

## PRODUCCIÓN DE ISOBUTILENO

## INFORMACIÓN GENERAL.

PRODUCCIÓN MUNDIAL - PRODUCCIÓN COLOMBIANA.

PRODUCCIÓN REFINERÍA DE CARTAGENA (Barriles/día)

PRODUCTO	ACTUAL	FUTURA
GLP-PROPANO	2420	9900
NAFTA	-	16200
GASOLINA	27200	32600
FUEL OIL	18200	19500
DESTILADOS MEDIOS	27200	68700

RENDIMIENTO DE GASES LIGEROS EN EL CRAQUEO DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS (% en peso)

REFORMACIÓN TÉRMICA DE NAFTA	1.3
REFORMACIÓN TÉRMICA DE GASÓLEO	0.4
CRAQUEO CATALÍTICO DE GASÓLEO	1.5
CRAQUEO A T ALTA Y P BAJA DEL GASÓLEO	1.8
CRAQUEO REGENERATIVO A T ALTA DE GASÓLEO	35.3
CRAQUEO DE NAFTA POR EL PROCESO DE CATEROLE	3.0

UTILIZACIÓN O APLICABILIDAD DEL PRODUCTO.

PRODUCTO	PROCESO	USOS
----------	---------	------

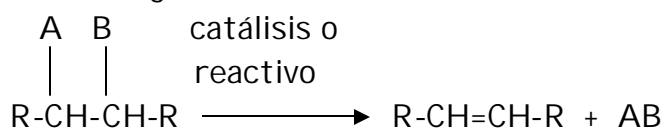
	PETROQUÍMICO	PRINCIPALES
Alcohol terbutílico	Hidratación de isobutileno con catalizador ácido.	Disolventes, lacas.
Polibutilenos	Polimerización de isobutileno a baja temperatura.	Adhesivo, plastificante, aislamiento térmico, aditivos.
Caucho butílico	Copolimerización a baja temperatura de isobutileno e isopreno.	Cámaras, artículos mecánicos de caucho.
Diisobutileno	Polimerización de isobutileno catalizada por ácido.	Disolvente, intermedio sintético de resinas.
Isooctano	Hidrogenación de diisobutileno.	Combustión de alto octanaje.
Cloruro de metilalilo	Cloración de isobutileno	Intermedio.
p-ter-butilfenol	Alquilación de fenol con isobutileno.	Intermedio, resinas oleosolubles.
di-ter-butil-p-cresol	Alquilación de p-cresol con isobutileno.	Antioxidante para aceites y polímeros.
Ter-hexadecilmercaptán	Reacción de tetraisobutileno con sulfuro de hidrógeno.	Intermedio, modifica caucho sintético.
Ter-octilfenol	Alquilación de fenol con diisobutileno.	Intermedio.
Ter-octilfenoxipolietilenglicoles	Reacción de ter-octilfenol con óxido de etileno.	Detergentes.
Triisobutileno	Polimerización de isobutileno catalizada por ácido.	Intermedio.
Disulfuro di-ter-octílico	Oxidación ter-octilmercaptán.	Intermedio.
Ter-octilmercaptán	Reacción de isobutileno con	Intermedio.

	sulfuro de hidrógeno.	
Ter-butilmercaptán	Reacción de isobutileno con sulfuro de hidrógeno.	Intermedio, adorantes.
p-ter-butilpirocatequina	Alquilación de pirocatequina con isobutileno.	Estabilización de estireno, butadieno, entre otros.

## MÉTODOS DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DEL PRODUCTO

Los alquenos y los alquinos se pueden preparar por eliminación de sustituyentes sobre dos átomos de carbono vecinos. La eliminación se puede representar esquemáticamente como sigue:

Reacción general:



Cuando los sustituyentes A y B se eliminan, queda sobre cada átomo de carbono una valencia libre, que se unen para formar el segundo enlace carbono-carbono. La eliminación es la reacción inversa de la adición.

Por medios químicos el isobutileno que es un alqueno puede producirse por deshidrogenación, alquilación, craqueo (térmico y catalítico), entre otros.

Los alquenos no superiores a cuatro carbonos pueden obtenerse puros en la industria petrolera. Muestra de alquenos puros más complejos se deben preparar por otros métodos.

La introducción de un doble enlace carbono-carbono en una molécula que sólo tiene enlaces simples supone necesariamente la **eliminación** de átomos o grupos de dos carbonos adyacentes.

### **DESHIDROHALOGENACIÓN.**

La deshidrohalogenación implica la pérdida o eliminación del átomo de halógeno y de uno de hidrógeno de un carbono adyacente al que pierde el

halógeno. El reactivo requerido es una *base*, cuya función es extraer un hidrógeno en forma de protón. (La base :B puede ser neutra o tener una carga negativa, por ejemplo, H<sub>2</sub>O o OH<sup>-</sup>. Entonces, el ácido conjugado tendrá una carga positiva o será neutro, por ejemplo, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> o H<sub>2</sub>>>.)

### **DESHIDROGENACIÓN.**

Este tipo de eliminación genera un doble enlace de la siguiente manera: el halógeno abandona la molécula como ion halogenuro, por lo que debe llevar consigo su par de electrones. El hidrógeno es extraído por la base como un protón, de modo que debe abandonar su parte de electrones; éste es el par que queda disponible para formar el segundo enlace (el enlace n) entre los átomos de carbono. Lo descrito anteriormente representa un mecanismo específico, de hecho, el más común de ellos en el que el proceso completo se desarrolla en una sola etapa, donde suceden simultáneamente las rupturas y formaciones de enlaces. Además los que ocurren los mismos cambios, pero con diferente programación en el *tiempo*. Como en la sustitución nucleofílica.

A esto le hemos dado el nombre de eliminación 1,2: para que se establezca el doble enlace, el hidrógeno debe proceder de un carbono adyacente al que tiene el halógeno. El carbono que tiene el halógeno se suele denominar carbono alfa.

Todo carbono unido al alfa es un carbono β (*beta*), y sus hidrógenos también son hidrógenos β. *Por tanto, la eliminación implica la pérdida de un hidrógeno β.*

En algunos casos, la eliminación genera un solo alqueno, Y en otros, resulta una mezcla.

Estas reacciones de eliminación se caracterizan por lo siguiente:

- (a) El sustrato contiene un **grupo saliente**, un átomo o grupo que abandona la molécula, llevándose un par de electrones.
- (b) En una posición *beta* con respecto al grupo saliente, el sustrato contiene un átomo o grupo casi siempre es **hidrógeno** que puede ser sacado por la base, dejando detrás su par de electrones.
- (c) La reacción es provocada por la acción de una **base**.

## ***CRAQUEO TERMICO Y CATALITICO.***

### **1. TERMICO:**

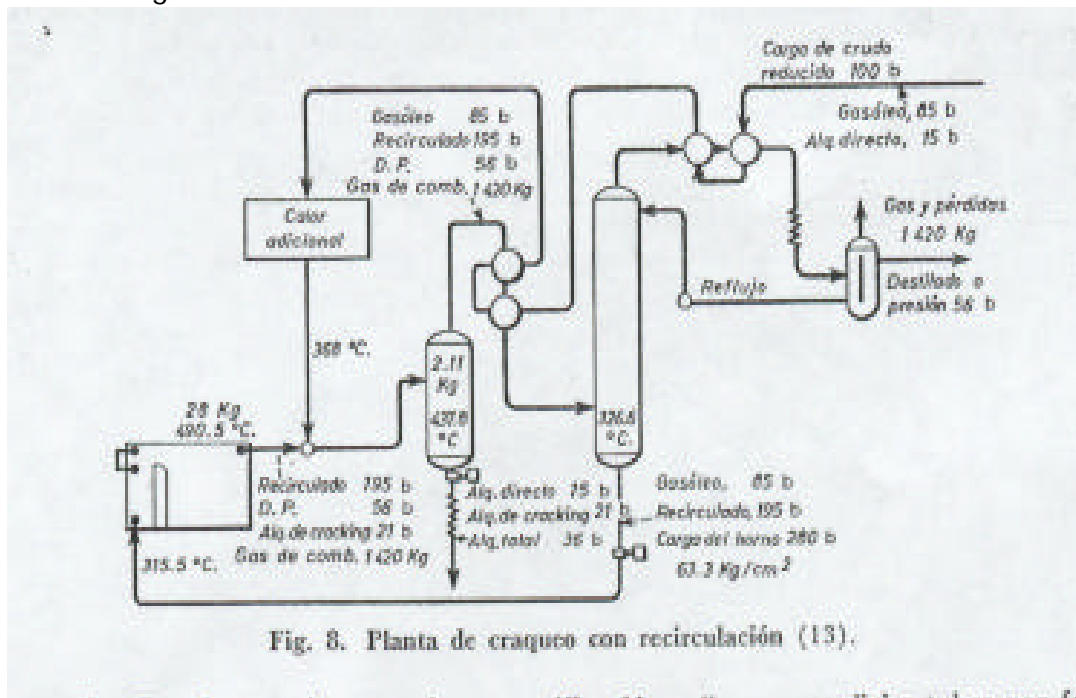
El material tratado en una unidad de craqueo térmico puede ser casi cualquier producto derivado del petróleo; pero los materiales destilados (gas, petróleo, entre otros.) y los materiales residuales o asfálticos se manejan de manera algo diferente.

Cuando se tratan los materiales de carga un poco más densos, la temperatura del craqueo no es tan alta como para las operaciones de reformación; por lo general está comprendida entre 493 y 516°C. La presión es suficientemente alta (21-42 Kg/cm<sup>2</sup>) para mantener la fase líquida en buena parte de la zona de reacción. Aunque la temperatura es más baja, el craqueo es más fuerte que en la reformación, porque las moléculas grandes del material cargado tienen que ser reducidas mucho en su tamaño. Con frecuencia se produce coquificación y se queman los tubos por formación de moléculas polimerizables de tamaño intermedio; las reacciones de polimerización se contrarrestan diluyendo la corriente del craqueo con material reciclado.

La planta de craqueo sencilla de la figura 8 permite comprender claramente los procesos de craqueo, pero es un poco engañosa, ya que sólo rompe gasóleo o la parte destilable del petróleo crudo destilado, en tanto que la mayoría de los procesos actuales someten al craqueo todo el petróleo residual. El petróleo residual negro de la figura 8 se calienta hasta aproximadamente 370°C, por medio de cambiadores de calor o, si es necesario, por un serpentín de calentamiento previo en la destilera tubular, y luego se utiliza como material para enfriar el producto que sale del horno. El asfalto o la brea que queda de la destilación pirogénica del petróleo destilado (descabezado) se mezcla con los aceites combustibles de polímeros producidos por la reacción del craqueo y constituyen juntos el combustóleo de craqueo se retira del evaporador. El gasóleo o el material destilado del petróleo crudo descabezado es vaporizado y pasa, juntamente con el gas y la gasolina de craqueo y el material reciclado, al fraccionador de la planta de craqueo. El material reciclado tiene el mismo punto de ebullición inicial que el gasóleo, pero es ya un material pirogenado. Por consiguiente, el material cargado en el serpentín de craqueo es una mezcla

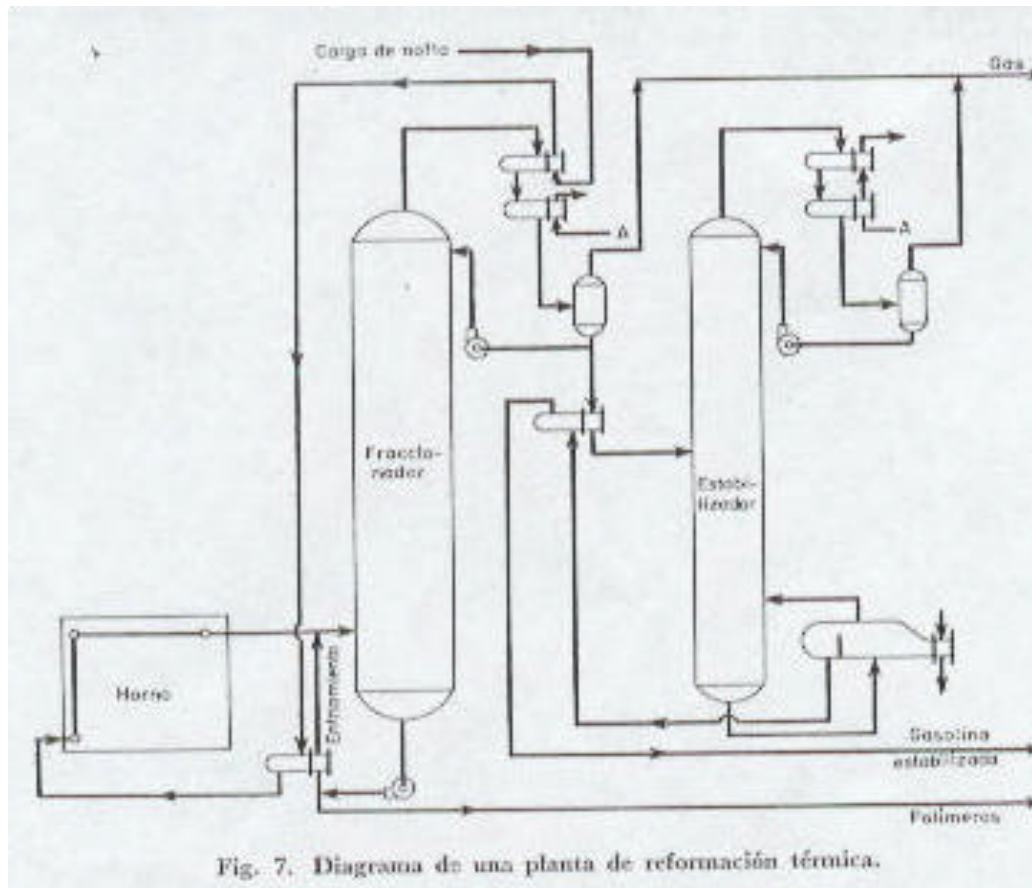
de gasóleo y de material reciclado, y durante el paso por la destiladora, el resultado neto es la destrucción del gasóleo y la producción de material reciclado en la misma cantidad que entró en la destiladora. Para reducir al mínimo las reacciones de polimerización o de coquificación, la cantidad de material cargado en la destiladora de craqueo tiene que ser 2-3:5 veces el volumen de la carga de la planta (petróleo crudo descabezado); dicho de otra manera: la reacción tiene que avanzar solamente hasta 0.5 ó 0.33 del rendimiento total de la planta durante un solo paso por la destiladora; en otro caso, la concentración de material olefínico será tan elevado que conducirá a la formación de coque.

En la figura 8 se dan las cantidades (en barriles, salvo para el gas libre) de productos en cada punto importante en el proceso. Debe observarse que los productos son gas, gasolina, combustóleo de craqueo y a veces una pequeña cantidad de destilado de craqueo, y el material reciclado debe utilizarse hasta el agotamiento.



El material cargado en la planta de la figura 7 puede ser un material destilado ya sea directo o producido por craqueo catalítico, y en este caso aportaría poco o ningún material directo al combustóleo de craqueo del evaporador. Este combustóleo tiene una viscosidad muy baja, esto es, puede

reducirse a un grado API muy bajo sin que se haga demasiado viscoso para su venta como combustóleo C para buques.



Otras modificaciones en las operaciones de craqueo son las siguientes:

- Inserción de una cámara de reacción con paso descendente en la línea de salida del horno, que descompone más los vapores, pero no polimeriza el líquido, porque éste baja rápidamente a través de la cámara de reacción.
- Uso de combustóleo de craqueo enfriado o de material de reciclación para enfriamiento más que como alimentación.
- Uso de tambores de coquificación delante del evaporador de la figura 7, en los que se realiza la coquificación manteniendo un nivel relativamente elevado de líquido.
- Separación en intervalos cortos del punto de ebullición del material cargado, cada presión con su material de reciclación, fracciones que son descompuestas selectivamente en sus mejores condiciones de temperatura y presión.



- Evaporación instantánea del material reciclado denso procedente del combustóleo; el residuo breoso es diluido con un destilado de craqueo de poca viscosidad para dejarlo en la viscosidad determinada en las especificaciones. En la operación de la coquificación debe emplearse suficiente material de reciclación que permita mantener una temperatura elevada en los tambores. Después de que se ha llenado de coque un tambor, se desvía la operación a otro tambor y se saca el coque. De una planta de coquificación puede retirarse también material de reciclación o gasóleo; en este caso la operación se llama "coquificación-retardada". Se practica para producir material de carga destinado para las plantas de craqueo catalítico o térmico.

En un proceso de craqueo compuesto que muestra:

- El fraccionamiento del crudo.
- La reformación de la nafta.
- El rompimiento de la viscosidad.
- El craqueo del gasóleo.

Los pasos se indican en barriles por día de corriente, esto es, por 24 horas de corriente. El petróleo crudo, después de pasar por una serie de cambiadores de calor, entra en el calentador de crudo y se calienta a 370°C. El crudo caliente se lleva luego al fraccionador de descabezamiento, donde se separa gasolina directa, nafta, queroseno y gasóleo y por el fondo se retira el petróleo crudo residual. La nafta es rectificada y se hace pasar por el horno reformador. El crudo residual se admite en una torre de expansión de la que retira por el fondo combustóleo y un material de carga para el rompedor de viscosidad, que consiste en material asfáltico directo; un material denso de reciclación se retira por una corriente lateral. Los productos provenientes del serpentín reformador, del serpentín rompedor de la viscosidad y del serpentín que realiza el craqueo del gasóleo, y el producto que sale de la parte superior de la torre de expansión, se conducen todos a la torre evaporadora, donde los productos ligeros salen por la parte superior para llevarlos a la torre de burbujeo y por el fondo se sacan productos que se someten a la expansión para obtener combustóleo. Los fondos de la torre de burbujeo, que son enteramente material destilado, se cargan en el horno de craqueo de gasóleo. Este material de carga se compone de gasóleo directo y de un producto de reciclación

compuesto de gasóleo procedente de la reformación, del rompimiento de la viscosidad y del craqueo. El producto que sale por la parte superior de la torre de burbujeo se mezcla con la gasolina directa de la torre de crudo y se somete luego a estabilización para obtener la presión de vapor Reid apropiada. Puede verse que una unidad de craqueo compuesta consiste en varias unidades más pequeñas operadas simultáneamente y que emplean un sistema común de recuperación de productos.

## 2. CATALITICO:

Desde 1936, cuando empezó a funcionar la primera unidad catalítica de lecho fijo Houdry, la tendencia ha sido al empleo de procesos catalíticos para el craqueo que puedan producir gasolina de aviación y gasolina de calidad premio. La unidad de craqueo catalítico de lecho fluidizado y la unidad de craqueo catalítico Thermofor fueron los principales tipos de plantas instaladas durante 1942-1948.

La capacidad de craqueo catalítico fue en aumento después de la guerra, principalmente porque el craqueo catalítico deja un residuo que es un material destilado, mientras que el residuo de los procedimientos térmicos es combustóleo negro barato, (coque). Además ayuda al refinador a producir una gasolina de alto octanaje (superior a 79 por el método de prueba del motor u 86.5 por el método de la investigación).

Algunas de las ventajas del craqueo catalítico son las siguientes:

1. Casi todo el calor necesario para el proceso es suministrado por la combustión del coque(mantenido sobre el catalizador), en tanto que en las plantas de craqueo térmico es necesario quemar combustibles un tanto más valiosos.
2. La presión es baja . esto contribuye a la seguridad durante el funcionamiento y ayuda a reducir el costo de instalación, pero aumenta también el costo de explotación por la necesidad de comprimir el producto gaseoso.
3. Número de octano más alto de la gasolina catalítica. Esto contribuye a obtener un número de octano mayor en la gasolina mixturada o una disminución en la cantidad de tetra etilplomo necesario.

4. Es mayor el rendimiento total de la gasolina y de gases licuados partiendo de un petróleo crudo; pero esto exige combinar el craqueo térmico con el catalítico, de modo que se produce un mínimo de combustible residual.
5. Se encuentran en la gasolina menos goma y menos compuestos formadores de ella.
6. El azufre se elimina hasta cierto punto en forma de ácido sulfhídrico en el gas, con el resultado de que el contenido en azufre de todos los productos es menor.
7. La pérdida de gas es menor. La acción selectiva del catalizador tiende a romper la molécula en el carbono tres, o más allá, a partir del extremo, y por consiguiente se forma poco metano o etano.

Los catalizadores producen poco más o menos los efectos siguientes sobre la reacción de craqueo:

1. Materiales polimerizables o formadores de coque se unen por adsorción al catalizador a medida que se han formado, de modo que no es necesario detener la reacción de craqueo en la conversión de 25-35%, como sucede en el craqueo térmico para evitar la polimerización o la coquificación de los tubos calentadores. Conversiones por paso de 60-70% son económicas en el craqueo catalítico y no es necesario realizar el gasto considerable de la reciclación .
2. El catalizador es selectivo de las moléculas grandes. Realiza con preferencia el craqueo de materiales de punto de ebullición más elevado.
3. el catalizador rompe la molécula en el carbono tres, o más allá a partir del extremo de la cadena.
4. El craqueo catalítico descompone las sustancias nafténicas más fácilmente que las alcalinas. Esto hace que los productos derivados del gasóleo sean más alcalinos que el material destilado producido en el craqueo térmico.
5. La isomerización se produce hasta cierto punto y la gasolina es más rica en isoalcanos. Esta es la principal razón para el número de octano alto.
6. La polimerización y la ciclación son facilitadas por el catalizador y causan la formación de coque sobre éste y la presencia de hidrocarburos aromáticos en el proceso.
7. La descomposición de los aromáticos elimina la cadena lateral, pero no suele romper el anillo.

8. En las operaciones de craqueo catalítico, el calor necesario para el craqueo es suministrado por el catalizador caliente y no a través de un tubo como en el craqueo térmico. Por consiguiente el coque es depositado sobre el catalizador y no sobre el tubo.

9. La mezcla íntima del petróleo y el catalizador produce una temperatura uniforme. Esto significa una temperatura más fácilmente controlada y puede explicar algunos de los efectos antes mencionados.

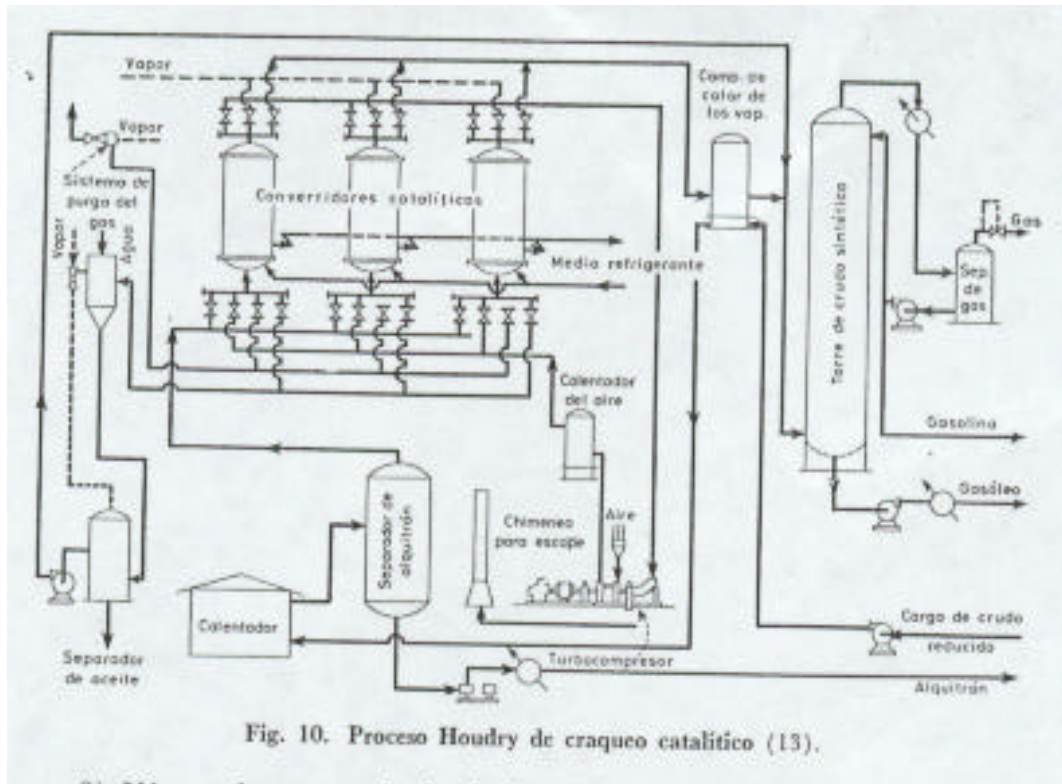
La mayoría de los materiales del ciclo catalítico no son satisfactorios como combustibles diesel de alta velocidad y son incluso inferiores al combustóleo destilado que se vende corrientemente.

Aunque las plantas Houdry de lecho fijo no se instalan ya, ofrecen interés porque son un ejemplo clásico de un perfeccionamiento muy grande en el arte de la catálisis con lecho fijo. Una unidad Houdry como la que se presenta en la figura 10 tiene por lo menos tres convertidores catalíticos que contienen catalizador en pastillas. El catalizador es mantenido a 454°C por medio de sal fundida bombeada por tubos en las cajas del catalizador. El crudo reducido entra en la planta por cambiadores de calor y un horno, y es expansionado para separar el asfalto o el alquitrán; per si se dispone de un material inicial en forma de gasóleo, no es necesaria la torre de expansión. El aceite y los gases que salen de la torre de expansión entran en la parte interior de la caja de catalizador, y al pasar a través de ella se convierten en gas, gasolina y gasóleo, que salen por la parte superior de un reactor y van a un fraccionador. Los grandes polímeros y el material asfáltico quedan sobre el catalizador y se convierten en coque. Después de diez minutos de funcionamiento, el catalizador está cubierto de coque hasta el punto que tiene que ser regenerado; por consiguiente se desvía el petróleo a la segunda caja por medio de válvulas controladas automáticamente.

La combustión exige aproximadamente diez minutos. Por consiguiente mientras en una caja se está realizando la catálisis durante diez minutos, las otras dos cajas están siendo sometidas a ciclos de veinte minutos entre evacuación del vapor, combustión del coque y evacuación de los gases de la combustión.

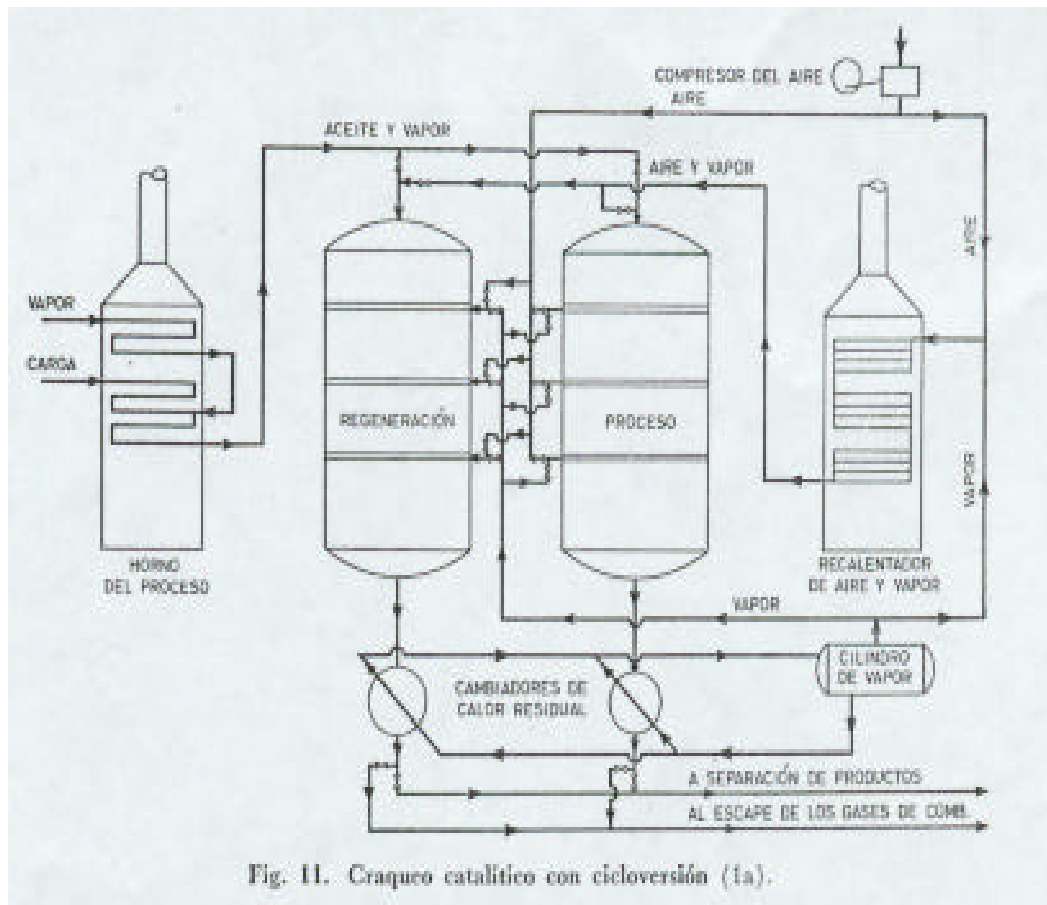
El petróleo del ciclo no suele reciclarse en virtud del fuerte depósito de carbón que se produce. En el procedimiento Houdry se emplea un método

singular para ahorrar energía. Los gases calientes de la combustión (ricos en energía) que salen de las cajas del catalizador se hacen pasar por una turbina de gas que mueve acoplada al mismo eje, un compresor del tipo de turbina que suministra el aire necesario para la regeneración.



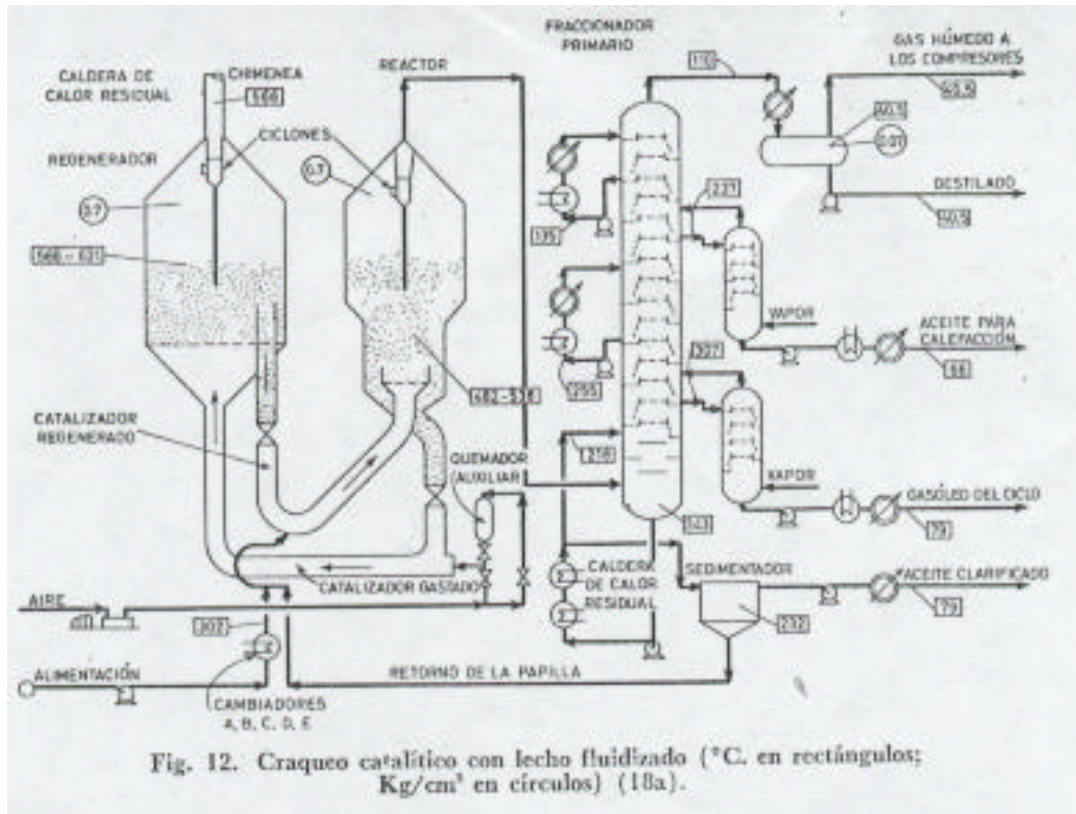
La figura 11 es otra ilustración del uso del lecho fijo en la unidad de cicloverción. La resistencia al calor del catalizador de bauxita utilizado permite algunas diferencias en el funcionamiento. El gasóleo se calienta en un horno y se inyecta vapor de agua para facilitar la vaporización, pero en el serpentín se produce poco craqueo. Los vapores del petróleo y del vapor de agua pasan a través de la cámara catalizadora, donde se produce el craqueo aproximadamente a 538°C . Una caja de catalizador puede permanecer en la corriente durante 4-12 horas sin regenerarlo. La regeneración se efectúa haciendo pasar aire y vapor de agua, o aire y gases de combustión, a través de la caja. La temperatura de regeneración es controlada por la razón del aire al gas inerte. El sistema para la recogida de los productos es semejante al empleado en otros procesos. La elevada temperatura del craqueo produce gasolina muy olefínica, y cuando se trabaja a temperaturas aun más altas se forman grandes cantidades de hidrocarburos aromáticos. El catalizador de

bauxita es un agente desulfurante eficaz y puede calentarse a temperatura de regeneración mucho más alta (704°C) que los catalizadores usuales, que se estropean a temperaturas poco superiores a 620°C. El procedimiento se ha utilizado más en la desulfuración de gasolinas directas a 400°C y en la reformación de naftas a 510°C.



La figura 12 es un diagrama muy simplificado de una unidad catalítica de lecho fluidizado. El aire es admitido por la gran tubería horizontal que está debajo del reactor, donde se pone en contacto con el catalizador agotado cargado con carbón que fluye a través de una válvula de corredera desde el fraccionador y el reactor. De cuando en cuando se admite vapor en el tubo vertical que sale del fraccionador para mantener el estado de fluidización; pero la dirección del movimiento es hacia abajo. El aire fluidiza el catalizador agotado y le ayuda a pasar al interior del regenerador, donde la temperatura de 556-620°C arde al carbón del catalizador. Los gases de la

combustión salen de el regenerador por separadores ciclónicos y en precipitadores de Cottrell es recuperado todo el polvo del catalizador, salvo vestigios insignificantes. La reacción se produce a 482-521°C, y los productos salen de la planta de craqueo. Las partículas finas del catalizador que no son detenidas por los ciclones se acumulan en el fondo del fraccionador y son concentradas en un sedimentador de lechada antes de volverlas a introducir en el sistema con el material fresco.

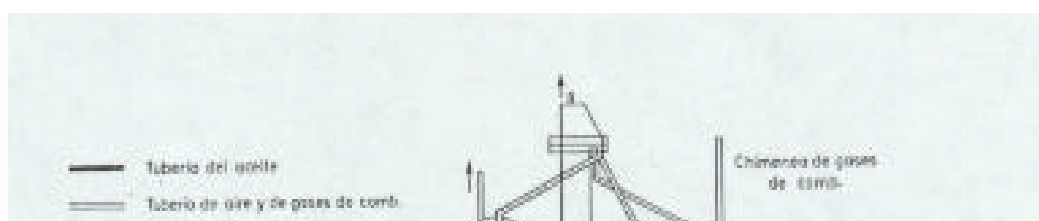
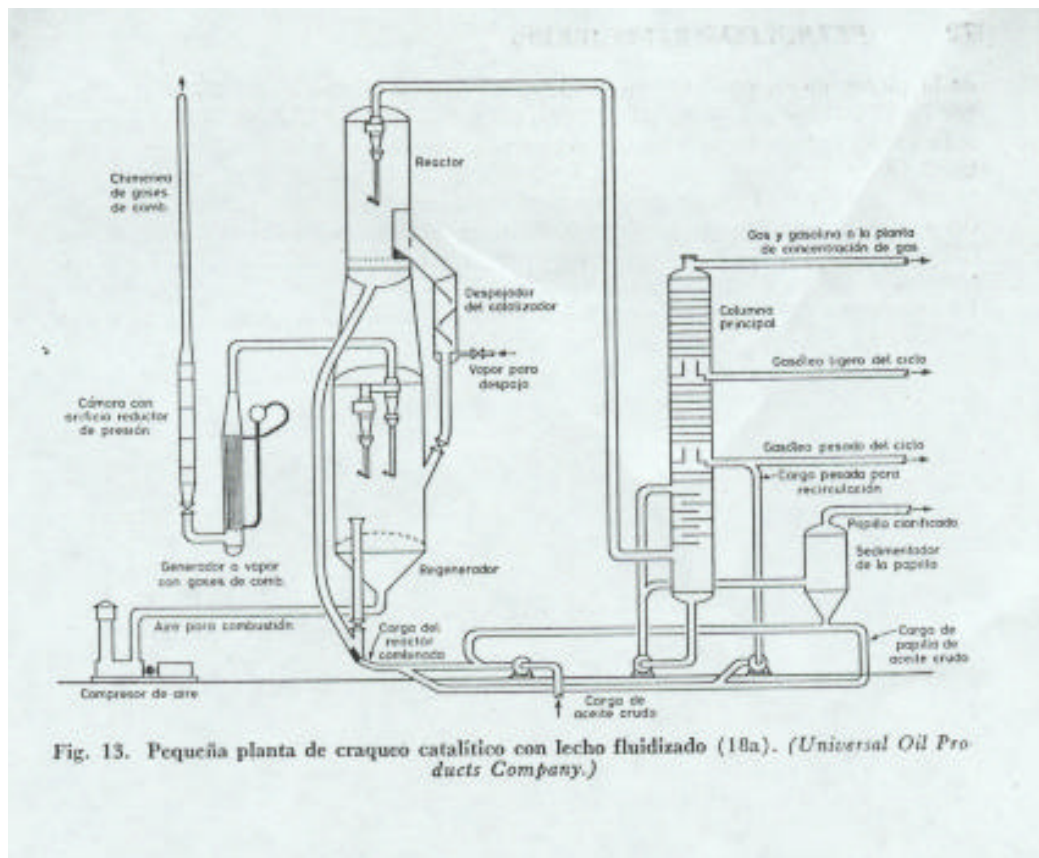


En la figura 13 el reactor está colocado directamente encima de el regenerador, con lo que no es necesaria la estructura de acero. El funcionamiento es muy semejante al descrito anteriormente. La mayor parte de las unidades catalíticas que funcionan actualmente son unidades de capa fluidizada.

Otro procedimiento para mover un catalizador es el sistema de craqueo catalítico Thermofor. En este procedimiento el catalizador en pastillas es elevado por medio de un transportador de cangilones. En el sistema Thermofor de la figura 14, se deja que el catalizador fresco de la tolva pase por gravedad hasta el reactor. Entre la tolva y el reactor pasa el

catalizador a través de una masa de gases de combustión o de vapor de agua, que sirve para cerrar la zona de reacción y comunicándola con la tolva. El crudo reducido es calentado y expandido para separar el material asfáltico antes de que la parte que es gasóleo entre vaporizada en el reactor. En este ocurre la descomposición, y los productos del craqueo se llevan a un fraccionador que separa gas, gasolina y aceite del ciclo. Sobre el catalizador se acumula carbón, y después que desciende a través del cierre gaseoso hasta los cangilones del sistema transportador, es elevado y vaciado dentro del horno Thermofor, que quema el carbón con una cantidad controlada de aire.

Tanto la unidad Houdry de lecho fijo como la unidad Thermofor de cangilones están siendo actualmente sustituidas por sistemas en los cuales el catalizador es elevado por una corriente de aire.





## ORIGEN Y ACCESIBILIDAD DE LA MATERIA PRIMA.

Los butilenos, 1-buteno, 2-buteno, y metilpropeno, se extraen de los gases producidos en el cracking. Se preparan también industrialmente por deshidrogenación de los butanos (en nuestro caso particular craqueo térmico de isobutano). En Colombia se puede tener acceso a la materia prima en las refinerías de Barrancabermeja y Cartagena; y por medio de importaciones desde Brasil, Venezuela, México entre otros.

## TIPO DE REACTORES QUE SE UTILIZAN.

Para la producción de isobutileno los reactores más utilizados son los siguientes:

1. Reactores no convencionales: Reactor esférico.
2. Reactores de membrana.
3. Reactores de lecho fluidizado.
4. Reactores de pirólisis.

Los primeros tres tipos de reactores no fueron considerados debido a varios factores, como por ejemplo, poca información acerca de la cinética y de las ecuaciones que modelan dichos reactores. Además de esto el reactor utilizado para la producción de isobutileno por craqueo térmico es el de pirólisis, también denominado "altos hornos" ; son una especie de intercambiadores de calor que poseen una parte de convección y otra de radiación, donde la alimentación es calentada con algún tipo de combustible. Se tomó como objeto de estudio el último reactor porque creemos que es un poco más ilustrativo en cuanto a la forma de trabajarse y se asemeja más a los trabajados en nuestro país.

#### EXIGENCIAS EN CUANTO A CALIDAD DEL PRODUCTO.

Las exigencias en cuanto a la calidad del producto no fue posible encontrarla, por esta razón se tomó un valor más o menos acorde. Dicho valor de la calidad fue dado por el profesor de la correspondiente materia, al igual que la producción anual; teniendo como datos 95% de pureza y 10000 toneladas por cada año laboral.

#### SEGURIDAD INDUSTRIAL.

#### ISOBUTILENO

<b>TIPO DE RIESGO</b>	<b>RIESGO AGUDO/ SÍNTOMAS</b>	<b>PREVENCIÓN</b>	<b>PRIMEROS AUXILIOS</b>
Fuego	Extremadamente inflamable	No abra llamas, ni chispas, no fumar. No hacer contacto con	Cerrar los suministros que estén malos, si no es posible y el

		materiales oxidantes.	riesgo está presente, dejar que el fuego se apague sólo. En otros casos extinguir con polvo, arena, CO2
Explosión	Las mezclas de aire y gas son explosivas.	Prevenir el aumento de cargas electrostáticas. Cerrar los sistemas de ventilación, hacer pruebas eléctricas a los equipos y al alumbrado.	En caso de fuego usar el extintor, esparcir el agua, combatir el fuego desde un lado seguro.
Inhalación	Produce confusión, somnolencia, sordera, náuseas, vómito, inconsciencia.	Cerrar los sistemas de ventilación.	Aire fresco, respiración artificial si es indicado, acudir al médico.
Piel	En contacto con líquido: quemaduras.	Aislar con guantes.	En caso de quemaduras: enjuagar con abundante agua, no remover la ropa, ir al médico.
Ojos	Quemaduras.	Escudarse los ojos y la cara en combinación con protección para la respiración.	Primero enjuagar con abundante agua por varios minutos (retirar los lentes si es posible), asistencia médica.
<b>Almacenaje</b>	<b>Estado físico</b>	<b>Peligros físicos</b>	<b>Peligros químicos</b>

<p>Incombustible. Separado de los demás sustancias (ver peligros químicos). En un lugar fresco o frío.</p>	<p>Gas licuado, volátil, con características particulares de olor.</p>	<p>El gas es más pesado que el aire y puede ser recorrido a lo largo de la parte donde se vierte, posible ignición distante, puede ser acumulado en bajos espacios techados causando deficiencia de oxígeno.</p>	<p>La sustancia puede formar probablemente peróxidos explosivos. Es capaz de polimerizar con fuego una explosión peligrosa. Reacciona violentamente con oxidantes, cloruros, fluoruros, óxidos de nitrógeno, cloruro de hidrógeno, causando fuego y explosión peligrosa.</p>
<p><b>Rutas de exposición</b></p>	<p><b>Riesgo de inhalación</b></p>	<p><b>Efectos de exposición de corto tiempo</b></p>	<p><b>En caso de peligro</b></p>
<p>La sustancia puede ser absorbida por el cuerpo, por inhalación.</p>	<p>En pérdida de contención este líquido evapora muy rápidamente causando sobresaturación de el aire con serios riesgos de asfixiamiento en ciertas áreas. Es un contaminante perjudicial de el aire.</p>	<p>Rápida evaporación del líquido causando alergia. Causa efectos en el sistema nervioso central. Puede causar la muerte.</p>	<p>Evacuar el área. Consultar un experto!. Tener abierto los sistemas de ventilación. Remover todas las fuentes de ignición. No lavar el fuego desde partes alejadas del lugar del derrame. Nunca lavar con chorro</p>

			directo de agua.
--	--	--	------------------

## ISOBUTANO

<b>IDENTIFICACIÓN DE PELIGROS</b>	Extremadamente inflamable
<b>PRIMEROS AUXILIOS</b>	<p>Tras inhalación: aire fresco. Consultar el médico en caso de malestar.</p> <p>Tras contacto con la piel: aclarar con abundante agua. Eliminar ropa contaminada.</p> <p>Tras contacto con los ojos: aclarar con abundante agua, manteniendo abierto los párpados. En caso necesario llamar al oftalmólogo.</p>
<b>MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS</b>	<p>Medios de extinción adecuados: agua, CO<sub>2</sub>, espuma, polvo.</p> <p>Riesgos especiales: combustible. En caso de incendio posible formación de gases de combustión o vapores peligrosos. Posible formación de mezclas explosivas con aire.</p> <p>Equipo de protección especial para el personal de lucha contra incendios: permanencia en el área de riesgo solo si va provisto de sistemas respiratorios especiales independientes de el entorno</p>
<b>MEDIDAS A TOMAR EN CASO DE VERTIMIENTO ACCIDENTAL</b>	<p>Medidas preventivas con respecto a las personas: no inhalar los vapores/aerosoles. Proceder a ventilación en lugares cerrados.</p> <p>Procedimiento de recolección/limpieza: taponar la fuga y sacar el cilindro al exterior, si ello no ofrece peligro.</p>
<b>MANIPULACION</b>	<b>Y</b> Manipulación: mantener alejado de

<b>ALMACENAMIENTO</b>	fuentes de ignición. Evitar la carga electrostática. Almacenamiento: de +15°C a +25°C. Alejado de sustancias inflamables y de fuentes de calor.
<b>CONTROLES DE EXPOSICIÓN/PROTECCIÓN PERSONAL</b>	Protección personal: respiratoria, de los ojos, de las manos. Medidas de higiene particulares: sustituir las ropas contaminadas. Se recomienda protección preventiva de la piel. Lavarse las manos al terminar el trabajo. No inhalar la sustancia.
<b>ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD</b>	Condiciones a evitar: información no disponible. Materias a evitar: oxidantes fuertes (riesgo de explosión) Información complementaria: mantener alejado de fuentes de ignición.
<b>INFORMACIÓN TOXICOLOGICA</b>	Toxicidad aguda: no nos constan datos cuantitativos sobre la toxicidad de este producto. Posibles síntomas: irritación de las mucosas, tos y dificultades respiratorias. Tras absorción de grandes cantidades: narcosis(sueño).
<b>INFORMACIONES ECOLOGICAS</b>	Efectos ecóxicos: no se disponen datos cuantitativos sobre los efectos ecológicos del producto.
<b>CONSIDERACIONES RELATIVAS A LA ELIMINACIÓN.</b>	Producto: aquellos productos químicos que resultan como residuos del uso cotidiano de los mismos, tiene en general, el carácter de residuos especiales. Envases: su eliminación debe realizarse respecto a disposiciones oficiales. Para los embalajes

	contaminados deben adoptarse las mismas medidas que para el producto contaminante. los embalajes no contaminados se tratarán como residuos domésticos o como materia reciclable.
--	--

## HIDROGENO

<b>IDENTIFICACIÓN DE PELIGROS</b>	Extremadamente inflamable.
<b>PRIMEROS AUXILIOS.</b>	Tras inhalación: aire fresco.
<b>MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS.</b>	Medios de extinción adecuados: Polvo. Riesgos especiales: Combustible. Posible formación de mezclas explosivas con aire. Observar también ignición de Retroceso. Equipo de protección especial para el personal de lucha contra incendios: Permanencia en el área de riesgo sólo si va provisto de sistemas respiratorios artificiales Independientes del entorno.
<b>MEDIDAS A TOMAR EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL.</b>	Medidas de precaución relativas a las personas: Alejar fuentes de ignición. Proceder a ventilación en lugares cerrados. Procedimientos de recogida/limpieza: Taponar la fuga y sacar el cilindro al exterior, si ello no ofrece peligro.
<b>MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO.</b>	Manipulación: Mantener alejado de fuentes de ignición. Evitar la carga electrostática. Almacenamiento: Alejado de sustancias inflamables y de fuentes de calor.

	Bien cerrado.
<b>CONTROLES DE EXPOSICIÓN Y PROTECCIÓN PERSONAL</b>	<p>Protección personal:  Los tipos de auxiliares para protección del cuerpo deben elegirse específicamente según el Puesto de trabajo en función de la concentración y cantidad de la sustancia peligrosa.  Debería aclararse con el suministrador la estabilidad de los medios protectores frente a los Productos químicos.</p> <p>Protección respiratoria: innecesario  Protección de los ojos: precisa  Protección de las manos: precisa</p>
<b>ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD</b>	<p>Condiciones a evitar:  Información no disponible</p> <p>Materias a evitar:  Riesgo de explosión con: oxígeno, cloro.</p> <p>Posibles reacciones violentas con:  óxidos no metálicos, óxidos metálicos, percloratos.</p> <p>Productos de descomposición peligrosos:  Información no disponible</p> <p>Información complementaria:  Mantener alejado de fuentes de ignición.</p>
<b>INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA</b>	<p>Toxicidad aguda:  No nos constan datos cuantitativos sobre la toxicidad de este producto.</p> <p>Síntomas específicos en ensayos sobre animales:  Test de irritación ocular (conejos):  Sin irritación</p> <p>Informaciones adicionales sobre toxicidad</p>



	<p>No pueden excluirse características peligrosas.</p> <p>Información complementaria</p> <p>El producto debe manejarse con las precauciones apropiadas para los productos químicos.</p>
<b>INFORMACIONES ECOLOGICAS</b>	Efectos ecóxicos: no se disponen datos cuantitativos sobre los efectos ecológicos del producto.
<b>CONSIDERACIONES RELATIVAS A LA ELIMINACIÓN.</b>	<p>Producto: aquellos productos químicos que resultan como residuos del uso cotidiano de los mismos, tiene en general, el carácter de residuos especiales.</p> <p>Envases: su eliminación debe realizarse respecto a disposiciones oficiales. Para los embalajes contaminados deben adoptarse las mismas medidas que para el producto contaminante. los embalajes no contaminados se tratarán como residuos domésticos o como materia reciclable.</p>

## **METANO**

<b>IDENTIFICACIÓN DE PELIGROS</b>	Extremadamente inflamable.
<b>PRIMEROS AUXILIOS.</b>	<p>Tras inhalación: aire fresco.</p> <p>Tras contacto con la piel: aclarar con abundante agua. Eliminar ropa contaminada. Tras contacto</p> <p>Con los ojos: aclarar con abundante agua, manteniendo abiertos los párpados. En caso necesario, Llamar al oftalmólogo.</p>
<b>MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS.</b>	Medios de extinción adecuados: Agua, CO <sub>2</sub> , espuma, polvo.

	<p>Riesgos especiales:</p> <p>Combustible. En caso de incendio posible formación de gases de combustión o vapores Peligrosos. Posible formación de mezclas explosivas con aire.</p> <p>Equipo de protección especial para el personal de lucha contra incendios: Permanencia en el área de riesgo sólo si va provisto de sistemas respiratorios artificiales Independientes del entorno.</p> <p>Referencias adicionales:</p> <p>Evitar la penetración del agua de extinción en acuíferos superficiales o Subterráneos.</p>
<b>MEDIDAS A TOMAR EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL.</b>	<p>Medidas de precaución relativas a las personas:</p> <p>No inhalar los vapores/aerosoles. Proceder a ventilación en lugares cerrados.</p> <p>Procedimientos de recogida/limpieza: Taponar la fuga y sacar el cilindro al exterior, si ello no ofrece peligro.</p>
<b>MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO.</b>	<p>Manipulación:</p> <p>Mantener alejado de fuentes de ignición. Evitar la carga electrostática.</p> <p>Almacenamiento:</p> <p>De +15°C a +25°C. Alejado de sustancias inflamables y de fuentes de calor.</p> <p>Bien cerrado.</p>
<b>CONTROLES DE EXPOSICIÓN Y PROTECCIÓN PERSONAL</b>	<p>Protección personal:</p> <p>Los tipos de auxiliares para protección del cuerpo deben elegirse específicamente según el Puesto de trabajo en función de la</p>

	<p>concentración y cantidad de la sustancia peligrosa.</p> <p>Debería aclararse con el suministrador la estabilidad de los medios protectores frente a los Productos químicos.</p> <p>Protección respiratoria: precisa</p> <p>Protección de los ojos: precisa</p> <p>Protección de las manos: precisa</p> <p>Medidas de higiene particulares: Sustituir la ropa contaminada. Se recomienda protección preventiva de la piel. Lavarse las manos al Finalizar el trabajo.</p>
<b>ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD</b>	<p>Condiciones a evitar:</p> <p>Información no disponible</p> <p>Materias a evitar:</p> <p>Información no disponible</p> <p>Productos de descomposición peligrosos</p> <p>Información no disponible</p> <p>Información complementaria</p> <p>Mantener alejado de fuentes de ignición.</p>
<b>INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA</b>	<p>Toxicidad aguda</p> <p>No nos constan datos cuantitativos sobre la toxicidad de este producto.</p> <p>Información complementaria</p> <p>El producto debe manejarse con las precauciones apropiadas para los productos químicos.</p>
<b>INFORMACIONES ECOLOGICAS</b>	<p>No disponemos de datos cuantitativos sobre los efectos ecológicos del producto.</p> <p>Otras observaciones ecológicas:</p> <p>Manteniendo las condiciones adecuadas de manejo no deben esperarse problemas ecológicos.</p>

<p><b>CONSIDERACIONES RELATIVAS A LA ELIMINACIÓN.</b></p>	<p>Producto: aquellos productos químicos que resultan como residuos del uso cotidiano de los mismos, tiene en general, el carácter de residuos especiales.</p> <p>Envases: su eliminación debe realizarse respecto a disposiciones oficiales. Para los embalajes contaminados deben adoptarse las mismas medidas que para el producto contaminante. los embalajes no contaminados se tratarán como residuos domésticos o como materia reciclable.</p>
---	---

**PROPILENO**

<p><b>IDENTIFICACIÓN DE PELIGROS</b></p>	<p>Extremadamente inflamable.</p>
<p><b>PRIMEROS AUXILIOS.</b></p>	<p>Tras inhalación: aire fresco. Consultar con el médico en caso de malestar.</p> <p>Tras contacto con la piel: aclarar con abundante agua. Eliminar ropa contaminada. Tras contacto</p> <p>Con los ojos: aclarar con abundante agua, manteniendo abiertos los párpados. En caso necesario, Llamar al oftalmólogo.</p>
<p><b>MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS.</b></p>	<p>Medios de extinción adecuados: Agua, CO 2 , espuma, polvo.</p> <p>Riesgos especiales: Combustible. En caso de incendio posible formación de gases de combustión o vapores Peligrosos. Posible formación de mezclas explosivas con aire. Observar también ignición de Retroceso.</p>

	<p>Equipo de protección especial para el personal de lucha contra incendios:  Permanencia en el área de riesgo sólo si va provisto de sistemas respiratorios artificiales  Independientes del entorno.  Referencias adicionales:  Evitar la penetración del agua de extinción en acuíferos superficiales o Subterráneos.</p>
<p><b>CONTROLES DE EXPOSICIÓN Y PROTECCIÓN PERSONAL</b></p>	<p>Protección personal:  Los tipos de auxiliares para protección del cuerpo deben elegirse específicamente según el Puesto de trabajo en función de la concentración y cantidad de la sustancia peligrosa.  Debería aclararse con el suministrador la estabilidad de los medios protectores frente a los Productos químicos.  Protección respiratoria: precisa  Protección de los ojos: precisa  Protección de las manos: precisa  Medidas de higiene particulares:  Sustituir la ropa contaminada. Se recomienda protección preventiva de la piel. Lavarse las manos al Finalizar el trabajo.</p>
<p><b>ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD</b></p>	<p>Condiciones a evitar:  Información no disponible  Materias a evitar:  Fuerte oxidante.  Productos de descomposición peligrosos:  Información no disponible  Información complementaria  Mantener alejado de fuentes de</p>

	<p>ignición.</p>
<b>INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA</b>	<p>Toxicidad aguda</p> <p>No nos constan datos cuantitativos sobre la toxicidad de este producto.</p> <p>Informaciones adicionales sobre toxicidad</p> <p>Característica no excluible en base a consideraciones en relación con efectos estructurales:</p> <p>Posibles síntomas: Sueño, mareos, euforia, ansiedad, espasmos, incluso narcosis.</p> <p>Información complementaria</p> <p>El producto debe manejarse con las precauciones apropiadas para los productos químicos.</p>
<b>INFORMACIONES ECOLOGICAS</b>	<p>Efectos ecotóxicos:</p> <p>No disponemos de datos cuantitativos sobre los efectos ecológicos del producto.</p> <p>Otras observaciones ecológicas:</p> <p>Manteniendo las condiciones adecuadas de manejo no deben esperarse problemas ecológicos.</p>
<b>CONSIDERACIONES RELATIVAS A LA ELIMINACIÓN.</b>	<p>Producto: aquellos productos químicos que resultan como residuos del uso cotidiano de los mismos, tiene en general, el carácter de residuos especiales.</p> <p>Envases: su eliminación debe realizarse respecto a disposiciones oficiales. Para los embalajes contaminados deben adoptarse las mismas medidas que para el producto contaminante. los embalajes no contaminados se tratarán como residuos domésticos o como materia reciclable.</p>

PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS.

**ISOBUTILENO**

PROPIEDAD	VALOR
Fórmula molecular	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$
Peso molecular	56.1 g / mol
Punto de ebullición	-6.9 °C
Punto de fusión	-140.3 °C
Densidad relativa	0.59
Presión de vapor (20 °C)	1976 Kpa
Temperatura de autoignición	465 °C
Límite de explosión (% en volumen )	1.8-9.6 %
Densidad de ebullición	0.605 Kg / L
Punto flash	Inflamable
Solubilidad en agua	Prácticamente insoluble
Forma y color	Gas incoloro
Calor de fusión	5.9 Kj / mol
Calor de vaporización	22.1 Kj / mol
Capacidad calorífica a 400 °C	111.2 Kj / mol*K
Momento dipolar	1.67

**ISOBUTANO**

PROPIEDAD	VALOR
Fórmula molecular	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$
Peso molecular	58.12 g / mol
Punto de ebullición	-10 y -12 °C
Punto de fusión	-145 y -160 °C
Densidad relativa	0.60
Presión de vapor (20 °C)	300 Kpa
Temperatura de autoignición	460 °C
Límite de explosión (% en volumen )	1.8-8.5 %
Densidad de ebullición	No disponible
Punto flash	No disponible
Solubilidad en agua	Insoluble

Forma y color	Gas incoloro
Calor de fusión	4.5 Kj / mol
Calor de vaporización	21.3 Kj / mol
Capacidad calorífica a 400 °C	124.6 j / mol*K

## HIDRÓGENO

PROPIEDAD	VALOR
Fórmula molecular	H <sub>2</sub>
Peso molecular	2 g / mol
Forma y color	Gas incoloro
Calor de fusión	No disponible
Punto de ebullición	-253 °C
Punto de fusión	-259 °C
Densidad relativa (0 °C)	0.069
Presión de vapor (-259 °C)	79 hPa
Temperatura de destello	560 °C
Límite de explosión (% en volumen )	4-75.6 %
Densidad de ebullición (-253 °C)	0.07 g/l
Punto flash	-240 °C
Solubilidad en agua (20 °C)	1.63 mg/l
Solubilidad en alcohol y éter	Difícilmente soluble

## METANO

PROPIEDAD	VALOR
Fórmula molecular	CH <sub>4</sub>
Peso molecular	16 g /mol
Forma y color	Gas incoloro
Calor de fusión	No disponible
Punto de ebullición	-161 °C
Punto de fusión	-182 °C
Densidad relativa (0 °C)	No disponible
Presión de vapor (21 °C)	1470 hPa
Temperatura de autoignición	537 °C
Límite de explosión (% en volumen )	5-15 %
Densidad de ebullición (-253 °C)	No disponible



Punto flash	No disponible
Solubilidad en agua (20 °C)	Insoluble

## PROPILENO

PROPIEDAD	VALOR
Fórmula molecular	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
Peso molecular	42 g /mol
Forma y color	Gas incoloro
Calor de fusión	No disponible
Punto de ebullición	-48 °C
Punto de fusión	-185 °C
Densidad relativa (0 °C)	No disponible
Presión de vapor (20 °C)	9600 hPa
Temperatura de autoignición	455 °C
Límite de explosión (% en volumen )	2-11.7 %
Densidad de ebullición (-253 °C)	No disponible
Punto flash	No disponible
Solubilidad en agua (20 °C)	Insoluble

## INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

### ISOBUTILENO

Tipo de análisis: LC50 (concentración letal para el 50% de muertes)

Vía de exposición: inhalación.

Especies observadas: roedores - ratas.

Dosis / Duración: 620 gm/ m<sup>3</sup>/ 4 horas.

### ISOBUTANO

Tipo de análisis: LC50 (no son especificados los datos)

Vía de exposición: inhalación.

### HIDRÓGENO

Tipo de análisis: LC50 (no son especificados los datos)

### METANO

Tipo de análisis: LC50 (no son especificados los datos)

## PROPILENO

Tipo de análisis: LC50

Vía de exposición: inhalación.

Especies observadas: roedores - ratas.

Dosis / Duración: > 86 gm/ m<sup>3</sup>/ 4 horas.

Tipo de análisis: TCLo (concentración tóxica publicada)

Vía de exposición: inhalación.

Especies observadas: roedores - ratas.

Dosis / Duración: 5000ppm/ 6 horas/ 2 años

Tipo de análisis: TCLo (concentración tóxica publicada)

Vía de exposición: inhalación.

Especies observadas: roedores - ratones.

Dosis / Duración: 1250 ppm/ 6 horas/ 14 semanas.

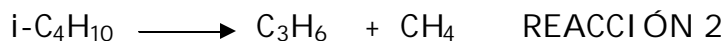
## INFORMACIÓN ESPECÍFICA

### CINÉTICA QUÍMICA

El craqueo térmico de isobutano produce cuatro productos principales, formados por descomposición paralela de reacciones:

I sobutileno e hidrógeno por un lado y propileno y metano por el otro lado.

Las reacciones son las siguientes:



La reacción es de primer orden y se puede expresar como una reacción elemental:

$$-r_{i-C_4H_{10}} = K^* [i-C_4H_{10}]$$

De la literatura (thermal cracking of isobutane. Ind. Eng. Chem. Process Des. Vol 10 N° 3 1971).

La constante de velocidad K está representada por la expresión:

$$K = 4.17 \cdot 10^{13} \exp(-63500 / RT) \text{ en seg}^{-1}$$

Las condiciones optimas del proceso (de temperatura y presión) son las siguientes :

$T=640\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

$P=1\text{ atm}$ ;

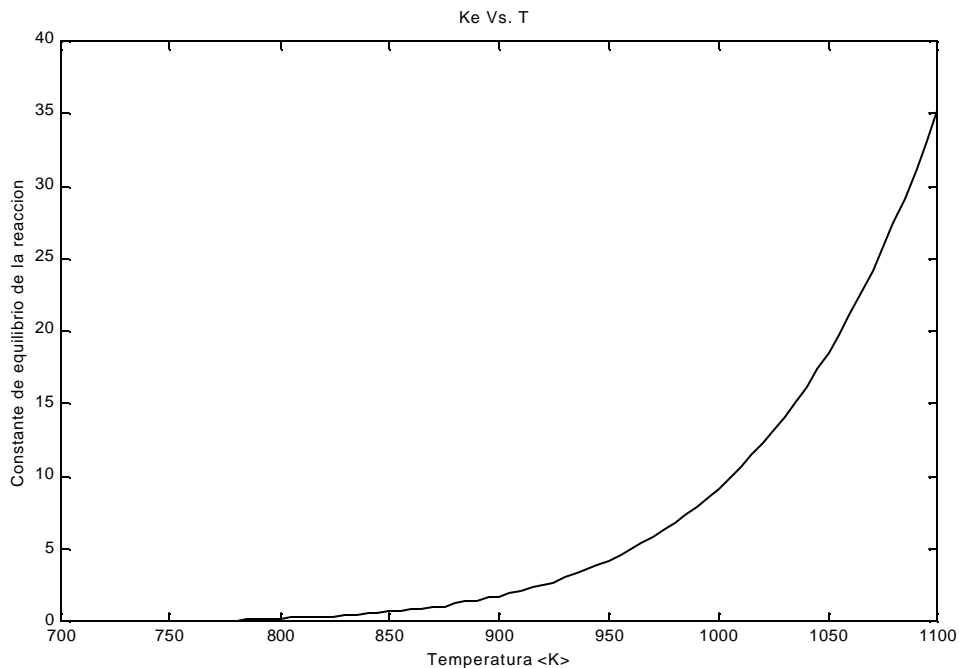
Selectividad=57%;

Conversión = 22.1%, (es bueno aclarar que hasta una conversión aproximadamente de 30% la fracción  $C_4$  sólo contiene isobutileno).

Los anteriores datos fueron obtenidos de la literatura.

## ANÁLISIS TERMODINÁMICO

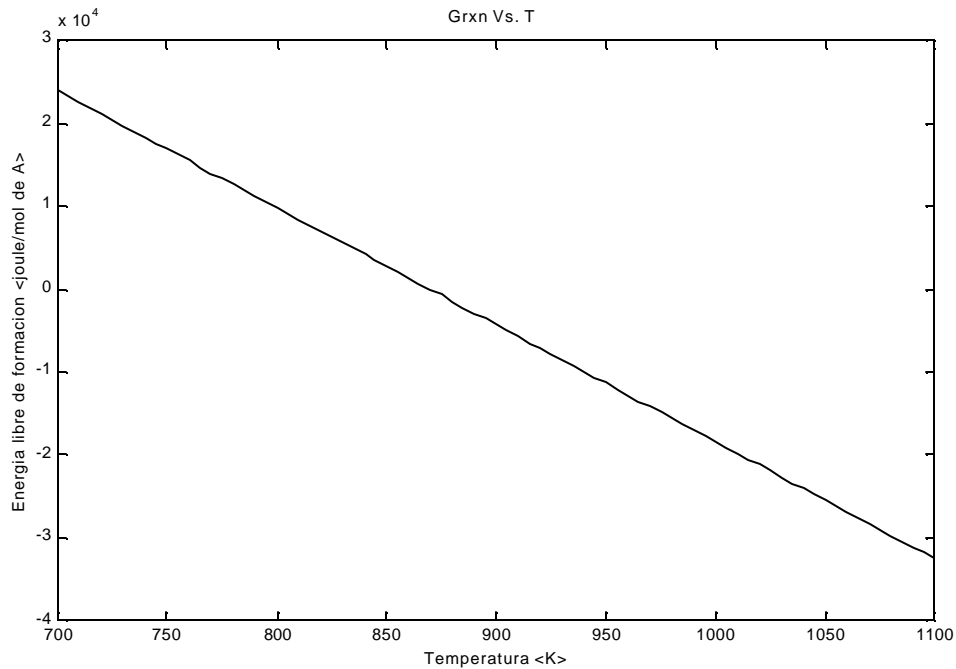
### CONSTANTE DE EQUILIBRIO VS TEMPERATURA



Esta gráfica nos ilustra la dependencia directa que tiene la constante de equilibrio con la temperatura, la constante para la reacción de interés en nuestro caso es relativamente pequeña ( $k=2.636e-2$ ) ya que la mayor

selectividad se alcanza a una temperatura de 913 K y por esto la reacción es medianamente lenta.

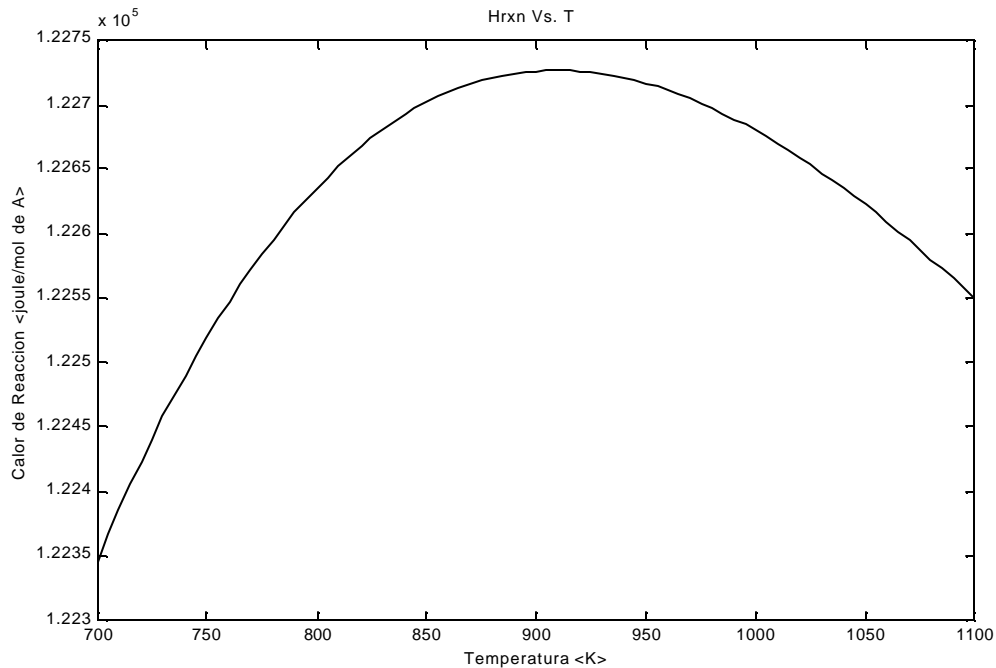
### ENERGIA LIBRE DE GIBBS VS TEMPERATURA



En la gráfica se ilustra que la temperatura a la que empieza a ocurrir la reacción es 871.15 K , donde el valor de la energía libre de Gibbs comienza a ser negativo. Esta gráfica también nos permite tener una idea hasta cuanto se realice un pre-acondicionamiento de la materia prima sin que haya reacción en la etapa anterior del reactor.

### CALOR DE REACCIÓN VS TEMPERATURA.

En la siguiente gráfica podemos observar la alta endotermicidad de la reacción a partir de la temperatura que empieza ésta (871.15 K ), obtenida del análisis de la energía libre de Gibbs vs T, este hecho corrobora la información encontrada en la literatura. El valor de el calor de reacción para nuestro casos es del orden de  $1.227 \cdot 10^5$ .



Cada uno de los cambios en las propiedades estándar de la reacción están definidos por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d(\Delta G^\circ / RT)}{dT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1)$$

La ecuación (1) muestra la dependencia de la energía libre de Gibbs sobre la temperatura; el efecto de esta última sobre la constante de equilibrio, y de aquí sobre la conversión de equilibrio está dado por:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2)$$

Si  $\Delta H^\circ$  es negativo, es decir, si la reacción es exotérmica, la constante de equilibrio decrece al incrementarse la temperatura. Inversamente,  $K$  incrementa con la temperatura para reacciones endotérmicas.

Si el calor de reacción estándar se asume independiente de la temperatura, la ecuación (2) queda:

$$\ln \frac{K}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3)$$

## CALCULOS

**Productividad:** la productividad fue necesario escogerla de común acuerdo con el profesor, debido a la poca información específica proporcionada por las fuentes bibliográficas en cuanto a nuestro producto deseado (Isobutileno). El valor de la productividad es de 10000 toneladas por año laboral que tenga la empresa.

**Condiciones de Operación:** las condiciones de operación al inicio de el proceso se iban a trabajar para dos reacciones paralelas que están presentes en este sistema (por lo menos son las más importantes, ya que en este proceso ocurren infinidad de reacciones), al utilizar el valor de selectividad óptimo y la expresión de la constante de velocidad K, para la primera reacción que es la de interés para nosotros, pudimos observar que la constante de velocidad para la segunda reacción es muy pequeño en comparación con el valor de la primera. Por esta razón todos los cálculos se desarrollaron para una sólo reacción (la principal) a condiciones de temperatura y presión de 640°C y 4 atmósferas respectivamente. A altas temperaturas la selectividad a C<sub>4</sub> decrece grandemente, mostrando un perfil radial de temperatura debido a la naturaleza endotérmica de las reacciones de craqueo.

**Conversión-Selectividad:** los valores de conversión y selectividad requeridos son de 22.1% y 57% respectivamente; fueron escogidos teniendo en cuenta una buena producción de isobutileno, además con este valor de conversión se garantiza que la fracción C<sub>4</sub> esté constituida únicamente de nuestro producto; a altos valores de éste comienzan a darse 1-buteno, 2-buteno, 1,3-butadieno. Con conversiones superiores a 70% la fracción C<sub>6</sub> consiste de benceno.

**Reactor isotérmico o no isotérmico:** para trabajar la reacción de pirólisis es conveniente utilizar un reactor *NO ISOTÉRMICO*, ya que mantener el reactor a temperatura constante es dificultoso debido a la gran demanda de energía que se debe proporcionar para dar lugar a la reacción deseada (altamente endotérmica). En la literatura encontramos que entre más constante se mantenga la temperatura de la alimentación mayor será el factor de empape y por ende el cracking correspondiente; llamando empape

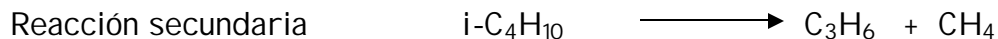
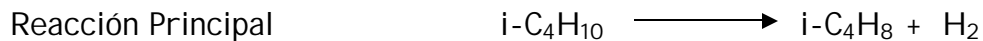
a la cantidad de calor que proporciona al sistema. Esto supone por supuesto que la temperatura de salida es la más alta que se obtiene en la reacción. Obedeciendo a esto nosotros diseñaremos un horno de pirólisis no isotérmico que se ajuste de buena forma a las características que requerimos para la producción de isobutileno.

## DESARROLLO DE LOS CALCULOS

### BALANCE MOLAR Y MASICO GENERAL

Para la producción de isobutileno utilizamos las siguientes unidades para realizar los balances molares y másicos que nos brinden la productividad requerida, ellas son: un mezclador, un reactor, y la unidad de separación.

Todos los balances están basados en la reacción principal:



La reacción secundaria no se tuvo en cuenta debido a que en el momento de hacer los cálculos de la  $K_2$  con la selectividad instantánea y la expresión de  $K_1$  dió un valor muy bajo.

$$S = \frac{r_1}{r_2} = \frac{K_1 * C_a^{\alpha_1}}{K_2 * C_a^{\alpha_2}} \quad (4) ; \text{ como la reacción es de primer orden la}$$

ecuación queda de la siguiente manera:

$$S = \frac{K_1}{K_2} \quad (5) ; \text{ con un valor de selectividad del 57\% y la expresión}$$

$$K_1 = 4.17 * 10^{13} \exp\left(\frac{-63500}{RT}\right) \text{ seg}^{-1} \quad (6)$$

La  $K_2$  es :

$$K_2 = \frac{2.636 \cdot 10^{-2} \text{ seg}^{-1}}{57} = 4.625 \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1} \text{ a una temperatura de } 913.15 \text{ K}$$

Para obtener los balances fue necesario utilizar una relación de reciclo de  $R_1 = F_6/F_4 = 2$ ; donde  $F_6$  corresponde una de las corrientes que sale de la unidad de separación y es recirculada a un mezclador y  $F_4$  es la otra corriente que sale de ella.

La tabla de grados de libertad para el proceso es la siguiente:

	MEZCLADOR	SEPARACION	REACTOR	PROCESO	GLOBAL
NVI	7	10	7+1	15+1	6+1
NBI	3	4	4	11	4
NCC	2	2	-	3	2
NFC	-	1	-	1	1
NRC R1	-	1	-	1	-
TOTAL	2	2	4	0	0

Se utilizaron las notaciones A = i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ; B = i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> ; C = H<sub>2</sub> ; I = N<sub>2</sub> ; para los compuestos, para las composiciones X<sub>ij</sub> ; donde i indica el compuesto y j la corriente a la que corresponde.

Las ecuaciones para cada una de las unidades del proceso se muestran a continuación en el orden en que se solucionaron:

GLOBAL.

$$A: X_{A1} \cdot F_1 - r = X_{A4} \cdot F_4$$

$$B: r = X_{B4} \cdot F_4$$

$$C: r = X_{C5} \cdot F_5$$

$$I: X_{I1} \cdot F_1 = X_{I5} \cdot F_5$$

ENTRA	SALE
$(0.995 \cdot 22.6818) - 21.44 = 1.1284$	$(0.05 \cdot 22.5684) = 1.1284$



21.44	21.44
21.44	$(0.995 * 21.5534) = 21.44$
$(0.005 * 22.6818) = 0.1134$	$(0.005 * 21.5534) = 0.1134$
TOTAL = 44.1218 Kmol/ h	TOTAL = 44.1218 Kmol/ h

SEPARACIÓN.

$$A: X_{A3} * F3 = X_{A4} * F4 + X_{A6} * F6$$

$$B: X_{B3} * F3 = X_{B4} * F4 + X_{B6} * F6$$

$$C: X_{C3} * F3 = X_{C5} * F5$$

$$I: X_{I3} * F3 = X_{I5} * F5$$

ENTRA	SALE
$(0.5133 * 89.2586) = 45.8164$	$(0.05 * 22.5684 + 0.99 * 45.1368) = 45.8164$
$(0.2453 * 89.2586) = 21.8951$	$(0.95 * 22.5684 + 0.01 * 45.1368) = 21.8950$
$(0.2403 * 89.2586) = 21.4488$	$(0.995 * 21.5534) = 21.4460$
$(0.0012 * 89.2586) = 0.1071$	$(0.005 * 21.5534) = 0.1077$
TOTAL = 89.2600 Kmol/ h	TOTAL = 89.2600 Kmol/ h

MEZCLADOR.

$$A: X_{A1} * F1 + X_{A6} * F6 = X_{A2} * F2$$

$$B: X_{B6} * F6 = X_{B2} * F2$$

$$I: X_{I1} * F1 = X_{I2} * F2$$

ENTRA	SALE
$(0.995 * 22.6818 + 0.99 * 45.1368) = 67.2538$	$(0.9917 * 67.8186) = 67.2550$
$(0.01 * 45.1368) = 0.4514$	$(0.0066 * 67.8186) = 0.4500$
$(0.005 * 22.6818) = 0.1134$	$(0.0017 * 67.8186) = 0.1153$
TOTAL = 67.8200 Kmol/ h	TOTAL = 67.8203 Kmol/ h

REACTOR.

$$A: X_{A2} * F2 - r = X_{A3} * F3$$

$$B: X_{B2} * F2 + r = X_{B3} * F3$$

$$C: r = X_{C3} * F3$$

$$I: X_{I2} * F2 = X_{I3} * F3$$

ENTRA	SALE
$(0.9917 * 67.8186 - 21.44) = 45.8157$	$(0.5133 * 89.2586) = 45.8164$
$(0.0066 * 67.8186 + 21.44) = 21.8876$	$(0.2453 * 89.2586) = 21.8951$
21.44	$(0.2403 * 89.2586) = 21.44$
$(0.0017 * 67.8186) = 0.1153$	$(0.0012 * 89.2586) = 0.1071$
TOTAL = 89.2586 Kmol/ h	TOTAL = 89.2586 Kmol/ h

## GENERALIDADES-HORNOS

Un horno es un dispositivo por medio del cual se calienta aceite crudo de petróleo o cualquier otro fluido de un proceso de refinación. En todos los hornos o calentadores de fuego directo, el oxígeno se suministra mediante la introducción de aire dentro del calentador. En algunos diseños el aire es forzado dentro del horno con ventiladores, aunque en la mayoría de los casos el aire es introducido a través de un tiro natural.

Con el fin de realizar una combustión completa, es preciso asegurarse de que llega al quemador más aire que la cantidad teóricamente requerida para quemar todo el combustible. El calor producido al quemarse el combustible se transfiere al fluido de proceso de tres maneras:

### RADIACIÓN

Si los tubos van enfrentados a la llama del quemador, el calor es transferido por radiación. A estos se les da el nombre de tubos de radiación. Un porcentaje que está entre el 60% y el 70% del calor transferido en el hogar es calor de radiación.

### CONVECCIÓN

Se presenta cuando los gases calientes fluyen desde el hogar hacia la chimenea. Los tubos absorben el calor al paso de dichos gases. Este se conoce como calor de convección.

## CONDUCCIÓN

Ocurre al transferirse calor desde la cara exterior del tubo hasta el fluido que circula al interior del mismo.

## TIPO DE HORNOS

Los hornos pueden clasificarse dentro de dos principales grupos:

1. Hornos con tubos horizontales.
2. Hornos con tubos verticales.

A su vez los hornos horizontales pueden subdividirse en dos subgrupos:

- a) Hornos tipo cajón
- b) Hornos tipo cabina

Los hornos verticales son generalmente cilíndricos con los tubos distribuidos alrededor de la circunferencia.

## HORNO TIPO CAJÓN

Los hornos de gran tamaño y alto costo han limitado su uso a especiales aplicaciones. Este horno consiste en un hogar rectangular, con tubos en el techo, frecuentemente en las paredes y en algunas ocasiones sobre el piso. Los quemadores van instalados en los extremos de las paredes y son de fuego horizontal, de tal manera que el fuego es perpendicular a los tubos.

Las secciones de radiación y convección están separadas por una pared puente o tornallamas construida en ladrillo refractario. Los gases de combustión pasan sobre dicha pared o debajo de esta a un banco de convección y luego salen a una chimenea, localizado comúnmente a un lado del horno.

## HORNO TIPO CABINA

En este horno el hogar es rectangular pero más estrecho y más alto que el de tipo cajón, los tubos de la sección de radiación van a los lados de las paredes y en el techo inclinado de la cabina. Encima de este techo está la zona de convección. Comúnmente los quemadores de este horno van montados en el piso del mismo, con el fuego en acción vertical perpendicular a los tubos de radiación y de convección.

En algunas ocasiones el horno tipo cabina lleva una pared intermedia, contra la cual pueden operar los quemadores con el fin de aumentar el calor radiante. También existen hornos sin la pared intermedia y con grandes quemadores de tiro natural o de tiro forzado. El horno puede llevar una o dos chimeneas, auto-soportadas, localizadas sobre la sección de convección.

#### HORNO DE TIPO CILÍNDRICO VERTICAL

Este horno consiste en una estructura de acero cilíndrica recta con una chimenea integral auto-soportada. Consta de un cilindro u hogar vertical, de acero, instalados sobre soportes revestidos de concreto para protegerlos contra el fuego. La carcasa de el horno que va aislada y revestida con refractario, forma la cámara de combustión en donde van instalados, verticalmente y alrededor de los quemadores los tubos de radiación. Los hornos verticales se emplean frecuentemente, ya que requieren poco espacio.

#### HORNO DE PARED RADIANTE

En contraste con los hornos de convección en donde los tubos están expuestos a la llama por un lado solamente, mientras el otro lado recibe calor de la pared de refractario, el horno de pared radiante asegura una uniforme distribución de calor a todo lo largo y alrededor de los tubos.

Este uniforme calor de radiación es suministrado por un alto número de quemadores, espaciados en forma ordenada en las paredes del horno. Las paredes de refractario son calentados hasta la incandescencia y el calor es luego transferido directa y uniformemente a los tubos.

#### CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DE UN HORNO DE PROCESO

Un horno es una cámara en el cual se quema combustible eficientemente, dotada normalmente de una superficie de transferencia de calor diseñada en tal forma que se absorbe un máximo de calor por el fluido que se está calentando.

Un horno correctamente diseñado deberá cumplir con los siguientes puntos:

1. Estar equipado con aberturas apropiadas para los quemadores, aire de combustión y con puertas adecuadas para acceso, inspección y mantenimiento.
2. Poseer un aislamiento adecuado para prevenir las pérdidas de calor.
3. Estar construido con material resistente a la acción de la temperatura y a los químicos de los productos de combustión.
4. Poseer un tiro adecuado.
5. Ser lo suficientemente fuerte para poder resistir fallas en casos de soplos o ráfagas de aire que puedan originarse interiormente.
6. Tener una configuración que impida el choque de la llama con cualquier parte de el horno y en especial con los tubos.
7. Poseer una fabricación ajustada que evite escapes de aire.
8. disponer de un espacio adecuado que me permita una completa combustión a la máxima capacidad de operación.

## SOPORTES Y LÁMINAS PARA TUBOS

Los soportes de los tubos que van en las paredes deberán ser del tipo de gancho abierto preferiblemente (ver figura 1). El material para estos soportes deberá tener una alta resistencia a las temperaturas elevadas. Normalmente se emplea un material de 25-12 cromoníquel. Cuando el combustible que va a ser quemado contiene vanadio, se recomienda emplear hornos con tubos verticales. En caso contrario, se deben considerar soportes de 60-40 cromoníquel o recubrirlos con refractarios especiales.

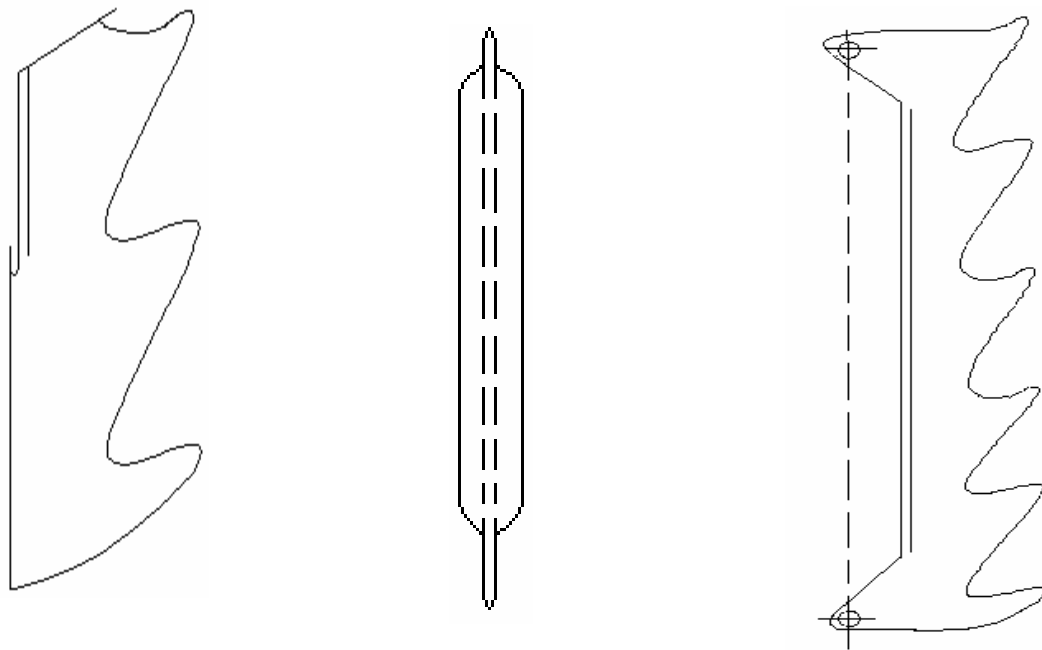


FIGURA 1

Soporte de tubos de pared lateral: se acostumbra a colocar en los extremos de el horno, láminas para tubos por donde salen éstos de la cámara de combustión hacia un cabezal.

Estas láminas se diseñan en secciones que permitan sostener hasta siete filas de tubos, pueden ser fabricadas en hierro fundido o en acero carbón con una capa protectora de refractario que proteja la cara expuesta al fuego. En la sección de convección los tubos son soportados en los extremos por láminas protegidas normalmente por refractario aislante, y si los tubos de esta sección son largos, se emplean placas de tubos de soporte intermedios. ( ver figura 2).

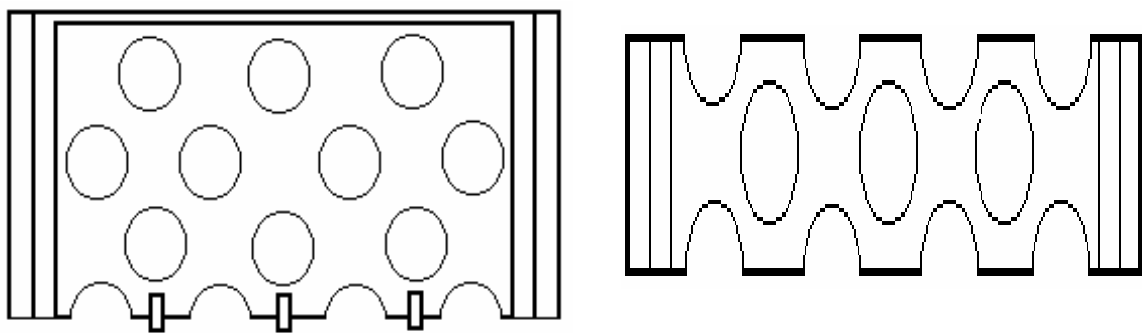


FIGURA 2

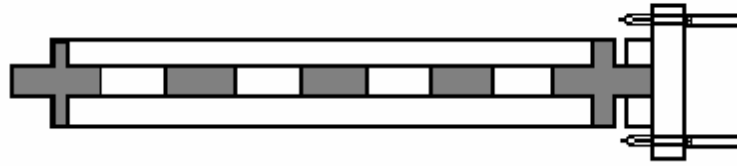


FIGURA 2

## TUBOS PARA HORNOS

Los tubos para hornos pueden tener un diámetro hasta de 8 pulgadas y 80 pies de longitud. Los diámetros para los tubos se seleccionan con incrementos de  $\frac{1}{2}$  pulgada en rangos de 2 a 4 pulgadas, e incrementos de 1 pulgada entre 4 y 8 pulgadas.

El tamaño de los tubos depende:

1. De la velocidad másica necesaria para una densidad de calor radiante específica.
2. Del espesor de la pared del tubo.
3. del número de pases paralelos. Por lo general se toma una combinación de diámetros de tubo y de pases paralelos para satisfacer la velocidad másica dada.

Se usan tubos de acero carbón en hornos sólo cuando las temperaturas son bajas y las condiciones de corrosión no son severas. Son más comunes las aleaciones de acero con cromo, molibdeno y níquel.

## LONGITUD DE LOS TUBOS

En los hornos tipo cajón y tipo cabina, la longitud de los tubos y su número se encuentra del trazado de éstos dentro de el hogar. Con un número fijo de tubos, con su diámetro y el espacio que debe haber entre ellos, se puede obtener su longitud requerida en el área de radiación. Es conveniente destacar que cuando las U que unen los tubos se encuentran por fuera de la caja de radiación, es necesario sustraer dos pies de longitud para hallar el área de transferencia efectiva. Es decir, que un tubo con 30 pies de longitud vendría a tener una longitud efectiva de 28 pies.

En los hornos tipo cabina la longitud más utilizada se inicia con 20 pies, con incrementos de 5 pies, hasta llegar a 80 pies.

## QUEMADORES

Uno de los componentes de mayor importancia en un horno son los quemadores, los cuales pueden ir instalados en el piso, a los lados o en los extremos del horno mismo. Pueden diseñarse ya sea para que operen con gas, o con un combustible líquido o con ambos combustibles.

La función de un quemador en un horno, es la preparación final del combustible para la combustión.

Quemadores de gas: los quemadores de gas pueden presentar varios diseños. Existen los tipos de araña con brazos perforados que salen de un distribuidor central. Hay otros que consisten en un cabezal al que se unen tubos verticales con boquillas dentro de el grupo envolvente. Los sistemas para quemar gas en la industria pueden dividirse en tres grupos principales:

- a) El de chorro simple, o quemador elemental de gas que arroja gas en el aire y origina una llama luminosa.
- b) El quemador atmosférico aspirante, que produce una mezcla de gas y aire ocasionando una llama cuya luminosidad decrece con el incremento del aire primario.
- c) El quemador de chorro de aire, en el cual se utilizan medios mecánicos para lograr una mezcla de aire y gas en la proporción deseada. La llama varía de luminosa a no luminosa a medida que la proporción de aire aumenta.

Quemadores de aceite: estos quemadores consisten en una bayoneta, integrada por tubos de vapor, orificios de vapor, tubo y orificio de aceite, boquilla del quemador y una horquilla desmontable. Deben ser limpiados con mucha frecuencia, para lo cual es preciso que se puedan desmontar rápidamente. La efectividad de los quemadores de aceite depende del grado de atomización, que debe tener las siguientes características:

- a) Las partículas de aceite deben ser de pequeño diámetro, ya que cuanto más pequeñas sean, se pueden vaporizar más fácilmente.



- b) El tamaño de las partículas debe ser uniforme. En caso contrario, la atomización será irregular, las partículas grandes podrán pasar a través de la zona de vaporización, sin haber sido completamente evaporadas.
- c) Las partículas deben ser uniformemente distribuidas por el atomizador o, de lo contrario se afecta la eficiencia de la combustión por la dificultad de controlar el suministro de aire.

## REFRACTARIOS

Los refractarios están divididos en tres grupos principales: ácidos, neutros y básicos. Cada uno de estos tipos puede utilizarse para que esté en contacto sólo con materiales que le sean químicamente compatibles. En caso de que se produzca reacción entre dos refractarios deberán separarse por medio de una hilada de ladrillo especial que sea neutro a los dos.

Por lo general en hornos de proceso se utilizan ladrillos refractarios de calidad intermedia, ya que la temperatura de estos hornos es relativamente baja. Los ladrillos de arcilla refractaria han sido muy empleados en hornos de proceso por las siguientes razones:

- a) Tienen muy buenas propiedades de aislamiento.
- b) Son de bajo peso, lo cual significa que se requiere una estructura menos pesada para el horno que cuando se utilizan refractarios normalizados.
- c) Son económicos y fáciles de instalar.

## CHIMENEAS

Una de las necesidades para la eficiente operación de el horno es el quemado completo de el combustible, y luego remover eficazmente los productos de la combustión una vez formados. Esta operación la podemos realizar por medio de:

- a) Una chimenea de tiro natural utilizando las diferencias de presión con el aire atmosférico.
- b) Una chimenea de tiro inducido por un ventilador en el fondo o en su defecto un extractor en la parte de encima.

Las chimeneas en su mayoría están hechas de acero, y en algunos casos han sido fabricadas en ladrillo y concreto. En nuestro caso diseñamos la chimenea de acero con recubrimiento de el aislante.

Podemos apreciar un problema grandísimo en las construcciones de las chimeneas en el caso en que la velocidad de los gases sea menor a 25 pies/seg, ya que podría entrar el aire atmosférico (mas pesado que los gases de combustión), y afectarme significativamente la combustión. En los casos en que la velocidad sea menor de 25 pies/seg se mejora esto con los dispositivos que nombramos ahora en lo inciso b.

## ECUACIONES DE DISEÑO DE EL REACTOR

Las ecuaciones de diseño se seleccionaron de acuerdo al reactor que se va a trabajar, el cual es un horno de pirólisis; muy utilizado en la industria petrolera.

Reacción :  $i\text{-C}_4\text{H}_{10} \longrightarrow i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$  Utilizamos  $\text{N}_2$  como inerte.

La ecuación de diseño para un PFR es: 
$$\frac{V}{V_o} = C_{ao} * \int_{x_e}^{x_s} \frac{dX}{-r_a} \quad (7)$$

$$C_a = C_{ao} * \frac{(1-X)}{(1+X)} * \frac{T_o}{T} * \frac{P}{P_o} \quad (8)$$

$$-r_a = K * C_{ao} * \frac{(1-X)}{(1+X)} * \frac{T_o}{T} * \frac{P}{P_o} \quad (9)$$

Reemplazando en la ecuación (7) se obtiene:

$$\frac{V}{V_o} = \int_{x_e}^{x_s} \frac{(1+X)}{K * (1-X)} * \frac{T_o}{T} * \frac{P_o}{P} * dX \quad (10)$$

Si se reemplaza V por el volumen de un cilindro en la ecuación anterior tenemos:

$$\frac{\Pi * D^2 * L}{4 * V_o} = \int_{x_e}^{x_s} \frac{(1+X)}{k * (1-X)} * \frac{T_o}{T} * \frac{P_o}{P} * dX \quad (11)$$

El calor necesario para un segmento de el reactor  $\Delta L$  es:

$$\delta \dot{Q} = \dot{q} \cdot \pi \cdot D_o \cdot \Delta L \quad (12)$$

q : flujo

$D_o$  : es el diámetro externo del tubo

El balance de energía en el elemento diferencial de el reactor es:

$$\dot{q} \cdot \pi \cdot D_o \cdot \Delta L = \sum \left( F_i \cdot \int_{T_o}^{T_s} C_{p,i} dT \right) - \sum \left( F_i \cdot \int_{T_o}^{T_e} C_{p,i} dT \right) - \frac{F_{a,o} \cdot \Delta H_{rxn}(T_o) \cdot (X_{sal} - X_{ent})}{\sigma_a} \quad (13)$$

donde la primera sumatoria corresponde a el calor de reacción a la salida de el elemento diferencial y la segunda sumatoria corresponde a el calor de reacción a la entrada de el elemento diferencial.

$T_o, T_s, T_e$ , son las temperaturas de referencia, la temperatura de salida y la temperatura de entrada respectivamente.

La caída de presión a través de el reactor tubular de longitud  $\Delta L$  es.

$$\frac{\Delta P}{\rho} = \frac{2 \cdot f \cdot \Delta L \cdot U^2}{g_c \cdot D} \quad (14)$$

U: es la velocidad media del gas

$\rho$ : densidad másica del fluido (gas)

D: diámetro interno del tubo

Primero que todo se necesitan las capacidades caloríficas de cada una de las sustancias presentes en la reacción. Al principio se pensó en utilizar los Cp's del Reklaitis, pero daban términos muy grandes y se dificultaba bastante el organizar la ecuación de el balance de energía, por consiguiente utilizamos las siguientes expresiones para cada uno de ellos:

$$\text{I sobutano: } C_p = 5.76 + 0.34795T - 1.2665 \cdot 10^{-4} T^2$$

$$\text{I sobuteno: } C_p = 16.69 + 0.2752T - 9.6 \cdot 10^{-5} T^2$$

$$\text{Hidrógeno: } C_p = 28.7838 - 2.068 \cdot 10^{-3} T + 3.2867 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\text{Nitrógeno: } C_p = 27.2673 + 4.6138 \cdot 10^{-3} T + 6.8177 \cdot 10^{-7} T^2$$

Al comparar los valores con las expresiones anteriores y las expresiones de el Reklaitis se obtuvieron resultados con muy buena aproximación.

A continuación se muestra la tabla estequiométrica para la reacción trabajada con sus correspondientes Cp's y totales, para luego utilizarlos en la ecuación (13).

ESPECIE	INICIO	CAMBIO	QUEDA	Fi*Cpi
A:isobutano	Fao	-FaoX	(1-X)Fao	(5.76+0.34795T-1.2665*10 <sup>-4</sup> T <sup>2</sup> )*(1-X)Fao
B:isobuteno	Fbo	FaoX	Fbo+FaoX	(16.69+0.2752T-9.6*10 <sup>-5</sup> T <sup>2</sup> )*Fbo+FaoX
C:hidrógeno	-	FaoX	FaoX	(28.7838-2.06875*10 <sup>-3</sup> T+3.2868*10 <sup>-6</sup> T <sup>2</sup> )*FaoX
I:nitrógeno	Fio	-	Fi=Fio	(27.26736+4.6138*10 <sup>-3</sup> T+6.8177*10 <sup>-7</sup> T <sup>2</sup> )*Fio

El total de la columna Fi\*Cpi da como resultado:

$$(5.76+0.34795T-1.2665*10^{-4}T^2+(39.7138-0.07481T+3.3937*10^{-5}T^2)X)*Fao+(27.2673+4.6138*10^{-3}T+6.8177*10^{-7}T^2)*Fio+(16.69+0.2752T-9.6*10^{-5}T^2)*Fbo$$

Para reemplazar en la ecuación (13) es necesario conocer el valor de la siguiente expresión con un flujo de calor de 10000Btu.

$$\frac{q * \pi * \dot{D}_o * \Delta L}{Fao} = \frac{2.52 * 10^6 * \pi * D_o * \Delta L}{67255.7 * 12} = 9.8093 * D_o * \Delta L \text{ cal/mol}$$

Ahora estos valores son reemplazados en la ecuación (13):

$$9.8093 * D_o * \Delta L = 5.76(T_s - T_e) + 0.1740(T_s^2 - T_e^2) - 4.2217 * 10^{-5}(T_s^3 - T_e^3) + X_e(39.7138(T_s - T_e) - 0.0374(T_s^2 - T_e^2) + 1.1312 * 10^{-5}(T_s^3 - T_e^3)) + 6.6552 * 10^{-3}(16.69(T_s - T_e) + 0.1376(T_s^2 - T_e^2) - 3.2 * 10^{-5}(T_s^3 - T_e^3)) + 1.7143 * 10^{-3}(27.2673(T_s - T_e) + 2.3069 * 10^{-3}(T_s^2 - T_e^2) + 2.2726 * 10^{-7}(T_s^3 - T_e^3)) + \Delta X(39.7138T_s - 0.0374T_s^2 + 1.1312 * 10^{-5}T_s^3 + 15617.3039)$$

(15)

$$Fao = 67255.7 \text{ mol/h} \quad Fbo / Fao = 6.6552 * 10^{-3} \quad Fio / Fao = 1.7143 * 10^{-3}$$

La temperatura inicial y la presión inicial son :  $T_0 = 880$  K y  $P_0 = 60$  psia (4.08 atm), el calor de reacción a la temperatura inicial de referencia es de 29311.6992 cal/mol.

Para la ecuación (11) requerimos de el de la constante de velocidad  $K$  y de el valor de  $V_{0,i}$ , el cual está dado por la ecuación:

$$V_0 = F_{ao} * V_{se} * \frac{T_0}{T_{se}} * \frac{P_{se}}{P_0} \quad (16)$$

$F_{ao}$ : es el flujo de alimentación en mol/h

$V_{se}$ ,  $T_{se}$ ,  $P_{se}$  : son el volumen, la temperatura y la presión de el estado estándar.

$$= (67255.7/453.59)\text{lbmol/h} * (359.32)\text{pie}^3/\text{lbmol} * (880/273.15) * (14.7/60)$$

$$V_0 = 11.6813 \text{ pie}^3/\text{seg}$$

Reemplazando tenemos:

$$\frac{\pi * D^2 * L}{4 * 144 * 11.6813} = \int_{x_e}^{x_s} \frac{1}{4.17 * 10^{13} \exp(-63500/1.987T)} * \frac{T}{880} * \frac{60}{P} * \frac{(1+X)}{(1-X)} dX$$

Realizando las operaciones y despejando  $\Delta X$  obtenemos:

$$\Delta X = 2.855 * 10^{11} \exp\left(\frac{-31957.725}{T_{prom}}\right) * \frac{(1 - X_{prom})}{(1 + X_{prom})} * \frac{P_{prom}}{T_{prom}} * D^2 * \Delta L \quad (17)$$

La ecuación es evaluada a condiciones promedio debido a la forma en como se va a encontrar la longitud de los tubos.

Sólo falta una ecuación por reorganizar para poder dar comienzo a la solución iterativa, esta ecuación es la (14), y necesitamos de los cálculos siguientes:

$$U = U_0 * (1+X) * \frac{T}{T_0} * \frac{P_0}{P} \quad (18)$$

$$U_0 \text{ se obtiene de la expresión: } U_0 = \frac{4 * V_0}{\pi * \left(\frac{D}{12}\right)^2} \quad (19)$$

El resultado de la ecuación (19) es  $2142/D^2$  en pies por segundo.  
 La ecuación (18) da como resultado:

$$U = \frac{146.0267}{D^2} * (1 + X) * \frac{T}{P}$$

La densidad está definida como:

$$\rho = \frac{P * P_m}{RT} \quad (20)$$

La masa molecular de la mezcla es:  $\sum Y_i * M_i = M$

$$M = \frac{(1 - X) * F_{ao} * 58.12 + (F_{bo} + F_{ao}X) * 56.1 + (F_{ao}X) * 2.016 + (F_{io}) * 28.01}{F_{ao} + F_{bo} + F_{io} + F_{ao}X}$$

(21)

Al reemplazar los valores de  $F_{ao}$ ,  $F_{bo}$ ,  $F_{io}$  de: 67255.7, 447.6, 115.3 mol/h respectivamente, el valor de la masa molecular es:

$$M = \frac{3937241.197 - 269.0228X}{67818.6 + 67255.7X}$$

Reemplazando el valor de la masa molecular la ecuación (20) se transforma en:

$$\rho = \frac{(3937241.197 - 269.0228X)}{(67818.6 + 67255.7X)} * \frac{1}{10.73 * 1.8} * \frac{P}{T}$$

Con el valor de  $U$  y  $\rho$  la ecuación (14) queda:

$$\Delta P = \frac{(203854.261 - 13.9289X)}{(67818.6 + 67255.7X)} * \frac{f * \Delta L}{D^5} * \frac{T}{P} * 110.3707 * (1 + X)^2 \quad (22)$$

En las ecuaciones anteriores  $D$  es el diámetro interno del tubo y  $D_o$  es el diámetro externo, los dos en pulgadas.

Ahora con las ecuaciones 15, 17, 22, comienzo la solución iterativa que tiene como algoritmo de cálculo:

1. Propongo un  $\Delta L$  constante (20 pies = 6.096 metros).
2. Escojo una temperatura de entrada  $T_0 = 880K$ .
3. Escojo una presión de entrada  $P_0 = 60$  psia (4.083 atm).
4. Escojo una conversión inicial de cero, un diámetro que uno escoja entre 4,6,8 pulgadas con su respectivo diámetro externo.
5. Calculo el factor de fanning para el diámetro escogido, teniendo en cuenta el número de Reynolds definido por:

$$Re = \frac{D * G}{\mu} \quad (23)$$

Con el valor hallado de el número de Reynolds voy a la gráfica 13.2 del libro referenciado en la bibliografía (1) y miro el valor de fanning correspondiente.

La viscosidad también debe ser calculada, y ésta es la de la mezcla, para ello utilizamos la siguiente ecuación:

$$\mu = 40.785 * \frac{Fc(MT)^{1/2}}{Vc^{2/3} * \Omega_u} \quad (24)$$

$$Fc = 1 - 0.2756 * (W) + 0.059035 * \mu_r^4 + K \quad (25)$$

$$\mu_r = 131.3 * \frac{\mu}{(V_c * T_c)^{1/2}} \quad (26)$$

$$\Omega = [A(T^*)] + C * [\exp(-DT^*)] + E * [\exp(-FT)] \quad (27)$$

6. Con todas las especificaciones anteriores resuelvo simultáneamente las ecuaciones mencionadas obteniendo como variables de salida P, T, X. Si los valores obtenidos son los que yo requiero para mi proceso detengo las operaciones, por el contrario si no lo son, sigo el mismo procedimiento con estos últimos datos encontrados.

Al hacer las iteraciones encontramos como resultados los siguientes valores, dándole como estimado inicial de P= 53 psi, T=890, X=0.05, para un flujo de 10000 y 12000 Btu.

PARA EL FLUJO DE 10000Btu:

PRESIÓN	CONVERSIÓN	TEMPERATURA
59.9392	0.0027	885.661
59.8778	0.0060	891.216
59.8157	0.0101	896.649
59.7529	0.0151	901.945
59.6893	0.0211	907.087
59.6248	0.0285	913.213
59.5593	0.0376	919.094
59.4927	0.0486	924.705
59.4248	0.0617	930.025
59.3555	0.0769	935.040
59.2847	0.0944	939.744
59.2022	0.1142	944.141
59.1279	0.1362	948.244
59.0517	0.1602	952.073
58.9734	0.1860	955.654
58.8929	0.2135	959.016
58.8714	0.2210	959.840

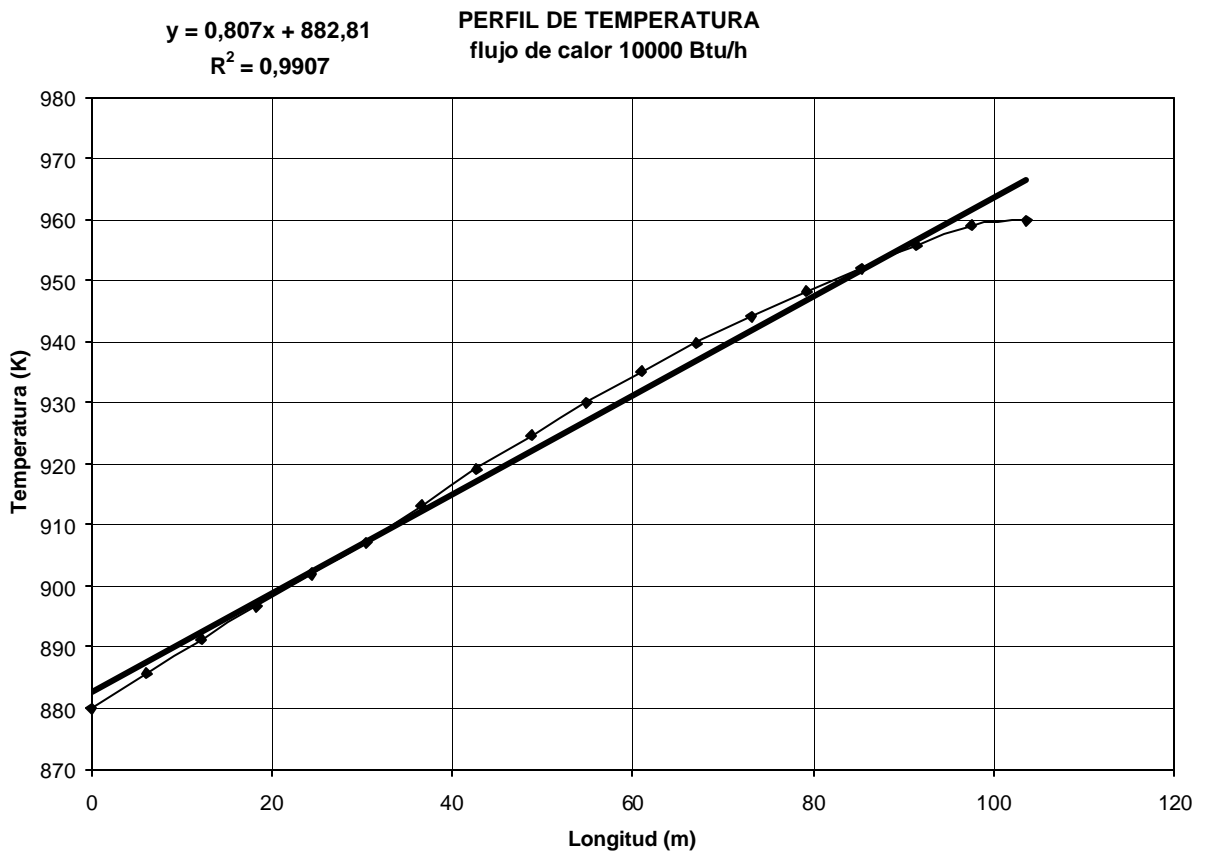
PARA EL FLUJO DE 12000 Btu:

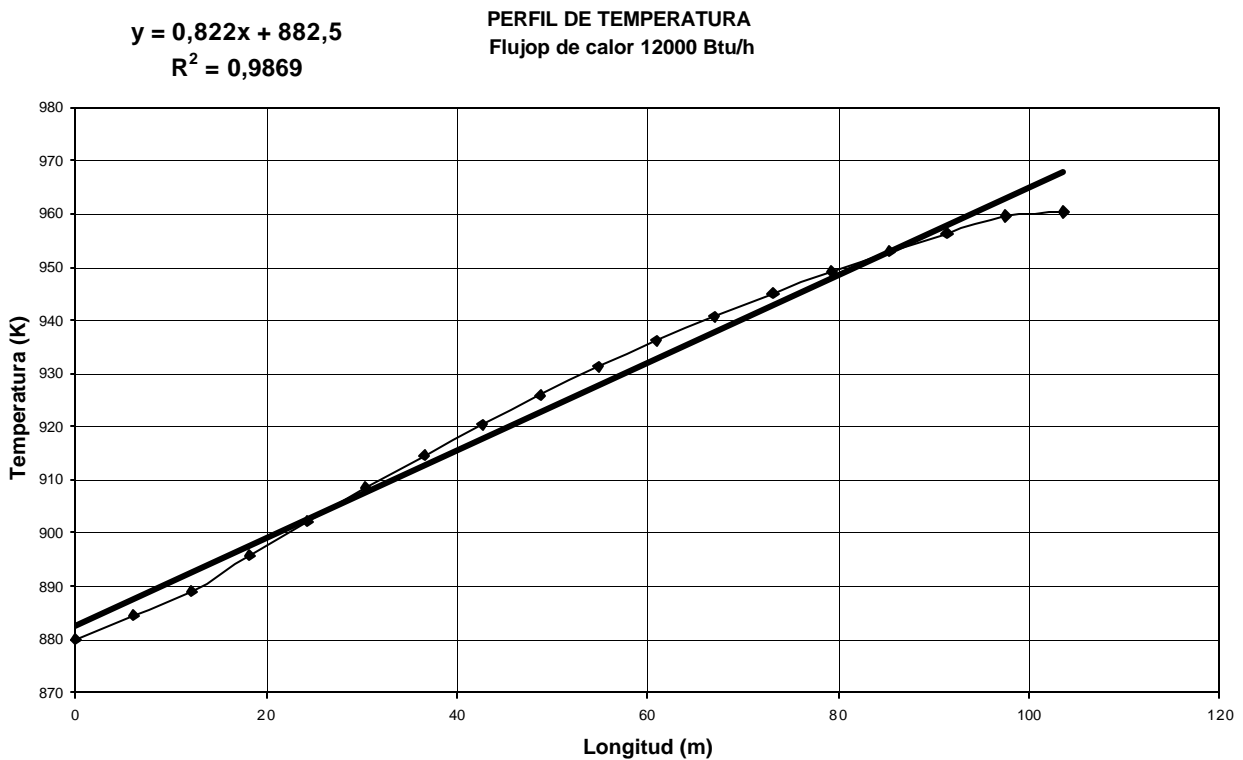
PRESIÓN	CONVERSIÓN	TEMPERATURA
59.9393	0.0026	884.549
59.8780	0.0057	889.019
59.8160	0.0095	895.680
59.7532	0.0114	902.171
59.6896	0.0206	908.466
59.6250	0.0284	914.536
59.5594	0.0379	920.354
59.4926	0.0494	925.896
59.4246	0.0630	931.143
59.3551	0.0788	936.083
59.2821	0.0969	940.712
59.2094	0.1172	945.036
59.1349	0.1397	949.070



59.0587	0.1594	952.804
58.9804	0.1859	956.300
58.8999	0.2139	959.587
58.8799	0.2210	960.338

A continuación se muestran los perfiles correspondientes para cada flujo, nosotros escogimos los datos de el flujo de calor de 10000Btu, porque es un valor menor, pero si se observan las tablas anteriores los valores en cada una de ellas muestran entre sí muy poca diferencia.





Ahora con los datos obtenidos empezaremos a diseñar el horno de pirólisis:

La carga total para la zona de radiación es definida por:  $Q = q \cdot D_o \cdot L$   
 $Q = (10000 \cdot 3.1416 \cdot 6.625 \cdot 340) / 12 = 5897031.21 \text{ Btu/h} = 6221697.29 \text{ KJ/h}$

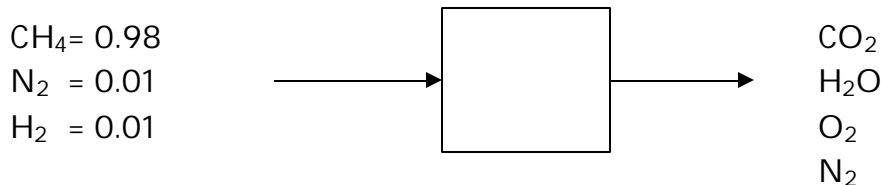
El valor de la longitud es el obtenido en las iteraciones.

$$\frac{\sum Q}{\alpha \cdot A_{cp} \cdot f} = 20000 / 0.57 = 35087.7193 \text{ Btu/h} \cdot \text{pie}^2 \quad (28)$$

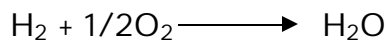
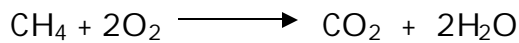
$\alpha A_{cp} f$ : es el factor total de intercambio y para el primer cálculo es 0.57.  
 el Q utilizado es un flujo promedio multiplicado por un valor de dos.

Con este valor y una temperatura de los tubos de 880 K en la figura 19.14 (Kern) el valor de la temperatura de los gases de salida  $T_g$  es de 1760°F (1233.15 K), para que se efectúe dicho flujo de calor.

Requiero realizar los balances para el combustible de la siguiente manera: el combustible es metano, con una composición distribuida así; CH<sub>4</sub> 98%, H<sub>2</sub> 1%, N<sub>2</sub> 1%.



Las reacciones de combustión son:



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{rxn}} &= \sum \Delta H_f^\circ = -1(-74520) + ((-393509) * (1)) + (-241818) * (3) \\ &= 1044443 \text{ J/mol} - 65114.9002 \text{ J/g} - 27990.0754 \text{ Btu/lb} \end{aligned}$$

La capacidad calorífica del combustible es 27990.0754 Btu/lb.

El calor liberado por el combustible ( $Q_f$ ) está dado por el cociente entre la carga total y la eficiencia de el equipo, que en nuestro caso la escogimos de un 85%.

La cantidad de combustible se obtiene de el cociente entre el calor liberado por el combustible y la capacidad calorífica, su valor es 247.8623 lb/h - 15.4528 lbmol/h.

Para obtener el aire requerido es necesario realizar los balances elementales y el cálculo de el oxígeno teórico y aire teórico.

Oxígeno Teórico:

C:  $(1 * 0.98) = 0.98 * 15.4528 = 15.1437 \text{ lbmol/h}$ , que es la cantidad de combustible.

H<sub>2</sub>:  $((4 * 0.98) + (2 * 0.01)) * 15.4528 = 60.8840 \text{ lbmol/h}$

$$\text{O}_2 \text{ teórico} = 15.1437 + (60.8840/4) = 30.3647$$

Exceso de aire:

$$0.2 = (\text{aire real} - \text{aire teórico}) / \text{aire teórico} * 100$$

Aire real es 1.2 veces el aire teórico.

Aire teórico =  $30.3647 / 0.21 = 144.5938$  lbmol/h, por consiguiente el aire

Real es 173.5126 lbmol/h.

$$\frac{\text{aire}}{\text{combustible}} = \frac{173.5126 \text{ lbmol aire}}{15.4528 \text{ lbmol comb}} * \frac{29 \text{ lb aire}}{1 \text{ lbmol aire}} * \frac{1 \text{ lbmol comb}}{16.04 \text{ lb comb}} = 20.3010 \text{ lb}$$

## BALANCES ELEMENTALES

$$\text{C: } (1 * 0.98) * 15.4528 = X_{\text{CO}_2}^2 * N^2$$

$$\text{H}_2: ((4 * 0.98) + (2 * 0.01)) * 15.4528 = 2X_{\text{H}_2\text{O}}^2 * N^2$$

$$\text{O}_2: (2 * 0.21 * 173.5126) = (2X_{\text{O}_2}^2 + 2X_{\text{CO}_2}^2 + X_{\text{H}_2\text{O}}^2) * N^2$$

$$\text{N}_2: (2 * 0.79 * 173.5126) = (1 - X_{\text{O}_2}^2 - X_{\text{CO}_2}^2 - X_{\text{H}_2\text{O}}^2) * N^2$$

Al resolver el sistema de ecuaciones se obtiene:

$$X_{\text{O}_2}^2 = 0.01864 \quad X_{\text{CO}_2}^2 = 0.0465 \quad X_{\text{H}_2\text{O}}^2 = 0.09343 \quad X_{\text{N}_2}^2 = 0.8414$$

$$N^2 = 325.8086 \text{ lbmol/h}$$

1. Aire requerido =  $247.8623 \text{ lb comb/h} * 20.3010 \text{ lb aire/lb comb}$

$$5031.8525 \text{ lb aire/h}$$

2. Vapor de Atomización =  $247.8623 \text{ lb/h} * 0.3$

$$74.3588 \text{ lb/h}$$

3. Calor sensible sobre 60°F en el aire de combustión ( $Q_a$ ) y la temperatura de precalentamiento de 572°F.

Es necesario utilizar el  $C_p$  (figura 3 Kern) =  $0.245 \text{ Btu/lb } ^\circ\text{F}$

$$\Delta H = 0.245 * (572 - 60) = 125.440 \text{ Btu/lb}$$

$$Q_a = 5031.8525 * 125.440 = 631195.5776 \text{ Btu/h}$$

4.  $Q_f + Q_a = 6937683.776 + 631195.5776 = 7568879.354 \text{ Btu/h}$

5.  $Q_w$  es el 2% del  $Q_f = 0.02 * 6937683.776 = 138753.6755 \text{ Btu/h}$

6.  $Q_n = Q_f + Q_a - Q_w = 7430125.679 \text{ Btu/h}$

7.  $Q_g = W * (1 + G') * C_{av} * (T_g - 520)$

$W$ : gasto de combustible (lb/h)

$G'$ : razón de aire a combustible (lb/lb)

$C_{av}$ : calor específico promedio de los gases de combustión entre  $T_g$  y 520°R.

(1+G): razón de gases que abandonan la sección radiante a combustible quemado (lb/lb).

Para la capacidad calorífica promedio de los gases de combustión se utilizaron los valores:

TEMPERATURA	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
60°F	0.4400	0.5214	0.2200	0.2500
1760°F	0.5657	0.3090	0.2960	0.2870

El  $C_{p_{prom}} = (\sum X_i \cdot C_{p_i})/2$ , las composiciones son las encontradas con los balances elementales anteriormente.

$C_{p_{prom}} = 0.2970 \text{ Btu/lb}^\circ\text{F}$ , reemplazando para  $Q_g$ :

$$Q_g = 247.8623 \text{ lb/h} \cdot (1+20.3010) \cdot 0.2970 \text{ Btu/lb}^\circ\text{F} (1760-60) \text{ }^\circ\text{F}$$

$$2'665210.617 \text{ Btu/h}$$

$$8. \quad Q = Q_n - Q_g = 7'430125.679 - 2'665210.617 = 4'764915.062 \text{ Btu/h}$$

Ahora calcularemos el área superficial por un tubo por medio de la ecuación:  $A = 20 \text{ pies} \cdot \pi \cdot (6.625/12) \text{ pies} = 34.6884 \text{ pie}^2$ . El número de tubos se calcula partir de el calor total, del flujo promedio y de el área inmediatamente calculada:

$$\text{Número tubos} = \frac{Q}{q \cdot A} \quad (29)$$

$$\# \text{ Tubos} = 4'764915.062 / (10000 \cdot 34.6884) = 13.736 \cong 14 \text{ tubos}$$

Debo definir las dimensiones de los tubos:

$$D = 6.025 \text{ pul} - 0.1530 \text{ m} \quad D_o = 6.625 \text{ pul} - 0.1683 \text{ m}$$

$P_t = 2 \cdot D_o$  el espacio entre el centro del tubo y la pared del horno va a ser 1.5 veces el diámetro externo.

Ahora la superficie equivalente al plano frío por tubo es:

$$A_{cp} / \text{tubo} = P_t \cdot L = (13.25/12) \text{ pie} \cdot 20 \text{ pie} = 22.0833 \text{ pie}^2 \quad (30)$$

Con el cociente de la distancia de centro a centro entre el  $D_0$  encuentro el nuevo valor de  $\alpha$  en la figura 19.11 (Kern):  $\alpha = 0.89$ .

$$\alpha * A_{cp}/\text{tubo} = 19.6541 \text{ pie}^2$$

$$\alpha * A_{cp}/\text{total} = (14 * 19.6541) \text{ pie}^2 = 275.1579 \text{ pie}^2$$

Medidas de la zona de radiación:

Larguero: 4 tubos, 3 espacios a 13.25 pulgadas

$$= (3 * 13.25'') + (3 * 1.5 * 6.625) = 69.5826 \text{ pul} - 5.7986 \text{ pie} - 1.7674 \text{ m}$$

Bóveda o piso: 7 tubos, 6 espacios a 13.25 pulgadas

$$= (6 * 13.25) + (2 * 1.5 * 6.625) + 6.625 = 106 \text{ pul} - 8.9121 \text{ pie} - 2.6924 \text{ m}$$

Tornallamas: 3 tubos, 2 espacios a 13.25 pulgadas

$$= (2 * 13.25) + (1.5 * 6.625) + 6.625 = 43.0625 \text{ pul} - 3.5885 \text{ pie} - 1.1 \text{ m}$$

Superficie del refractario:

$$\text{Cabezales: } (2 * 8.9121 * 5.7986) \text{ pie}^2 = 103.3554 \text{ pie}^2$$

$$\text{Largueros: } (5.7986 * 20) \text{ pie}^2 = 115.9720 \text{ pie}^2$$

$$\text{Tornallamas: } (3.5885 * 20) \text{ pie}^2 = 71.7700 \text{ pie}^2$$

$$\text{Piso y Bóveda: } (2 * 8.9121 * 20) \text{ pie}^2 = 356.4840 \text{ pie}^2$$

-----

$$\text{Área Total} = 647.5814 \text{ pie}^2$$

El área de radiación viene dada por  $= A_r - \alpha A_{cp} = 647.5814 - 275.1579 = 372.4235 \text{ pie}^2$ .

$$\frac{A_r}{\alpha * A_{cp}} = 372.4235 / 275.1579 = 1.3535$$

La longitud de la trayectoria media es:

$$V = (20 * 8.9121 * 5.7986) = 1033.5541 \text{ pie}^3$$

$$L = 2/3 V^{1/3} = 2/3 * (1033.5541)^{1/3} = 6.7404 \text{ pie}$$

La emisividad del gas está dada por la ecuación:

$$\epsilon_g = \left( \frac{[q_{\text{co}_2} a P_{\text{co}_2} L + q_{\text{h}_2\text{o}} a P_{\text{h}_2\text{o}} L]_{T_g} - [q_{\text{co}_2} a P_{\text{co}_2} L + q_{\text{h}_2\text{o}} a P_{\text{h}_2\text{o}} L]_{T_s}}{(q_b)_{T_g} - (q_b)_{T_s}} \right) * \left( \frac{100 - \%}{100} \right) \quad (31)$$

$$P_{\text{co}_2} = X_{\text{co}_2} * P_T \quad P_{\text{h}_2\text{o}} = X_{\text{h}_2\text{o}} * P_T$$

$$P_{\text{co}_2} = 0.0465 * 1 \text{ atm} = 0.0465 \text{ atm}$$

$$P_{\text{h}_2\text{o}} = 0.09343 * 1 \text{ atm} = 0.09343 \text{ atm}$$

$$P_{\text{co}_2} * L = 0.0465 * 6.7404 = 0.3134$$

$$P_{\text{h}_2\text{o}} * L = 0.09343 * 6.7404 = 0.6297$$

Valores de  $q_b$  a cada temperatura:

TEMPERATURA	CALOR DEL CO <sub>2</sub>	CALOR DE EL H <sub>2</sub> O
1760°F	4500 Btu/h pie <sup>2</sup>	7000 Btu/h pie <sup>2</sup>
1124.33°F	1100 Btu/h pie <sup>2</sup>	2400 Btu/h pie <sup>2</sup>

$$q_b = 0.173 * \epsilon_b * \left( \frac{T}{100} \right)^4 \quad (32)$$

$\epsilon_b$ : es la unidad , y la temperatura debe ser utilizada e °R.

Con la ecuación (32)  $q_b$  a la temperatura de el gas y a la temperatura de los tubos es 41995.2095 Btu/h pie<sup>2</sup> y 10890.9763 btu/h pie<sup>2</sup> respectivamente.

Para dar el valor de el porcentaje (%) en la ecuación (31), sólo encontramos que es un valor de corrección que uno debe estimar según su propio criterio, para esto escogimos un 10% para dicha corrección.

Para la corrección anterior uno se debe basar en las siguientes relaciones:

$$\frac{P_{\text{co}_2}}{P_{\text{co}_2} + P_{\text{h}_2\text{o}}} = \frac{0.0465}{0.0465 + 0.09343} = 0.3323$$

$$P_{\text{co}_2} * L + P_{\text{h}_2\text{o}} * L = 0.9431$$

Reemplazando todos los valores anteriores en la ecuación (31), se obtiene un valor de  $\epsilon_g = 0.2315$ .

El factor total de intercambio lo encuentro con el  $\epsilon_g$  anterior y con la razón

$$\frac{A_r}{\alpha * A_{\text{cp}}} = 1.3535, \text{ utilizando la figura 19.15 (Kern), de donde } f = 0.3750.$$

La comprobación de los cálculos anteriores se hace de la siguiente manera:

Con el valor de el Q total = 4'764915.062 Btu/h y el  $\alpha * A_{\text{cp}} / \text{total} = 275.1579 \text{ pie}^2$  calculo el valor real de

$$\frac{\sum Q}{\alpha * A_{\text{cp}} * f} = 4'764915.062 / (275.1579 * 0.375) = 46178.7220 \text{ Btu/h pie}^2, \text{ y con}$$

este último hallo la verdadera  $T_g$  en la figura 19.14 (Kern), dando como resultado  $T_g = 1875 \text{ }^\circ\text{F}$  ( $2334.67 \text{ }^\circ\text{R}$ ). Como el valor encontrado no es el mismo que con el que empecé los cálculos debo realizar nuevamente todo el procedimiento hasta que me den aproximadamente iguales las temperaturas.

Al encontrar que la  $T_g = 1760^\circ\text{F}$  era diferente a  $T_g = 1875^\circ\text{F}$  encontramos los resultados siguientes:

CARGA TOTAL	5'897031.21 BTU/h
CALOR LIBERADO POR EL COMBUSTIBLE ( $Q_f$ )	6937683.776 BTU/h
CANTIDAD DE COMBUSTIBLE	247.8623 lb/h
CALOR SENSIBLE SOBRE 60°F	631195.5776 BTU/h
$Q_f + Q_a$	7568879.354 BTU/h
PERDIDA DE CALOR A TRAVES DE LAS PAREDES DEL HORNO	138753.6755 BTU/h



(Q <sub>w</sub> )	
CARGA NETO (Q <sub>n</sub> )	7430125.679 BTU/h
CALOR DE LOS GASES A LA SALIDA DE LA RADIACIÓN (Q <sub>g</sub> )	2871407.769 BTU/h
CAPACIDAD CALORÍFICA PROMEDIO	0.2997 BTU/lb °F
q <sub>CO2</sub> - q <sub>H2O</sub> - q <sub>b</sub> A LA NUEVA T <sub>g</sub>	4800 - 8800 - 51398.2242 BTU/h pie <sup>2</sup>
EMI SIVIDAD DEL GAS	0.2244
FACTOR TOTAL DE INTERCAMBIO	0.3643
$\frac{\sum Q}{\alpha * A_{cp} * f} =$	45478.0214 BTU/ h pie <sup>2</sup>
NUEVA TEMPERATURA DE LOS GASES	1866.67 °F

Como la temperatura hallada dio un valor muy cercano a l inicial decidimos dejar los valores anteriores como los reales con una T<sub>g</sub> = 1875°F.

#### ZONA DE CONVECCIÓN

$$\frac{Q_{RC}}{A} = [(q_c + q_w)_{T_g} - (q_c + q_w)_{T_s}] * \left( \frac{100 - \%}{100} \right) \quad (33)$$

A las temperaturas ya establecidas y con un Pt diferente a el de la zona de radiación ya que los tubos de la zona convectiva no es necesario que sean tan grandes como en la zona de radiación. Por ende consideramos unas dimensiones nuevas para este cálculo:

Del libro Ejecución de Proyectos de Ingeniería, encontramos que el espesor mínimo para la zona convectiva es de 0.125 pulgadas.

$D_o = 4.5$  pulgadas

$D_i = 4.026$  pulgadas      Espesor = 0.474 pulgadas

$Pt = 1.5 * D_o$  , entonces la  $L = 0.4 * (Pt) - 0.567 * (D_o) = 0.1485$  pies

Ahora debo calcular todos los valores para la ecuación (33):

$P_{h_2o} * L = (0.09343 * 0.1485) = 0.0139$  pie\*atm

$P_{co_2} * L = (0.0465 * 0.1485) = 0.0220$  pie\*atm

TEMPERATURA	CALOR DEL CO <sub>2</sub>	CALOR DE EL H <sub>2</sub> O
1875 °F	1700 Btu/h pie <sup>2</sup>	325 Btu/h pie <sup>2</sup>
1124.33 °F	450 Btu/h pie <sup>2</sup>	110 Btu/h pie <sup>2</sup>

Con un % de 3 y reemplazando los valores anteriores en la ecuación (33), obtenemos un valor  $Q_{RC}/A = 1421.03$  Btu/h pie<sup>2</sup>, como el calor de radiación en la zona de convección equivale a un 5-30% de el calor transferido en esta última tenemos:

$$Q_C = Q_{RC}/A * 0.3 = 5684.20 \text{ Btu/h pie}^2$$

Para hallar la longitud total de los tubos en la zona de convección es necesario hacer uso de las ecuaciones:

$$q_c * A = \sum \left( F_i * \int_{T_{ref}}^{T_s} C_{p,i} dT \right) - \sum \left( F_i * \int_{T_{ref}}^{T_e} C_{p,i} dT \right) \quad (34)$$

En esta parte también se hace uso de la ecuación (14) y (18); en esta última se desaparece el término de conversión (1+X); debido a que aquí no ocurre reacción química. La densidad de la mezcla se calcula por medio de la ecuación (20), tomando como componentes de la masa molecular la corriente dos que va a entrar al reactor; cuyas composiciones son:

$$X_A^2 = 0.9917 \quad X_B^2 = 0.0066 \quad X_C^2 = 0.0017$$

Entonces el peso molecular de la mezcla es: 58.0135 lb/lbmol

La expresión de la densidad queda así:  $\rho = 3.0037 * \frac{P}{T}$

Al reemplazar en la ecuación para la caída de presión obtenemos (14):

$$\Delta P = 3.0037 * \frac{T}{P} * \frac{\Delta L}{D^5} * f \quad (35)$$

El balance de calor para la zona convectiva es:

$$\frac{5684.2 * \pi * D_o * \Delta L}{F_{ao}} = 5.76(T_s - T_e) + 0.1740(T_s^2 - T_e^2) - 4.2217 * 10^{-5}(T_s^3 - T_e^3) + 6.6552 * 10^{-3}(16.69(T_s - T_e) + 0.1376(T_s^2 - T_e^2) - 3.2 * 10^{-5}(T_s^3 - T_e^3)) + 1.7143 * 10^{-3}(27.2673(T_s - T_e) + 2.3069 * 10^{-3}(T_s^2 - T_e^2) + 2.2726 * 10^{-7}(T_s^3 - T_e^3)) \quad (36)$$

Las ecuaciones 35 y 36 se deben resolver simultáneamente para encontrar las variables de salida de temperatura y presión, dependiendo de el número de iteraciones nos daremos cuenta de la longitud de los tubos para la zona de convección, utilizamos un  $\Delta L$  constante de 20 pies.

Obtuvimos los siguientes resultados:

PRESION	TEMPERATURA	DELTA DE LONGITUD
70	303.150	0
69.8130	359.032	20
69.5955	408.628	40
69.3504	453.874	60
69.0794	495.889	80
68.7840	535.390	100
68.4651	572.869	120

68.1235	608.681	140
67.7597	643.091	160
67.3741	676.306	180
66.9670	708.490	200
66.5386	739.774	220
66.0890	770.267	240
65.6181	800.061	260
65.1260	829.233	280
64.6124	857.849	300
64.0773	885.966	320

Para el número de tubos de la zona de convección utilizamos se puede dividir simplemente la longitud total que nos dio entre la longitud de uno sólo, o calcularlos por medio de el calor total:

$$q_c/A = 5684.2 \text{ Btu/h pie}^2$$

$$A = 20\text{pies} \cdot \pi \cdot 4.5/12\text{pies} = 23.5619 \text{ pie}^2$$

$$Q_{\text{total}} = q_c \cdot \pi \cdot D_o \cdot L = (5684.2 \cdot \pi \cdot 4.5 \cdot 320)/12 = 2142892.915 \text{ Btu/h}$$

$$\text{Número de tubos} = 2142892.915 / (5684.2 \cdot 23.5619) = 16 \text{ Tubos}$$

Para la zona de convección escogimos un Pt de 1.5 veces el diámetro externo y una distancia desde el centro de el tubo a la pared de un diámetro externo.

En total la zona de convección tiene una longitud de 167.04 cm, incluyendo las dimensiones de la chimenea y el tornallamas.

Los aislantes de cada una de las paredes están dados a continuación:

Tornallamas: 5 ½" , de sólo ladrillo refractario.

Paredes Verticales: 5 ½" , 4" de ladrillo y 1 ½" de concreto refractario.

Piso y Bóveda: 9 ½" , 8" de ladrillo y 1 ½" de concreto refractario.

Chimenea: (40\*40 cm),

Está recubierta de 1 ½" de concreto aislante, y construida de acero carbón, tiene una altura de dos veces la altura efectiva de el horno (300cm).

Nosotros tomamos como volumen efectivo de el reactor la parte que abarcan los tubos de la zona de radiación, consideramos que la longitud total fuera para un solo tubo, con ayuda de el flujo volumétrico:

$$\tau = \frac{V}{v_o} \quad \text{El volumen Total es } (A_{tr} * L) = V$$

el  $V_o = 11.6813 \text{ pie}^3/\text{seg}$ , la zona de radiación tiene una longitud total de 340 pies, entonces:

$$A_t = \pi/4 * D^2 = \pi/4 * (6.025/12)^2 = 0.2 \text{ pie}^2$$

Entonces el volumen total es  $68 \text{ pie}^3$ , y por ende  $\tau = \frac{V}{v_o} = 5.8213 \text{ segundos}$

## SI STEMA DE SEPARACI ÓN

Debido a la cercanía de los puntos de ebullición de los compuestos de interés i-butano e i-buteno, 261.4 K y 266.2 K respectivamente, se debe optar por la destilación azeotrópica y /o extractiva.

Como la mezcla de estos compuestos presentan un comportamiento muy alejado de la idealidad, es adecuado enfocar nuestra mirada hacia este tipo de separación, y la escogencia de el mejor solvente para un rendimiento mas alto.

La ventaja de esta destilación con respecto a la simple, es el factor dinero, siendo elevado en esta ultima debido a el tamaño de el equipo y las demandas energéticas.

Al agregar una sustancia a la mezcla que modifique las propiedades de esta, en especial la diferencia de volatilidades( ampliando el rango), se hace de una u otra forma mas fácil la separación obteniendo productos mas puros y a menores costos. Esta sustancia llamada solvente debe presentar afinidad entre uno o mas de los componentes de la mezcla, siendo separado en el

proceso para su reciclo; cuando el solvente se extrae usualmente en el destilado como un azeotropo con uno o varios componentes, recibe el nombre de destilación azeotrópica. Cuando el solvente se extrae casi exclusivamente en el fondo sin formar azeotropo, el proceso se denomina destilación extractiva.

En el caso de la destilación extractiva, la atracción del solvente por ciertos componentes de la mezcla de atribuye a uno o mas , o una combinación de los siguientes fenómenos:

- 1) Enlace de hidrógeno.
- 2) Las características polares del solvente y de los miembros de la mezcla.
- 3) La formación de complejos químicos débiles e inestables.
- 4) Las reacciones químicas que ocurren entre el solvente y uno o mas de los componentes.

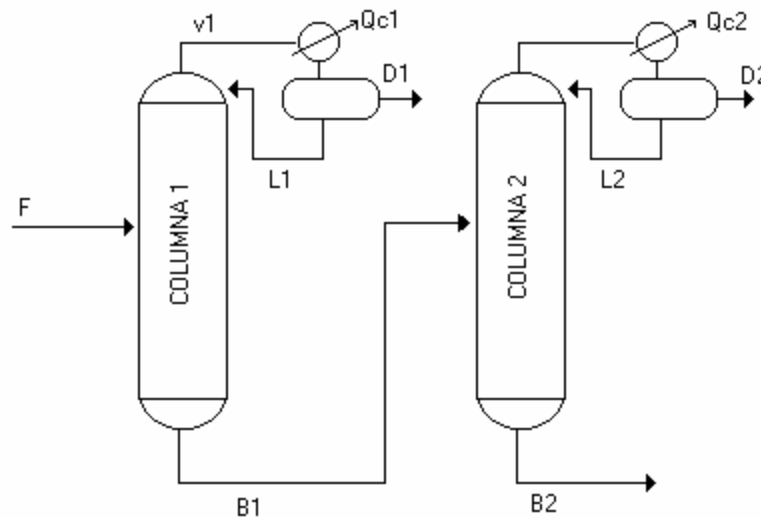
En el caso de la destilación azeotrópica el solvente debe tener la capacidad de reducir la tendencia de atracción entre las moléculas, por ejemplo para incrementar las volatilidades de los componentes mas polares en relación a los menos polares, se puede agregar un solvente no polar a una mezcla de moléculas polares.

Algunas de las características que debe reunir un solvente eficiente son las que se anuncian a continuación: es evidente que el solvente no debe ser corrosivo para el equipo en donde se maneja y no debe reaccionar con la alimentación formando productos indeseables. Igualmente el solvente debe producir un cambio suficientemente alto en las volatilidades de los compuestos que se van a separar, de tal forma que estos últimos se puedan separar con un numero razonable de platos a una relación de reflujo económica. El solvente debe tener un punto de ebullición apropiado en relación con los componentes de la alimentación que se desea separar. Un solvente azeotrópico debe tener una volatilidad cercana a la del componente mayor deseado en el producto superior, mientras que un solvente extractivo debe tener la volatilidad inferior a la del componente mayor que se extrae en el producto del fondo. El solvente no debe ser tóxico y debe estar disponible en cantidades suficientes a un precio razonable.

La separación de los butenos de los butanos se lleva a cabo en una destilación extractiva, con una mezcla de 85% de acetona y 15% de agua como solvente. La relación alimentación solvente-alimentación fue de 0.85. La separación de los C<sub>4</sub> en sus inicios, se utilizaron amoniaco liquido como solvente, pero en la actualidad para realizar esta misma separación de utiliza otros solventes como furfural y el acetonitrilo.

La operación de destilación extractiva es un proceso de doble efecto, o sea que se emplea una corriente para condensar otra y así disminuir demandas de energía.

En nuestro caso el condensador de la columna 2 sirve como rehervidor para la columna 1. El diagrama de la destilación extractiva es el siguiente:



### AMORTIZACION

Las siguientes ecuaciones nos dan una idea sobre el tiempo de vida estimado para el equipo diseñado:

$$t = \frac{P \cdot D}{2S + 2YP} + t_c \quad (37)$$

Donde:

t = es el espesor mínimo de la pared del tubo (pul).

P = es la presión de diseño (psi).

D = es el diámetro externo del tubo (pul).

S = es el esfuerzo permisible (psi), del código ANSI B.31.3 a la temperatura del metal en la pared exterior.

t<sub>c</sub> = es la corrosión permisible (pul).

Y = es el coeficiente para materiales ferrosos.

$$\left(\frac{t_0}{t_1}\right)^{N-1} = \frac{y * a * (N-1) * \left(\frac{F}{f}\right)^N}{t_0 + 1} \quad (38)$$

t<sub>0</sub> = espesor mínimo de diseño de el tubo (pul).

t<sub>1</sub> = espesor del retiro de el tubo (no menor de 0.125 pul).

N = factor para la vida de el diseño y temperatura de la pared exterior.

a = rata de desgaste en pulgadas por año.

F = esfuerzo de rotura para la vida de el diseño y temperatura de la pared exterior.

f = esfuerzo actual en el tubo (psi). RP/1.2 t<sub>0</sub>.

R = radio exterior de el tubo (pul).

P = presión de diseño (psi).

y = vida de diseño en años = vida de diseño en horas / 8760.

Con estas ecuaciones se calcula el tiempo de vida de el diseño, comparándose con un tiempo elegido por el diseñador (condiciones y dimensiones que uno mismo elige); si el tiempo calculado es menor al supuesto el diseño es aceptable, por el contrario si es mayor se deben cambiar las dimensiones y/o condiciones que se supusieron.

Las paredes refractarias casi no tienen daño siempre y cuando se trabaje con una combustión completa, de forma que no se produzca CO y reaccione con el refractario. Esto me da una idea de el tiempo útil y seguro de el reactor de craqueo térmico.



## INSTRUMENTACIÓN

Un sistema adecuado para la instrumentación de un horno, combina generalmente el control automático con el manual. En un horno de proceso las variables principales de operación son:

- a) La rata de carga;
- b) La temperatura de entrada de la carga.
- c) La caída de presión y la presión de salida en el horno.
- d) La cantidad y la calidad de el combustible requerido para mantener la temperatura de salida.

La rata de carga es comúnmente una de las variables de registro de operación, y por tal razón, es muy usado un registrador-controlador de flujo. Es necesario instalar un controlador de presión automático cuando la salida de el horno es mantenida a una presión más alta que aquella que soporta el tanque al recibir la carga.

Cada una de las corrientes de carga es usualmente dotada con indicadores de presión y temperatura. Para proteger el horno de sobrecalentamientos se instala frecuentemente termocuplas en las partes calientes para medir por ejemplo, la temperatura de los tubos en algunas localizaciones críticas. Para el control de la combustión se requiere de los siguientes elementos:

- a) Indicador de la temperatura de el gas combustible.
- b) Facilidades de análisis y muestreos para el gas combustible.
- c) Indicador de tiro.
- d) Facilidad para poder observar la llama patrón en el horno.

La instalación de un registrador -indicador de oxígeno debe considerarse para grandes hornos, especialmente donde el combustible es costoso.

## MANTENIMIENTO

El mantenimiento para el horno se basa en la remoción de el coque formado por la combustión, de acuerdo a ella se hará un mantenimiento periódico de tres días cada mes, utilizando medios mecánicos, y al interior de los tubos por medio de soluciones cáusticas.

## SOBREDIMENSIONAMIENTO

El diseño de el reactor se trabajó a condiciones de temperatura y presión por encima de las condiciones óptimas de operación, de forma tal que al presentarse una alteración en el sistema la estructura de el reactor pueda soportar dicha falla.

La temperatura y presión de operación óptimas son 640°C y 1 atm respectivamente; y las condiciones de diseño son 686.69°C y 4 atm.

## CONCLUSIONES

- Este trabajo nos ilustró lo que es en realidad el diseño y montaje de un proceso, desde el argumento más básico, hasta lo más adelantado en el momento en que estamos de la carrera.
- El trabajo continuo y la discusión de cada paso o decisión a tomar es un ejercicio enriquecedor que en ninguna materia cursada hasta ahora se había logrado, agregando a esto el afianzamiento de los conceptos de la materia de diseño de reactores y otras afines a ella de igual importancia como la termodinámica, fisicoquímica, cálculo mecánica de fluidos, entre otras.
- En el diseño de el horno se nos hizo difícil su comprensión debido a los pocos fundamentos teóricos que teníamos sobre el tema, sumando a lo anterior el trabajo no isotérmico de el reactor.
- Pudimos corroborar que la parte en que se tienen más falencias sobre el proceso es en la operación de separación y purificación de los productos, hecho por el cual en este trabajo fue necesario trabajar cualitativamente el sistema de separación.

## **CORTE FRONTAL HORNO**

- 1. AISLANTE DE EL PISO Y BÓVEDA: 24.13cm**
- 2. AISLANTE DE LAS PAREDES VERTICALES: 14cm**
- 3. SOPORTE PARA TUBOS DE PARED VERTICAL**
- 3b. SOPORTE PARA TUBOS DE PARED HORIZONTAL**
- 4. TUBOS DE LA ZONA DE RADIACIÓN: D=6.065",DE=6.625"**
- 5. QUEMADORES: VERTICAL= 10cm HORIZONTAL= 25.24cm**
- 6. TORNALLAMAS: VERTICAL=110cm HORIZONTAL=14cm**
- 7. TUBOS DE LA ZONA DE CONVECCIÓN: D=4.026" ,DE=4.5"**
- 8. CHIMENEA: VERTICAL=300cm HORIZONTAL=40cm**
- 9. AISLANTE DE LA CHIMENEA:3.81cm**
- 10. LONGIRUD DE LA CAJA DE CRAQUEO: 368cm**
- 11. LONGITUD DEL HORNO -TOTAL: 438.56cm**
- 12. ALTURA TOTAL DE LA CAJA DE CRAQUEO: 231.8cm**
- 13. ALTURA DEL PISO A LA CHIMENEA: 354.48cm**

## **CORTE A-A'**

- 1. LONGITUD PISO DEL HORNO TOTAL: 456.37cm**
- 2. LARGO TOTAL DE EL HORNO: 728cm**
- 3. LONGITUD DE LA CAJA DE CRAQUEO (ZONA DE RADIACIÓN-  
CONVECCIÓN): 396cm**
- 4. LARGO DE LA CHIMENEA: 54cm**
- 5. LARGO DE LA EL TORNALLAMAS: 700cm**
- 5.b ANCHO DE LA CHIMENEA: 43.81cm**
- 6. QUEMADORES: 25.24cm X 25.24cm**
- 7. TUBOS DE LA ZONA DE RADIACIÓN: LARGO:609.6cm  
ANCHO:16.83cm**
- 8. TUBOS DE LA ZONA DE CONVECCION: LARGO:609.6cm  
ANCHO:11.43cm**
- 9. HORQUILLAS PARA RETORNO DE GAS: 40cm**
- 10. CONECCION PARA LA SALIDA DEL GAS (ACCESORIO)**

## BIBLIOGRAFÍA

1. CHARLES, G. HILL. Jr. Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Desing. University of Wisconsin.
2. REID, ROBERT C. The Properties of Gases and Liquids. Massachusetts Institute of Technology. Editorial McGraw-Hill.
3. SMITH-VAN NESS-ABBOTT. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. Editorial McGraw-Hill. México 1996.
4. REKLAITIS. G.V. Balances de Materia y Energía. Escuela de Ingeniería Química Purdue University West Lafayette, Indiana. Editorial McGraw-Hill.
5. DONALD Q. KERN. Procesos de Transferencia de Calor. Ingeniería Química, Case Institute of Technology. Editorial Continental. México 1999.
6. FACCI NI ,FERNANDEZ. HUMBERTO. Ejecución de Proyectos de Ingeniería. Ingeniero Civil. Universidad Nacional de Colombia. 1983.
7. FOGLER, SCOTT. H. Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. University of Michigan. Editorial Pearson Educación. Tercera Edición.
8. VALENCIA, BEN-HUR. Balances de Energía en Procesos de Combustión. Universidad Nacional de Colombia.
9. CORDOBA, C-RODRIGUEZ, J. Fundamentos de Cerámica Tradicional (Arcillas, Vidriados y Hornos).
10. RODEES, DANIEL. Hornos para Ceramistas.
11. Ind. Eng. Chem. Process Des. Vol 10 #3, 1971. Thermal Cracking of Isobutane. (páginas 309-315).
12. OTHMER, KIRK. Enciclopedia de Química Industrial. Vol 12.
13. CHILTON, PERRY. Manual del Ingeniero Químico. Vol 1.
14. CD-ROOM. MERCK.
15. [www.chem.web.com](http://www.chem.web.com)
16. [www.spacenet.gov](http://www.spacenet.gov)

17. [www.USPTO.gov](http://www.USPTO.gov)
18. [www.kinetics.nist.gov](http://www.kinetics.nist.gov)
19. [www.chemicalmarketreporter.com](http://www.chemicalmarketreporter.com)
20. [www.chemeexpo.com](http://www.chemeexpo.com)
21. <http://tigger.uic.edu/~mansoori/thermodynamic.data.and.property.html>

## DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO

- F1: CORRIENTE DE ISOBUTANO PURO AL 99.5% E INERTE (N<sub>2</sub>)
- F2: CORRIENTE DE ALIMENTACIÓN AL REACTOR  
i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, INERTE:N<sub>2</sub>
- F3: CORRIENTE DE SALIDA DEL REACTOR  
i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, INERTE:N<sub>2</sub>, HIDROGENO:H<sub>2</sub>
- F4: CORRIENTE DE PRODUCCION ISOBUTENO AL 95% E ISOBUTANO
- F5: CORRIENTE DE NO CONDENSABLES HIDRÓGENO AL 99.5% E INERTE
- F6: CORRIENTE RECIRCULADA DE ISOBUTANO AL 99.0% E ISOBUTENO.



### DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO

