno de la planta de etileno requiere para su diseño, métodos de confianza que comprendan el diseño de un reactor y además el de un calentador a fuego directo, ya que dependiendo de la conversión que se logre en su interior, se obtiene un mayor o menor beneficio, por lo tanto en este capítulo se propondrán esquemas que aproximen las condiciones de operación del horno de pirólisis con el comportamiento de un reactor tubular con flujo tapón.

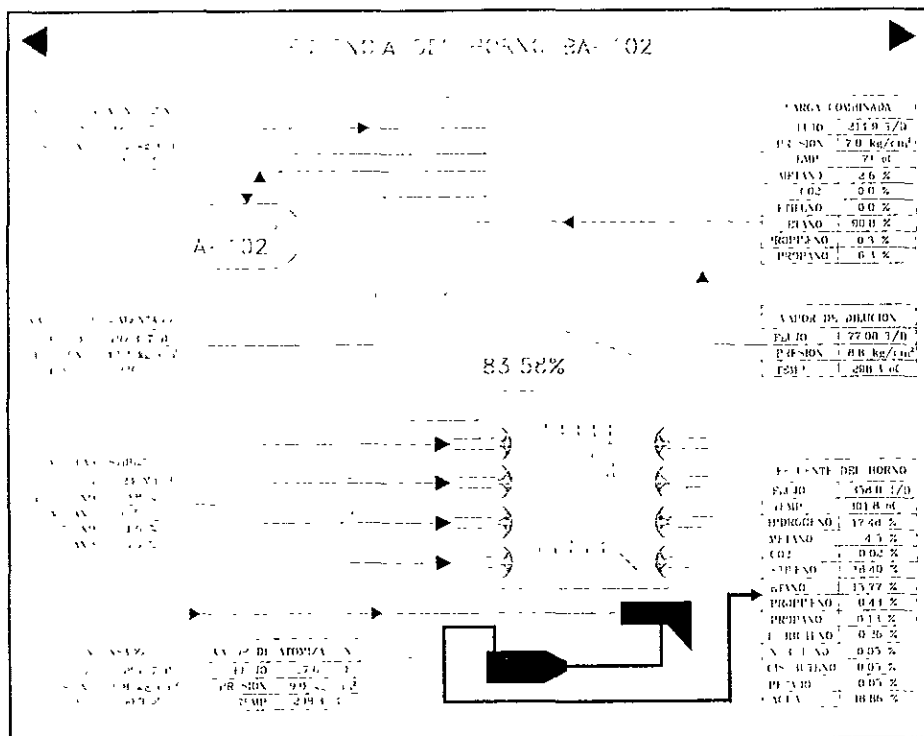


Fig. 5 Representación del horno de pirólisis en un sistema de control distribuido por computadora

A través de esta suposición se aplicarán los balances de materia y energía con el fin de simular el comportamiento del horno de etileno.

En la operación de reactores tubulares de flujo continuo, la temperatura varía a lo largo del tubo conforme la reacción va consumiendo la materia prima y se generan los productos. Si consideramos que las reacciones que ahí ocurren, absorben una gran cantidad de energía, es necesario plantear un esquema en el cual, los cambios de temperatura registrados a lo largo del serpentín del horno,

sean modelados como un conjunto de sistemas isotérmicos en serie, que intercambian energía con los gases de combustión y al mismo tiempo con los sistemas adyacentes. La temperatura del gas se incrementa a lo largo de los serpentines del horno (por el intercambio de calor con los gases de combustión), para lograr velocidades de reacción y selectividades máximas. Sin embargo, en el caso de la pirólisis de hidrocarburos es más frecuente que las variaciones de temperatura se originen debido al calor de reacción (altamente endotérmica), unido al intercambio de calor en la cámara de combustión. En el caso de los Hornos-Reactores, como el Horno de etileno, el intercambio de calor es tan grande que se produce una operación no isotérmica dentro del serpentín. Los hornos comerciales tienden a la operación no isotérmica mas que a las condiciones isotérmicas, excepto en unos pocos casos, tales como los procesos de isomerización, donde el calor de reacción es insignificante.

El diseño de reactores no isotérmicos suele requerir la resolución simultánea de un balance de energía con las ecuaciones de conservación de masa. En este caso, como es común, se supone un comportamiento ideal. Cuando se verifica una reacción endotérmica, como veremos más adelante con el etano, los resultados deseados son la conversión y la temperatura en función del tiempo o del volumen del reactor. Cuando se trata de reacciones múltiples, que se presentan con alimentaciones como el gas natural o el gas de refinería entre otros, la selectividad es tan importante como la conversión.

De las variables que ejercen influencia sobre la pirólisis de hidrocarburos, la temperatura es la que tiene efectos más importantes tanto sobre la conversión como sobre la vida media de los materiales que constituyen el serpentín.

Ahora bien, al estudiar los efectos de la temperatura en un reactor tubular requerimos de modelos matemáticos que determinen su variación, ya que la pirólisis de hidrocarburos nunca se realiza isotérmicamente, sino que la temperatura crece a lo largo del reactor, generalmente aumentando de forma continua desde la entrada hasta la salida del horno. De este modo, al principio del reactor, el aumento de la temperatura es grande, en esta zona la alimentación se calienta hasta alcanzar la temperatura en que la velocidad de reacción se hace apreciable. En consecuencia estamos hablando de un perfil de temperatura para cada sección del horno. El perfil de temperatura en el serpentín ejerce influencia sobre la conversión y el rendimiento de los productos.

Existen tres tipos de perfil de temperatura: El perfil convexo, el perfil cóncavo y el perfil lineal. El perfil convexo se tiene cuando la corriente de alimentación se calienta rápidamente y se mantiene la temperatura alta en el serpentín durante un tiempo relativamente largo.

Se tendrá un perfil de temperatura cóncavo si los reactivos se calientan lentamente al principio y con mayor intensidad en la última zona del serpentín. El perfil lineal es aquel se obtiene cuando la temperatura crece linealmente conforme el gas recorre el serpentín.

Los tres perfiles típicos de temperatura en la reacción de pirólisis de hidrocarburos, se presentan a continuación en la fig. 6.

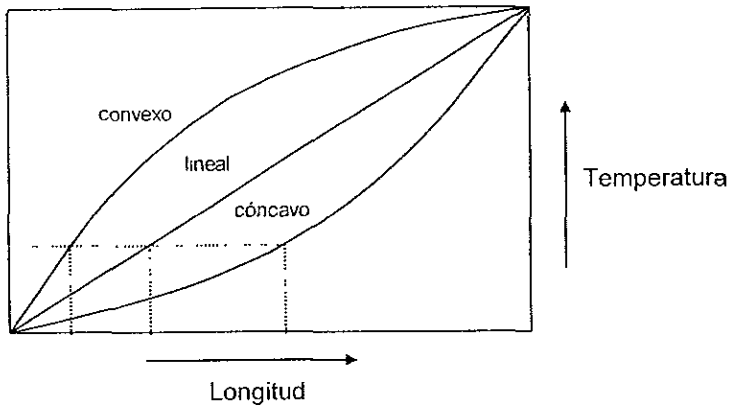


Fig 6 Tipos de perfil de temperatura. [14]

Para una reacción endotérmica como la pirólisis de etano en el interior de un tubo, la velocidad de reacción disminuye con la longitud del reactor, debido a la desaparición del reactivo como a la caída de temperatura. Esto resulta en un perfil de velocidad notoriamente decreciente y en un perfil de conversión de crecimiento convexo, tal como lo muestra la fig. 7. [14]

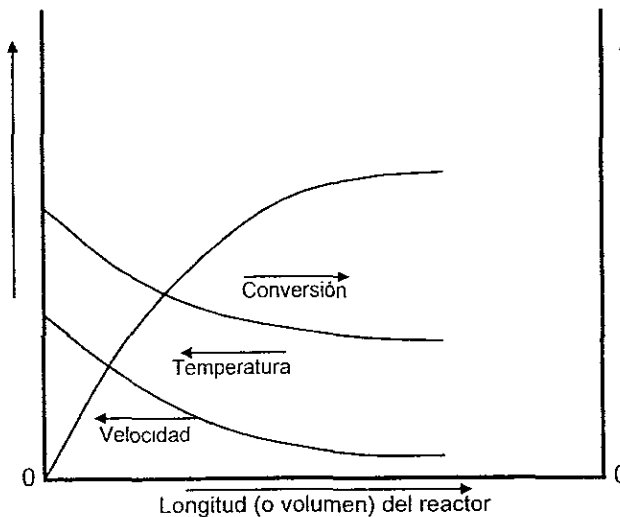


Fig 7 Perfiles de velocidad, temperatura y conversión para reacciones endotérmicas en reactores adiabáticos de flujo continuo. [14]

## 2.2 Tecnología de la Pirólisis

Se le conoce como cracking ó pirólisis al rompimiento de cadenas de hidrocarburos a altas temperaturas, y se efectúa por una serie de reacciones endotérmicas simultáneas sucesivas; dicho proceso se lleva acabo dentro de los tubos del horno reactor.

Los hidrocarburos para pirólisis son mezclas de diversos compuestos los cuales reaccionan simultáneamente unos con otros en una multitud de formas. Con base en las experiencias que se han recopilado en la operación de estos equipos Se conoce que la pirólisis de hidrocarburos tiende a formar olefinas y diolefinas y se ha demostrado que la formación se favorece por tiempos de residencia cortos y bajas presiones parciales de hidrocarburos, por lo tanto la selectividad del horno de pirólisis se expresa como una función de los siguientes parámetros.

- 1) Tiempo de residencia,  $\theta$
- 2) Presión parcial de los hidrocarburos,  $p_{HC}$

Se le denomina selectividad a la tendencia de los hidrocarburos hacia la formación de determinados compuestos.

Las funciones específicas de tiempo de residencia y la presión parcial de los hidrocarburos son capaces de describir la secuencia de los hidrocarburos alimentados, pirolizados y de los productos en su paso a través del serpentín.

El tiempo de residencia de la masa reactante,  $\theta_B$ , se define como; [12]

$$\theta_B = \int_b^{V_T} \frac{dV_c}{V} \quad \text{Ec. (2-1)}$$

donde

$V_T$  = Volumen total del serpentín (de reactor),  $m^3$

$V_c$  = Volumen del serpentín de pirólisis en función de su longitud,  $m^3$

$V$  = Volumen de gas por unidad de tiempo pasando a través del serpentín,  $m^3 \cdot s^{-1}$

El tiempo de residencia de la masa es el parámetro usado para relacionar la selectividad de la pirólisis que expresa el tiempo que una masa de gas permanece en el serpentín de pirólisis. El tiempo de residencia de la masa no es adecuado para representar los efectos combinados de la temperatura y reacción química que se llevan a cabo en el interior del horno, debido a que se presenta un perfil de temperatura diferente para una forma diferente de serpentín.



Con base en los datos experimentales existentes de plantas piloto y reactores comerciales se desarrolló la definición de tiempo de residencia promedio  $\theta_A$ .

$$\theta_A = \frac{1}{\alpha_o} \int_0^{\alpha_n} \alpha d\theta_b \quad \text{Ec. (2-2)}$$

donde

$\theta_b$  = Tiempo de residencia de la masa de gas, s

$\theta_b$  = Tiempo de residencia del gas en cada punto a lo largo del serpentín de pirólisis, s

$\alpha$  = Conversión de la alimentación en cada punto a lo largo del serpentín de pirólisis, moles transformadas / moles alimentadas

$\alpha_o$  = Conversión de la alimentación a la salida del serpentín, moles transformadas / moles alimentadas

La conversión " $\alpha$ " se define empíricamente como una función del peso molecular de la alimentación y de la composición del gas pirolizado. El tiempo de residencia promedio, expresado como una función de la alimentación, es una medida del tiempo promedio que los productos de la reacción permanecen en el serpentín.

Para la pirólisis de una alimentación específica, a una conversión y presión de salida fijadas y en un serpentín de determinada forma, la presión parcial promedio de los hidrocarburos  $p_{HC}$ , se define por:

- 1) La caída de presión a través del serpentín.
- 2) La relación de dilución de vapor de agua - hidrocarburo.

La media aritmética de las presiones parciales de entrada y salida no reflejan el historial de la presión parcial de los hidrocarburos a través del serpentín. La definición de presión parcial promedio de los hidrocarburos se puede expresar como se indica en la siguiente ecuación:

$$p_{HC_A} = \frac{1}{\alpha_o} \int_0^{\alpha_o} p_{HC} d\alpha \quad \text{Ec. (2-3)}$$

## 2.3 Balance de Materia y Energía

La conversión en un reactor no isotérmico es inferior a la de una operación isotérmica debido a las fluctuaciones en la temperatura, que es la variable que determina la velocidad de reacción. La adición constante de energía a través del combustible quemado en el horno, reduce la caída de temperatura a lo largo del reactor, generando como resultado un aumento en la conversión. Se requiere de temperaturas elevadas para que la conversión sea suficientemente alta y resulte en una operación a bajo costo. Además, las altas temperaturas son la única manera de que la velocidad de reacción sea suficiente y tienda a la conversión de equilibrio en un reactor de volumen de capacidad industrial. La energía, en el caso de la pirólisis de olefinas, puede adicionarse de dos maneras: añadiendo un diluyente de alta temperatura (como es el vapor) a la alimentación para proveer el calor de reacción y por medio del combustible alimentado a los quemadores colocados en las paredes del horno.

### 2.3-1 Ecuación de Conservación de Masa

El reactor ideal de flujo tubular es aquel en el que no hay mezclado en la dirección del flujo y sí existe un mezclado completo en la dirección perpendicular a la del flujo (esto es, en la dirección radial).

La fig. 8 representa este tipo de reactor. La concentración del etano alimentado y la temperatura varían a lo largo de la coordenada longitudinal, "z", pero no a lo largo de la coordenada radial, "r", por consiguiente, el elemento de volumen " $\Delta V$ " en el balance de masa (Ec. (2-4)), debe ser de longitud diferencial, pero se prolonga a lo largo de todo el diámetro del reactor. [13]

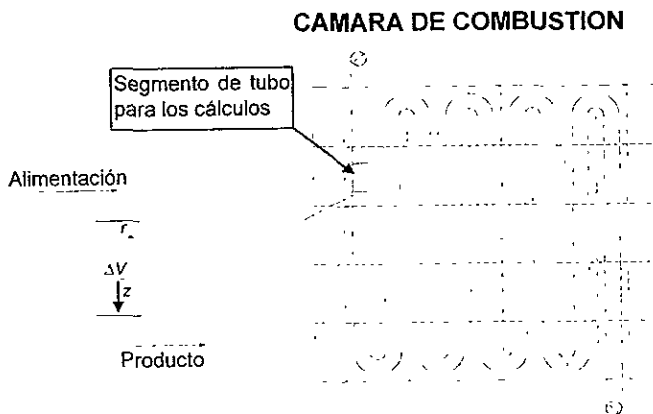


Fig 8 Reactor ideal de flujo tubular

El principio de conservación para cualquier reactor y en particular para este caso, exige que la masa de reactivo en un elemento de volumen  $\Delta V$  obedezca el siguiente enunciado:

$$\left( \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{alimentación al elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{Velocidad de producción} \\ \text{en el elemento de} \\ \text{volumen} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Velocidad de salida en el} \\ \text{elemento de volumen} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación en el} \\ \text{elemento de volumen} \end{array} \right) \quad \text{Ec. (2-4)}$$

En general, los reactores de flujo tubular se operan en estado estable, por lo que las propiedades en cualquier posición son constantes con respecto al tiempo.

La Ec. (2-4) aplicada al elemento de volumen  $\Delta V$  para este tipo de operación de estado estable se transforma en

$$\underbrace{W_o C_e|_V}_{\text{Término de entrada}} + \underbrace{r_{\text{etano}} \Delta V}_{\text{Término de generación}} = \underbrace{W_o C_e|_{V+\Delta V}}_{\text{Término de salida}} + \underbrace{\frac{dC_e}{dt} \Delta V}_{\text{Término de acumulación}} \quad \text{Ec. (2-5)}$$

Donde:

$W_o = \text{Flujo Volumétrico, m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$C_e = \text{Concentración de etano, mol m}^{-3}$

$r_{\text{etano}} = \text{Rapidez de transformación, mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$

$V = \text{Volumen, m}^3$

$\Delta V = \text{Incremento de volumen, m}^3$

$t = \text{Tiempo, s}$

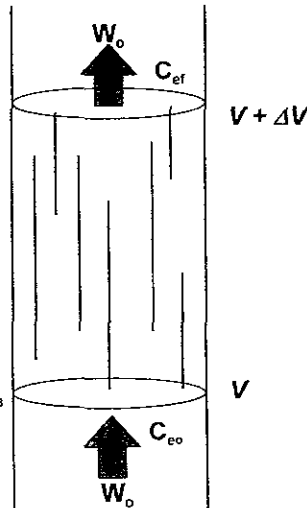


Fig. 9 Elemento de volumen de un serpentín.

Si la operación es en estado estable, el término de acumulación vale cero y la Ec (2-5) queda

$$W_o C_e \Big|_{V-\Delta V} - W_o C_e \Big|_V = r_{etano} \Delta V \quad \text{Ec. (2-6)}$$

Dividiendo la ecuación entre el elemento de volumen,  $\Delta V$ :

$$\frac{W_o C_e \Big|_{V+\Delta V} - W_o C_e \Big|_V}{\Delta V} = r_{etano} \quad \text{Ec. (2-7)}$$

Y tomando el límite cuando  $\Delta V \rightarrow 0$ , se obtiene:

$$\frac{dW_o C_e}{dV} = r_{etano} \quad \text{Ec. (2-8)}$$

El flujo volumétrico  $W_o$ , así como la concentración de etano  $C_e$ , puede variar en forma significativa con la longitud del reactor, debido a cambios de temperatura y del número total de moles en la reacción en fase gaseosa. Por estas razones suele preferirse el expresar la ecuación del balance de masa en términos de conversión en lugar de concentración. Esto se basa en la constante del flujo molar de alimentación del etano, " $F_{etano}$ ". La relación entre la concentración y la conversión se expresa con la Ec. (2-9). En cualquier punto de "z" a lo largo del reactor donde la conversión es " $x_{etano}$ " y el flujo volumétrico inicial corresponde a " $W_o$ ," esta relación puede expresarse como:

$$X_{etano} = \frac{W_o C_{e_0} - W_o C_e}{W_o C_{e_0}} \quad \text{Ec (2-9)}$$

donde  $F_{etano} = W_o C_{e_0}$

Puesto que el flujo molar de alimentación " $F_{etano}$ " es constante la Ec. (2-9) se puede diferenciar con respecto al volumen del reactor para obtener

$$\frac{dW_o C_e}{dV} = -W_o C_e \frac{dX_{etano}}{dV} \quad \text{Ec. (2-10)}$$

Ahora bien, considerando que el etano es un reactivo. La Ec. (2-8) puede combinarse con la Ec. (2-9) para obtener el balance de masa en términos de la conversión.

$$\frac{dX_{etano}}{dV} = \frac{r_{etano}}{d(W_o C_e)} = \frac{r_{etano}}{F_{etano}} \quad \text{Ec. (2-11)}$$

Integrando formalmente con límites de 0 a  $X_e$ :

$$\frac{V}{F_{etano}} = \int_0^{X_e} -\frac{dX_{etano}}{r_{etano}} = \int_0^{X_e} \frac{dX_{etileno}}{r_{etileno}} \quad \text{Ec. (2-12)}$$

Esta última igualdad muestra que el signo puede suprimirse si la rapidez  $r_{etileno}$  corresponde a la formación del etileno y no al consumo de etano. En las Ecs. (2-11) y (2-12) solo hay dos variables dependientes,  $x_e$  y  $r_{etano}$  en lugar de las tres ( $W$ ,  $C_e$ ,  $r_e$ ) de la Ec. (2-8). Las Ecs. (2-11) y (2-12) son formas generales del balance de masa para el reactor de flujo tapón y aplican a temperaturas variables y para las moles totales de una reacción en fase gaseosa, y por su carácter general, estas ecuaciones también son aplicables a sistemas en fase líquida. Tal como está escrita la Ec. (2-12) se da la restricción de conversión cero en la alimentación del reactor. En algunos reactores hay alimentaciones que entran con conversiones parciales, pero para el caso de la pirólisis de olefinas,  $(F_{etano})_o$ , debe ser el flujo molar de alimentación de etano que corresponde a una conversión de cero. Si  $(F_{etano})_o$ , es el flujo molar en la entrada, las moles que reaccionan en el elemento de volumen son  $(F_{etano})_o dX_{etano}$  y de acuerdo con la Ecuación (2-11), esto es igual a

$$r_{etano} dX_{etano}$$

que en forma integrada con los límites adecuados, se expresa como:

$$\frac{V}{F_{\text{etano}}} = - \int_0^{x_{ef}} - \frac{dX_{\text{etano}}}{r_{\text{etano}}} \quad \text{Ec. (2-13)}$$

donde:

$x_{ef}$  = es la conversión en la alimentación al reactor, en este caso, la conversión está dada por la siguiente forma de la Ec. (2-9);

$$X_{\text{etano}} = \frac{W_o C_{e_o} - W_o C_e}{W_o C_{e_o}} = \frac{(F_{\text{etano}})_o - W_o C_e}{(F_{\text{etano}})_o} \quad \text{Ec.(2-14)}$$

donde

$W_o$  y  $C_{e_o}$  corresponden a condiciones iniciales o condiciones de alimentación ( $X_{\text{etano}} = 0$ ).

La conversión de la corriente de alimentación es:

$$X_{\text{etano}_f} = \frac{W_o C_{e_o} - W_f C_{e_f}}{W_o C_{e_o}} \quad \text{Ec. (2-15)}$$

Para el caso de velocidad de flujo con volumen constante  $W$ , que es el caso del serpentín que transporta los gases dentro del horno, la ecuación de rapidez puede escribirse como

$$r_{\text{etano}} = -W_o \frac{dC_e}{dV} = \frac{dC_e}{d(V / W_o)} = \frac{dC_e}{dq} \quad \text{Ec. (2-16)}$$

En este caso  $W_o$  es constante

El término de tiempo de residencia se aplica en los hornos de etileno como el periodo que los gases tardan en atravesar el serpentín y alcanzan la máxima conversión a productos.

Aplicando la condición de flujo constante y la definición de conversión de la Ec. (2-15) la expresión de rapidez está lista para manejarse con el balance de energía.

$$\boxed{r_{etano} = W_o \frac{dX_e}{dV}} \quad \text{Ec. (2-17)}$$

### 2.3-2 Ecuación de Conservación de Energía

En la sección anterior se estudió el balance de conservación de masa, expresado en forma general como un enunciado verbal. Es posible escribir un enunciado similar para la conservación de la energía en los reactores que nos sirven como modelo en el diseño de hornos de etileno.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energía asociada a las} \\ \text{corrientes de entrada al} \\ \text{elemento de volumen} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Energía transferida de} \\ \text{los alrededores al} \\ \text{elemento de volumen} \end{array} \right\} \\ = \left\{ \begin{array}{l} \text{Energía asociada a las} \\ \text{corrientes que salen del} \\ \text{elemento de volumen} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Acumulación de energía} \\ \text{en el elemento de} \\ \text{volumen} \end{array} \right\} \quad \text{Ec. (2-18)}$$

Este enunciado es la primera ley de la termodinámica, escrito de tal manera que sea aplicable a las condiciones de operación de un reactor con flujo continuo.

En los serpentines de los hornos de etileno, el intercambio de energía con los alrededores suele deberse exclusivamente al calor, "Q" proporcionado por el combustible. Entonces para un elemento diferencial de volumen  $dV$ , donde el calor transferido es  $dQ$ , la Ec. (2-17) se transforma en

$$dQ = dH \quad \text{Ec. (2-19)}$$

donde las diferencias se refieren a la variación en un elemento de volumen en el interior del serpentín de un horno de etileno. Es decir,  $dH$  es la variación de flujo de energía entre corrientes que salen y entran con respecto al elemento de volumen, y  $dQ$  es la velocidad de transferencia de energía hacia el elemento de volumen. La diferencia de entalpía se debe nuevamente al cambio de temperatura  $dT$  y a la variación de composición asociada con la reacción. Por tanto, se puede aplicar el siguiente procedimiento:

Para que la ecuación de energía sea útil, es necesario que el cambio de entalpía  $dH$  se exprese en términos de la temperatura y la velocidad de reacción (o conversión). Esto consiste básicamente en un procedimiento termodinámico. Supóngase que el flujo total y el calor específico a presión constante de la mezcla reaccionante sean  $F_T$  y  $C_p$ . En un elemento diferencial de volumen  $dV$ , la mezcla sufre un cambio de temperatura  $dT$  y una variación de composición que está determinada por el grado de avance de la reacción. Deseamos evaluar el cambio de entalpía en este elemento de volumen. Puesto que la entalpía es una propiedad de estado, se puede usar cualquier secuencia de estados para determinar  $dH$ , sin importar cuál sea el proceso seguido. Es muy posible que se cuente con datos de entalpías de reacción bastante precisos a la temperatura de referencia,  $T_r = 298$  K.

Por consiguiente, la trayectoria preferible se basará en la reacción a  $T_r$  y consistirá de las tres siguientes etapas:

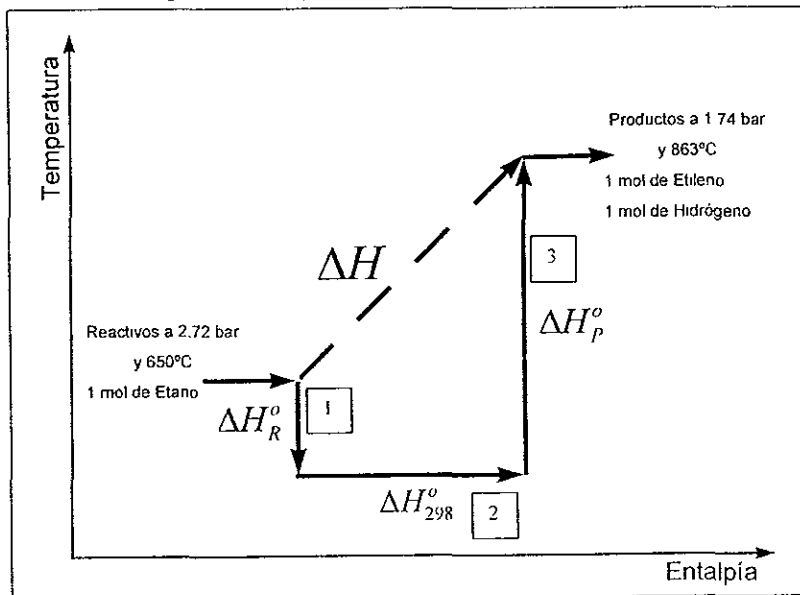


Fig. 10 Trayectoria de los reactivos para llegar productos en la pirólisis



1. Se enfriará la mezcla reaccionante a presión constante desde  $T$  hasta  $T_r$ . El cambio de entalpía es [13]

$$\Delta H_1 = F_i \int C_p dT \approx F_i C_p (T_r - T) \quad \text{Ec. (2-20)}$$

La segunda igualdad requiere que  $C_p$  sea constante. Además,  $C_p$  es el calor específico de la composición de la mezcla en el elemento de volumen  $dV$ , en el cual la temperatura se considera constante.

2. Se verifica el avance de la reacción a  $T_r$ . El grado de reacción será  $r dV$  moles por unidad de tiempo, donde  $r$  es la velocidad molar de *desaparición de reactante* (el mismo reactante usado para formular el balance de masa). Si  $\Delta H_r$  es el calor molar de reacción a  $T_r$ , el cambio de entalpía para este proceso a temperatura y presión constantes es

$$dH_2 = \Delta H_r r dV \quad \text{Ec. (2-21)}$$

3. Se calienta la mezcla reaccionante desde  $T_r$  hasta  $T + dT$ , que es la temperatura al final del elemento diferencial de volumen. Para esta tercera etapa:

$$\Delta H_3 \approx F_i C_p (T + dT - T_r) \quad \text{Ec. (2-22)}$$

La variación de entalpía requerida es la suma de  $\Delta H_1$ ,  $dH_2$  y  $\Delta H_3$ . Si despreciamos las variaciones de  $C_p$  con la composición, así como con la temperatura, se obtiene lo siguiente:

$$dH = F_i C_p dT + \Delta H_r r dV \quad \text{Ec. (2-23)}$$

donde  $r dV$  son las moles de reactante que desaparecen por unidad de tiempo en el volumen de reactor  $dV$ .

El intercambio de calor con los alrededores puede expresarse en términos de un coeficiente total de transferencia de calor,  $h_o$ , de la temperatura del medio circundante  $T_s$  y del área de transferencia,  $A_h$ . De esta forma, la cantidad de energía transferida al elemento de volumen en el reactor es

$$dQ = h_o (T_s - T) dA_h \quad \text{Ec. (2-24)}$$

Aquí,  $dA_h$  es el área efectiva de transferencia de calor en el elemento de volumen.

Sustituyendo las Ecs. (2-22) y (2-23) en la (2-18) se obtiene

$$h_o (T_s - T) dA_h = F_i C_p dT + \Delta H_r r dV \quad \text{Ec. (2-25)}$$

esta ecuación de energía puede expresarse en términos de la conversión usando el balance de masa, Ec (2-11), para eliminar la velocidad. El resultado es:

$$h_o (T_s - T) dA_h = F_i C_p dT + \Delta H_r F dX_{etano} \quad \text{Ec. (2-26)}$$

En cualesquiera de los productos de los dos términos de la parte derecha de las Ecs. (2-24) y (2-25) pueden usarse unidades de masa o moles, siempre y cuando sean consistentes en unidades. Hemos decidido expresar  $F$  (velocidad molar de alimentación del reactante) y  $F_i$  en unidades molares.

La resolución simultánea de la Ec. (2-24), el balance de masa Ec.(2-11) y la ecuación de velocidad establece la temperatura y la composición en función del volumen del reactor, para una operación no adiabática.

Con las ecuaciones de balance de masa y las ecuaciones de balance de energía obtenidas en esta sección, se obtiene un conjunto de ecuaciones que simulan la operación no adiabática de un horno de etileno, así como la composición a la salida en el serpentín del horno y la temperatura de los productos obtenidos.

Para simplificar los cálculos posteriores proponemos el siguiente cambio de variable independiente:

En lugar de tomar elementos diferenciales de volumen preferimos tomar elementos diferenciales de longitud, debido a que el área transversal del serpentín se mantiene constante siempre, es decir

$$\Delta V = A_T \Delta z \quad \text{Ec. (2-27)}$$

donde

$A_T$  = Es el área transversal del reactor,  $m^2$

$\Delta z$  = Es un incremento de longitud de reactor,  $m$

### 2.3-3 Ecuación de Conservación de Momentum

El cambio de momentum ( y pérdidas por fricción) del fluido en términos de caída de presión por unidad de volumen en el serpentín se expresa de la siguiente manera [15]

$$\frac{dP}{dV} + \frac{Gdv}{g_c dV} + \tau = 0 \quad \text{Ec. (2-28)}$$

donde:

$P$  = Presión del fluido en un punto determinado,  $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$

$G$  = Masa - Velocidad del fluido  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\text{cm}^{-2}$

$g_c$  = Aceleración de la gravedad de la tierra,  $981\text{cm}\cdot\text{s}^{-2}$

$v$  = Velocidad del fluido,  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$

$\tau$  = Pérdidas por fricción,  $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$

$V$  = Volumen,  $\text{m}^3$

Las pérdidas por fricción se pueden expresar por la siguiente fórmula:

$$\tau = f \frac{\rho \cdot v^2}{2 \cdot g_c} \quad \text{Ec. (2-29)}$$

El factor de fricción  $f$  es

para  $\text{Re} \leq 10^5$

$$f = 0.0791(\text{Re})^{-0.25} \quad \text{Ec. (2-30)}$$

para  $\text{Re} > 10^5$

$$\frac{1}{f^{1/2}} = 4.0 \log(f^{1/2} \text{Re}) - 0.4 \quad \text{Ec. (2-31)}$$

$$Re = \frac{GD_t}{\mu_g} \quad \text{Ec. (2-32)}$$

donde:

$\rho$  = Es la densidad del gas,  $g \cdot m^{-3}$

Re = Es el número de Reynolds, adimensional

Dt = Diámetro del tubo, m

$\mu_g$  = Viscosidad del gas de pirólisis, cp

## 2.4 Variables de Operación

Las principales variables de operación se explican a continuación.

a) **Capacidad.** Dependiendo de la capacidad de la planta de etileno, se ha adoptado por diseñar el horno en módulos, colocados en paralelo, o sea, varios hornos iguales con igual carga térmica y que representa la siguiente ventaja contra tener uno o dos hornos grandes:

- Mayor aprovechamiento de la energía de los gases de combustión.
- Mayor tiempo de vida del equipo.
- Reducción de los puntos calientes
- Tiempos de residencia menores.
- Mayor eficiencia térmica en la cámara de combustión.
- Facilidad de dar mantenimiento por celdas.

Las capacidades típicas de los hornos de pirólisis de acuerdo a la capacidad de la planta de etileno se muestran en la siguiente tabla. [16]

**TABLA 9 TAMAÑOS DE PLANTAS TÍPICOS [16]**

CAPACIDAD DEL HORNO DE PIROLISIS (Ton/año)	45,000		32,000		22,000	
CAPACIDAD DE LA PLANTA (Ton/año)	225	450	225	450	225	450
NÚMERO DE CELDAS RECOMENDADO	5	10	7	14	10	20

**b) Temperatura:** Al entrar la carga al serpentín de radiación se llega a la temperatura óptima para tener la máxima conversión de etileno sin favorecer la coquización y mantener la temperatura de pared de los tubos por debajo de la temperatura máxima de diseño del material con el que estén hechos. En la tabla 10 se muestran las temperaturas típicas de entrada y salida al serpentín de pirólisis y en la fig. 9 se muestra la temperatura inicial de descomposición para los hidrocarburos.

**TABLA 10 TEMPERATURAS TÍPICAS DE ENTRADA Y SALIDA DEL SERPENTÍN EN LA SECCIÓN DE RADIACIÓN**

ALIMENTACIÓN	TEMPERATURA DE ENTRADA °C	TEMPERATURA DE SALIDA °C
ETANO	540 - 545	800 - 827
ETANO-PROPANO	540 - 545	810 - 815
PROPANO	427 - 482	810 - 815
n-BUTANO	427 - 454	788 - 815
NAFTA	400 - 454	782 - 815
GASÓLEOS	400 - 440	777 - 800

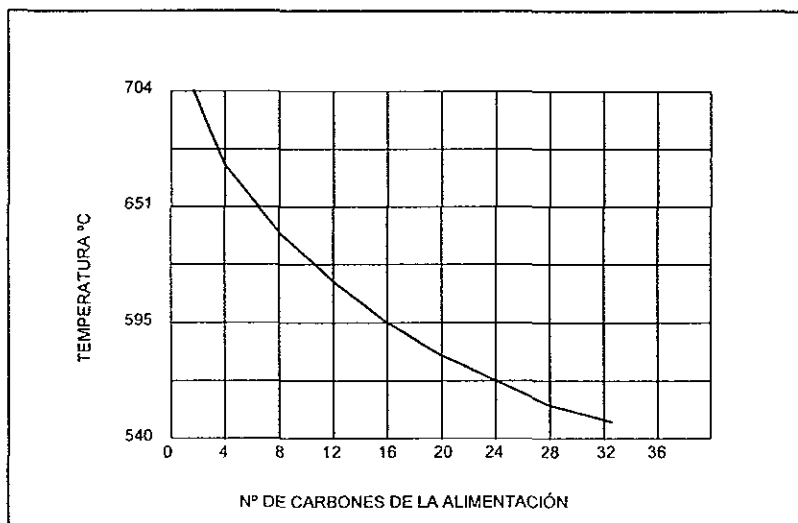


Fig 11 Temperatura inicial de descomposición de hidrocarburos

c) **Vapor de agua de dilución:** El vapor de agua que prácticamente no toma parte en las reacciones se agrega en una proporción en peso de 0.30 a 0.10, por varias razones, entre las más importantes están.

- i) Favorecer el equilibrio químico de la reacción hacia la producción de olefinas al reducir la presión parcial de los hidrocarburos.
- ii) Remover el carbón (coque) formado, evitando que se acumule sobre las paredes del serpentín en forma de una barrera que impide la transferencia de calor.
- iii) Actuar como diluyente para reducir los requerimientos de calor por unidad de volumen en el serpentín
- iv) Estabilizar la temperatura transfiriendo calor de la pared del serpentín a los hidrocarburos para que se efectúen las reacciones endotérmicas de pirólisis, disminuyendo así la temperatura de la pared del tubo.

En la tabla 11 se muestran las relaciones típicas en peso de vapor de agua/hidrocarburos usadas para diferentes alimentaciones. [17]

**TABLA 11 RELACIONES TÍPICAS PARA VAPOR DE DILUCIÓN E HIDROCARBUROS ALIMENTADOS [17]**

ALIMENTACION	RELACION PESO VAPOR / HIDROCARBUROS
ETANO	0.30 - 0.35
PROPANO	0.30 - 0.40
n-BUTANO	0.40
NAFTA LIGERA	0.50
NAFTA MEDIA	0.50 - 0.60
NAFTA PESADA	0.60 - 0.65
GASÓLEO LIGERO	0.60 - 0.80
GASÓLEO PESADO	0.80 - 1.00

d) **Presión:** La presión de salida se encuentra entre 0.34 y 1.0 atm cuando se emplean alimentaciones de componentes ligeros y de 0.68 a 2.0 atm cuando se emplean naftas o gasóleos. La finalidad de tener presiones de salida bajas es la de obtener una mayor conversión de olefinas (ya que se favorece a presiones bajas), y además se tiene un menor costo de compresión en las etapas posteriores del proceso.

e) **Caída de presión en el serpentín:** La caída de presión es debida a las pérdidas por fricción del fluido. Al aumentar el volumen de la masa reactante aumenta la velocidad del fluido y hace más grande las pérdidas de presión por fricción. Esta velocidad no debe rebasar la velocidad sónica dada por la siguiente ecuación [18]:

$$v_s = \sqrt{R \cdot T \cdot g_c \cdot C_p / C_v} \quad \text{Ec. (2-33)}$$

donde:

$v_s$  = Velocidad sónica,  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

$R$  = Constante universal de los gases,  $\text{m}^3 \text{kgf} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$T$  = Temperatura absoluta, K

$g_c$  = Factor gravitacional de conversión,  $9.08067 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{kgf}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$

$C_p, C_v$  = Capacidad calorífica del gas a presión y volumen constantes,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Sobrepasando esta velocidad se tienen grandes pérdidas de presión por fricción e inestabilidad de flujo, que reduce el coeficiente de transferencia de calor interno (hi).

**f) Flujo de calor.** El flujo de calor hacia el interior del horno puede ser manipulado de tres maneras con las siguientes acciones:

- i) Aumentar el flujo de vapor de dilución.
- ii) Diseñar los tubos del serpentín de con mayor superficie de transferencia de calor.
- iii) Aumentar el flujo de combustible al horno, así el calor liberado se incrementa, incrementando el flux de calor a través de las paredes de los tubos.

El costo y suministro de vapor representan una parte importante en los costos de operación

Una solución alterna al problema del área de transferencia es la sustitución del serpentín con un área transversal circular por uno con el área transversal de una elipse.

Los tubos circulares suspendidos en la sección de radiación de los hornos presentan perfiles de flujo de calor, temperatura de superficie de tubo y de formación de coque en el interior los tubos, no uniformes debido al efecto de sombra provocado en los tubos por los tubos adyacentes. A continuación se muestra la sección transversal de un serpentín elíptico, que permita aminorar los efectos causados por los tubos adyacentes.

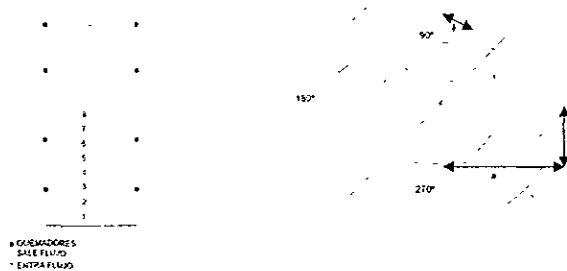


Fig. 12 Corte transversal del horno de etileno y sección elíptica de un tubo.

El perímetro "P" de los tubos elípticos se determina por medio de la siguiente integral numérica:

$$P = 4a \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{b^2}{a^2} \right) \sin^2 \phi \right]^{\frac{1}{2}} d\phi \quad \text{Ec. (2-34)}$$

donde las variables "a", "b" y "c" se muestran en el diagrama de la elipse de la fig. 12. [19]

Los resultados de simulaciones hechas para un horno de etileno con un serpentín de tubos elípticos demuestran que los perfiles de calor y temperatura alrededor del tubo se hacen más uniformes y los valores máximos de coquización en los tubos circulares se reducen en un 30%.

Los diseños anteriores usaban fluxes de 22,000 a 35,000 kcal·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> y puesto que para lo hornos actuales se usan tiempos de residencia mucho menores, se usan fluxes promedio de 70,000 kcal·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>

El flux y por consiguiente la temperatura máxima de pared de los tubos, varía alrededor de la circunferencia de los tubos. Tal variación depende de varios factores:

- i) Número de hileras de tubos.
- ii) Espaciamento de los tubos.
- iii) La relación superficie del tubo contra volumen que ocupa.

En la tabla 12 se muestran los materiales más usados para el serpentín de radiación y su temperatura máxima de diseño. En la tabla 14 se muestran los fluxes típicos a diferentes tiempos de residencia.

En la tabla 13 se muestra el efecto del espaciamento de los tubos sobre la relación de flux máximo a flux promedio y el efecto de esta relación sobre la temperatura de pared y el tiempo de operación del horno, así como la velocidad de formación de coque y el incremento de temperatura de pared debido a la capa de coque que se va formando.



El espaciamiento típico cuando hay una hilera de tubos es de 2.0 a 2.5 diámetros y cuando hay dos hileras de tubos alternados es de 3.0 diámetros entre centro y centro. [20]

TABLA 12. TEMPERATURA MÁXIMA DE DISEÑO PARA MATERIALES TÍPICOS USADOS EN EL SERPENTÍN [17].

MATERIAL DEL SERPENTÍN	TEMPERATURA DE PARED MÁXIMA PERMISIBLE EN °C
INCOLOY 800	1010.0
INCOLOY 802	1010.0
HK - 40	1065.6

TABLA 13. TEMPERATURA MÁXIMA DE PARED Y TIEMPO DE RESIDENCIA PARA CONVERSIÓN MÁXIMA DE ETILENO PARA UN DIÁMETRO INTERNO DE SERPENTÍN DE 0.0762m [25].

TEMPERATURA MÁXIMA DE PARED DE TUBO (LIMPIA) °C	LONG. DEL SERPENTÍN (m)	LONG/DIAM (m/cm)	CAÍDA DE PRESIÓN EN SERP. (atm)	FLUX PROMEDIO (W/m <sup>2</sup> )	TIEMPO DE RESIDENCIA (s)
927	53	6.955	1.14	80,000	0.46
982	40	5.249	0.92	112,500	0.35
1040	33	4.330	0.70	137,250	0.27

TABLA 14. EFECTO DE LA DISTANCIA CENTRO A CENTRO DE LOS TUBOS PARA UNA HILERA DE TUBOS SOBRE EL TIEMPO DE OPERACIÓN DEL HORNO [17].

DISTANCIA CENTRO A CENTRO DE TUBOS EN N° DE DIAM.	RELACIÓN FLUX MÁXIMO FLUX PROM.	TEMP. DE PARED DE TUBO MÁXIMA (°C)	$\Delta r_{coq.}$ Día $\left[ \frac{°C m^2 h}{CAL DÍA} \right]$	INCREMENTO DE LA TEMP. DE PARED POR DÍA (°C/DÍA)	TIEMPO DE OPERACIÓN DEL HORNO (DÍAS)
$\infty$	1.00	871	21 / FLUX	2.40	82
2.5	1.15	890	21 / FLUX	2.72	64
2.0	1.20	896	21 / FLUX	2.83	60
1.5	1.30	910	21 / FLUX	3.06	51

## 2.5 Ecuaciones de Balance para el Modelo Multi-Componente

a) El modelo del reactor: Las ecuaciones de continuidad propuestas para varias especies químicas dentro del serpentín son resueltas simultáneamente con las ecuaciones del balance de energía y la ecuación de movimiento. [21]

Para un modelo de flujo tapón unidimensional estas ecuaciones pueden ser escritas como sigue:

$$\frac{dF_i}{dz} = -\left(\sum n_i r_i\right) \frac{\pi d_i^2}{4} \quad \text{Ec. (2-35)}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{\sum F_i C_{p_i}} \left[ Q(z) \pi d_i + \frac{\pi d_i^2}{4} \sum r_i (-\Delta H)_i \right] \quad \text{Ec.(2-36)}$$

$$\frac{dp_i}{dz} = \frac{\frac{d}{dz} \left( \frac{1}{M_m} \right) + \frac{1}{M_m} \left( \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} + Fr \right)}{\frac{1}{M_m p_i} - \frac{p_i}{\alpha G^2 RT}} \quad \text{Ec.(2-37)}$$

para porciones de tubo rectas

$$Fr = 0.092 \text{Re}^{-0.2} / d_i \quad \text{Ec. (2-38)}$$

y para los retornos:

$$Fr = 0.092 \text{Re}^{-0.2} / d_i + \zeta / (\pi R_k) \quad \text{Ec. (2-39)}$$

El parámetro  $\zeta$  involucra las características del retorno y es evaluado con la siguiente ecuación

$$\zeta = \left( 0.7035 \frac{\Lambda}{90} \right) \left( 0.051 + 0.19 \frac{d_i}{R_k} \right) \quad \text{Ec. (2-40)}$$

donde:

$d_i$  = diámetro del tubo, m

$\Lambda$  = El ángulo del retorno

F = Flujo molar, mol s<sup>-1</sup>

$M_m$  = Peso molecular promedio, g·mol<sup>-1</sup>

n = Coeficiente estequiométrico

$p_i$  = Presión total, Kpa

Q = Flux de calor, kW m<sup>-2</sup>

r = Rapidez de reacción, mol m<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>

C<sub>p</sub> = Capacidad calorífica, kJ·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>

$\Delta H$  = Calor de reacción, kJ·mol<sup>-1</sup>

z = Coordenada axial del reactor, m

T = Temperatura, K

G = Masa velocidad, kg·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>

$R_o$  = Radio del retorno, m

$\alpha$  = Factor de conversión de unidades.

## 2.6 Formación de Coque en el Horno (Coquización)

La formación de una capa de coque, material con una conductividad térmica muy baja con respecto a la del material del serpentín, genera un aumento en la temperatura de la superficie del tubo debido a que la energía que proporcionan los gases de combustión no se transfiere adecuadamente hasta el gas de pirólisis.

Este cambio en la temperatura del material puede ocasionar que la temperatura de diseño del material se sobrepase en algunos puntos de la estructura formando lo que se conoce como puntos calientes.

Los puntos calientes indican alta temperatura, principalmente en las zonas más débiles del serpentín, por acumulación de coque lo que no permite tener control total del proceso disminuyendo la formación de los productos principales e incrementando la producción de secundarios o de indeseables como el coque, sin tomar en cuenta que esos puntos calientes son puntos críticos que disminuyen la vida media del serpentín

La coquización en los hornos de pirólisis es un proceso complejo el cual no ha sido modelado con precisión en términos matemáticos. Sin embargo, este fenómeno se hace presente en el aumento de la caída de presión, generando una mayor resistencia a la transferencia de calor y en el aumento de temperatura de la superficie del serpentín. El siguiente modelo ha probado describir adecuadamente el fenómeno de coquización en el serpentín, aún cuando es un modelo empírico.

El modelo postula dos pasos para el proceso de coquización: [12]

1. La transferencia de masa del gas de proceso a las paredes internas del serpentín.
2. La reacción química de formación de coque sobre las paredes del tubo, y que posteriormente se deposita sobre las paredes internas del serpentín

Estos pasos se pueden escribir en forma de dos ecuaciones como las siguientes:

$$R_m = K_m(y - y_1) \quad \text{Ec.(2-41)}$$

$$R_r = K_r\left(y, \frac{P}{RT}\right) \quad \text{Ec.(2-42)}$$

donde

$R_m$  = Rapidez molar de transferencia de masa

$R_r$  = Rapidez de reacción

$K_m$  = Coeficiente de transferencia de masa

$K_r$  = Constante de velocidad de reacción

$y$  = Fracción mol de precursor de coque en el gas de proceso

$y_1$  = Fracción mol de precursor de coque en la pared del tubo

$P$  = Presión total

$R$  = Constante universal de los gases

$T$  = Temperatura absoluta de la pared del tubo

La reacción se supone de primer orden.

Para un punto cualquiera en la pared del tubo

$$R_m = R_r \quad \text{Ec. (2-43)}$$

Entonces

$$K_m(y - y_1) = K_r\left(y, \frac{P}{RT}\right) \quad \text{Ec. (2-44)}$$

$$y_i = \frac{yK_m}{\frac{KrP}{RT} + K_m} \quad \text{Ec. (2-45)}$$

$$R_c = R_m = R_r = yK_m \left( 1 - \frac{K_m}{\frac{KrP}{RT} + K_m} \right) \quad \text{Ec. (2-46)}$$

donde  $R_c$  = Rapidez de formación de coque

En los hornos comerciales la temperatura de las paredes del serpentín es considerablemente mayor que la temperatura de los gases de proceso. Esta diferencia de temperaturas ocasiona que la velocidad de reacción de formación de coque sea más grande que el coeficiente de transferencia de masa,  $K_r \gg K_m$

por lo tanto

$$\frac{K_m}{\frac{KrP}{RT} + K_m} \rightarrow 0 \quad \text{Ec. (2-47)}$$

y  $R_c = y K_m$

Una expresión para la rapidez de coquización se obtiene de manipular la siguiente ecuación:

$$yK_m = \frac{yh Pr^{\frac{1}{3}}}{C_p Sc^{\frac{1}{3}} PM} = \frac{0.023 W^{0.8} \mu^{0.2} y}{Sc^{\frac{1}{3}} PM D^{1/8} (\pi/4)^{0.8}} \quad \text{Ec. (2-48)}$$

Para llegar a una ecuación como la siguiente

$$R^* = \frac{\text{Coque depositado}}{\text{Día}} = \frac{K * W^{0.8}}{(D - 2\Delta)^{1/8}} \quad \text{Ec. (2-49)}$$

donde

W = Flujo másico

D = Diámetro interno del serpentín

PM = Peso molecular

$\Delta$  = Espesor de coque formado

Cp = Capacidad calorífica

h = coeficiente de transferencia de calor

Sc = Número de Schmidt,  $(\mu/\rho D)$

D = Difusividad

Pr = Número de Pradt

K\* = Una constante que depende de la alimentación, la selectividad de la reacción, la relación de dilución con vapor y otras propiedades del sistema

Por lo tanto el intervalo de operación del serpentín de pirólisis, RL puede calcularse por

$$RL = \frac{\Delta_{max}}{Re} \quad \text{Ec. (2-50)}$$

donde  $\Delta_{max}$  es el espesor de coque que coincide con el máximo valor permisible de temperatura del metal y la máxima caída de presión permisible.

En la tabla 15 se encuentra la relación entre el diámetro del serpentín y el intervalo de operación del horno, que se obtuvo considerando el tiempo de residencia, masa velocidad y vapor de dilución constante, la temperatura máxima de superficie de diseño del serpentín de 1082 °C (1950 °F) y el intervalo de operación para un tubo de 2" diámetro interno de 60 días [23] [24]

**TABLA 15. EFECTO DEL DIAMETRO EN EL INTERVALO DE OPERACIÓN [17].**

Diámetro interno del tubo (pulgadas)	RL (días)
2	60
2½	43
3	30
4	14
4½	10
5	7

## 2.7 Cálculo de la Temperatura de Pared

Para determinar la temperatura de superficie del serpentín primero se debe calcular la cantidad de coque promedio que se deposita por intervalo de operación del horno. Posteriormente se plantea un balance en el que se representa la conducción de calor a través de la capa de coque y la pared del tubo para determinar la temperatura de superficie del serpentín.

Calor que entra = Calor que sale

$$K_{\text{coque}} A_t \frac{\Delta T_{\text{coque}}}{\Delta X_{\text{coque}}} = K_{\text{tubo}} A_t \frac{\Delta T_{\text{tubo}}}{\Delta X_{\text{tubo}}} \quad \text{Ec. (2-51)}$$

donde

$K_{\text{coque}}$  = Conductividad térmica del Coque,  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$K_{\text{tubo}}$  = Conductividad térmica del serpentín,  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$A_t$  = Area transversal al flujo de calor,  $\text{m}^2$

$\Delta X_{\text{coque}}$  = Espesor de la capa de coque, m

$\Delta X_{\text{tubo}}$  = Espesor del serpentín, m

$\Delta T_{\text{coque}}$  = Cambio de temperatura en la capa de coque, K

$\Delta T_{\text{tubo}}$  = Cambio de temperatura del serpentín, K

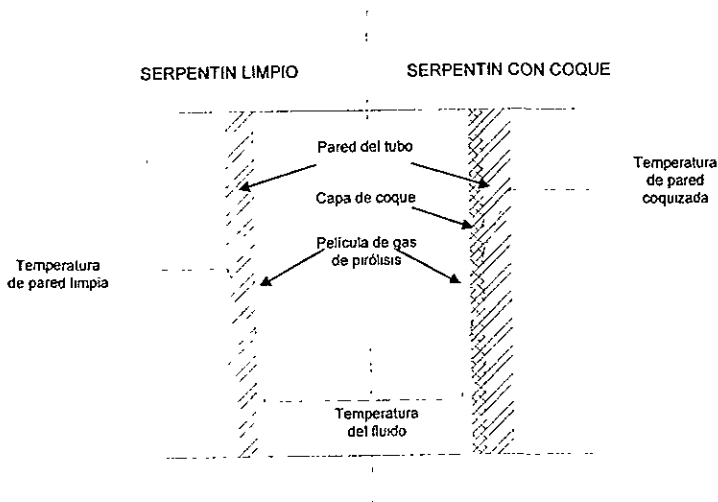


Fig 13 Sección del serpentín limpio y con capa de coque. [25]

Si sustituimos en la Ec (2-50) los valores de las temperaturas que aparecen señaladas en la fig. 13 y aplicamos el principio de conservación de energía igualando la ecuación al calor absorbido para llevar a cabo el proceso "Qr"

$$K_{coque} D_{int} \frac{(T_{Coque-tubo} - T_{fluido})}{\Delta X_{coque}} = K_{tubo} D_{ext} \frac{(T_{Sup tubo} - T_{Coque-tubo})}{\Delta X_{tubo}} = Q_r \quad \text{Ec. (2-52)}$$

de donde se puede evaluar con facilidad la temperatura de superficie del tubo " $T_{sup tubo}$ " conociendo la temperatura del gas de pirólisis " $T_{fluido}$ " y el calor

## 2.8 Algoritmo de Cálculo.

Para predecir la longitud del serpentín, en caso del diseño, es necesario resolver simultáneamente las ecuaciones diferenciales y algebraicas que se forman de las Ecs. (2-35), (2-36) y (2-37) Para esto es necesario predeterminedar los valores de flujo, temperatura y presión de alimentación de la materia prima, cuestiones mecánicas como tipo de material que se utilizará, así como sus propiedades, y como variables principales la temperatura de salida o la conversión total. Estas variables cambian en el caso que se trate de una evaluación pues se tomarán como variables el diámetro y la longitud total del serpentín. El conjunto de ecuaciones pueden resolverse por métodos numéricos como el método de Runge-Kutta, a través de incrementos de longitud.

Una vez que se ha obtenido la solución de las tres ecuaciones fundamentales de balance de materia, energía y momentum, la longitud del reactor se incrementa. Para el incremento de longitud se obtienen los valores de temperatura del fluido de proceso, la presión, tiempo de residencia, la conversión y por consiguiente la composición que tiene el gas en el intervalo de longitud, el flujo de calor por unidad de área y la temperatura de superficie del tubo. Para el siguiente cálculo se asume que las reacciones de pirólisis son mucho más rápidas que la reacción de formación de coque. Esto significa que la velocidad de coquización se considera constante en el intervalo de operación lo que nos ayuda a calcular la resistencia por la formación de una capa de coque en la pared del serpentín y de esta forma evaluar el aumento que sufre la temperatura de superficie del tubo.

Para cada incremento de longitud, las propiedades del gas de proceso son calculadas como se muestra en el diagrama de flujo de la fig. 14 para posteriormente pasar a la siguiente zona hasta que el valor de la conversión sea el valor que se desea o que la longitud sea la longitud total del serpentín. La temperatura del gas a la entrada de la sección de radiación está reportada en la



bibliografía que se refiere al la simulación de una corrida de operación de un horno de pirólisis [15], También con base en datos de hornos instalados y de artículos especializados en el diseño de la cámara de combustión de los hornos de pirólisis Para el horno de etileno en particular estos datos característicos se registran en la tabla 16.

**TABLA 16. DIMENSIONES DEL HORNO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN**

<b>HORNO</b>	
Largo	9,600 mm
Ancho	1,800 mm
Alto	12,728 mm
No. Quemadores en las paredes laterales	96
Espesor de Material Refractario	251 mm
Espesor de Material Aislante	50 mm
<b>COMPOSICIÓN DEL GAS COMBUSTIBLE</b>	
Hidrógeno	5 % vol.
Metano	95 % vol.
Exceso de Aire	20 %
<b>SERPENTIN (Reactor)</b>	
4 serpentines en una hilera en el centro del horno suspendidos en posición vertical	
Longitud Total	98,460 mm
No. de Pasos	8
Diámetro Interno de los pasos 1-6	124 mm
Diámetro Externo de los pasos 1-6	140 mm
Diámetro Interno de los pasos 7-8	136 mm
Diámetro Externo de los pasos 7-8	152 mm
<b>ALIMENTACIÓN</b>	100% etano
Flujo Alimentado por Serpentin	2,800 kg/h
Dilución con Vapor	0.365 kg/kg
Temperatura de Entrada	656 °C
Presión de Salida	195 kPa
<b>PROPIEDADES DEL MATERIAL</b>	
Emisividad de las paredes del horno	0.60
Emisividad del Serpentin	0.95
<b>CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DEL:</b>	
Refractario	$0.0193+118.0*10^{-6}T(K)$
Aislante	$0.0452+111.1*10^{-6}T(K)$
Serpentin	$-1.257+4.327*10^{-2}T(K)$
Coque	6.46
Densidad Estándar del Coque	1,600 kg/m <sup>3</sup>

Patrick M. Plehiers, Greert C. Reyniers, and Gilbert F. Froment "Simulation of the Run Length of an Etane Cracking Furnace" Ind Eng Chem. Res. 1990, 29, pp.636-641.

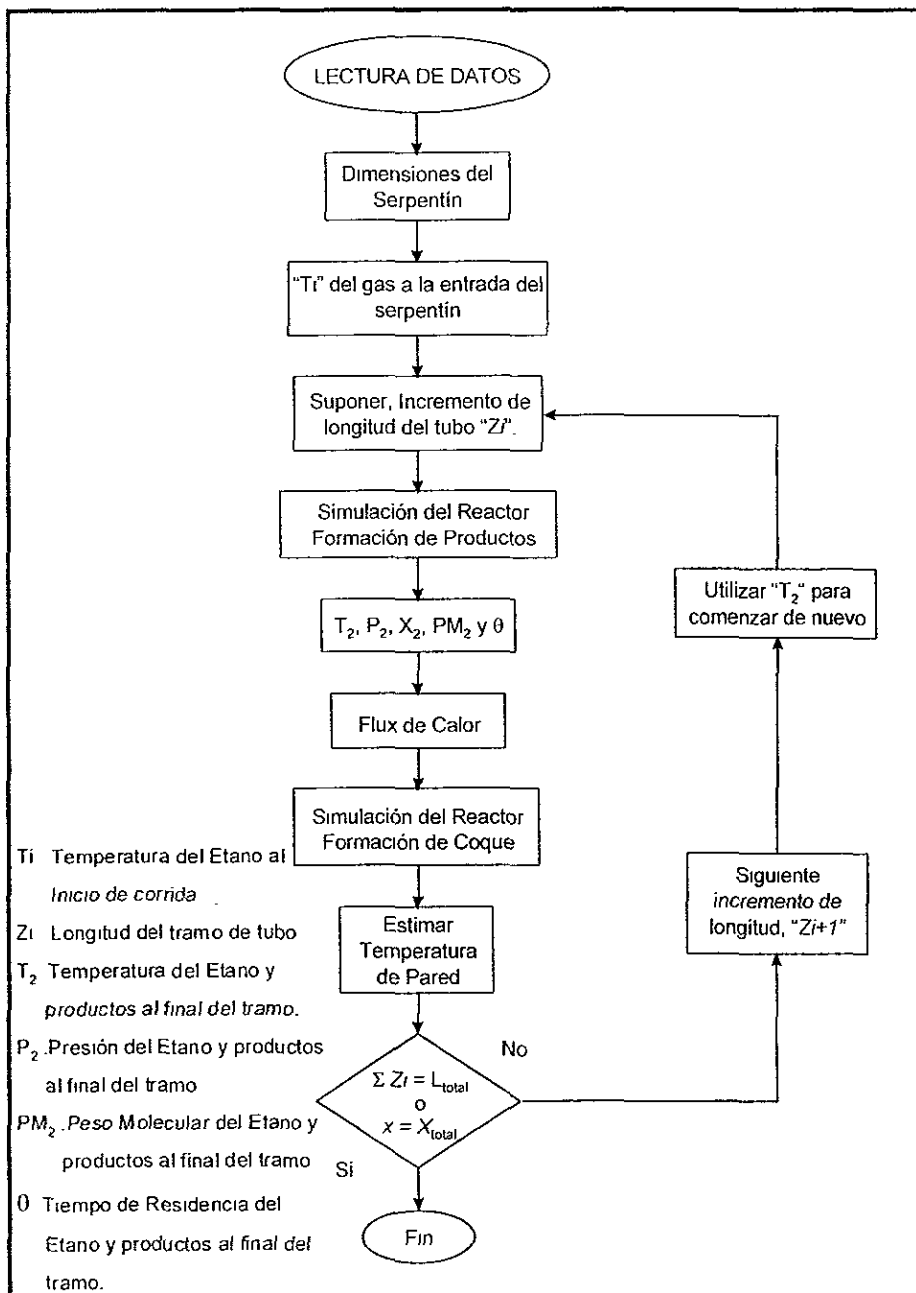


Fig. 14 Diagrama de Flujo del cálculo del serpentín del horno

---

# **Evaluación de la Sección de Radiación**

(Capítulo III)

---

### 3.1 TRANSFERENCIA DE CALOR EN LA CÁMARA DE COMBUSTIÓN.

Para evaluar la transferencia de calor dentro de la cámara de combustión del horno se hacen dos balances. En el primero se considera el flujo de calor necesario que debe recibir una sección del serpentín para llevar a cabo la pirólisis de los hidrocarburos alimentados hasta la conversión deseada, y el segundo, considera la cantidad de calor que proporcionan los gases de combustión, transfiriendo tanto por radiación como por convección. Al igualar estos balances mediante un método iterativo se obtienen como resultado datos tales como el flujo de calor que se transfiere en el sistema y la temperatura de los gases de combustión al final del tramo de tubería seleccionado. Una vez lograda la convergencia en el tramo de tubo se pasa al siguiente y así sucesivamente hasta el último considerado, obteniendo una temperatura de salida de los gases de combustión y la temperatura de salida del gas producto de la pirólisis.

Obtenido el perfil de temperatura de los gases de combustión se evalúa la absorción de calor por tramo de serpentín.

Usando el método que propone Wimpress [24] en su artículo, la masa de gases calientes se sustituye por un plano radiante y el banco de tubos por un plano frío como se muestra en la fig. 15, considerando que la zona en cuestión tiene una mezcla de gases a temperatura uniforme.

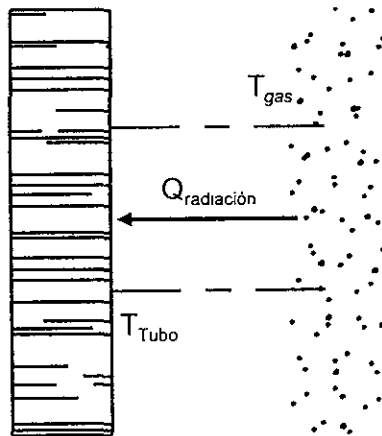


Fig. 15 Representación del serpentín y gases de combustión como un conjunto de planos en los que predomina la transferencia de calor por radiación

### 3.1-1 Energía Radiante

Para calcular la energía transferida por radiación entre estos dos medios, se utiliza la ecuación derivada de la ley de Stefan Boltzmann:

$$Qr = \sigma A F (T_{gas}^4 - T_{tubo}^4) \quad \text{Ec. (3-1)}$$

donde:

$\sigma$  = Constante de Stefan Boltzman,  $5.729 \times 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$

$A$  = Área de transferencia,  $\text{m}^2$

$F$  = Factor de intercambio,  $f(\epsilon, F_{geométrica})$

Para el cálculo del área se considera el área de los tubos, haciendo una corrección para tomar en cuenta el espaciamiento centro a centro entre tubos y la rerradiación de la otra mitad del horno. Debido a que no toda la energía emitida se absorbe por el serpentín, es necesario hacer la siguiente consideración que permite tener el área efectiva real de transferencia de calor por radiación.

$$\text{Área Efectiva} = \alpha A_{cp} = \alpha Nt \cdot Lt \cdot E \quad \text{Ec. (3-2)}$$

donde:

$\alpha$  = Factor de efectividad de absorción de calor

$Nt$  = Número de tubos

$Lt$  = Longitud del segmento del tubo considerado, m

$E$  = Espaciamiento centro a centro de tubos, m

Al producto " $\alpha A_{cp}$ " se le llama área equivalente de plano frío. Los valores de " $\alpha$ " están en función del espaciamiento y del diámetro de los tubos como se puede apreciar en la figura 16.

Sustituyendo la Ec. (3-1) en la Ec. (3-2) se obtiene:

$$Qr = \sigma \alpha A_{cp} F (T_{gas}^4 - T_{tubo}^4) \quad \text{Ec. (3-3)}$$

El factor de intercambio "F" depende de la emisividad de los gases de combustión y de la pared de refractario.

### ABSORTIVIDAD DE LOS TUBOS CUANDO UNA SOLA HILERA ESTÁ PRESENTE

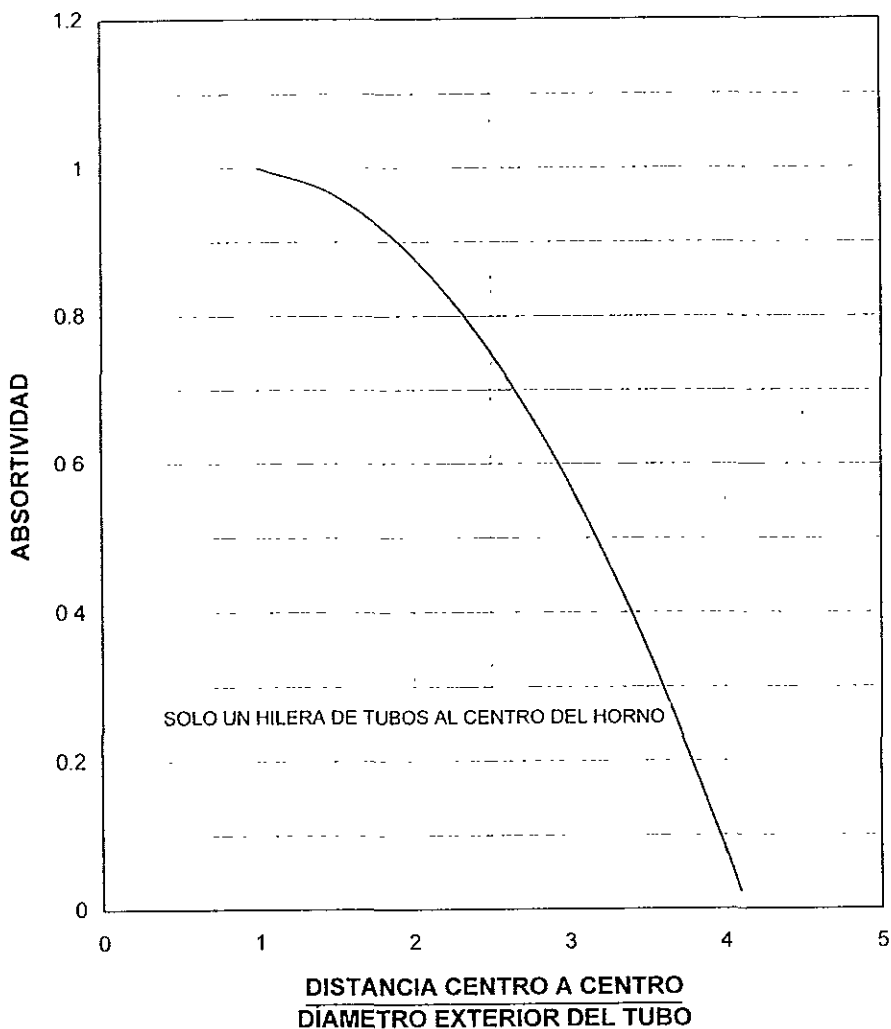


Fig. 16 Radiación entre una y dos hileras de tubos paralelas al plano formado por los gases de combustión [24].

Para el cálculo de la emisividad de los gases de combustión, se consideran al agua y el bióxido de carbono como los únicos constituyentes radiantes. El volumen de gas, la temperatura y la concentración de las especies radiantes de los gases de combustión, se toman como base en el cálculo de la emisividad.

La emisividad de una masa de gases de combustión (fig 18) depende de la concentración de agua y bióxido de carbono, de las dimensiones del horno, de la temperatura de los gases y de la absortividad de la superficie. Lobo y Evans [23] demostraron que la composición de los gases y las dimensiones del horno pueden ser consideradas en un solo término, la presión parcial del bióxido de carbono más la presión parcial del agua multiplicadas por la longitud media radiante. La fig. 17 muestra la presión parcial de los componentes radiantes como una función del exceso de aire para los combustibles más usados.

La tabla 17 proporciona el valor de la longitud media radiante en el horno dependiendo de la forma del horno.

**TABLA 17. LONGITUD RADIANTE EN GASES DE COMBUSTION [24]**

DIMENSIONES CONSIDERADAS	LONGITUD MEDIA RADIANTE, L
<b>Hornos Rectangulares</b>	
<b>Largo-Ancho-Alto en orden</b>	
1-1-1 a 1-1-3	$\frac{2}{3}$ (Volumen del horno) <sup>1/3</sup>
1-2-1 a 1-2-4	$\frac{2}{3}$ (Volumen del horno) <sup>1/3</sup>
1-1-4 a 1-1-∞	1 * La dimensión más pequeña
1-2-5 a 1-2-∞	1.3 * La dimensión más pequeña
1-3-3 a 1-∞-∞	1.8 * La dimensión más pequeña
<b>Hornos Cilíndricos</b>	
<b>Diámetro-Alto</b>	
1-1	$\frac{2}{3}$ Diámetro
1-2 a 1-∞	1 * Diámetro

### 3.1-2 Contribución de la Transferencia por Convección

Para tomar en cuenta los efectos de la pared de refractario en el cálculo del factor de intercambio, se usa la relación del área de refractario en área equivalente de plano frío.

Además de la energía transferida por radiación también se transfiere energía por el mecanismo de convección. Para calcular la contribución por convección en la transferencia de calor se utiliza la "Ley de enfriamiento de Newton", que dice

$$Q_{rc} = hA(T_{gas} - T_{tubo}) \quad \text{Ec. (3-4)}$$

donde:

$Q_{rc}$  = Es el calor que se transfiere por convección en la cámara de combustión o sección de radiación,  $J \cdot s^{-1}$

$h$  = Es el coeficiente de transferencia de calor por convección,  $J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

$A$  = Area de los tubos,  $m^2$

### PRESIÓN PARCIAL DE $CO_2 + H_2O$

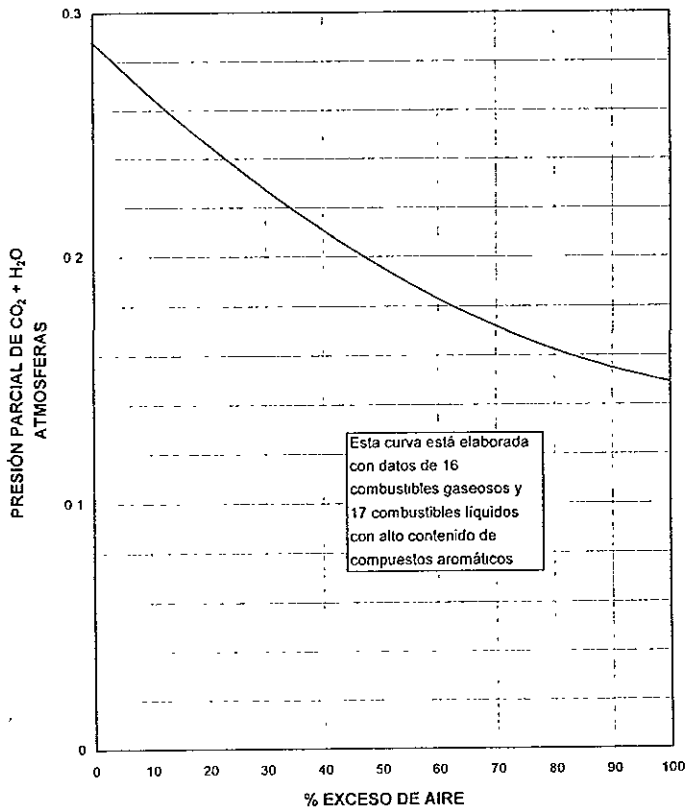


Fig 17 Presión parcial de  $CO_2$  mas  $H_2O$  en los gases de combustión. [22]



## EMISIVIDAD DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN

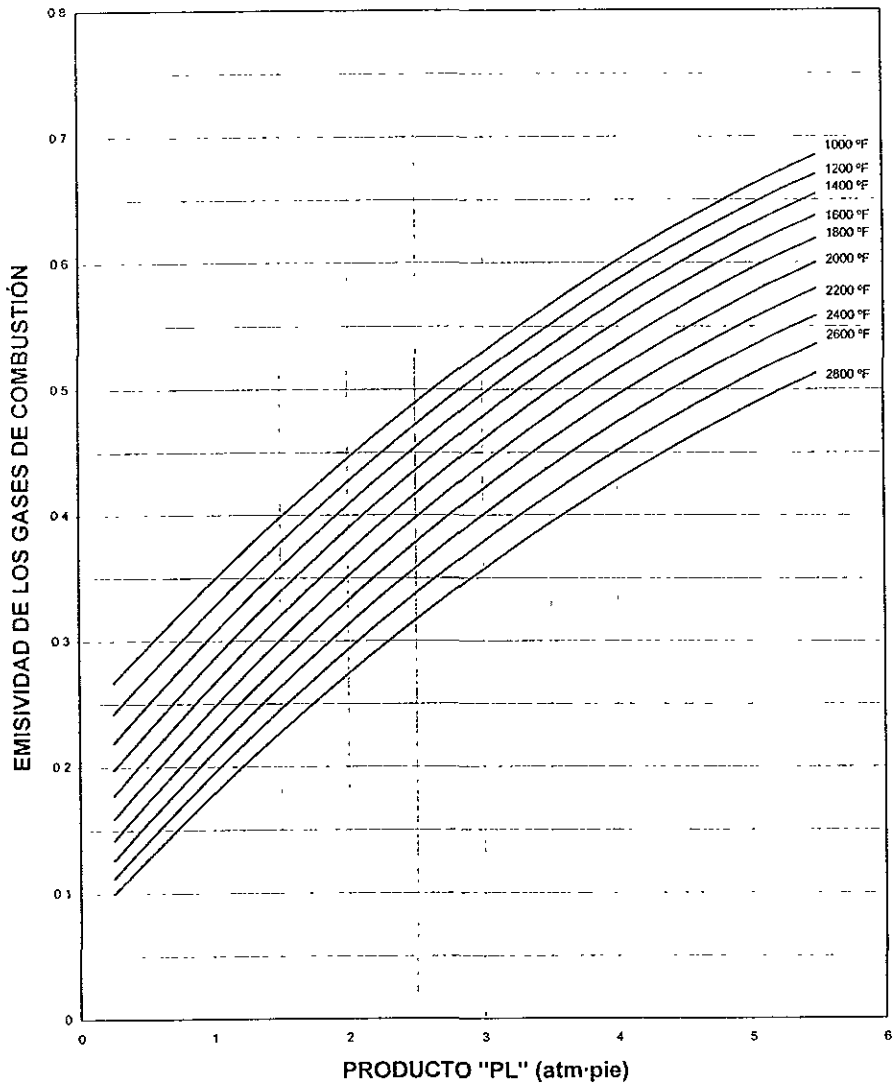


Fig 18 Obtención de las emisividad de los gases de combustión a través del producto de la longitud media radiante y la presión parcial del  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . [24]

### 3.2 Ecuación de Wimpress

La energía total emitida en la cámara de combustión será la suma de la energía transferida por el mecanismo de radiación más la energía transferida por el de convección, es decir:

$$\dot{Q}_n = \sigma \alpha A_{c,p} (T_{gas}^4 - T_{mbo}^4) + hA (T_{gas} - T_{mbo}) \quad \text{Ec (3-5)}$$

Para simplificar esta ecuación se hacen las siguientes consideraciones propuestas por Wimpress en su artículo [24]:

$$h = 11.63 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$A = 2 \cdot A_{cp} \text{ (únicamente en el término de convección)}$$

y si dividimos entre el término " $\alpha A_{cp} F$ " se obtiene:

$$\frac{\dot{Q}_n}{\alpha A_{cp} F} = \sigma (T_{gas}^4 - T_{mbo}^4) + \frac{2h}{\alpha F} (T_{gas} - T_{mbo}) \quad \text{Ec. (3-6)}$$

Además de la Ec. (3-6) es necesario el balance general de energía en el elemento de longitud que se toma como sistema de estudio, y para esto es necesario determinar la temperatura que tienen los gases de combustión a la salida del elemento.

#### 3.2-1 Balance de Energía en la Sección Radiante

Para determinar la temperatura de los gases de combustión en la cámara de combustión, debemos considerar ahora el balance de energía entorno al horno. Expresando el balance en la siguiente ecuación:

ENERGIA QUE ENTRA + GENERACION = ENERGIA QUE SALE + ACUMULACION

$$Q_n + \Delta H_a + \Delta H_f = Q_{rt} + Q_p + \Delta H_{gs} \quad \text{Ec. (3-7)}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones Ec.(3-6) y Ec.(3-9) se obtiene la temperatura de salida de los gases de combustión en la zona analizada y el calor absorbido y se procede entonces a evaluar la sección de convección, hasta evaluar todas las zonas consideradas.

### ENTALPIA "Qg" DE GASES DE COMBUSTIÓN VS TEMPERATURA

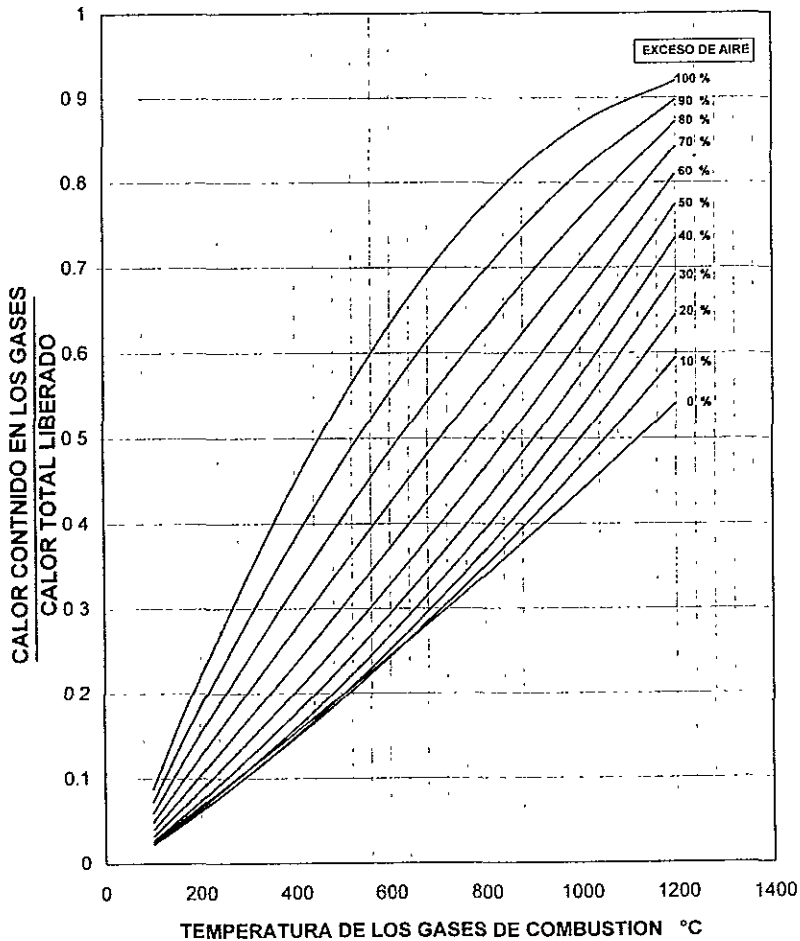


Fig 19 Contenido de calor del gas de combustión. [24]

### 3.3 Método de Fluxes

Este método se basa en un parámetro importante para la distribución homogénea de calor en el interior del horno, particularmente dentro de la zona de radiante. Para que el método de flux se pueda aplicar es necesario hacer una selección del tipo de proceso que se va a desarrollar, puesto que el térmico es un parámetro muy particular de cada sistema de hidrocarburos y en especial si se trata de un proceso que involucra una reacción química

El flujo, la temperatura y la presión son variables determinantes del equilibrio para cualquier sistema termodinámico que involucra una reacción química en fase gaseosa. Si la presión y el flujo del proceso son considerados en el aspecto hidráulico del diseño, controlados en forma externa por medio de un conjunto de compresores, la temperatura es el parámetro del horno que se debe controlar.

Los balances de energía para cada sección del horno, se plantean tomando en cuenta la energía del flujo de gases de combustión, el calor liberado, así mismo las pérdidas de calor a los alrededores, encontrando las temperaturas dentro del horno para cada tramo evaluado y los fluxes para cada sección

El serpentín se divide en secciones considerando una distancia constante a lo largo del serpentín dentro de la cámara de combustión. [25] [26] [27]

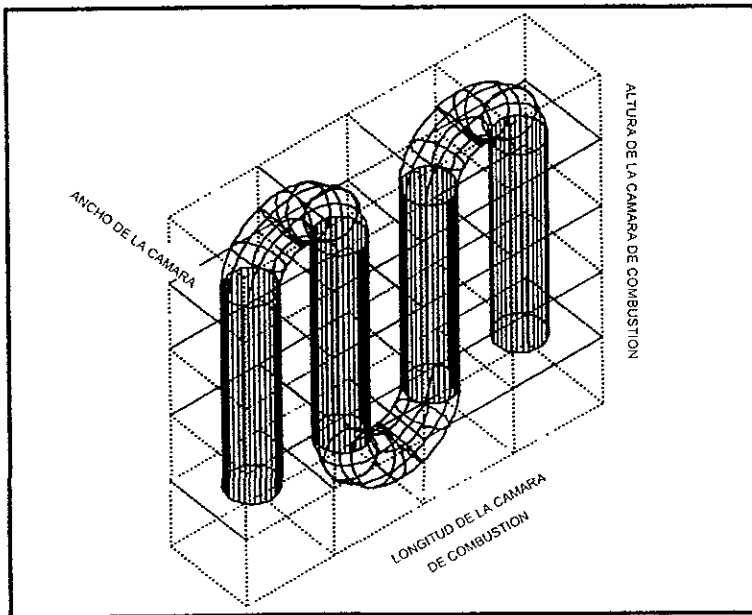


Fig 20 Diagrama de zonificación de la cámara de combustión

El balance térmico para obtener las temperaturas del gas se realiza para un volumen determinado de gases que se encuentran dentro de la zona considerada alrededor del serpentín. Ya que hay quemadores a ambos lados del serpentín se considera que existe la misma distribución de calor de un lado que del otro y que la temperatura de los gases es constante en cada zona. Un diagrama típico de zonificación en tres dimensiones se muestra en la fig. 20.

Para diferentes procesos el flux térmico en la zona radiante se ha evaluado a través de datos experimentales para sistemas que van desde crudos pesados hasta el hidrógeno y gas natural [29].

Al determinar el flux térmico constante a lo largo del serpentín en la zona radiante, estamos garantizando una buena operación del equipo, un valor de vida útil de 10 años aproximadamente y el máximo rendimiento posible en la conversión de productos. Una manera de mantener el flux térmico en su valor óptimo es a través del área externa del serpentín.

Los valores de entalpía de entrada y salida de la corriente de gas de proceso y el valor de la entalpía de reacción conforman lo que se conoce como carga térmica del horno. La carga térmica es la cantidad de energía que el gas absorbe en su paso por el horno y dividida entre el flux térmico resulta el área que requiere el horno para distribuir esa energía.

El análisis por zonas de un horno, considera pequeñas partes del serpentín como isotérmicas, en las cuales los cambios de entalpía se asocian a la siguiente parte o tramo de serpentín. Es decir que el valor de la entalpía a la salida de un tramo es el valor de entalpía a la entrada del siguiente tramo, y así sucesivamente hasta completar la longitud total del serpentín. La suma de las diferencias entálpicas de cada tramo es el valor de la carga térmica absorbida en la sección radiante.

**TABLA. 18. FLUX TERMICO Y TEMPERATURAS DE PROCESO TÍPICOS EN ZONA RADIANTE.**

SERVICIO	FLUX PROMEDIO	TEMPERATURA
	BTU·H <sup>-1</sup> ·ft <sup>-2</sup> basado DE.	° F
Crudo Atmosférico	10,000 – 14,000	400 – 700
Reherbidores	10,000 – 12,000	400 – 550
Reformadores Catalíticos	7,500 – 12,000	800 – 1,000
Reductores de Viscosidad	9,000 – 10,000	700 – 950
Sobrecalentadores de Vapor	9,000 – 13,000	700 – 1,500
Coquización Retardada	10,000 – 11,000	925
Síntesis de Etileno	10,000 – 15,000	1,300 – 1,650

### 3.4 Consideraciones Para el Diseño de Hornos

A continuación se presenta una breve lista de los principales criterios para el diseño de estos equipos:

- La eficiencia óptima para un calentador particular depende de un número de factores, tales como, el costo del combustible, la temperatura del fluido que se está calentando y el tipo de material de los tubos que requiere y los servicios auxiliares. Para calentadores de proceso sin precalentamiento de aire, la eficiencia global usualmente anda alrededor del 80%.
- El exceso de aire para la combustión tiene un efecto considerable en la eficiencia y en las características de la flama. Los excesos de aire típicos para quemadores convencionales para combustibles gaseosos está entre el 15% y el 20% y para combustibles líquidos entre el 25% y 30%.

### 3.5 Algoritmo de la Solución para evaluar la transferencia de calor en la Sección de Radiación

El primer paso consiste en el cálculo de la energía que el combustible debe liberar para cumplir con la demanda energética del proceso, basado en la eficiencia térmica del calentador, en la composición y tipo de combustible y en el poder calorífico inferior del mismo.

Haciendo el balance térmico y con la eficiencia supuesta, se toma un valor inicial de la temperatura de los gases, para calcular la temperatura promedio de los gases de combustión en la zona con la siguiente expresión:

$$\alpha A_{cp} F = \left[ 1 + \frac{\Delta H_a}{Q_n} + \frac{\Delta H_f}{Q_n} - \frac{Q_p}{Q_n} - \frac{\Delta H_{gs}}{Q_n} \right] \alpha A_{cp} F \quad \text{Ec. (3-10)}$$

Términos como " $\Delta H_a$ " y " $\Delta H_f$ " entalpia del aire de combustión, entalpia del combustible antes de quemarse, se calculan de la siguiente forma para un estado de referencia dado:

$$\Delta H_f = W_f C_{p_f} (T_i - T_{ref}) \quad \text{y} \quad \Delta H_a = W_a C_{p_a} (T_a - T_{ref}) \quad \text{Ec. (3-11)}$$

ESTE TEXTO NO DEBE  
 SER USADO EN  
 NINGUNA DE LAS  
 ACTIVIDADES DE LA  
 INDUSTRIA

donde

$W_c$  y  $W_a$  = Masa de Combustible y aire de combustión, g·s<sup>-1</sup>  
 $Cp_c$  y  $Cp_a$  = Capacidad calorífica del combustible y del aire, J·g<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>  
 $T_c$  y  $T_a$  = Temperatura del combustible y del aire, K  
 $T_{ref}$  = Temperatura de referencia, 298 15 K

Mientras que " $\Delta Hs / Qn$ " se lee de la fig. 18 con la temperatura supuesta inicialmente de los gases de combustión.

De acuerdo al arreglo de los tubos, se puede obtener el factor de efectividad " $\alpha$ " y encontrar el área equivalente de plano frío, que es la que se considera en el intercambio de calor con el plano radiante que forman los gases de combustión

El volumen de la sección permite encontrar la longitud media del haz radiante, que junto con la presión parcial de los gases de combustión dan la emisividad de éstos y por consiguiente, el factor de intercambio de energía térmica por radiación de los gases de combustión hacia la superficie de los tubos.

El objetivo de este balance es encontrar el calor absorbido en la sección de radiación de acuerdo a las diversas formas de energía que intervienen en el sistema, tales como: el calor liberado por el combustible, la energía del aire de combustión y combustibles, la energía que consume la reacción, el calor que se pierde a través de las paredes del horno y la energía que transportan los gases de combustión a la sección de convección.

Para calcular el valor de temperatura y calor absorbido en la zona, se iguala el balance de energía a la ecuación de Stefan-Boltzman. En la fig. 21 se muestra un diagrama de flujo simplificado para el cálculo de la transferencia de calor por radiación en la cámara de combustión del horno de pirólisis.

Si los términos de la ecuación aún no cumplen el valor de tolerancia para la convergencia, se hace un ajuste a la temperatura de los gases en esa zona, haciendo una nueva iteración desde el cálculo de la emisividad de los gases, tantas veces como sea necesario hasta que ambos lados de la ecuación sean iguales

$$\frac{Q_{r1}}{\alpha A_r F} = \left[ 1 + \frac{\Delta H_a}{Q_n} + \frac{\Delta H_f}{Q_n} - \frac{Q_p}{Q_n} - \frac{\Delta H_{gs}}{Q_n} \right] \frac{Q_n}{\alpha A_r F} = \sigma (T_{gas}^4 - T_{tubo}^4) + \frac{2h}{\alpha F} (T_{gas} - T_{tubo}) \quad \text{Ec. (3-12)}$$

Esto se repite para cada una de las zonas en las que la cámara de combustión fue dividida.

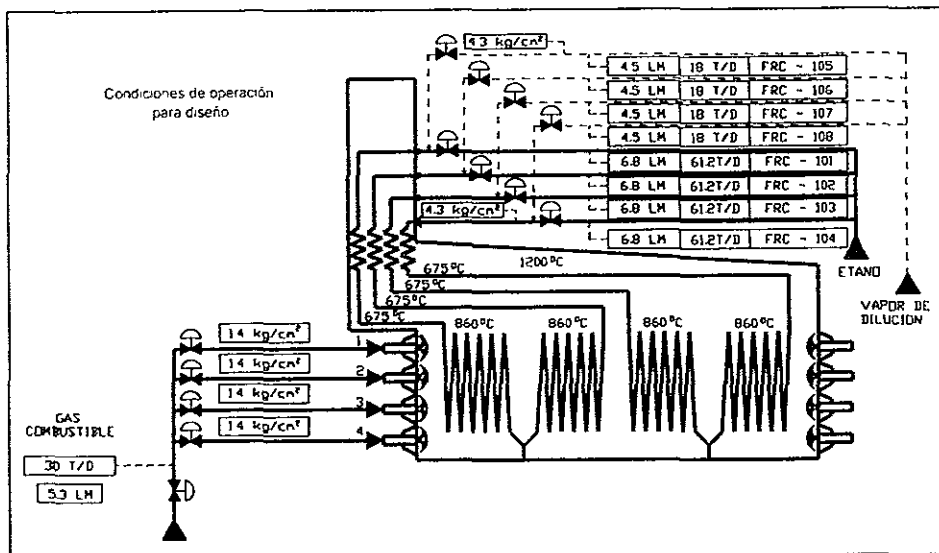


Fig 21 Perfil de Temperatura en el horno de Etileno

El procedimiento anterior nos da el perfil de temperaturas de los gases de combustión a lo largo del serpentín en toda la sección de radiación. De los problemas más comunes en los hornos de etileno está la formación de coque en el interior de los serpentines. El coque que por efecto de la pirólisis se genera y deposita poco a poco en los tubos, incrementa la resistencia al flujo de calor hacia el interior del tubo, por esta razón, los puntos en donde el coque se ha depositado en gran cantidad tienden a elevar la temperatura de la pared del tubo, como respuesta a la deficiente transferencia que ocurre en esos puntos. Un material por su parte que posee una alta resistencia térmica soportará el tiempo de corrida hasta la próxima decoquización sin ningún problema, pero un material no apto no tardará en ceder por deformación o ruptura.

Otro problema que puede alterar en forma considerable el perfil de temperatura es la operación del horno a baja carga. En estos casos los operadores de los hornos bajan la carga térmica liberada por los quemadores apagando algunos de ellos, de esta manera el nivel de conversión y coquización se mantiene sin alterar demasiado la calidad del producto, pero todo esto trae como consecuencia, una mala distribución del calor en aquellos puntos del serpentín en donde los quemadores fueron apagados, pudiendo llagar incluso a deformar el serpentín por la desuniformidad que se presenta en las temperaturas de superficie.



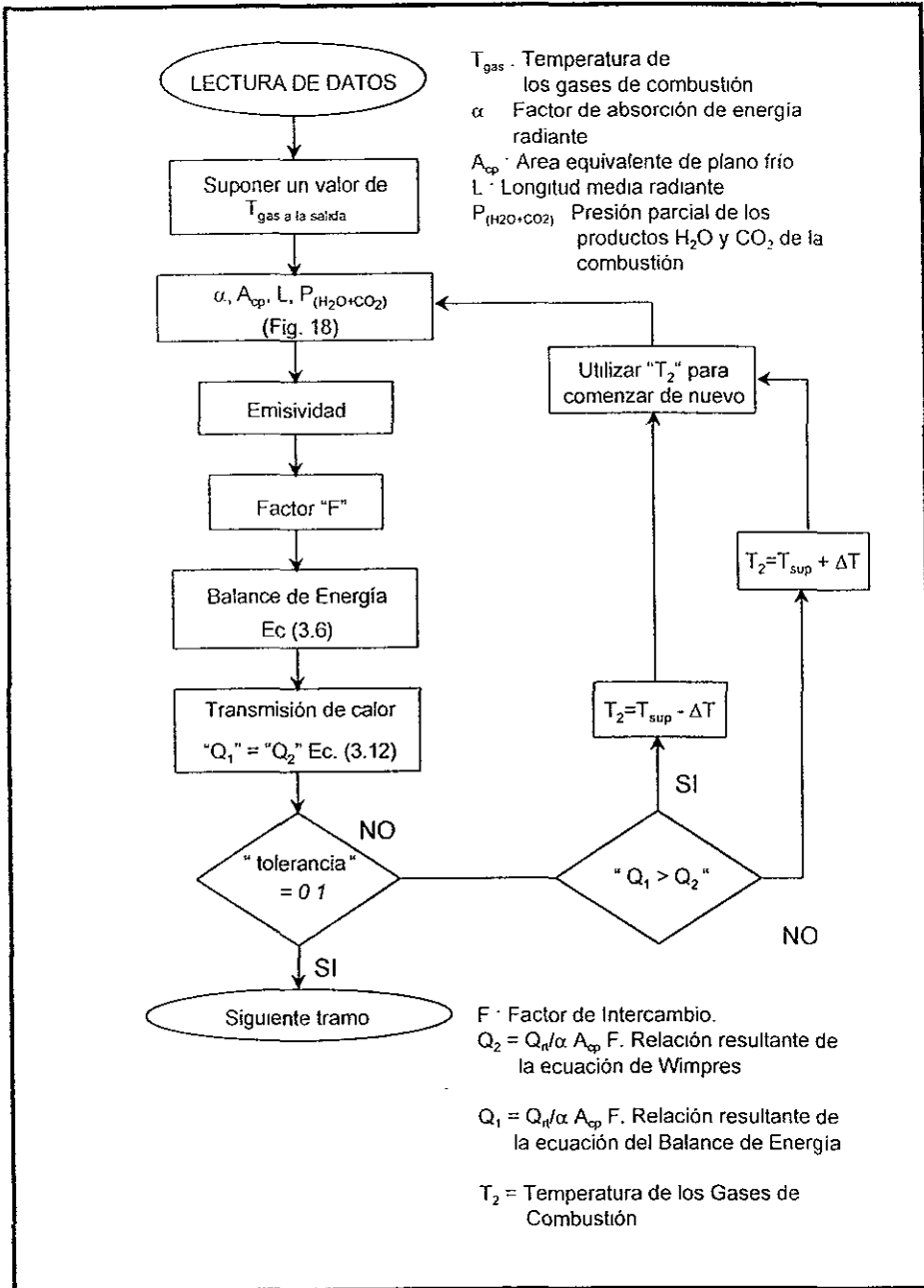


Fig. 21 Diagrama de flujo del cálculo de la transferencia de calor en la cámara de combustión

---

# **Evaluación de la Sección de Convección**

(Capítulo IV)

---

## 4. LA SECCIÓN DE CONVECCIÓN

### 4.1 Precalentador de Carga del Horno

Un camino para mejorar la eficiencia térmica de equipos de combustión de refinería y petroquímica como son los hornos de pirólisis, es incrementar la recuperación de energía a través de la sección de convección. Debido a que en esta sección, la corriente de hidrocarburos ligeros que se alimenta al horno es precalentada con la energía residual de los gases de combustión, este calentamiento les permite alcanzar la temperatura a la que deberá entrar a la sección de radiación. Los gases que salen de la cámara de combustión poseen temperaturas por arriba de los 1000 °C, variando según el tipo de combustible que se queme y el exceso de aire que se esté utilizando, esto se traduce en una fuente importante de energía que puede aprovecharse incluso para la generación de vapor y en el caso de ser necesario para precalentar el aire que se utilizará en la combustión.

Entre los recursos que se utilizan para lograr recuperar una mayor cantidad de energía de los gases de combustión están las superficies extendidas colocadas en los bancos de tubos de la sección de convección del horno. Los bancos de tubos aletados se utilizan con mucha frecuencia en equipo como cambiadores de calor, enfriadores de aire, economizadores, y calentadores a fuego directo donde la transferencia de energía ocurre entre gases de combustión y un fluido cuyo coeficiente de transferencia de calor es grande.

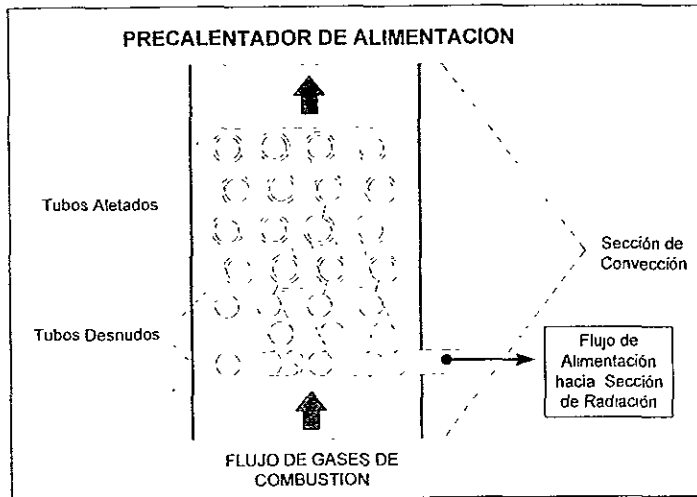


Fig 22 Esquema del Precalentador del Horno de Pirólisis

En un calentador a fuego directo el uso de bancos aletados se ve limitada por bajas temperaturas de pared de tubo (1000°F a 1200°F como máximo) comparado con los tubos desnudos de la sección de convección que se usan a temperaturas por arriba de 1000 °C, y que también son conocidos como tubos escudo pues su función principal es proteger el material que forma la superficie extendida del banco de tubos aletados. Los materiales del banco de tubos escudo son aleaciones como HK-40 o Incoloy 800 que por su composición son resistentes a altas temperaturas. [31] [32]

Debido a las diferencias que existen entre el banco de tubos desnudos y el de tubos aletados se considera un estudio particular para cada uno de ellos.

## 4.2 Tubos Escudo

La sección de convección de un calentador a fuego directo es una parte integral que tiene el propósito de recuperar el calor adicional de los gases de combustión. Esta opera por niveles de temperatura menores a los que hay en la sección de radiación.

Los tubos escudo o tubos desnudos separan la sección de convección de la sección de radiación del horno. En esta parte la cantidad de calor por radiación que se absorbe es alta, por lo que en ocasiones algunos autores consideran los tubos escudo como parte de la sección de radiación, sin embargo la transferencia de calor por convección a los tubos escudo es mayor que en la sección de radiación. A diferencia de la sección de radiación, los tubos escudo no cuentan con las paredes de refractario que rodean la cámara de combustión con la finalidad de rerradiar la energía para que el serpentín absorba la mayor cantidad posible, la energía no absorbida por los tubos escudo será absorbida por la sección de tubos aletados.

### 4.2-1 Número de Hileras de Tubos Escudo

El método básico de evaluación para el banco de tubos escudo aquí presentado, es aplicable a cualquier equipo en general que se opere como un calentador a fuego directo. Para esto el problema de evaluación se divide en tres partes:

- El calor transferido por el flujo de gases a través del banco de tubos.
- La energía que escapa de la sección de radiación a la sección de convección.
- La caída de presión del gas a través del banco de tubos.

La energía total que se transfiere al banco de tubos es la radiación que escapa de la cámara de combustión más la energía transferida por radiación y convección en el banco de tubos.

$$q_c = q_r + U_c A_T (DMLT) \quad \text{Ec. (4-1)}$$

donde

$q_c$  = Flujo de calor en la sección de convección,  $J \cdot s^{-1}$

$q_{sl}$  = Flujo de calor que se escapa de radiación a convección,  $J \cdot s^{-1}$

$U_c$  = Coeficiente global de transferencia de calor en convección,  $J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

$A_T$  = Area de transferencia,  $m^2$

DMLT = Diferencia media logarítmica de temperaturas, K

#### 4.2-2 Absorción de Calor en los Tubos Escudo.

En el artículo publicado por Ganapathy en 1996 [33], se encuentra el método clásico para la evaluación de la sección convección para calentadores a fuego directo. En este documento se desarrollan relaciones que involucran la transferencia de calor en la sección de convección de los gases de combustión y la radiación reflejada por las paredes refractarias.

Además de la transferencia que involucra todos los mecanismos mencionados anteriormente, este modelo evalúa el calor adicional debido a la radiación que se escapa de la cámara de combustión.

Después de que se publicó este artículo, Colburn desarrolló una relación para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor por convección. [34]

$$\frac{hcDo}{k} = 0.36 Re^{0.6} Pr^{\frac{1}{4}} \quad \text{Ec. (4-2)}$$

En este método la ecuación que se propone para la evaluación de coeficientes en la ecuación de Sieder - Tate es:

para  $Re \geq 10,000$  y  $0.7 \leq Pr \leq 16,700$

$$\frac{hcDo}{k} = 0.027 Re^{0.8} Pr^{\frac{1}{4}} \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.11} \quad \text{Ec. (4-3)}$$

donde

$hc$  = Coeficiente de transferencia por convección,  $J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

$D_o$  = Diámetro externo, m

$k$  = Conductividad térmica del gas,  $J \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

$Re$  = Número de Reynolds

$Pr$  = Número de Prandtl

$\mu, \mu_w$  = Viscosidad del gas y del agua,  $cp$

El coeficiente de transferencia de calor por radiación de los gases en la sección de convección Se expresa como:

$$h_r = \frac{\sigma \left( \frac{1+e_t}{2} \right) (e_g T_g^4 - e_t T_t^4)}{(T_g - T_t)} \quad \text{Ec. (4-3)}$$

donde

$h_r$  = Coeficiente de transferencia de calor por radiación en tubos escudo,  $J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

$\sigma$  = Constante de Boltzmann

$e_g$ , y  $e_t$  = Emisividades del gas y tubo

$T_g$  = Temperatura del gas, K

$T_t$  = Temperatura del Tubos, K

La transferencia de calor por radiación de las paredes refractarias se expresa como una fracción del calor transmitido directamente a los tubos del banco.

$$\beta = \frac{hw}{(hc + hr + hw)} \frac{Aw}{A't} \quad \text{Ec (4-4)}$$

donde

$\beta$  = Factor de radiación debido a las paredes de refractario

$Aw$  = Area efectiva de refractario en la sección de convección,  $m^2$

$A't$  = Area total de superficie de tubo liso.

$hw$  = Coef. de transferencia de calor por convección en pared,  $J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

$hc$  = Coeficiente de transferencia de calor por convección,  $J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

$hr$  = Coeficiente de transferencia de calor por radiación,  $J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

Tres factores se consideran en la evaluación de la transferencia de calor por el flujo de los gases de combustión:

- El coeficiente de transferencia por convección
- La radiación del gas de combustión
- La radiación de las paredes refractarias

Para determinar el arreglo de los tubos en la sección de convección es necesario conocer el diámetro del tubo. Una geometría que permite una distribución uniforme de calor alrededor de los tubos y ofrece una menor resistencia al flujo de gases de combustión es el arreglo en forma de triángulo equilátero. De centro a centro de tubo el espaciamiento va de 1.5 y 2.0 veces el diámetro nominal. Por lo tanto cuando el tamaño del tubo es seleccionado, el ancho de la sección de convección queda especificado.

Generalmente el diámetro del serpentín en la sección de radiación es el mismo que en los bancos de tubos en la sección de convección. El tamaño del tubo, el número de hileras, el área por hilera y el área mínima de flujo transversal en convección son datos que se utilizan en este método, así como el número de tubos por hilera que se relaciona directamente con la velocidad de los gases de combustión en la sección de radiación que debe ser menor de  $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

El área por hilera es el área expuesta por los tubos por el número de tubos. El área mínima de flujo de gases de combustión es el área total transversal de la sección de convección menos el área proyectada por los tubos presentes en la primera hilera.

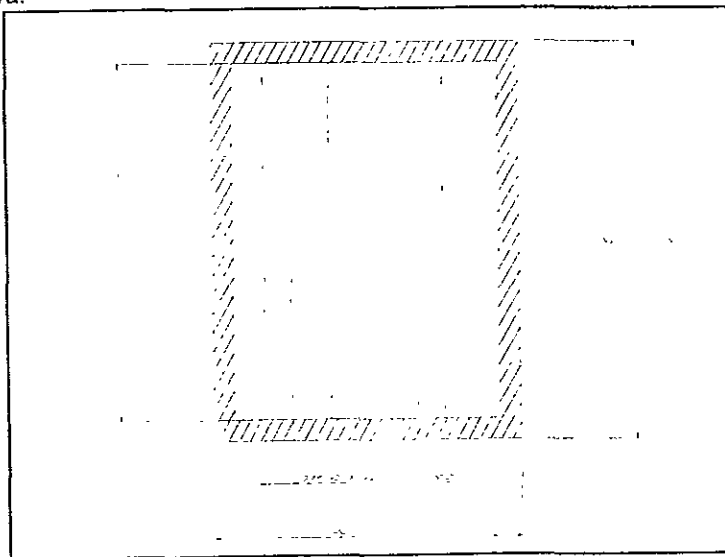


Fig 23 Vista de planta de la sección de convección, área de flujo de gases

El diseño de la sección de convección se basan en las condiciones generales de diseño del equipo y el resultado de la evaluación de la sección de radiación. También la velocidad de los gases de combustión, el contenido de energía de las corrientes del fluido de proceso y gases de combustión y la temperatura de que tengan los gases de combustión, después de pasar a través del banco de tubos, deben cumplir con las condiciones generales de diseño para el caso de un horno de proceso o cualquier calentador a fuego directo.

Los datos de temperatura de diseño se usan para calcular la diferencia media logarítmica de temperaturas, la temperatura promedio del gas y la temperatura de película del gas.

El área usada en el cálculo de la transferencia por radiación es el área de los tubos desnudos.

Para determinar la temperatura de pared en la sección de tubos escudo se utiliza el valor promedio de la temperatura del fluido de proceso más 100 °F

La radiación de las paredes refractarias es otra forma en la cual se transfiere energía al banco de tubos de la sección de convección. Para este fin, se considera que los coeficientes de transferencia de calor por convección y radiación son los mismos para la radiación de las paredes que para los tubos escudo y que cualquier pérdida de calor que pudiera presentarse será prácticamente despreciable. Para realizar los cálculos de la sección de los tubos escudo es necesario que todas las fuentes de energía sean consideradas y para el caso de la energía reirradiada por las paredes refractarias se tome como una fracción de la energía que se transmite directamente al banco.

A continuación se da una expresión con la cual se evalúa el coeficiente de transferencia de calor por el efecto de las paredes refractarias, " $h_w$ ", en la que se considera que la temperatura del refractario es 1.25 veces la temperatura del tubo " $T_1$ ", además considera que la emisividad de las paredes es 1.0 [22].

$$h_w = 313.27388 \left( \frac{T_1}{1000} \right)^3 \quad \text{Ec. (4-5)}$$

El coeficiente global de transferencia de calor en la sección de convección " $h_c$ " se calcula a partir del coeficiente de película del gas y del coeficiente de película interno, obteniendo así la expresión del coeficiente global como:

Para el caso de los tubos escudo

$$h_c = (1 + \beta) h_r \quad \text{Ec. (4-6)}$$



### 4.2-3 Energía Radiante que llega a los Tubos Escudo

La diferencia entre la energía radiante que incide y la energía que se absorbe directamente es la radiación que escapa y absorbe la sección de convección en el banco de los tubos escudo, expresada como:

$$q_{sl} = \sigma(1 + \alpha) A_{cp} F (T_g^4 - T_t^4) \quad \text{Ec. (4-7)}$$

Donde " $A_{cp}$ " es el área del plano frío de los tubos escudo,  $F$  es el factor de intercambio radiante de la sección de radiación, " $T_g$ " es la temperatura de los gases de combustión, " $T_t$ " es la temperatura de superficie de los tubos escudo y " $\alpha$ " es el factor de comparación por radiación directa. Ordenando nuevamente la Ec.(4-7) se tiene que:

$$\frac{q_{sl}}{(1 - \alpha) A_{cp} F} = \sigma (T_g^4 - T_t^4) \quad \text{Ec. (4-8)}$$

En la evaluación de la energía radiante que escapa al banco de tubos escudo se hace mediante la temperatura de pared del tubo " $T_t$ ", que se pueden considerar igual a la temperatura del tubo en el "puente", que es la parte del horno que conecta la sección de radiación con la sección de convección.

### 4.2-4 Caída de Presión de los Gases de Combustión en los Tubos Escudo

Para un banco de tubos cualquiera la caída de presión se evalúa por la ecuación que a continuación se escribe, basada en los datos de Sieder, Scott, Hugen y Pierson [18], que considera que la relación entre viscosidades de los fluidos elevada a la 0.14 es igual a uno y que el arreglo de los tubos en el banco en forma de triángulo equilátero.

$$\Delta P = \frac{f(G_{max})^2 L}{\rho_c D_v} \left( \frac{D_v}{S_T} \right)^{0.4} \quad \text{Ec. (4-9)}$$

donde

$\Delta P$  = Caída de presión,  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$

$f$  = Factor de fricción de Darcy

$G_{\text{mas}}$  = Masa velocidad máxima,  $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$

$D_v$  = 4 volumen libre / superficie de contacto, m

$S_1$  = Distancia centro a centro de tubos en la misma hilera, m

$L$  = Longitud de flujo a través de banco de tubos, m

$\rho_g$  = Densidad del gas,  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

El factor de fricción se evalúa en forma gráfica de la figura 7 del artículo de Torrijos como una función del número de Reynolds [34].

#### 4.2-5 Secuencia de Cálculo

Del balance que considera todas las entradas y salidas de energía, de la sección de convección se obtiene la carga térmica que se debe transferir en el banco de tubos escudo tomando en cuenta la contribución por la energía radiante que viene de la cámara de combustión. La ecuación del balance se iguala a la expresión general para el diseño de equipo de intercambio de calor.

Para el cálculo de la "Diferencia media logarítmica de temperaturas" los valores de las temperaturas del fluido de proceso y gases de combustión a la entrada del banco de tubos escudo son obtenidas del cálculo de la sección de radiación. Para las condiciones de salida se considera que la temperatura de los gases de combustión a la salida del banco de los tubos escudo no exceda la temperatura de diseño de la superficie extendida del siguiente banco de tubos. Para este caso el intervalo de temperaturas está entre 1000°F y 1200°F máximo, quedando como única variable la temperatura de salida del fluido de proceso. Con el fin de aclarar la secuencia de cálculo, el flujo de los gases de combustión será el que indiquen las entradas y salidas.

Una vez proporcionado los valores de la carga térmica, la DMLT y el coeficiente global de transferencia de calor, se puede despejar el área de transferencia que debe tener el banco de tubos, y en función del arreglo que se quiera dar a los tubos se determina el número de tubos por hilera y el número de camas.

#### 4.3 Banco de Tubos Aletados

El siguiente paso en la evaluación de la sección de convección, comprende la parte del precalentador de la alimentación, esta parte consta de tubos con superficie extendida.

Los bancos de tubos aletados o pernados se usan a temperaturas menores a los 1000°F con la finalidad de recuperar mayor cantidad de energía de los gases de combustión sin que la superficie extendida resulte dañada y surgen como respuesta a la necesidad de aumentar el aprovechamiento de energía en los cortes de operación con un mínimo incremento en las camas de tubos, caída de presión, cargas mecánicas, etc. y disminuyendo así el número de tubos desnudos que anteriormente se utilizaban en las secciones de convección de los equipos de calentamiento a fuego directo.

El diseño del banco de tubos aletados sigue la misma secuencia que el cálculo de los tubos escudo realizado anteriormente, pero hay que considerar la adición de una superficie extendida para la cual se tiene expresiones matemáticas para calcular el área de transferencia efectiva que poseen, dependiendo del tipo de superficie que se utilice.

En la siguiente figura se representan los tipos de aletas usados con mayor frecuencia en los bancos de tubos de la sección de convección de los calentadores a fuego directo como es el horno de etileno.

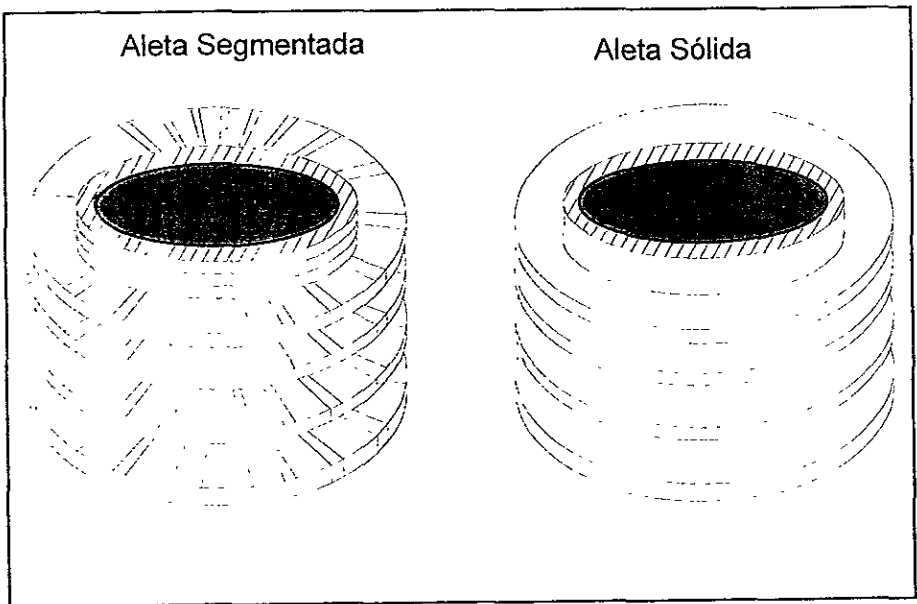


Fig. 24 Tubos Aletados más comunes para la sección de convección.

La selección del tipo de arreglo y configuración de la superficie extendida requiere de un riguroso análisis técnico y una evaluación financiera. Se recomienda que con base a la experiencia en equipo instalado, el diseño de la superficie extendida considere el tipo de combustible a usar, la carga térmica a

transferir y caída de presión por parte del gas de combustión, además del tipo de material, área requerida y costos de operación

En caso de que se utilice un combustible limpio, lo cual quiere decir que tiene bajo contenido de azufre y metales pesados, como es el caso del gas natural, se sugiere utilizar aletas, y para combustibles sucios, como es el combustóleo, los pernos serán la mejor opción en superficie extendida.

### 4.3-1 Transferencia de calor en el banco de tubos aletados

A continuación en la tabla 19 se muestra una serie de correlaciones para el cálculo de los coeficientes de transferencia de calor y el cálculo de la caída de presión por el lado de los gases de combustión para un banco de tubos aletados, y que son utilizados en estas ecuaciones

En la sección de convección es necesario evaluar la transferencia de calor modificada por la presencia de las aletas, las cuales en este caso pueden ser sólidas o aserradas.

Tabla 19. Factores  $C_1$  a  $C_6$  para Aletas Sólidas y Aserradas [33]

Aletas Sólidas	Aletas Aserradas
$C_1 = 0.25Re^{-.35}$	$C_1 = 0.25Re^{-.35}$
$C_2 = 0.07 + 8.0Re^{-0.45}$	$C_2 = 0.07 + 8.0Re^{-0.45}$
<b>Aleta helicoidal</b>	
$C_3 = 0.20 + 0.65e^{-0.25h/s}$	$C_3 = 0.35 + 0.5e^{-0.35h/s}$
$C_4 = 0.08[0.15S_f / d_o]^{-1.1(h/s)^{0.15}}$	$C_4 = 0.08[0.15S_f / d_o]^{-1.1(h/s)^{0.25}}$
$C_5 = 1.1 - (0.75 - 1.5e^{-0.7Nd})e^{(-2.0S_f / S_T)}$	$C_5 = 1.1 - (0.75 - 1.5e^{-0.7Nd})e^{(-2.0S_f / S_T)}$
$C_6 = 1.6 - (0.75 - 1.5e^{-0.7Nd})e^{(-0.2S_f / S_T)^2}$	$C_6 = 1.6 - (0.75 - 1.5e^{-0.7Nd})e^{(-0.2S_f / S_T)^2}$
<b>Aletas anulares</b>	
$C_3 = 0.20 + 0.65e^{-0.25h/s}$	$C_3 = 0.55 + 0.45e^{-0.35h/s}$
$C_4 = 0.1[0.05S_f / d_o]^{-0.7(h/s)^{0.20}}$	$C_4 = 0.1[0.05S_f / d_o]^{-0.7(h/s)^{0.25}}$
$C_5 = 0.7 - (0.70 - 0.8e^{-0.15N^2d})e^{-1.0S_f / S_T}$	$C_5 = 0.7 - (0.70 - 0.8e^{-0.15N^2d})e^{-2.0S_f / S_T}$
$C_6 = 1.1 - (1.8 - 2.1e^{(-0.15N^2d)})e^{(-2.0S_f / S_T)}$	$C_6 = 1.1 - (1.8 - 2.1e^{(-0.15N^2d)})e^{(-2.0S_f / S_T)}$
$- (0.7 - 0.8e^{(-0.15N^2d)})e^{(-0.6S_f / S_T)}$	$- (0.7 - 0.8e^{(-0.15N^2d)})e^{(-0.6S_f / S_T)}$

A continuación se muestran las ecuaciones que permiten evaluar los coeficientes de transferencia de calor para una la sección de convección con tubos aletados.

La ecuación 4-10 es una ecuación general para los dos tipos de aletas que se mencionan en la tabla 18, sólo hay que sustituir las constantes evaluadas para el caso que aplique.

$$h_c = C_1 C_2 C_3 [(d + 2h) / d]^{0.5} (T_g - T_{fa})^{0.25} G C_p (k / \mu C_p)^{0.67} \quad \text{Ec. (4-10)}$$

$$G = W_g / [N_w L \{ (S_T / 12) - A_o \}] \quad \text{Ec. (4-11)}$$

$$A_o = (d / 12) + (ndh / 6) \quad \text{Ec. (4-12)}$$

donde

$$Re = Gd / 12\mu \quad \text{Ec. (4-13)}$$

$$s = (1 / n) - b \quad \text{Ec. (4-14)}$$

donde

$s$  = Espaciamiento entre aletas, plg.

$n$  = Densidad de aletas, aletas·plg<sup>-1</sup>.

$b$  = Espesor de la aleta, plg.

$Re$  = Número de Reynolds

$A_o$  = Área obstruida por el banco, pie<sup>2</sup>·pie<sup>-1</sup>

$W_g$  = Flujo de gas, lb·h<sup>-1</sup>

$N_w$  = Número de aletas por hileras

$S_T$  = Distancia transversal entre tubos, plg

$h_c$  = Coeficiente de transferencia de calor por convección, BTU·pie<sup>2</sup>·h<sup>-1</sup>·°F<sup>-1</sup>

$C_1$  a  $C_3$  = Constantes usadas en el cálculo de la caída de presión y transferencia de calor

$d$  = Diámetro externo del tubo, plg

$T_g$  = Temperatura del gas, °F

$T_{fa}$  = Temperatura promedio de la aleta, °F

$C_p$  = Calor específico del gas, BTU·lb<sup>-1</sup>·°F<sup>-1</sup>

$G$  = Masa velocidad del gas, lb·h<sup>-1</sup>·pie<sup>-2</sup>

$k$  = Conductividad térmica del gas, BTU·pie<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>·°F<sup>-1</sup>

$h$  = Altura de la aleta, plg

$\mu$  = Viscosidad del gas, cp

Para determinar la eficiencia y efectividad de las aletas sólidas usamos las siguientes ecuaciones:

$$\eta = 1 - \left[ (1 - E) A_f / A_t \right] \quad \text{Ec (4-15)}$$

para aletas sólidas

$$A_f = \pi m(4dh + 4h^2 + 2bd + 4bh) / 24 \quad \text{Ec (4-16)}$$

$$A_t = A_f + \pi d(1 - nb) / 12 \quad \text{Ec. (4-17)}$$

$$E = 1 / \left\{ 1 + 0.002292 m^2 h^2 [(d + 2h) / d]^{0.5} \right\} \quad \text{Ec. (4-18)}$$

donde

$$m = \sqrt{24h_c / Kb} \quad \text{Ec. (4-19)}$$

donde

$\eta$  = Efectividad de la aleta

$E$  = Eficiencia de la aleta

$A_f$  = Area de las aletas por longitud de tubo, pie<sup>2</sup>·pie<sup>-1</sup>

$A_t$  = Area total de tubo, pie<sup>2</sup>·pie<sup>-1</sup>

$m$  = Factor definido por la ecuación (4-19)

### 4.3-2 Caída de Presión por el lado de los Gases de Combustión

La caída de presión es calculada por la siguiente ecuación [33]:

$$\Delta p_g = (f + a) G^2 N_d / (1.083 * 10^9 \rho_g) \quad \text{Ec. (4-20)}$$

para las aletas anulares:

$$f = C_2 C_4 C_6 [(d + 2h) / d]^{0.5} \quad \text{Ec. (4-21)}$$

y para aleta helicoidal [33]

$$f = C_2 C_4 C_6 [(d + 2h) / d] \quad \text{Ec. (4-22)}$$

donde

$$a = (1 + B^2)(t_{g2} - t_{g1}) / [4N_d(460 + t_g)] \quad \text{Ec. (4-23)}$$

$$B = (\text{Area libre flujo de gas} / \text{Area total de flujo})^2 \quad \text{Ec. (2-24)}$$

La selección de material en el tubo y aletas para la sección de convección se refleja directamente en los costos y vida media del banco de tubos.

En general la temperatura de la pared del tubo será alta cuando se usen tubos aletados, debido a la resistencia de las aletas, comparado con tubos lisos para un mismo flujo de calor.

La densidad de aletas y altura en los tubos deben ser menores en la región de los gases calientes, que gradualmente se incrementa hasta llegar a la zona de gases fríos, es decir que los tubos que reciben la masa de gases calientes son los tubos lisos y después vienen los tubos con densidades de aletas menores a 3 aletas por pulgada y los últimos tubos tienen densidades entre 4 y 6 aletas por pulgada.

Para las aletas sólidas la relación entre temperatura de pared, " $t_b$ " del tubo y la temperatura de la punta de la aleta, " $t_f$ " esta dada por [33]

$$t_f = t_b + (t_g - t_b)(1.42 - 1.4E) \quad \text{Ec. (4-25)}$$

donde

$$t_b = t_i + q_o (R_3 + R_4 + R_5) \quad \text{Ec. (4-26)}$$

$R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  son las resistencias a la transferencia de calor de película en el interior del tubo, por la capa de incrustación y la pared del tubo respectivamente. El flux de calor " $q_o$ " esta dado por:

$$q_o = U_o(t_g - t_i) \quad \text{Ec. (4-27)}$$

donde:

$t_g$  = Temperatura del gas

$t_i$  = Temperatura del fluido de proceso

El coeficiente global de transferencia de calor " $U_o$ " esta dado por [33]

$$\frac{1}{U_o} = \frac{A_i}{h_i A_i} + f f_i \left( \frac{A_i}{A_i} \right) + f f_o + \ln \left( \frac{d}{d_i} \right) \frac{A_i d}{24 A w K_m} + \frac{1}{\eta h_o} \quad \text{Ec (4-28)}$$

donde " $h_o$ " es igual al valor calculado en la Ec. (4-10) de " $h_c$ " más el valor del coeficiente radiante " $h_n$ ", regularmente el valor del coeficiente que involucra la energía que se transmite por radiación en el banco de tubos aletados es tan pequeño que puede ser despreciado, por lo tanto el coeficiente externo será

$$h_o = h_c \quad \text{Ec (4-29)}$$

La sección de convección del horno de etileno puede albergar una gran cantidad de servicios, por mencionar algunos, el sobrecalentamiento de vapor, el banco generador de vapor, el precalentamiento de agua o economizador, todos estos servicios son los responsables del mejor aprovechamiento de la energía liberada por los gases de combustión y por consiguiente incrementan la eficiencia térmica del horno.

Uno de los parámetros operativos que hay que mantener siempre bajo observación continua es la eficiencia térmica del horno, debido a que es un indicador del estado físico del horno. Puntos calientes en lámina exterior del horno ocasionados por desprendimiento de refractario, altos excesos de aire por infiltraciones, representan pérdidas de energía y abaten la eficiencia del horno, este abatimiento de la eficiencia repercute inversamente en el consumo de combustible y por consiguiente en la generación de emisiones contaminantes, es decir, si la eficiencia térmica del calentador disminuye, el consumo de combustible aumenta para compensar el calor que se esté perdiendo y esto nos lleva a una mayor generación contaminantes enviados a la atmósfera.



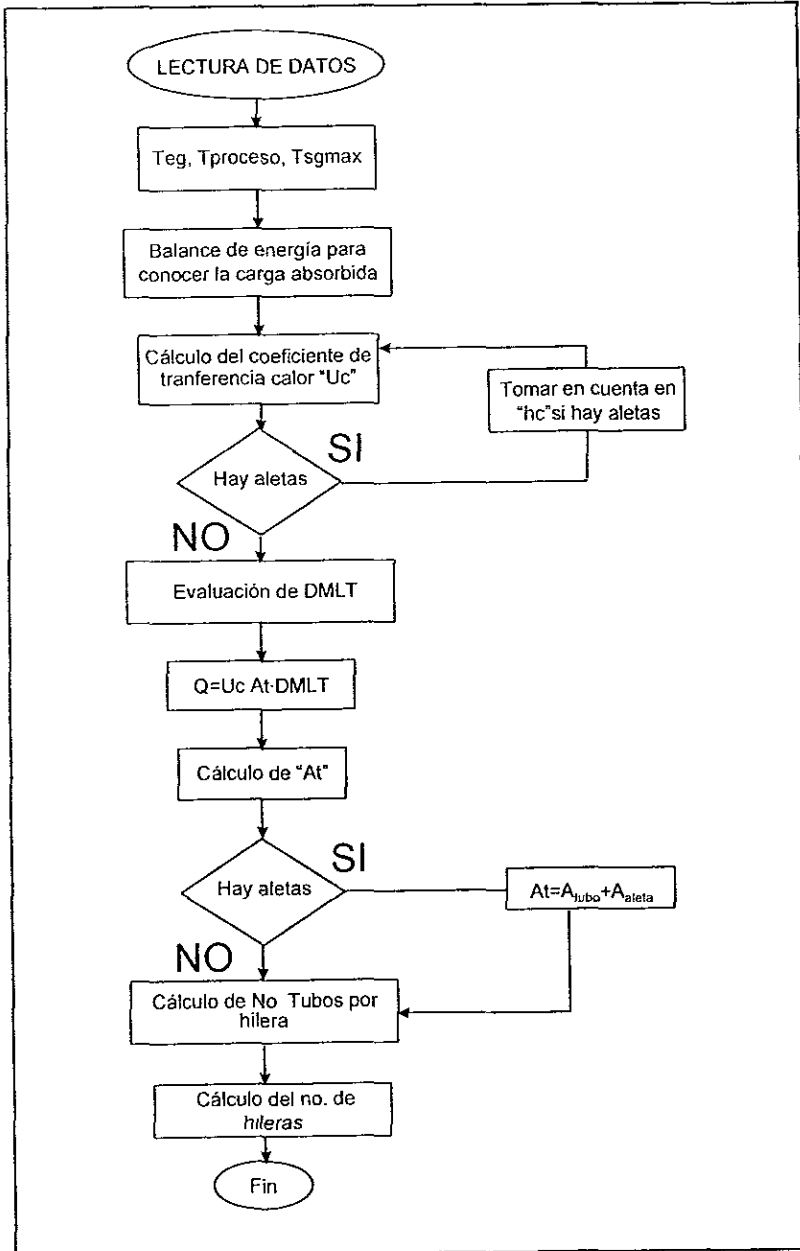


Fig 25 Diagrama de ejecución de los cálculos.

---

# **Evaluación de un caso práctico.**

(Capítulo V)

---

## 5. EVALUACION DE UN CASO PRACTICO

A continuación se muestra la simulación de un horno de etileno cuyas dimensiones y condiciones de operación están listadas en las siguientes tablas.

### DATOS DE LA SECCION DE RADIACION

La siguiente tabla nos muestra las variables de operación del horno. Para el fluido de proceso.

Concepto	Valor	Unidades
Temperatura de Entrada a la Sección de Radiación.	949.82	K
Presión de Entrada a la Sección de Radiación.	2.50	kg·cm <sup>-2</sup>
Dilución de Vapor Agua/Hidrocarburos	0.30	
Alimentación de Hidrocarburos	125,080	Mol·h <sup>-1</sup>

Parámetros geométricos del serpentín.

<b>Diámetro del Serpentin</b>	0.14	m
<b>Longitud total del Serpentin</b>	118.35	m
<b>Longitud recta del tubo</b>	13.15	m
<b>Espesor del tubo</b>	0.007656	m
<b>Espacio entre tubos (En diámetros Nominales)</b>	2	

En el cálculo de la longitud total de serpentín para obtener una conversión mínima del 60%.

Longitud (m)	Temp. (K)	Conversión	Pres (kg cm <sup>2</sup> )	Entalpia (J s <sup>-1</sup> )	Temp Tub (K)
0 00	949.82	0	2.50		
2 63	956 12	0.0018	2 4893	47717.25	1194 44
5 26	962.22	0.004	2 479	48596.77	1206 12
7.89	968.12	0 0066	2.4691	49503.35	1215 95
10 52	973 82	0.0096	2 4595	50427 29	1225 63
13 15	979 31	0.0129	2.4218	51217.23	1234.42
15 78	984.62	0.0167	2 4131	52147 13	1243.75
18 41	989.73	0.021	2.4047	53071.35	1252.78
21 04	994.64	0.0258	2 3966	53975.64	1261.49
23 67	999.36	0.0311	2.3887	54855.61	1269.83
26.30	1003 89	0.0365	2.3581	55557.9	1277.10
28 93	1008.27	0 0426	2.351	56375 08	1284 80
31.56	1012 48	0 0493	2 3441	57145.22	1291.99
34 19	1016.52	0.0564	2.3374	57869 85	1298 80
36.82	1020.41	0.0639	2.3309	58544.48	1305.16
39 45	1024.16	0.0713	2.3059	59028.85	1310 43
42.08	1027.8	0.0797	2.3	59598.21	1316.02
44 71	1031.33	0.0885	2.2943	60111.97	1321 15
47 34	1034.75	0 0977	2.2888	60568.86	1325.89
49.97	1038.07	0.1074	2 2835	60965.18	1330 22
52 60	1041.31	0.1168	2.2631	61199.67	1333.63
55.23	1044 5	0.1273	2 2582	61489.81	1337 30
57.86	1047 62	0.1382	2.2535	61724.49	1340.57
60 49	1050.69	0 1496	2.2489	61896.92	1343.43
63.12	1053.73	0.1614	2 2445	62025.97	1346.06
65 75	1056.74	0.1728	2.2277	62026.38	1348.00
68 38	1059.74	0.1856	2 2237	62047.38	1350.12
71 01	1062.73	0 1989	2.2198	62007.68	1351.80
73 64	1065.73	0.2127	2 216	61926.14	1353 31
76.27	1068.74	0.2271	2 2123	61783.68	1354.51
78.90	1071.77	0 2411	2.1987	61557.26	1355.34
81 53	1074.99	0.2707	2 1959	62774.77	1365 54
84.16	1078.26	0.2882	2.1932	62410.23	1365.64
86 79	1081.59	0.3065	2 1907	61976.33	1365 59
89.42	1085	0.3256	2.1883	61479.34	1365.34
92 05	1088.5	0.3447	2 1792	60916.44	1364.86
94.68	1092 11	0.3656	2.1769	60292.65	1364 32
97.31	1095.83	0.3875	2 1748	59587 49	1363.46
99.94	1099 68	0.4104	2 1728	58812.7	1362.45
102.57	1103.67	0.4344	2 1708	57965.19	1361.30
105.20	1107 81	0.4587	2.1637	57059.07	1360 06
107.83	1112.12	0.4849	2.1619	56062 64	1358.69
110 46	1116 61	0.5123	2 1603	54997.81	1357.22
113.09	1121.29	0 5407	2.1587	53871.76	1355 73
115 72	1126.18	0.5702	2 1572	52684.44	1354 29
118 35	1131 28	0.6006	2.1558	51457.17	1352.94

Los datos que a continuación se muestran pertenecen a la sección de convección del horno. Esta sección a su vez se encuentra subdividida en dos partes.

1. El precalentador de carga al horno.
2. El banco de tubos escudo.

Para el sistema de precalentamiento del etano los datos requeridos son los siguientes.

### Cáculo de los Tubos Aletados del Horno

Calor Absorbido en Tubos Aletados	2,667,098.54 {J/s}	Dist. C-C / D	2
Diámetro Interior de los Tubos Aletados	0.1011 {m}	Factor $\alpha =$	0.8796
Diámetro Exterior de los Tubos Aletados	0.1143 {m}	$Aw/A' t =$	1.2059
Cp de los Gases a T promedio	1.31 {J/(g·K)}	DMLT =	329.02 {K}
Cp del Fluido a T promedio	3.34 {J/(g·K)}	Altura Aletas	0.0097 {m}
Temperatura Promedio Gases de Comb.	1122.31 {K}	Esp. Aletas	0.00127 {m}
Temperatura Promedio Fluido	789.00 {K}	Dens Aletas	157 {m}
Temperatura de los Gases Antes TA	1255.59 {K}	Area Flujo	11.67 {m <sup>2</sup> }
Temperatura de los Gases después TA	989.03 {K}	hi =	352.04 {J/s·m <sup>2</sup> ·K}
Temperatura del Fluido Después de TA	857.05 {K}	ho =	79.15 {J/s·m <sup>2</sup> ·K}
Temperatura del Fluido Antes de TA	720.93 {K}	hr =	0.55 {J/s·m <sup>2</sup> ·K}
Temperatura promedio de película gas.	953.51 {K}	hw =	64.07 {J/s·m <sup>2</sup> ·K}
Masa Velocidad de los Gases	603.77 {g/s·m <sup>2</sup> }	hc =	17.37 {J/s·m <sup>2</sup> ·K}
<b>Cáculo del Número de Hileras de Tubos Aletados del Horno</b>			
Eficiencia de las Aletas	0.9998	hf =	46.06 {J/s·m <sup>2</sup> ·K}
Area de Transferencia Aletada	26.03 {m <sup>2</sup> }	Beta =	0.6981
Area de Transferencia de Calor BTE	149.75 {m <sup>2</sup> }	U =	54.13 {J/s·m <sup>2</sup> ·K}
Número de Hileras de Tubos Aletados	3.58	rd =	0.003 {s·m <sup>2</sup> ·K/J}
Aguste de Hileras de Tubos Escudo	4.00		
Carga Térmica Absorbida calculado	2,976,853.29	Eficiencia =	89.32
Temperatura de los Gases después TA	931.10 {K}		
Temperatura del Fluido Antes de TA	690.92 {K}		
Cp de los Gases a T promedio	1.30 {J/(g·K)}		
Cp del Fluido a T promedio	3.31 {J/(g·K)}		
Temperatura Promedio Gases de Comb	1093.35 {K}		
Temperatura Promedio Fluido	773.99 {K}		

Donde se incluyen las característica de la superficie extendida del precalentador.

Estos datos son alimentados a una hoja de cálculo en Excel en donde la evaluación del horno se llevará a cabo.

Temperatura	1131.28 {K}	Diámetro	0.14 {m}	Diám Ext =	0.1524
Presión	2.1558 {kg/cm <sup>2</sup> }	Dist C-C / D	2 No. Dnom.	No Pasos =	4
flux (dis)	62,000 {J/s m <sup>2</sup> }	FluxM/FluxP	1.8 Calculado	Tubs Serp=	9
Frac Vapor	0.3	Alimentación	Calculada para Un Paso	% Eficiencia	87.5
Flujo Molar	125,080 {mol/h}	Flujo Total	4,878 {kg/h}	% Ex. Aire	15
<i>Caso Ejemplo: Diseño de un Horno de Etileno</i>			Combustible Gaseoso		
<i>Datos Obtenidos Artículo, "Simulation of Run</i>			<b>Compuesto</b>		
<i>Length of an Ethane Cracking Furnace"</i>			<b>Fracción Mol</b>		
<i>Revista: Ind Eng Chem. Res. 1990, 29, 636-641</i>			Hidrógeno	0.05	
<i>Autores Patrick M. Plehiers, G C Reyniers</i>			Metano	0.95	
<i>y Gilbert F. Froment</i>			Etileno	0	
			Etano	0	
				1	

Los resultados que se obtienen de la sección de radiación son los siguientes:

DISEÑO			
Carga Térmica del Calentador	10,397,242.52 {J/s}	Factor $\alpha$ =	0.8796
Calor Liberado	16,975,089.83 {J/s}	Long M Rad=	3.276 {m}
Liberación por Quemador	0.64 MMBtu/h	Presión P=	0.2557 {atm}
No Quemadores Totales	91	PL =	0.8377 {atm·m}
Ancho del Horno	1.82 {m}	Emisividad=	0.41
Alto del Horno	13.15 {m}	Aw/Acp =	1.83
Largo del Horno	10.97 {m}	Factor F =	0.65
Area de Plano Frio	144.29 {m <sup>2</sup> }	%Exc. Aire =	15
Temperatura de los G. Comb=	1442.04 {K}		
Fracción de Calor Remanente=	0.5976		
Temperatura del Tubo Prom =	1319.94 {K}		

#### COMBUSTIBLE GASEOSO

Poder Calorífico del Gas =	50513.16 {J/g}
Gasto de Combustible =	336.0528 {g/s}
Aire Teórico {Kgaire/KgC} =	17.3627
Aire Práctico {Kgaire/KgC} =	19.9671
Gasto de Aire de Combustion	6710.00 {g/s}
Gases de Combustion	7046.05 {g/s}

PM gases =	27.73	g/mol
------------	-------	-------

Cp de los Gases de Comb = 1.3834 {J/g·K}

El banco de tubos escudo es el encargado de absorber la radiación de los gases de combustión, justo antes de que estos pasen al banco de precalentamiento.

### Cáculo de los Tubos Escudo del Horno

Calor Absorbido en Tubos Escudo	1,574,489.15 {J/s}	Dist. C-C / D	2
Diámetro Interior de los Tubos Escudo	0.1011 {m}	Factor $\alpha =$	0.8796
Diámetro Exterior de los Tubos Escudo	0.1143 {m}	Aflujo Gas=	11.84 {m <sup>2</sup> }
Ancho de la Sección de Convección	1.54 {m}	Aw/A' t =	1.2059
Largo de la sección de Convección	10.97 {m}	DMLT =	449.77 {K}
Cp de los Gases a T promedio	1.36 {J/(g·K)}	hi =	392.25 {J/s·m <sup>2</sup> ·K}
Cp del Fluido a T promedio	3.57 {J/(g·K)}	ho =	421.29 {J/s·m <sup>2</sup> ·K}
Temperatura Promedio Gases de Comb	1360.14 {K}	hr =	1.85 {J/s·m <sup>2</sup> ·K}
Temperatura Promedio Fluido	909.12 {K}	hw =	111.79 {J/s·m <sup>2</sup> ·K}
Temperatura de los Gases antes TE	1442.04 {K}	hc =	30.22 {J/s·m <sup>2</sup> ·K}
Temperatura de los Gases después TE	1278.25 {K}	Beta =	0.9371
Temperatura del Fluido Después de TE	949.82 {K}	U =	126.21 {J/s·m <sup>2</sup> ·K}
Temperatura del Fluido Antes de TE	868.41 {K}	rd =	0.003 {s·m <sup>2</sup> ·K/J}

La metodología de evaluación está formada por varias rutinas, algunas de las rutinas son operadas en forma automática por la hoja de cálculo, otras son operadas manualmente por el usuario.

Las rutinas que en forma automática operan son:

1. El cálculo de las constantes de velocidad de reacción en función de la temperatura del fluido de proceso, a través de los calores de formación y energía libre de Gibbs de los productos y de los reactivos. A continuación se muestra el cálculo de la velocidad de reacción para una reacción que representará la pirólisis de etano.

Entalpia de Rección a T fluido

Constantes Cineticas para Ambas Reacciones y Constantes de Equilibrio Termodinámico

$\Delta H_{r,T \text{ en } K}$      **143960.9**     J/mol

$k_1 = 1.1676455$      1/s

Conversión	Fraccion mol
X= 0.6006	F <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> = 0.1901
	F <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = 0.2859
	F <sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.2859
	F <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0.238
	TOTAL= 0.9999

Capacidad Calorífica "Cp"

Cp Mezcla= 72 7301	J/(mol·K)
Cp Mezcla= 3917.803	J/(kg·K)

2. El cálculo de las propiedades físicas de la corriente de proceso, como la densidad, viscosidad, masa velocidad y volumen molar, usando la ecuación del gas ideal.

### Cálculo de Propiedades Físicas a Temp.

Dint {m} = 0.14	Logitud {m} = 2.63	$A_f$ flujo {m <sup>2</sup> } = 0.0154
Presión = 2.0865	2.1141 {atm}	{bar}
Temperatura = 1131.28	Temperatura de pared =	1352.94 {K}
Frac. De Vapor alimentado = 0.3	Longitud Recorrida Total =	118.35 {m}
Etano = 125,080.00 mol/h	{ Etano {g/h}+Vapor {g/h} )	
Etano = 3,752,400.00 g/h	Densidad Inicial =	0.6637 {kg/m <sup>3</sup> }
vapor 62,540.00 mol/h	Velocidad Inicial =	58.3984 {m/s}
vapor 1,125,720.00 g/h		
Carga de Alimentación = 4,878,120.00 g/h		

Propiedades de la corriente de Gases a la Temperatura de Reacción

Densidad Gas = 0.4706 {kg/m <sup>3</sup> }	Caida de Presión
Conversión de Etano = 0.6006	Long. Eq. Ret. = 0.00 {m}
Tiempo de Residencia = 0.633 {s}	Velocidad 1 = 41.60
Masa Velocidad del Gas = 87.9892 {kg/m <sup>2</sup> s}	$P_{Entrada}$ = 2.1558 {kg/cm <sup>2</sup> }
Peso Molecular = 18.564 {kg/kgmol}	$\Delta P_{del\ gas}$ = 14.3152 {kg/m <sup>2</sup> }
Velocidad del Gas = 41.4077 {m/s}	$P_{Salida}$ = 2.1544 {kg/cm <sup>2</sup> }
Viscosidad de Gas = 5.60E-06 {kg/m·s}	
Conductividad Térmica del Gas = 3.39E-02 {J/s·m <sup>2</sup> ·K/m}	
Número de Reynolds para el Gas = 2,200,944	
Factor de Fricción de Fannig para el Gas = 0.004072	
Número de Prandl para el Gas = 0.64710	

Cáculo del coeficiente de transferencia de calor dentro del tubo.

Viscosidad de Gas a Temperatura de Pared = 6.65E-06 {kg/m·s}
Coefficiente de Transferencia de Calor "h <sub>i</sub> " = 654.42 {J/s·m <sup>2</sup> ·K}
Conductividad Térmica del Tubo (HK- 40) = 29.47 {J/s·m <sup>2</sup> ·K/m}
Factor de Ensuciamiento Interno = 0.003 {s·m <sup>2</sup> ·K/J}
Coefficiente de Global Transferencia "U" = 184.57 {J/s·m <sup>2</sup> ·K}

3. El tiempo de residencia y la conversión termodinámica de las reacciones son calculadas por una rutina automática.



La corriente de alimentación es una corriente de etano puro, lo cual permite tener una sola reacción como precursora de la generación de etileno dentro del serpentín. La composición de etano que las unidades productivas utilizan en sus hornos es de 95% en volumen aproximadamente como se muestra en la tabla 4. Una variación en la composición de la carga como ésta repercute directamente en la producción, obteniendo un porcentaje menor de etileno con respecto al caso original.

El tomar una sola reacción en el horno, simplifica en gran medida la cinética que rige al proceso, esto sin embargo, no considera el calor de reacción de las reacciones adicionales y la carga térmica total del horno se ve disminuida hasta en un 20%, por lo que es necesario complementar la cinética propuesta para conseguir que el valor de la carga térmica sea más parecido al reportado en hojas de datos y la composición a la salida del horno sea similar a la caracterización de una corriente de salida de un horno operando bajo las mismas condiciones.

La conversión del etano alcanza valores de 60% a 70% utilizando flujos de calor por unidad de área como los propuestos en la literatura. Para hornos en los que la geometría es un dato disponible, la temperatura y la caída de presión son parámetros de operación del horno en los que se refleja la veracidad de los balances elaborados para la solución matemática del horno

---

# **Análisis de resultados y Conclusiones**

(Capítulo VI)

---

## ANALISIS DE RESULTADOS

En este trabajo, la metodología que en forma general se expuso, permitió realizar una hoja de cálculo con rutinas automatizadas (macros de Excel) para el desarrollo de evaluaciones y la elaboración de diseños de hornos de etileno.

Los resultados reportados por la rutina de evaluación y diseño son datos representativos de los hornos. Comparativamente con hornos que actualmente están en operación y de los cuales se tiene información, la rutina reproduce, con buena aproximación los valores de sus variables principales. Sin embargo las desviaciones encontradas en los resultados de la rutina permiten encontrar los puntos críticos de la metodología, en los cuales la profundidad del análisis no fue suficiente para la obtener el valor esperado.

Los puntos críticos que se localizaron durante la simulación de 3 casos problema son

- Una de las rutinas realiza el cálculo de la energía consumida en la reacción química de los hidrocarburos en conjunto con la geometría de la sección de radiación. Se han encontrado diferencias en las cargas térmicas de los hornos atribuidas a la gran diversidad de reacciones que el proceso de la pirólisis tiene en la realidad, esta rutina involucra únicamente la reacción de descomposición del etano en etileno e hidrógeno, por lo que en cada uno de los casos de simulación la carga térmica del horno fue menor al caso real.
- El efecto sobre la caída de presión que tiene la composición de la corriente de hidrocarburos, conforme la reacción ocurre, es menor al valor esperado, debido a que las propiedades de esta corriente son las de una corriente que contiene etano, agua, etileno e hidrógeno únicamente, mientras que en la reacción completa, la composición hidrocarburos de la corriente varía de metano a pentano, modificando las propiedades físicas de la corriente, así como también las características del flujo que provocan que la caída de presión se incremente.
- Para el caso de evaluación, se determinó que la disminución de la carga térmica afectaba el valor esperado de la eficiencia térmica del horno, como es de esperarse en la evaluación de un horno con una geometría dada, una disminución en su carga térmica es equivalente a tener un exceso de área de transferencia, que por pequeño que sea, permite una mayor absorción de calor, elevando así el valor de la eficiencia calculada sobre el valor real.

Dentro de los servicios que el horno puede generar para un mayor aprovechamiento de energía residual están: los bancos generadores de vapor, sobrecalentadores de vapor y los bancos economizadores (realizan un precalentamiento del agua que se utiliza para la generación de vapor), la instalación de estos servicios permite reducir la temperatura de los gases de combustión a los rangos presentados para los ejemplos de evaluación.

## Conclusiones

El método empleado en este trabajo de tesis, proporciona las dimensiones y geometría asociadas al horno de etileno, este predimensionamiento es una fuente de información básica para *costeo del equipo y sistemas de proceso*. Por este motivo, resulta atractivo realizar estudios comparativos entre *modernización o remplazo del equipo instalado en planta*, antes de realizar un paro en la unidad productiva, utilizando como herramienta de apoyo los resultados que se obtienen de esta metodología, *asociados a un programa de evaluación de costos*.

Los cambios en las condiciones de operación en los hornos, son ocasionados en algunos casos por el cambio de una composición de combustible a otra, el *ensuciamiento de los tubos por la acumulación de hollín* y las *tan repetitivas variaciones en el flujo del gas etano*, materia prima principal en el proceso. Estos cambios antes mencionados son problemas tan comunes en la operación de los hornos que prácticamente es necesario aprender a manejarlos aplicando una *serie de medidas correctivas resultado de años de experiencia en el área de producción*, pero, *¿qué está pasando con el proceso?*, los cambios ocasionan variaciones en la presión, flujo y temperatura del proceso generando periodos de inestabilidad que abaten la eficiencia térmica de horno o disminuyen el rendimiento en la producción de etileno. La duración de estos periodos es relativa a la variación que el sistema experimentó, y que se pueden evaluar aplicando un análisis de sensibilidad para el sistema. Utilizando esta metodología como herramienta se manipulan las variables como presión, flujo y temperatura para determinar como se comporta la eficiencia térmica, el consumo de combustible, la conversión entre otras de sus variables más críticas

---

# Bibliografía

---

**Bibliografía:**

- [1] Mcketta John, "Ethylene Process", (Enciclopedia) Vol. 20 pp. 89-128, vol. 18 pp 171-180.
- [2] Hydrocarbon Processing, " Petrochemical Process", Marzo 1995 pp. 118, 122, 116. Noviembre 1985 pp. 135-137.
- [3] Zdonik S.B , Bassler E. J. and Hallee L. P., " How Feedstocks affect Ethylene production", Hydrocarbon Processing 974 pp. 73-83.
- [4] Hottel H C. and Cohen E. S., "Radiant Heat Exchange in a gas-filled enclosure: Allowance for Nonuniformity of gas temperature", AIChE Journal vol 4, No. 1 1958 pp. 3-14
- [5] Vidrio López Eleuterio, Método de zonificación en el diseño de equipo radiante", Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, julio de 1984, No. 3, vol. XVI, pp. 84-92.
- [6] Welty James R. Et al "Heat and mass transfer". USA. John Wiley and sons, Inc. 1984. Pp. 82-98.
- [7] Kern Donald Q., "Procesos de transferencia de calor" Ed. 23 editorial CECSA agosto de 1991 pp. 13-109.
- [8] Apuntes de Combustión. Curso de Ahorro de Energía, Instituto Mexicano del Petróleo.
- [9] Morrison y Boyd, "Química Orgánica". Ed 5 editorial Adisson Weisley.

- [10] Meenakshi Suradam K and Froment Gilbert F., "Modeling of thermal cracking Kinetics. 3 radical mechanisms for the pyrolysis of simple parafins, olefins and thier mixtures" Ind. Eng. Fundam., vol 17, No. 3, 1978.
- [11] Davis Hubert G. and Keister Robert G., "The Advanced Cracking reactor. A process for cracking hydrocarbon liquids at short residence times; High temperatures and low partial presuress", Industrial laboratory pyrolysis pp. 392-411.
- [12] Fernandez Bayin J. M. and Solomon S. M., "An industrial Application of pyrolysis tecnology", Lummus SRT III Module", Industrial and laboratory Pyrolysis, pp. 340-371.
- [13] Smith J. "Ingeniería de Reactores" editorial Adisson Weisley.
- [14] Depto. Química Técnica, Universidad de Murcia, "Influencia del perfil de temperatura en los resultados de la pirólisis", Revista Ingeniería Química, Octubre de 1984, pp. 233-237.
- [15] Plehiers Patrick M., Reyniers Geert C., and Froment Gilbert F , "Simulation of run length of ethane cracking furnace", Ind. Eng. Chem. Res. 1990, vol. 29 pp. 636-641.
- [16] Bailey T. and Wall F. M., "Ethylene Furnaces Desing", AIChE 1978 pp. 45-50.
- [17] Chambers L. E. and Potter W. S., "Desing Ethylene furnaces: Part 2 Maximun olefins", Hydrocarbon Processing, Marzo 1974 pp. 95-100

- [18] Crane, "Flujo de Fluidos en válvulas, accesorios y tuberías", McGraw-Hill México 1989.
- [19] Heyndrickx G. J. and Froment G. F., "A pyrolysis furnace with reactor tubes of elliptical cross section", American Chemical Society 1996, Ind. Eng. Chem Res, vol. 35 pp. 2183-2189.
- [20] Chamber L.E. and Potter W. S., "Desing Ethylene Furnace: Part 3: Furnace Costs", Hydrocarbon Processing, August 1974 pp. 99-116.
- [21] Heynderickx G.J., Cornelis G. C., And Froment G. F., "Circunferencial tube skin temperature profiles in termal cracking coils", AIChE Journal, December 1992 vol. 38, No. 12, pp. 1905-1912.
- [22] Wimpress R. N., "Rating Fired Heaters", Hydrocarbon Processing Vol. 42 No. 10 Octubre 1963, pp. 115-125.
- [23] Detemmerman T, Froment F. "The coupled simulation of heat transfer and reaction tubes in cracking furnaces" Revue de l'Institut Francais du Petrole, vol. 53, marzo-abril 1998 No. 2, Editions Technip pp. 181 190.
- [24] Wimpress Norman, Braun C. F., "Generalizad Method predicts fired-heater performance", Chemical Engineering May 1978 pp. 95-102.
- [25] Chambers L. E. and Potter W. S., " Desing Ethylene Furnaces Part 1: Maximum Ethylene", Hydrocarbon Processing Janary 1974 No. 1 vol. 53, pp. 121-126,
- [26] International Chemical Engineering, Vol 23 No. 4 Octubre de 1989, pp. 600-610.



- [27] Ramana Rao M. V., Plehiers Patrick M. and Froment Gilbert F., "The coupled simulation of heat transfer and reaction in a pyrolysis furnace", *Chemical Engineering Science* 1988, vol. 43, No. 6, pp. 1223-1229.
- [28] "Flexible Furnaces Design", Presented at the AIChE 1990 Spring National Meeting, Orlando Florida 22 March 1990.
- [29] API RP-560 Fired Heater.
- [30] Koyama Hiroki and Dranoff Josua S., "Modeling The Cracking of Ethene and Propane in a Non-Isothermal vertical pneumatic transport reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, vol. 31, pp. 2265-2272.
- [31] Huntington Alloys pp. 27-50
- [32] Parks S. B., Shcillmoller C. M., "Use Alloys to improve Ethylene production", *Hydrocarbon Processing*, March 1996pp. 53-61.
- [33] Ganapathy V., "Design and Evaluate Finned tube bundles", (Heat Transfer) *Hydrocarbon Processing* september 1996, pp.103-111.
- [34] Schweppe Joseph L. and Torrijos Conrado Q., "How to rate finned-tube convection section in fired heaters", *Hydrocarbon Processing*, vol. 43 No. 6 1964, pp. 159-166.