

**PRODUCCIÓN DE PROPILENO MEDIANTE CRAQUEO TÉRMICO DE
PROPANO**

INFORMACIÓN GENERAL

Producción mundial:

El propileno y el etileno son, en la actualidad, ponderalmente las sustancias fundamentales más importantes de la Química Orgánica. Así, el etileno es el producto básico de partida para alrededor de un 30% de todos los productos petroquímicos.

En años venideros se prevé que la tasa de crecimiento será mayor para el propileno que para el etileno, ya que un mayor empleo de hidrocarburos de temperatura de ebullición alta en los procesos de disociación desplaza a favor del propileno la proporción de olefinas producidas. El propileno ha empezado a desempeñar un papel importante en la industria química desde que se puede obtener a partir de las fracciones del crudo y del gas natural. En los países en donde existen yacimientos ricos en gas natural, el etileno y el propileno se pueden obtener por medio del proceso llamado desintegración térmica, usando como carga el propano y butano contenidos en dicho gas. Se ha estimado que el consumo mundial de propileno ha crecido de 30 millones de toneladas (MMton) en 1990 a 50 MMton para el 2000 y que este crezca hasta 75 MMton para el 2010.

Tabla 1

<u>Demanda mundial de olefinas, % crecimiento/año</u>		
	1983-1994	1995-2000
Etileno	5.3	4
Propileno	6	4.8
Isobuteno	15	6
Butadieno	2.2	3.3

Producción colombiana:

Colombia ofrece una oportunidad de inversión en la construcción de un complejo petroquímico para la producción de Etileno (600.000 Tm/a), Propileno (300.000 Tm/a) y otros productos químicos (Benceno 100.000 Tm/a), integrado con una planta para la producción de Polietileno Lineal de Alta y Baja Densidad (450.000 Tm/a). El complejo estará localizado en la Zona Industrial de Mamonal en Cartagena sobre la costa Caribe colombiana.

El proyecto suministrará las olefinas necesarias para la planta existente de polipropileno (280.000 Tm/a) y para construir la planta para producir cloruro de

vinilo monómero (VCM), materia prima para el PVC (500.000 Tm/a), y estireno monómero, materia prima para el poliestireno (225.000 Tm/a). En un futuro cercano, etano, propano y GLP proveniente del piedemonte llanero en el suroeste de Colombia, estarán disponibles como materia prima alternativa para un "cracker " flexible.

Utilización o aplicabilidad del producto:

Los derivados del propileno se pueden clasificar según el propósito al que se destinen, en productos de refinería y productos químicos.

Las moléculas de propileno poseen una reactividad mayor que las del etileno. Algunas de las reacciones que se hacen con el etileno, como la hidratación con ácido sulfúrico para la obtención de etanol, se pueden hacer con el propileno pero en condiciones menos severas.

La figura 1 nos describe algunos de los derivados importantes del propileno y sus usos principales.

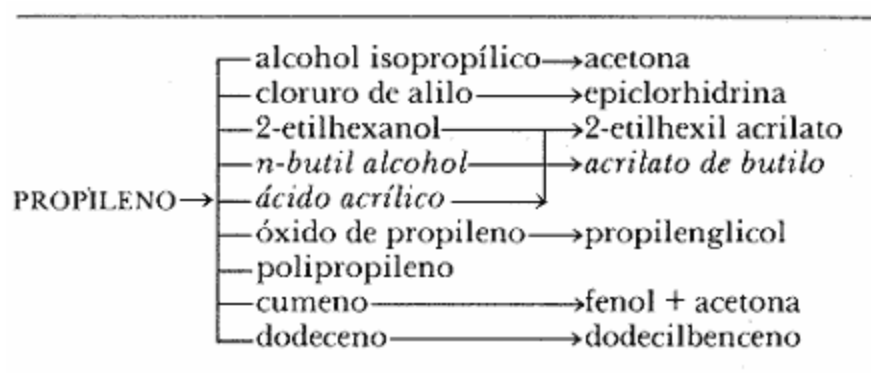


figura 1. Principales derivados del propileno

Oligomerización del propileno:

Esta reacción es semejante a la polimerización, con la diferencia de que en este caso el número de moléculas de propileno que se unen entre sí se limita a dos, tres, cuatro o más, obteniéndose de esta manera hexenos, nonenos, dodecenos, etc.

El proceso de polimerización que se usa en las refinerías para hacer gasolinas, en realidad es una reacción de oligomerización que usa catalizadores a base de ácidos impregnados en sólidos como las arcillas. Los hexenos y nonenos que tienen seis y nueve átomos de carbono respectivamente están en el rango de la

fracción que corresponde a las gasolinas. Por lo tanto se suelen usar en las mezclas de este combustible. Sin embargo, si se separan y purifican, se pueden utilizar para fabricar otros productos, sobre todo el noneno que se combina con el fenol para hacer nonilfenol, que es la base de los shampoos para el cabello. El dodeceno, que tiene doce átomos de carbono en sus moléculas, se usa en la síntesis del dodecibenceno. Este producto sirve para fabricar los detergentes no biodegradables que se usan para lavar la ropa y las vajillas. Se emplea también para la fabricación de aditivos para el aceite de los motores.

Oxidación del propileno:

- *Óxido de propileno:* El principal producto petroquímico derivado de la oxidación del propileno es el óxido de propileno. Existen dos procesos industriales para hacer este petroquímico, que son el proceso de la clorhidrina y el proceso oxirane.

El óxido de propileno se usa como fumigante de alimentos tales como la cocoa, especias, almidones, nueces sin cáscara, gomas, etc.

Por lo general se usa diluido con bióxido de carbono para reducir al máximo su inflamabilidad. También se ha encontrado que las fibras de algodón tratadas con óxido de propileno presentan mejores propiedades de absorción, de humedad y de teñido.

- *Acrilonitrilo.* El propileno, si se oxida en presencia de amoníaco, produce en primer lugar acrilonitrilo y como productos secundarios de la reacción se obtienen el acetonitrilo y el ácido cianhídrico.

El acrilonitrilo se usa principalmente para hacer fibras sintéticas que mencionaremos más adelante. También se emplea para hacer resinas ABS y AS (acrilonitrilo-butadieno-estireno y acrilonitriloestireno). Asimismo sirve como materia prima para hacer el hule nitrilo, y los acrilatos, hexametildiamina, la celulosa modificada y las acrilamidas.

Los metacrilatos de metilo, etilo, y nbutilo sirven para hacer polímeros para las industrias de pinturas, textiles y recubrimientos. El metacrilato de metilo se usa para hacer pinturas, lacas y como material biomédico para la fabricación de prótesis dentales.

- *Acroleína.* Este es otro producto que se obtiene por oxidación del propileno. Sirve como intermediario en la fabricación de glicerina que se usa tanto para hacer supositorios como para obtener dinamita.

Hidratación del propileno:

El isopropanol o alcohol isopropílico se obtiene industrialmente haciendo reaccionar el propileno con ácido sulfúrico.

La mayor parte del isopropanol se usa para hacer acetona, un conocido quitaesmalte para las uñas. Otra aplicación del alcohol isopropílico es la fabricación de agua oxigenada, misma que se encuentra en los tintes para el pelo, y que además se emplea como desinfectante en medicina.

Este alcohol también se emplea para hacer otros productos químicos tales como el acetato de isopropilo, isopropilamina, y propilato de aluminio.

Métodos de síntesis:

Craqueo térmico:

El craqueo o cracking es un proceso químico por el cual un compuesto orgánico se descompone o fracciona en compuestos más simples. Este efecto puede ser logrado por la aplicación de calor y alta presión, lo cual es conocido como *craqueo térmico*. Existe otro procedimiento que combina calor y una aceleración de las reacciones químicas por efecto de catalizadores, de allí precisamente deriva el nombre del segundo proceso: *el craqueo catalítico*. En el proceso siempre se forma hidrógeno y carbono. Normalmente, los hidrocarburos son gaseosos a la temperatura de craqueo, pero si se calientan hidrocarburos mas pesados a alta presión, el craqueo tiene lugar en fase líquida o condensada.

Los procesos catalíticos más conocidos, que han reemplazado a los antiguos procesos térmicos, son la técnica de lecho fluidizado y la de fluido catalítico, que usan polvos de gel de aluminio-sílice como catalizadores. El procedimiento de craqueo catalítico ha experimentado un desarrollo progresivo desde la década de 1940. La tendencia de desarrollo de un procedimiento de craqueo catalítico en estado líquido (FCC) se ha centrado sobre todo en el craqueo en columna ascendente y el uso de catalizadores de craqueo de zeolita.

En el procedimiento de craqueo catalítico fluidizado, el catalizador en partículas circula entre un reactor de craqueo y un regenerador de catalizador. La corriente de alimentación entra al reactor en donde es puesta en contacto con una fuente de calor donde se vaporizan y craquean los hidrocarburos. Esa reacción deposita coque en el catalizador por lo que éste es desactivado. El catalizador se puede regenerar poniéndolo en contacto con aire caliente que contiene oxígeno para eliminar el coque que se ha depositado sobre el catalizador. El catalizador regenerado puede entonces emplearse de nuevo en el proceso de craqueo.

Actualmente el craqueo de la nafta es una buena opción para producir propileno, ya que facilita el procesamiento, flexibiliza y sube las proporciones de propileno / etileno sin afectar la producción total de etileno. Para tomar ventaja de este aumento en la demanda de propileno las manufactureras tienen varias opciones posibles a implementar:

- Separar propileno de las terminales del FCC (fluid cracking catalitic).
- Deshidrogenación de propano.
- Instalar una unidad de metátesis de etileno / buteno.

Recuperación de propileno de las unidades FCC:

Más del 50% de etileno de Norte América es producido del craqueo de etano, el cual es una fuente pobre de propileno. En los Estados Unidos más de una tercera parte de la petroquímica produce propileno por FCC, sin embargo, para la separación se requiere de una súper columna de fraccionamiento. La patente norteamericana US 5456821 muestra un proceso para convertir una alimentación de hidrocarburos, por medio de una composición catalítica particular, en olefinas de bajo peso molecular, especialmente propileno y butileno; por otra parte se produce gasolina de alto octanaje. Las unidades empleadas pueden operar a temperaturas de 400 a 650° C y con condiciones de presión que van desde presión reducida hasta unas 5 atmósferas. El catalizador se inyecta en forma de polvo fino con un tamaño de 10 a 200 micrones, se suspende hacia la alimentación hasta llegar a una zona de reacción. Los productos de reacción y el catalizador gastado son llevados hacia un ciclón para ser separados; luego son llevados hacia una zona de recuperación donde se encuentra un lecho denso de catalizador; seguidamente se hace pasar un gas inerte para desorber los hidrocarburos que han sido arrastrados por el catalizador gastado. El catalizador fluidizado es continuamente recirculado entre el reactor y el regenerador, además sirve como un material de transferencia de calor en la zona de reacción lo cual es bastante provechoso dado que la reacción de craqueo es de carácter endotérmico.

En la figura 2 se muestra un esquema simplificado de un FCC.

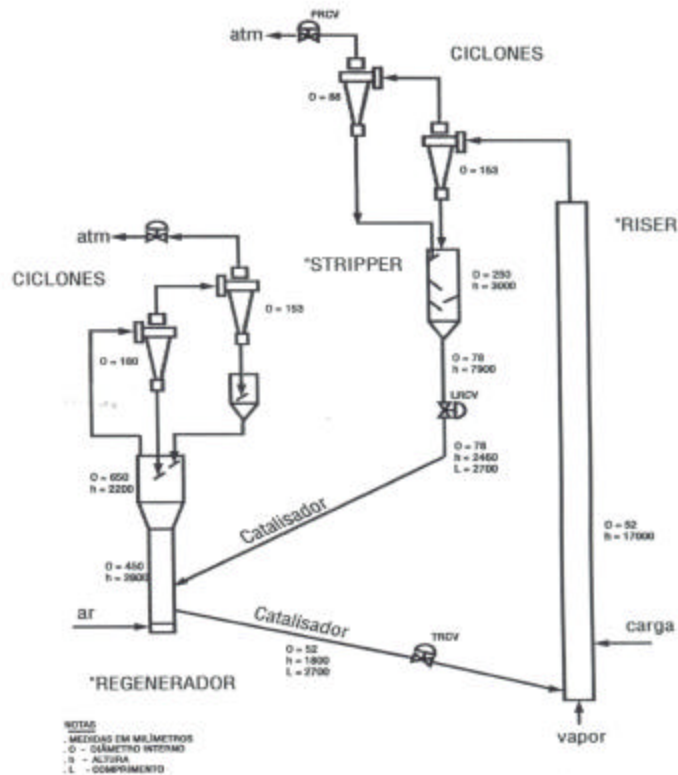


Figura 2 – Diagrama simplificado de un circuito regenerador – “riser” – “stripper”, de una unidad multipropósito de FCC – U-144 de SIX/PETROBRÁS.

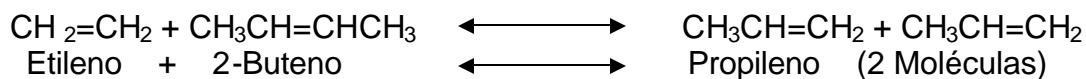
Deshidrogenación de propano:

Cuenta con el 2% de la producción total de propileno. Esta tecnología es limitada termodinámicamente por la reacción y por las altas temperaturas que se trabajan. El tratamiento del efluente del reactor para la separación de hidrógeno, propileno y propano; no es tan simple y requiere de una inversión elevada.

Instalar una unidad de metatesis de etileno / buteno:

La Metatesis es otro método importante por el que se puede obtener propileno (figura 3).

En Europa y Asia muchos de los manufactureros que craquean nafta se ven obligados a co-craquear la fracción C₄ debido al débil mercado del butadieno (BD). La metátesis es una opción que puede eliminar la fracción de C₄ e incrementar la producción del propileno sin disminuir severamente el craqueo de la nafta. La reacción general de este proceso es:



Para una mezcla equimolar de etileno y 2-buteno a 35°C, la máxima conversión lograda de propileno es del 63%. La planta montada en este caso, consta de una unidad integrada para la co-producción ya sea de isobuteno o MTBE, según el propósito; junto con la máxima producción de propileno que se puede obtener.

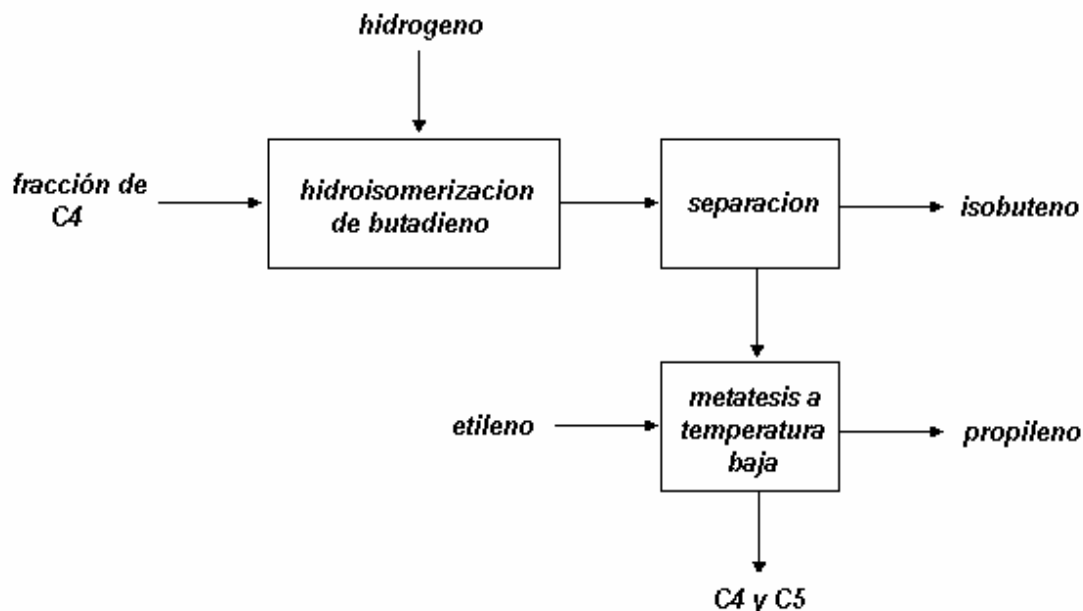


figura 3. diagrama de flujo para obtención de propano mediante la Metatesis

La relación en peso de propileno a etileno es una función del tipo de alimentación que varía entre un valor muy bajo de 0.02 para alimentaciones de etano a uno alto de 0.62 cuando es usado gasoil. La siguiente tabla muestra estas fluctuaciones:

Tabla 2.
producción de olefinas según el tipo de alimentación (% en peso)

Insaturados	Etano	n-Butano	Nafta	Gasoil
Etileno	80.0	40.0	33.8	26.0
Propileno	1.9	19.0	14.4	16.1
Butadieno	1.8	3.5	4.1	5.5
Olefinas C ₄	0.8	6.0	6.4	5.5
C ₃ =/ C ₂ =	0.02	0.47	0.43	0.62

Los datos de la tabla anterior son relativos y dependen tanto del tipo de reactor como del proceso utilizado.

Origen y accesibilidad a la materia prima:

El acceso a la materia prima se puede hacer directamente con ECOPETROL, ya que es el primer productor de este gas a nivel nacional.

En cuanto a la calidad y especificaciones de materia prima, este gas se conoce con el nombre de Gas Licuado de Petróleo (GLP), que es una mezcla de hidrocarburos livianos conformada principalmente por propano, propileno, butileno y butano, en proporciones variables y que, a condiciones normales, es gaseosa y al comprimirla pasa a estado líquido.

Modalidad de venta: ECOPETROL entrega el producto en estado líquido, bajo la modalidad de trasiego a las almacenadoras de GLP.

Sitio de entrega: En los terminales de oleoducto y plantas de gas.

Tipos de reactores que se utilizan:

Hornos tubulares:

Los reactores para el craqueo térmico son reactores tubulares o en realidad hornos tubulares por las altas temperaturas a que son sometidos.

Un horno para pirolisis consiste de una cámara de combustión forrada con material refractario y tubos montados entre las paredes y el techo del horno. Posee una sección radiante y una sección convectiva en la cámara principal pero separadas por una pared o por el pasaje principal de la chimenea.

Los tubos de convección sirven para precalentar la carga, para mantener la temperatura alcanzada en la sección radiante, o también para recuperar calor. Existen muchos arreglos de tubos y modelos de flujo, y todos tienen algún mérito en sus aplicaciones como los mostrados en la figura 4.

Los requerimientos básicos son una eficiencia térmica adecuada y un gradiente de temperatura correcto. Para un mejor control del gradiente de temperatura, este puede ser cortado en dos por una pared. El flujo de la materia prima a craquear usualmente va a través de un solo tubo o a través de más de dos tubos en paralelo.

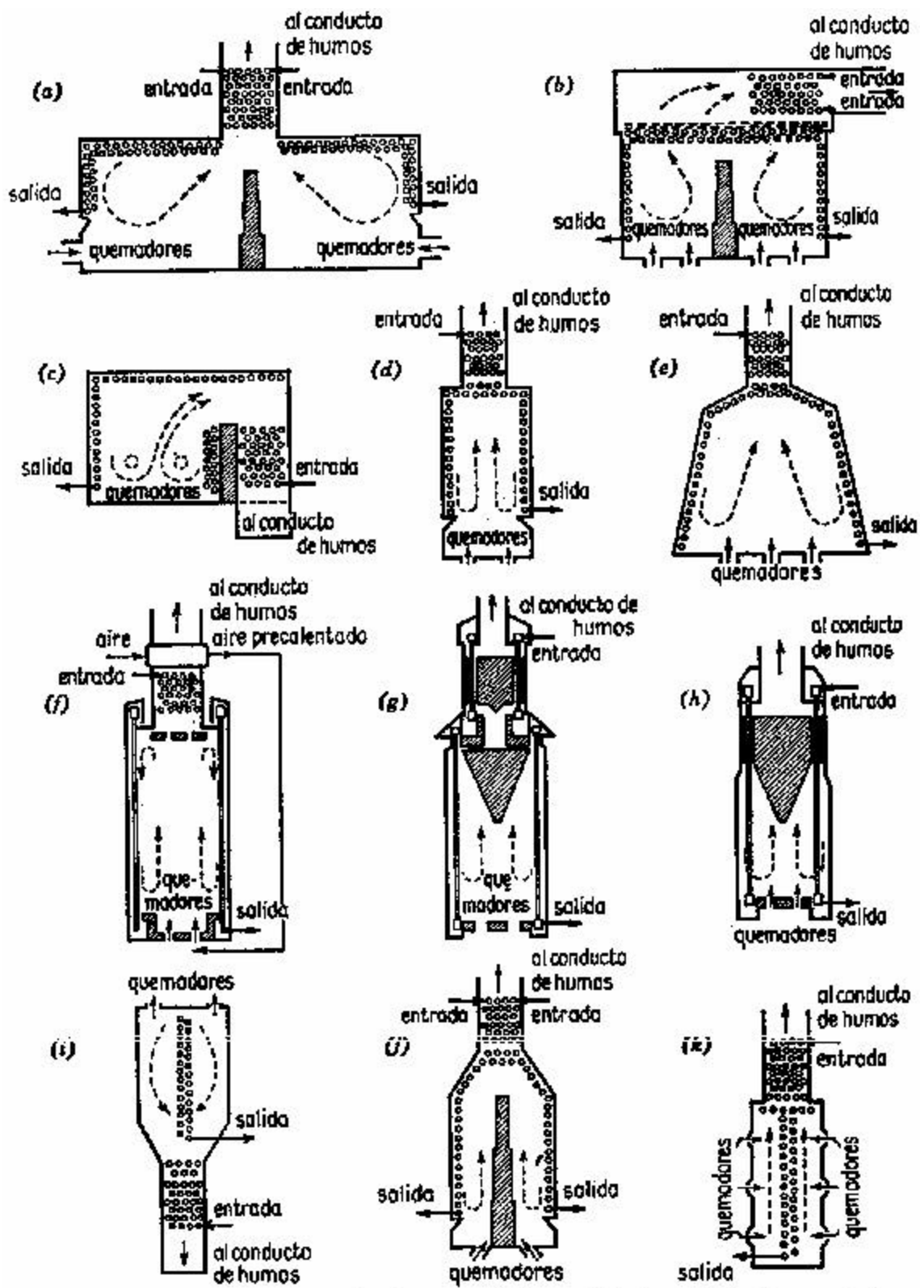


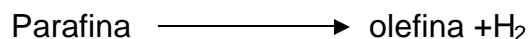
Figura 4 -Tipos básicos de hornos tubulares. [Nelson (167). Por cortesía de McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York.]

Los diámetros de los tubos son de 3 a 6 in, DI, y estos pueden llegar a ser de 20 a 40 ft, para una serie de tubos. La velocidad de transferencia de calor en la sección radiante, puede fluctuar entre los valores de 5000 a 25000 Btu/(h.ft²) y, para la sección convectiva entre 2000 a 5000 Btu/(h.ft²).

En la figura 4 se dan diferentes tipos de hornos tubulares.

Reactor esférico de lecho empacado:

Las reacciones de deshidrogenación de parafinas pueden llevarse a cabo en reactores esféricos empacados, cuando se requieren gránulos de catalizador pequeños y la caída de presión puede ser importante. Una ventaja de estos tipos de reactores es que son la forma más económica de solucionar el problema de la caída de presión. En este reactor, llamado ultraformer, se efectúan reacciones de deshidrogenación como:



La reacción es de primer orden con respecto a la parafina. En la figura 5, debido a que el área de la sección transversal del reactor es pequeña cerca de la entrada y de la salida, la presencia de catalizador ahí causarían una caída de presión importante, lo que reduciría la eficiencia del reactor esférico. Para solucionar este problema, se colocan cerca de la entrada y la salida del reactor mallas para retener el catalizador.

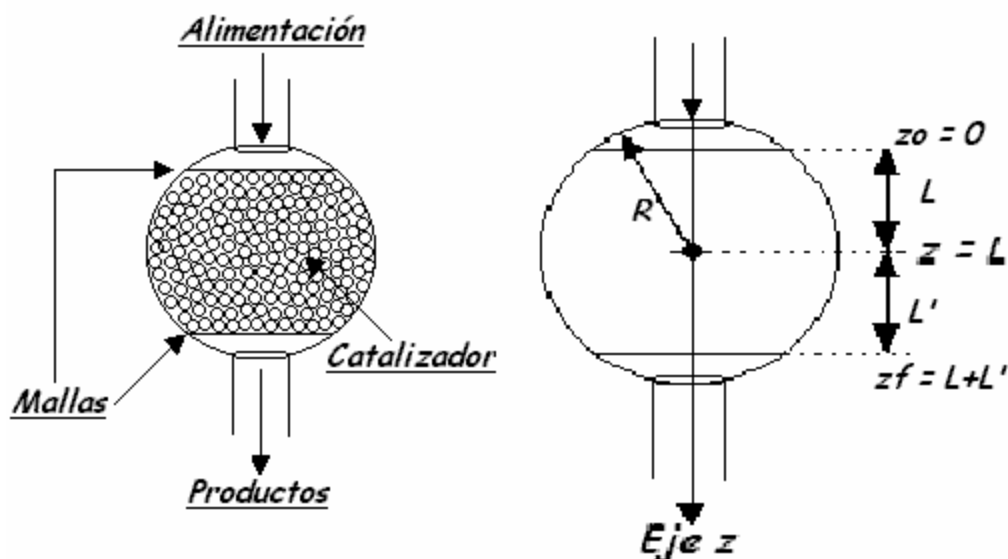


figura 5. Reactor esférico

Donde L es la posición de la malla respecto al centro del reactor, y los valores de integración inicial y final se dan como z_0 y z_f .

Reactores de membrana:

Los reactores catalíticos de membrana pueden elevar el rendimiento de las reacciones que son altamente reversibles dentro del intervalo de temperatura de interés. El término *reactor de membrana* describe varios tipos distintos de configuraciones de reactor que contienen una membrana. La membrana puede interponer una barrera a ciertos componentes al tiempo que deja pasar otros, evitar que ciertos componentes como material en partículas entren en contacto con el catalizador, o contener sitios reactivos y ser un catalizador ella misma. El reactor de membrana es otra técnica para empujar las reacciones reversibles hacia la derecha con el fin de alcanzar conversiones muy altas. Esas conversiones altas se pueden lograr haciendo que uno de los productos de la reacción se difunda hacia el otro lado de una membrana semipermeable que rodea a la mezcla de reacción.

En la figura 6. se muestran dos de los principales reactores catalíticos de membrana. El primero se denomina reactor de membrana inerte con gránulos de catalizador en el lado de la alimentación (IMRCF); y el segundo es un reactor de membrana catalítica (CMR).

Según el departamento de Energía de Estados Unidos, se podría lograr un ahorro energético de 10 billones de BTU al año si se usaran reactores de membrana catalíticos en lugar de reactores convencionales para reacciones de deshidrogenación, como la que se efectúa con propano:



La molécula de hidrógeno es lo suficientemente pequeña para difundirse por los diminutos poros de la membrana, mientras que las moléculas de C_3H_8 y C_3H_6 no pueden hacerlo.

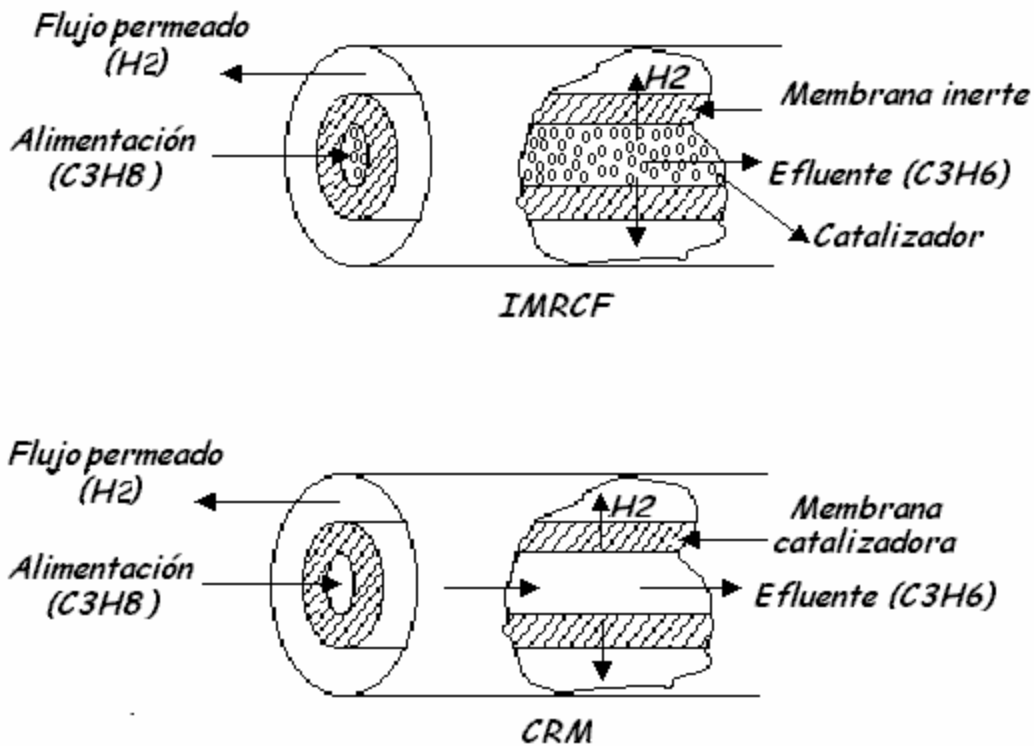


figura 6. Reactor de membrana

Seguridad industrial:

Etano:

- *Identificación del producto:*
Fórmula molecular: C_2H_6
Fórmula molecular (estructurada): CH_3CH_3
- *Identificación de peligros:*
Extremadamente inflamable.
- *Primeros auxilios:*
Tras inhalación: respirar aire fresco. En caso necesario, respiración asistida o por medios instrumentales. Mantener libres las vías respiratorias. Llamar al médico.
- *Medidas de lucha contra incendios:*
Medios de extinción adecuados: polvo, agua, CO_2 , espuma.
Riesgos especiales: Combustible. Posible formación de mezclas explosivas con aire. Mantener alejado de fuentes de ignición.

Equipo de protección especial para el personal de lucha contra incendios: Permanencia en el área de riesgo sólo con ropa protectora adecuada y con sistemas de respiración artificiales e independientes del ambiente.

- *Medidas a tomar en caso de vertido accidental:*
Taponar la fuga y sacar el cilindro al exterior, si ello no ofrece peligro. No inhalar los vapores.
- *Manipulación y almacenamiento:*
Manipulación: Mantener alejado de fuentes de ignición. Evitar la carga electrostática.
Almacenamiento: Alejado de sustancias inflamables y de fuentes de calor. El recipiente debe estar bien cerrado.
- *Controles de exposición/protección personal*
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.
Protección respiratoria: Precisa Filtro AX (NE 371)
Protección de los ojos: precisa
Protección de las manos: precisa
Medidas de higiene particulares: Lavarse las manos al finalizar el trabajo.
- *Estabilidad y reactividad:*
Condiciones a evitar: Calentamiento.
Materias a evitar: oxidante, cloro.
- *Información toxicológica:*
Toxicidad aguda: No nos constan datos cuantitativos sobre la toxicidad de este producto.
Tras inhalación: A concentraciones altas: dificultades respiratorias, narcosis.

Propiedades fisicoquímicas:

Propiedad	C ₂ H ₆
Peso molecular (g/mol)	30.07
Estado físico	Gaseoso
Color	Incoloro
Olor	Casi inodoro
PH	N.D
Viscosidad dinámica (0 °C) (mPa*s)	0.00852
Punto de fusión (°C)	-183
Punto de ebullición (°C)	-88

Punto de ignición (°C)	510
Punto de destello (°C)	-135
Límites de explosión (%Vol)	
Bajo	3
Alto	12.5
Densidad	N.D
ΔH°_f (J/mol)	-84740.832
ΔG°_f (J/mol)	-31855
Solubilidad a 20° (g/l)	
En agua	47
En etanol	fácilmente soluble

Etileno:

- *Identificación del producto:*
Fórmula molecular: C₂H₄
Fórmula molecular (estructurada): CH₂CH₂
- *Identificación de peligros:*
Extremadamente inflamable.
- *Primeros auxilios:*
Tras inhalación: respirar aire fresco.
Tras contacto con la piel: aclarar con abundante agua. Eliminar la ropa contaminada. Llamar inmediatamente al médico.
Tras contacto con los ojos: Aclarar con abundante agua, manteniendo abiertos los párpados.
- *Medidas de lucha contra incendios:*
Medios de extinción adecuados: Agua, CO₂, espuma, polvo.
Riesgos especiales: Combustible. En caso de incendio posible formación de gases de combustión o vapores peligrosos. ¡Riesgo de explosión en caso de descomposición!
En caso de incendio puede producirse: monóxido de carbono.
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.

- *Medidas a tomar en caso de vertido accidental:*
Medidas de precaución relativas a las personas: No inhalar los vapores/aerosoles. Proceder a ventilación en lugares cerrados. Procedimientos de recogida/limpieza: Taponar la fuga y sacar el cilindro al exterior, si ello no ofrece peligro.
- *Manipulación y almacenamiento:*
Manipulación: Mantener alejado de fuentes de ignición. Evitar la carga electrostática.
Almacenamiento: De +15°C a +25°C. Alejado de sustancias inflamables y de fuentes de calor. El recipiente debe estar bien cerrado.
- *Controles de exposición/protección personal*
Cancerígeno catálogo 3 Sospecha fundamentada de potencial cancerígeno
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.
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. Lavar manos y cara al finalizar el trabajo.
- *Estabilidad y reactividad:*
Condiciones a evitar: información no disponible
Materias a evitar: compuestos favorecedores de incendios. Productos de descomposición peligrosos.
Información complementaria: Mantener alejado de fuentes de ignición.
- *Información toxicológica:*
Toxicidad aguda: No nos constan datos cuantitativos sobre la toxicidad de este producto.
Toxicidad subaguda a crónica: La sospecha sobre su efecto cancerígeno precisa de mayor aclaración.
Informaciones adicionales sobre toxicidad: Característica no excluible en base a consideraciones en relación con efectos estructurales.
Posibles síntomas: cansancio, cefaleas, vértigo, ansiedad, espasmos, narcosis.

Propiedades fisicoquímicas:

Propiedad	C ₂ H ₄
Peso molecular (g/mol)	28.05
Estado físico	Gaseoso
Color	Incoloro
Olor	Dulzón
pH	N.D
Viscosidad dinámica	N.D
Punto de fusión (°C)	-169
Punto de ebullición (°C)	-104
Punto de ignición (°C)	425
Punto de destello (°C)	-136
Límites de explosión (% Vol)	
Bajo	2.7
Alto	32
Densidad	N.D
ΔH°_f (J/mol)	-84740.832
ΔG°_f (J/mol)	-31855
Solubilidad a 20° (g/l)	
En agua	insoluble
En etanol	N.D

Hidrógeno:

- *Identificación del producto:*
Fórmula molecular: H₂
- *Identificación de peligros:*
Extremadamente inflamable.
- *Primeros auxilios:*
Tras inhalación: respirar aire fresco.
- *Medidas de lucha contra incendios:*
Medios de extinción adecuados: polvo.
Riesgos especiales: Combustible. Posible formación de mezclas explosivas con aire. Observar también ignición de retroceso.
Permanencia en el área de riesgo sólo si va provisto de sistemas respiratorios artificiales independientes del entorno.
- *Medidas a tomar en caso de vertido accidental:*
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.

- *Manipulación y almacenamiento:*
Manipulación: Mantener alejado de fuentes de ignición. Evitar la carga electroestática.
Almacenamiento: debe estar Alejado de sustancias inflamables y de fuentes de calor. El recipiente debe estar bien cerrado.
- *Controles de exposición/protección personal*
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.
Protección respiratoria: innecesario
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. Lavar manos y cara al finalizar el trabajo.
- *Estabilidad y reactividad:*
Condiciones a evitar: información no disponible
Materias a evitar: Riesgo de explosión con: oxígeno, cloro.
Posibles reacciones violentas con: óxidos no metálicos, óxidos metálicos, perclororatos.
Información complementaria: Mantener alejado de fuentes de ignición.
- *Información toxicológica:*
Toxicidad aguda: No nos constan datos cuantitativos sobre la toxicidad de este producto.
Síntomas específicos en ensayos sobre animales: Test de irritación ocular (conejos): Sin irritación
Informaciones adicionales sobre toxicidad: No pueden excluirse características peligrosas.

Propiedades fisicoquímicas:

Propiedad	H ₂
Peso molecular (g/mol)	2.02
Estado físico	Gaseoso
Color	Incoloro
Olor	Inodoro
pH	N.D
Viscosidad dinámica (-258 °C) (mPa*s)	0.00057
Punto de fusión (°C)	-259

Punto de ebullición a 1 atm (°C)	-253
Punto de ignición (°C)	560
Punto de destello (°C)	-240
Límites de explosión (% Vol)	
Bajo	4
Alto	75.6
Densidad (g/l)	
a -253°C	0.07
a -0°C	0.09
ΔH_f^o (J/mol)	0
ΔG_f^o (J/mol)	0
Solubilidad a 20° (mg/l)	
En agua	1.63
En etanol	Difícilmente soluble
En éter	Difícilmente soluble

Propano:

- *Identificación del producto:*
Fórmula molecular: C₃H₈
Fórmula molecular (estructurada): CH₃CH₂CH₃
- *Identificación de peligros:*
Extremadamente inflamable.
- *Primeros auxilios:*
Tras inhalación: respirar aire fresco. Consultar con el médico en caso de malestar.
Tras contacto con la piel: aclarar con abundante agua. Eliminar ropa contaminada.
Tras contacto con los ojos: aclarar con abundante agua, manteniendo abiertos los párpados. En caso necesario, llamar al oftalmólogo.
- *Medidas de lucha contra incendios:*
Medios de extinción adecuados: Agua, CO₂, espuma, polvo.
Riesgos especiales: Combustible. En caso de incendio posible formación de gases de combustión o vapores peligrosos. Posible formación de mezclas explosivas con aire.
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.

- Medidas a tomar en caso de vertido accidental:*
 Medidas de precaución relativas a las personas: No inhalar los vapores/aerosoles. Proceder a ventilación en lugares cerrados.
 Procedimientos de recogida/limpieza: Taponar la fuga y sacar el cilindro al exterior, si ello no ofrece peligro.
- Manipulación y almacenamiento:*
 Manipulación: Evitar la carga electrostática. Trabajar bajo vitrina extractora. No inhalar la sustancia. Mantener alejado de fuentes de ignición.
 Almacenamiento: debe estar alejado de sustancias inflamables y de fuentes de calor. De +15°C a +25°C. El recipiente debe estar bien cerrado.
- Controles de exposición/protección personal*
 teratógeno catálogo IIc Sustancias con valores MAC, que han sido comprobados respecto a peligrosidad durante el embarazo, pero que no pueden ser clasificadas en ningún grupo.
 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.
 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.
- Estabilidad y reactividad:*
 Condiciones a evitar: información no disponible
 Materias a evitar: información no disponible
 Información complementaria: Mantener alejado de fuentes de ignición.
- Información toxicológica:*
 Toxicidad aguda: No nos constan datos cuantitativos sobre la toxicidad de este producto.
 Toxicidad subaguda a crónica: En la comprobación de la sustancia no se encontraron todavía investigaciones sobre la cuestión de posibles efectos teratógenos.
 Informaciones adicionales sobre toxicidad: Característica no excluible en base a consideraciones en relación con efectos estructurales.
 Tras inhalación: Posibles síntomas: Sueño, mareos, euforia, ansiedad, espasmos, incluso narcosis.

Propiedades fisicoquímicas:

Propiedad	C ₃ H ₈
Peso molecular (g/mol)	44.1
Estado físico	Gaseoso
Color	Incoloro
Olor	Casi inodoro
pH	N.D
Viscosidad dinámica	N.D
Punto de fusión (°C)	-186
Punto de ebullición (°C)	-42
Punto de ignición (°C)	470
Punto de destello (°C)	N.D
Límites de explosión (% Vol)	
Bajo	2.1
Alto	9.5
Densidad	N.D
ΔH°_f (J/mol)	-103916.376
ΔG°_f (J/mol)	-24290
Solubilidad en agua a 20° (g/l)	insoluble

Propileno:

- *Identificación del producto:*
Fórmula molecular: C₃H₆
Fórmula molecular (estructurada): CH₃CHCH₂
- *Identificación de peligros:*
Extremadamente inflamable.
- *Primeros auxilios:*
Tras inhalación: aire fresco. Consultar con el médico en caso de malestar.
Tras contacto con la piel: aclarar con abundante agua. Eliminar ropa contaminada.
Tras contacto con los ojos: aclarar con abundante agua, manteniendo abiertos los párpados. En caso necesario, llamar al oftalmólogo.
- *Medidas de lucha contra incendios:*
Medios de extinción adecuados: Agua, CO₂, espuma, polvo.
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.

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.

- *Medidas a tomar en caso de vertido accidental:*
Medidas de precaución relativas a las personas: No inhalar los vapores/aerosoles. Proceder a ventilación en lugares cerrados.
Procedimientos de recogida/limpieza: Taponar la fuga y sacar el cilindro al exterior, si ello no ofrece peligro.
- *Manipulación y almacenamiento:*
Manipulación: Mantener alejado de fuentes de ignición. Evitar la carga electrostática.
Almacenamiento: De +15°C a +25°C. Alejado de sustancias inflamables y de fuentes de calor. El recipiente debe estar bien cerrado.
- *Controles de exposición/protección personal*
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.
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.
- *Estabilidad y reactividad:*
Condiciones a evitar: información no disponible
Materias a evitar: fuerte oxidante.
Información complementaria: Mantener alejado de fuentes de ignición.
- *Información toxicológica:*
Toxicidad aguda: No nos constan datos cuantitativos sobre la toxicidad de este producto.
Informaciones adicionales sobre toxicidad: Característica no excluible en base a consideraciones en relación con efectos estructurales.
Posibles síntomas: Sueño, mareos, euforia, ansiedad, espasmos, incluso narcosis.
Tipo de análisis: LC50
Vía de exposición: inhalación.
Especies observadas: roedores – ratas.
Dosis / Duración: > 86 gm/ m³/ 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.

Propiedades fisicoquímicas:

Propiedad	C ₃ H ₆
Peso molecular (g/mol)	42.08
Estado físico	Gaseoso
Color	Incoloro
Olor	Casi inodoro
pH	N.D
Viscosidad dinámica	N.D
Punto de fusión (°C)	-185
Punto de ebullición (°C)	-48
Punto de ignición (°C)	455
Punto de destello (°C)	N.D
Límites de explosión (% Vol)	
Bajo	2
Alto	11.7
Densidad	N.D
ΔH_f^o (J/mol)	20431.584
ΔG_f^o (J/mol)	62205
Solubilidad en agua a 20° (g/l)	Insoluble

Metano:

- *Identificación del producto:*
Fórmula molecular: CH₄
- *Identificación de peligros:*
Extremadamente inflamable.
- *Primeros auxilios:*
Tras inhalación: respirar aire fresco.
Tras contacto con la piel: aclarar con abundante agua. Eliminar ropa contaminada.
Tras contacto con los ojos: aclarar con abundante agua, manteniendo abiertos los párpados. En caso necesario, Llamar al oftalmólogo.

- *Medidas de lucha contra incendios:*
 Medios de extinción adecuados: Agua, CO₂, espuma, polvo.
 Riesgos especiales: Combustible. En caso de incendio posible formación de gases de combustión o vapores peligrosos. Posible formación de mezclas explosivas con aire.
 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.
- *Medidas a tomar en caso de vertido accidental:*
 Medidas de precaución relativas a las personas: No inhalar los vapores/aerosoles. Proceder a ventilación en lugares cerrados.
 Procedimientos de recogida/limpieza: Taponar la fuga y sacar el cilindro al exterior, si ello no ofrece peligro.
- *Manipulación y almacenamiento:*
 Manipulación: Mantener alejado de fuentes de ignición. Evitar la carga electrostática.
 Almacenamiento: De +15°C a +25°C. Alejado de sustancias inflamables y de fuentes de calor. El recipiente debe estar bien cerrado.
- *Controles de exposición/protección personal*
 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.
 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.
- *Estabilidad y reactividad:*
 Condiciones a evitar: Información no disponible
 Materias a evitar: Información no disponible
 Información complementaria: Mantener alejado de fuentes de ignición.
- *Información toxicológica:*
 Toxicidad aguda: No nos constan datos cuantitativos sobre la toxicidad de este producto.

Propiedades fisicoquímicas

Propiedad	CH ₄
Peso molecular (g/mol)	16.04
Estado físico	Gaseoso
Color	Incoloro
Olor	<u>Casi inodoro ojo ojo</u>
pH	N.D
Viscosidad dinámica	N.D
Punto de fusión (°C)	-182
Punto de ebullición (°C)	-161
Punto de ignición (°C)	537
Punto de destello (°C)	N.D
Límites de explosión (% Vol)	
Bajo	5
Alto	15
Densidad	N.D
ΔH°_f (J/mol)	-74901.852
ΔG°_f (J/mol)	-50460
Solubilidad en agua a 20° (g/l)	insoluble

Separación del producto:

Para separar una mezcla de gases en componentes individuales o en fracciones técnicas adecuadas para su posterior transformación se utilizan los siguientes procesos: condensación, compresión, absorción, fraccionamiento, y adsorción.

La condensación:

Es la primera etapa de separación de los gases. Valiéndose de la condensación, el gas se transforma en sistema bifásico el cual, después, mecánicamente, se separa en gas y líquido. Como agente refrigerante se utiliza, en primer lugar, el agua el aire. Con el fin de aumentar el número de componentes que se condensan es necesario seguir rebajando la temperatura por medio de otros refrigerantes como amoníaco, freones, etano, y propano que se evaporan.

La compresión:

Se aplica en los esquemas de separación de los gases conjuntamente con la condensación. Al aumentar la presión de los gases se crean las condiciones más favorables para la condensación de hidrocarburos.

La absorción:

Proceso en el que los distintos componentes del gas se absorben en el líquido (absorbente) que entra en contacto con el primero. La eficacia de la absorción depende de la temperatura y de la presión a que se realiza el proceso, así como de las propiedades físico-químicas del gas y del absorbente empleado, de la velocidad de movimiento del gas que se absorbe y de la cantidad de absorbente suministrado.

La influencia de la presión en el proceso de absorción viene determinada por la ley de Henry. De acuerdo con esta ley, la solubilidad del gas en el líquido es proporcional a su presión parcial en el vapor sobre el líquido. Si no varía la temperatura, un aumento de la presión contribuye a la absorción.

Al incrementarse la temperatura disminuye la solubilidad del gas en el líquido, la absorción se retarda y puede cesar por completo. En las instalaciones tecnológicas, al extraer el gas propano y el gas butano, se mantiene la temperatura no superior a 35 °C.

La elección del absorbente depende de las propiedades del gas que se absorbe. Los gases de hidrocarburos se extraen de mejor manera por los hidrocarburos líquidos de la gasolina ligera los cuales, por la estructura y masa molecular, son próximos a los primeros. Por cuanto el absorbente ligero posee alta presión de vapor, éste, en grado considerable es arrastrado por el gas que sale del absorbedor. Habitualmente, en las instalaciones de absorción se aplica la absorción en dos etapas: de absorbente principal sirve la gasolina y, después, el gas que sale del absorbedor se lava con líquido de fracciones pesadas, por ejemplo, con fracción de queroseno-gasoil, con el fin de extraer a partir del gas la gasolina arrastrada.

La absorción del gas por el líquido viene acompañada de desprendimiento de calor y, para lograr que en este caso no empeoren las condiciones de la absorción, en las instalaciones tecnológicas se utiliza una serie de métodos especiales. Uno de los métodos eficaces para aumentar el grado de extracción de los componentes requeridos es el enfriamiento del absorbente y del gas antes de suministrarlos al absorbedor hasta una temperatura inferior a la de trabajo.

El gas absorbido en el proceso correspondiente se separa del absorbente en la columna-desorbedor de desprendimiento. Para la desorción son necesarias las condiciones contrarias a aquellas en las cuales conviene llevar a cabo la absorción, es decir, temperatura elevada baja presión.

La adsorción:

Este método de separación de gases se encuentra poco difundido en la industria. Dicho método se basa en la capacidad de algunas sustancias sólidas con superficie desarrollada (carbón activado, gel de sílice, etc) de adsorber selectivamente diferentes componentes del gas. A semejanza de los absorbentes líquidos los adsorbentes sólidos adsorben mejor hidrocarburos pesados. La adsorción se utiliza para extracción de componentes requeridos a partir de mezclas en las cuales el contenido de hidrocarburos a extraer no supera 50 mg/m^3 , así como a partir de los gases que contienen aire.

El fraccionamiento:

Es la etapa final de separación de las mezclas gaseosas. Este procedimiento se aplica para la obtención de hidrocarburos individuales de alta pureza. Debido a que es difícil separar en componentes la mezcla de gases valiéndose de los esquemas existentes de su separación, para el fraccionamiento se suministra el líquido por separado del gas por el método de condensación-compresión o por el de absorción. La particularidad del fraccionamiento de los gases licuados en comparación el de la separación de las fracciones de petróleo radica en la necesidad de separar productos muy próximos por la temperatura de ebullición y de obtener comerciales de alto grado de pureza. El fraccionamiento de los gases licuados se destaca también por la elevada presión en las columnas, puesto que para crear el reflujo es necesario condensar los productos superiores de las columnas de fraccionamiento en enfriadores de aire y de agua ordinarios sin recurrir al frío artificial. Por ejemplo, si se quiere condensar el isobutano a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, es preciso mantener la presión en el recipiente de reflujo de la columna de butano y, por consiguiente, en la propia columna no inferior a 0.52 MPa .

Destilación extractiva:

La destilación extractiva es utilizada para separar propano de propileno, esto se hace adicionando una tercera sustancia como por ejemplo DMF (dimetilformamida) o NMP (n-metilpirrolidona).

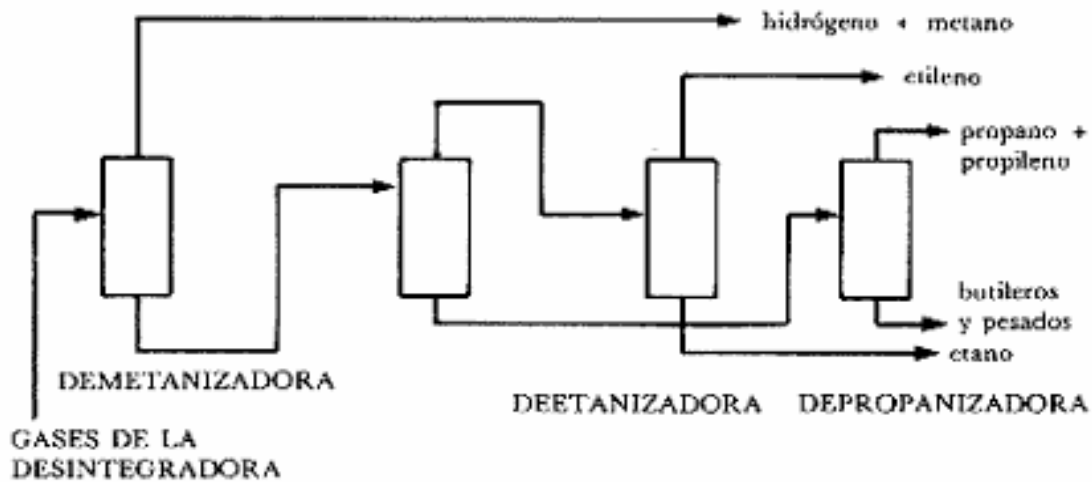
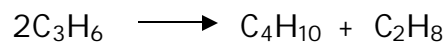


Figura 7. Destilación fraccionada de los gases de la desintegradora.

Cinética química:

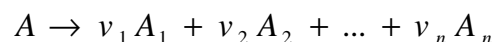
Al inicio de este proyecto se estudiaron tres reacciones para el craqueo térmico del propano:



en este punto nos encontramos con el problema de buscar una cinética que incluyera los valores de las constantes de velocidad para las dos reacciones de descomposición. Una revisión bibliográfica nos indica que para deducir la ecuación cinética de la reacción de craqueo térmico de hidrocarburos se puede partir o bien del conocimiento de su mecanismo concreto, es decir, del conocimiento de todos los procesos elementales que en su suma constituyen el proceso total o bien a partir de algunas consideraciones cualitativas generales que concuerden con la experiencia. El primer camino es prácticamente imposible, puesto que, a excepción de algunas reacciones a la llama rarificada, no se conoce el mecanismo detallado de la inmensa mayoría de las reacciones químicas. Por ello el segundo camino es real.

Podemos aproximarnos a la deducción de la ecuación cinética del craqueo térmico, como ha sido demostrado por G. M. Pánchenkov y B. Y. Baránov, guiándonos por dos consideraciones sobre la naturaleza de los procesos que tienen lugar. Estas consideraciones llevan a un tipo formalmente único de ecuación final.

En general, si la reacción de craqueo térmico se enfoca desde el punto de vista de transformación total de sustancia inicial, entonces, esta puede escribirse en la forma siguiente:



Estequiometría de la reacción y datos termodinámicos

La distribución de productos para una alimentación de propano se muestra en la figura 8.

La distribución de productos para conversiones bajas no es muy clara, pero observando esta figura, para conversiones altas las reacciones secundarias de los principales productos son más significativas. Sin embargo, esto es razonable, al asumir que los reactantes originales continúan su descomposición a lo largo de la trayectoria del mecanismo original, y la cinética de primer orden es observada con claridad a conversiones altas.

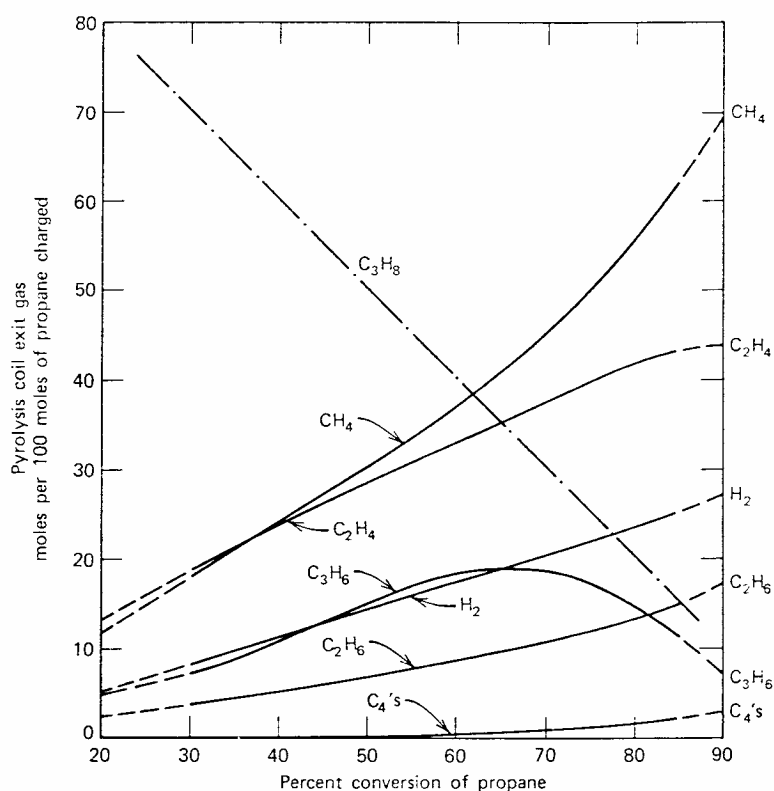
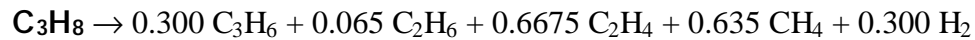


Figura 8

Product distribution for propane pyrolysis. [From Schutt, *Chemical Engineering Progress*, 50 (415), 1954. Used with permission.]

Con esta información de distribución de productos, a medida que la conversión aumenta, se establece que las expresiones de velocidad para las reacciones secundarias, no son esenciales desde el punto de vista del diseño de el reactor.

Para este propósito podemos considerar la reacción estequiométrica dada por la siguiente ecuación:



El parámetro de expansión volumétrico e , puede ser así tomado como 0.9675.

La distribución de los productos puede variar un poco con la temperatura, pero la estequiometría indicada anteriormente es suficiente para el diseño preliminar propuesto.

La reacción de pirolisis obedece la cinética de primer orden, con una constante de velocidad igual a:

$$K = 3.98 * 10^{12} \exp(-59100/(R * T)) \quad \text{s}^{-1} \quad (1)$$

Donde la temperatura está dada en K y la constante R está dada en cal/(mol.K).

La siguiente expresión provee una buena representación de la viscosidad de la mezcla en el rango de temperatura, presión y composición de interés.

$$\mu(cp) = 10^{-4} (2.37 + 0.708 * X - 0.411 * X^2) * T^{2/3} \quad (2)$$

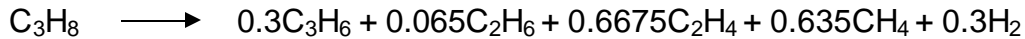
Donde X es la conversión del propano y la temperatura está da en K.

Nota: La teoría cinética predice que μ debe ser proporcional a $T^{1/2}$, pero su dependencia con $T^{2/3}$, provee un mejor ajuste de los resultados calculados por los métodos de Reid y Sherwood.

CALCULOS

Análisis termodinámico:

El análisis termodinámico se hará de acuerdo a la reacción de craqueo térmico:



El sistema fue considerado ideal por las altas temperaturas y las bajas presiones que se manejan en el reactor.

Comportamiento del calor de reacción con la temperatura

Para determinar como variaba el calor de reacción con la temperatura se utilizo la siguiente ecuación válida para sistemas ideales.

$$\Delta H_{rxn}(T) = \Delta H_{rxn}^o + \int_{T_o}^T \Delta C_p^o dT \quad (3)$$

$$\Delta H_{rxn}^o = \sum s_i * \Delta H_{f,i}^o \quad (4)$$

$$\Delta C_p^o = \sum s_i * (a_i + b_i * T + c_i * T^2 + d_i * T^3) \quad (5)$$

donde:

$\Delta H_{rxn}(T)$: es el calor de reacción a la temperatura T

ΔH_{rxn}^o : calor de reacción a las condiciones estándar ($T_o = 25^\circ \text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$)

s_i : coeficiente estequiométrico del compuesto i en la reacción

$\Delta H_{f,i}^o$: calor de formación del compuesto i a las condiciones estándar

a_i, b_i, c_i, d_i : constantes de la expansión polinomial de la capacidad calorífica

De acuerdo a la figura obtenida al graficar ΔH_{rxn} vs T (fig 9) La reacción es altamente endotérmica, pero su calor de reacción disminuye bruscamente a partir de los 800 K.

Comportamiento de la energía libre de Gibbs con la temperatura

La expresión utilizada para determinar la energía libre de Gibbs a diferentes temperaturas fue la siguiente:

$$\Delta G(T) = \Delta H_{rxn}(T) - T * \left[\frac{\Delta H_{rxn}^o - \Delta G_{rxn}^o}{T_o} + \int_{T_o}^T \frac{\Delta Cp^o}{T} dT \right] \quad (6)$$

$$\Delta G_{rxn}^o = \sum s_i * \Delta G_{f,i}^o \quad (7)$$

donde:

$\Delta G(T)$: energía libre de Gibbs a la temperatura T

ΔG_{rxn}^o : energía libre de Gibbs de reacción a las condiciones estándar

$\Delta G_{f,i}^o$: energía libre de Gibbs del compuesto i a las condiciones estándar

Las ecuaciones (6) y (7) son válidas solo para sistemas ideales.

La energía libre de Gibbs es positiva hasta 725 K, lo que indica que la reacción se empieza a dar espontáneamente a partir de esta temperatura.

La energía libre de Gibbs se grafica en función de la temperatura en la figura 10.

Comportamiento de la constante de equilibrio con la temperatura

La ecuación utilizada para calcular K (constante de equilibrio) a diferentes temperaturas en sistemas ideales, fue la siguiente:

$$\ln(K) = -\frac{\Delta G_{rxn}(T)}{R * T} \quad (8)$$

donde R es la constante de los gases ideales e igual a 8.314 J/mol.K

La constante de equilibrio es directamente proporcional a la temperatura y positiva a temperaturas mayores a 725 K. (figura 11)

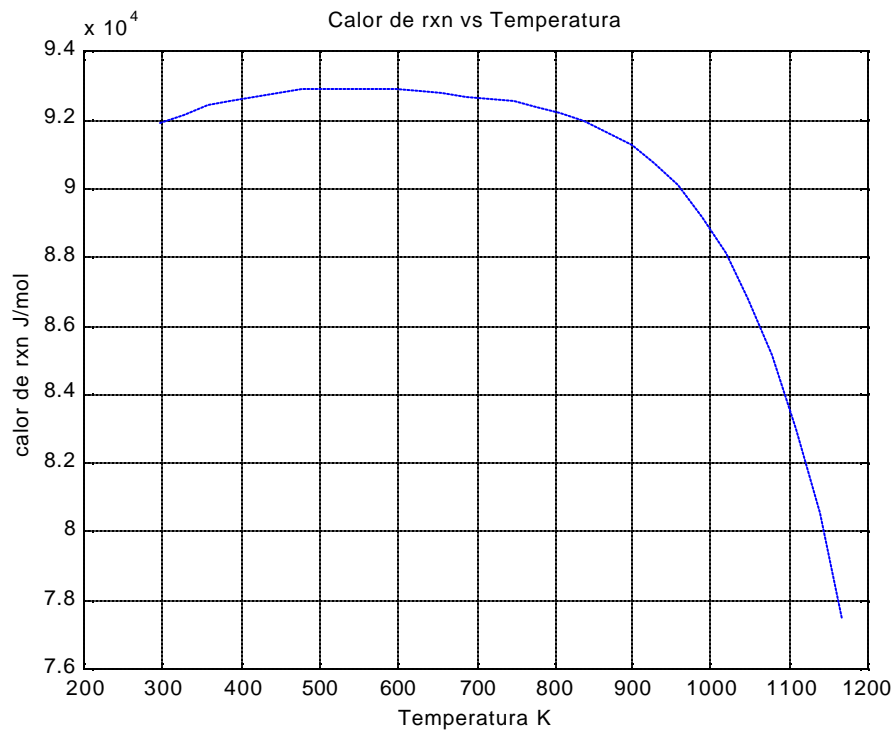


figura 9

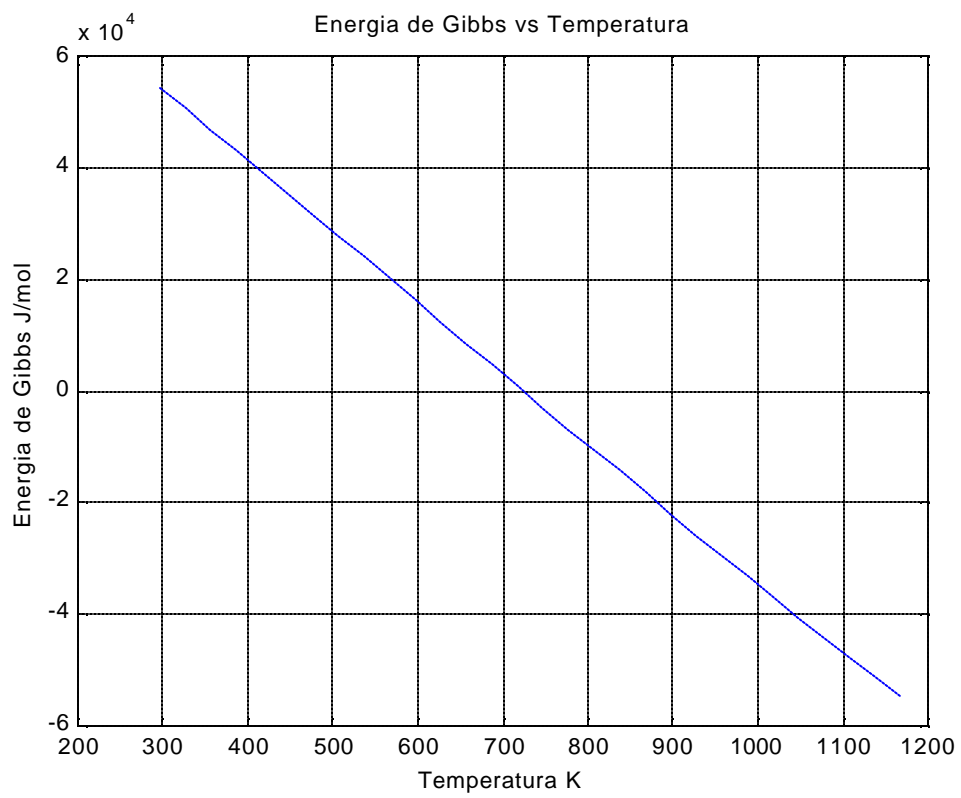


figura 10

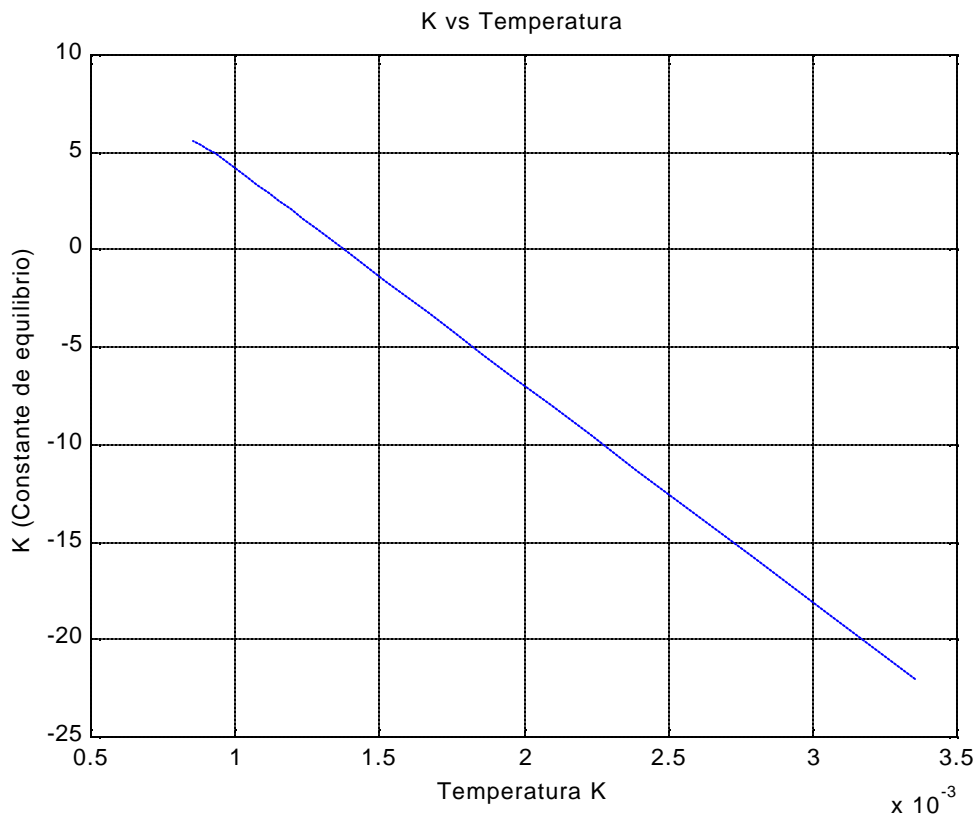


figura 11

Criterio de productividad:

Basados en la literatura sobre la producción mundial de propileno 50 millones de toneladas al año, se calculó la producción del proceso dividiendo el anterior valor por 250, dando como resultado 200 mil toneladas al año.

La planta operara 335 días al año, los otros días se dejaron para mantenimiento de la misma. Así pues, el flujo másico de propileno será 2698.2459 kg/h con un grado de pureza del 94%.

Conveniencia de un reactor isotérmico o no isotérmico:

En un principio se pensó que el craqueo térmico de propano para producir propileno podría ser isotérmico, sin embargo, esto solo se podía lograr en hornos muy pequeños, caso contrario al de nosotros, puesto que la producción requerida es muy grande.

Un horno de pirólisis no se puede asumir isotérmico por las altas temperaturas que se manejan dentro del reactor, lo que hace muy difícil mantener las condiciones de isothermicidad, también los altos valores del calor de reacción para las reacciones de descomposición de hidrocarburos hacen todavía más difícil mantener una temperatura constante durante el proceso.

DESARROLLO DE LOS CALCULOS

Balances de materia:

Balances molares:

Los balances de materia que se muestran a continuación, se hicieron en base al esquema de la figura 12; este es un diagrama global del proceso. Esto se hizo con el propósito de tener unos valores de flujos másicos iniciales para diseñar el reactor.

A cada compuesto se le asignó una letra con el fin de facilitar la nomenclatura. A continuación se muestra como quedaron asignadas las nuevas variables:

A = C_3H_8
 B = C_3H_6
 C = C_2H_6
 D = C_2H_4
 E = CH_4
 F = H_2

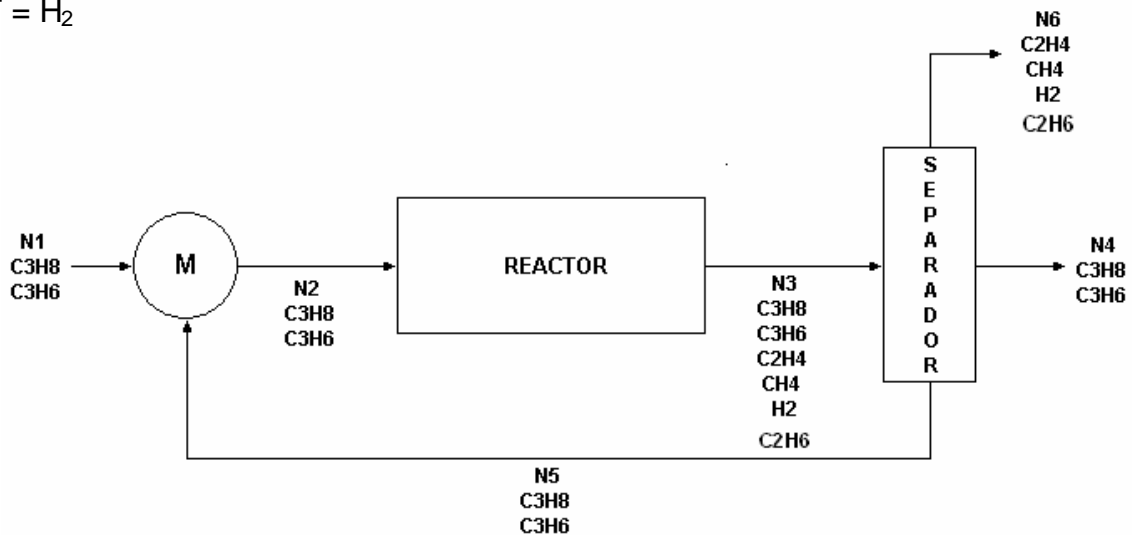


Figura 12

Los balances para cada unidad son los siguientes:

Mezclador (M):

Compuesto	Balance
A	$N_A^2 = N_A^1 + N_A^5$
B	$N_B^2 = N_B^1 + N_B^5$

Reactor:

Compuesto	Balance
A	$N_A^3 = N_A^2 - r$
B	$N_B^3 = N_B^2 + 0.3 * r$
C	$N_C^3 = 0 + 0.65 * r$
D	$N_D^3 = 0 + 0.6675 * r$
E	$N_E^3 = 0 + 0.635 * r$
F	$N_F^3 = 0 + 0.3 * r$

Separador:

Compuesto	Balance
A	$N_A^4 + N_A^5 = N_A^3$
B	$N_B^4 + N_B^5 = N_B^3$
C	$N_C^6 = N_C^3$
D	$N_D^6 = N_D^3$
E	$N_E^6 = N_E^3$
F	$N_F^6 = N_F^3$

Además de estas ecuaciones se uso una relación adicional:

Conversión: se tomo una conversión del 65 % respecto al propano.

N⁴ que es la producción que se va a obtener durante el proceso y es igual a 591.1451 kmol/h con una composición de propileno de 94 % mol.

También se conoce la composición de la alimentación que es 98.9 % mol de propano.

Se resolvió el sistema de ecuaciones simultáneamente obteniendosen los siguientes resultados.

Mezclador:

compuesto	Corriente 1		Corriente 2		Corriente 5	
	kmol/h	%	kmol/h	%	kmol/h	%
C ₃ H ₈	1820.24	98.9	2745.8003	98.59	925.5613	98
C ₃ H ₆	20.25	1.1	39.1343	1.41	18.889	2
Total	1840.4843	100	2784.9346	100		100

Reactor:

compuesto	Corriente 2		Corriente 3	
	kmol/h	%	kmol/h	%
C ₃ H ₈	2745.8003	98.59	961.0301	21.3
C ₃ H ₆	39.1343	1.41	574.5654	12.74
C ₂ H ₄	0	0	1191.54	26.41
CH ₄	0	0	1133.34	25.12
H ₂	0	0	535.54	11.87
C ₂ H ₆	0	0	115.95	2.57
Total	2784.9346	100	4511.6998	100

Separador:

compuesto	Corriente 4		Corriente 6	
	kmol/h	%	kmol/h	%
C ₃ H ₈	555.68	94	0	0
C ₃ H ₆	35.47	6	0	0
C ₂ H ₄	0	0	1191.54	40.03
CH ₄	0	0	1133.34	38.08
H ₂	0	0	535.54	17.99
C ₂ H ₆	0	0	115.95	3.9
Total	591.1451	100	2976.1043	100

Balances másicos:

compuesto	F1 (kg/h)	F2 (kg/h)	F3 (kg/h)	F4 (kg/h)	F5 (kg/h)	F6 (kg/h)
C ₃ H ₈	80080	120815.21	42285.32	24449.92	40724.7	0
C ₃ H ₆	850.5	1643.64	24131.7468	1489.74	793.338	0
C ₂ H ₆	0	0	3482.1	0	0	3482.1
C ₂ H ₄	0	0	33357.24	0	0	33357.24
CH ₄	0	0	18132.8	0	0	18132.8
H ₂	0	0	1070.8	0	0	1070.8
Total	80930.5	122458.85	122460.01	25939.66	41518.04	56042.94

DISEÑO DEL REACTOR

Un análisis preliminar del diseño del reactor propuesto puede ser manejado como un modelo de flujo pistón (reactor PFR), para un sistema no isotérmico.

Si las condiciones de flujo están en régimen turbulento, la suposición de un perfil de velocidad lineal, puede ser razonable y, esto es apropiado para desprestigiar las variaciones radiales de la velocidad, temperatura y composición. Además la variación de la presión a lo largo del reactor será tomada en cuenta ya que en el diseño del reactor es muy importante la caída de presión en tuberías.

El problema del diseño del reactor se enfrentará haciendo un seguimiento de las variaciones de temperatura, presión y conversión del propano a lo largo de la longitud del reactor; y para este fin se segmentará esta longitud en un $\Delta L = 20$ ft, que se considera debido a los grandes tamaños de los reactores de este tipo. También se ha escogido trabajar con un diámetro de tubo de 8 in y cedula 40 ($D_i = 7.981$ in, $D_o = 8.625$ in), debido a que el valor del flujo de alimentación a el reactor es muy grande, y se necesita que la caída de presión en cada segmento del reactor no sea tan elevada.

Condiciones de entrada al reactor

La alimentación al reactor es $F = 33746.9449$ lb/h, que se determinó dividiendo el flujo másico de la corriente de alimentación al reactor por un factor de 8 ; criterio que se explica a continuación como sigue:

Se decidió usar dos hornos de pirolisis, debido a la gran cantidad de alimentación a craquear (mayor demanda de calor para un horno), y la elección de la primera configuración (flujo dividido) de un horno como sistema a diseñar. (ver figura 4).

La temperatura a la entrada del reactor es $T_o = 800$ K, temperatura escogida del análisis termodinámico de la reacción objeto de estudio.

La presión a la entrada del reactor será 60 psia.

Se asume que la mezcla de gases tiene un comportamiento de gas ideal.

La conversión que se quiere lograr es de 65%, dato extraído de la figura de distribución de productos.

Para caracterizar el régimen del flujo y así mismo justificar la suposición de flujo pistón, es apropiado calcular el número de Reynolds.

$$N_{RE} = \frac{Di * G}{m} ; \quad (9)$$

Donde:

$$G = \frac{4 * F}{\rho * Di^2} , \quad (10)$$

Di es diámetro interior del tubo expresado en ft, m se calcula de la ecuación (2) y se transforma a unidades consistentes.

Si calculamos el N_{RE} a las condiciones de entrada, $X_o = 0$ y $T_o = 800K$, se obtienen los siguientes valores:

$$m = 2.0424 * 10^{-2} \text{ cp} = 4.9408 * 10^{-2} \text{ lb/(h.ft)} \quad \text{y un } N_{RE} = 1.02698 * 10^6$$

Comprobándose así que el flujo es altamente turbulento, y que la suposición de flujo pistón si es apropiada.

Para la operación en estado estable del reactor de flujo pistón la ecuación básica de diseño es:

$$\frac{dX}{dV} = \frac{-r_A}{F_{Ao}} ; \quad (11)$$

Donde:

$$F_{Ao} = C_{Ao} * n_o ;$$

$$-r_A = K * C_A ; \quad \text{y} \quad C_A = \frac{C_{Ao} * (1 - X)}{(1 - e * X)} * \frac{T_o}{T} * \frac{P}{P_o}$$

Luego:

$$\int_0^V \frac{dV}{n_o} = \int_{X_{sal}}^{X_{ent}} \frac{(1 + 0.9675 * X)}{K * (1 - X)} * \frac{T_o}{T} * \frac{P_o}{P} dX \quad (12)$$

Integrando con respecto al volumen del reactor y reemplazando el volumen de este por de un cilindro en la anterior ecuación, tenemos:

$$\frac{\rho * Di^2 * \Delta L}{4 * n_o} = \int_{X_{sal}}^{X_{ent}} \frac{(1 + 0.9675 * X)}{K * (1 - X)} * \frac{T_o}{T} * \frac{P_o}{P} dX \quad (13)$$

El siguiente paso es calcular el volumen del reactor requerido y la relación de la temperatura y la presión con la conversión, usando un balance de energía y ecuaciones convencionales para el flujo de fluidos.

En las unidades de craqueo térmico, la mayoría de la energía requerida se consume en la sección radiante del horno tubular. El calor necesario para un segmento ΔL del reactor, está dado por la siguiente expresión:

$$dQ = q * Do * p * \Delta L \quad (14)$$

Donde:

Do es el diámetro exterior del tubo expresado en ft.
 q es el calor por unidad de área expresado en Btu/(h.ft²).

El balance de energía en elemento diferencial del reactor es:

$$q * p * Do * \Delta L = \sum_{T_{ref}}^{T_{sal}} (F_i * C_{pi} * dT) - \sum_{T_{ref}}^{T_{ent}} (F_i * C_{pi} * dT) - \frac{F_{Ao} * \Delta H_{rxn}(T_{ref}) * (X_{sal} - X_{ent})}{S_A} \quad (15)$$

La caída de presión a través del reactor tubular de longitud ΔL puede ser expresada en función del factor de fricción f como:

$$\frac{\Delta P}{r} = - \frac{2 * f * \Delta L * u^2}{g_c * Di} \quad (16)$$

Donde:

$$u = u_o * (1 + e * X) * \frac{T}{T_o} * \frac{P_o}{P} \quad (17)$$

$$r = \frac{P * M}{R * T} \quad (18.1); \quad M = \sum \frac{F_i}{F_T} * M_i \quad (18.2)$$

f se calcula puede ser calculado conocido el número de Reynolds del fluido usando la figura 13.

Para evaluar la caída de presión en cada segmento se utilizará la temperatura, la presión y la conversión promedios de este.

Si tabulamos la variación del factor de fricción con la temperatura, la conversión y el número de Reynolds, empleando la figura 13 y con una rugosidad de material $k_T = 0.00015$ para el material escogido:

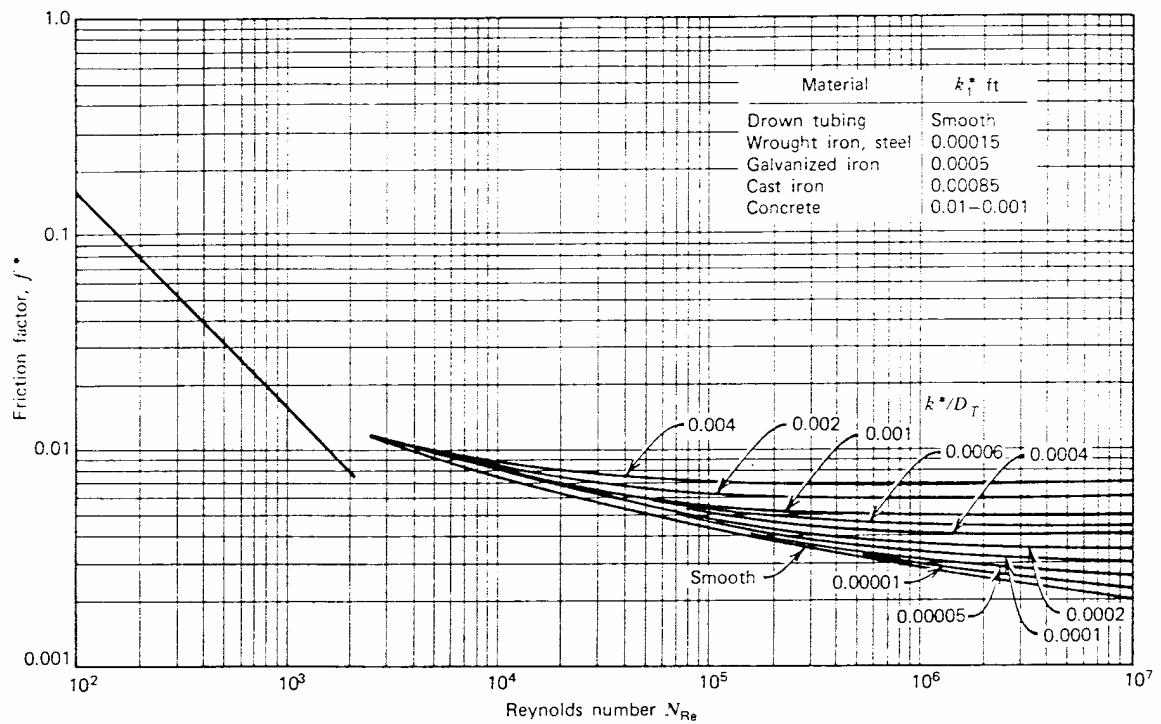


Figura 13

Friction-factor chart. (From *Unit Operations of Chemical Engineering* by W. L. McCabe and J. C. Smith. Copyright © 1967. Used with permission of McGraw-Hill Book Company.)

Tabla 3

Acero Carbón	T = 800 K		T = 1000 K	
	X = 0	X = 0.65	X = 0	X = 0.65
μ (cp)	$2.0424 \cdot 10^{-2}$	$2.2893 \cdot 10^{-2}$	$2.37 \cdot 10^{-2}$	$2.6566 \cdot 10^{-2}$
N_{RE}	$1.02698 \cdot 10^6$	$9.1622 \cdot 10^5$	$8.8504 \cdot 10^5$	$7.8956 \cdot 10^5$
f	0.0036	0.0036	0.0036	0.0036

Se observa que el este factor no es función de la temperatura, la conversión y el número de Reynolds, y se comporta como una constante.

La tabla estequiométrica de la reacción objeto de estudio es presentada a continuación:

Tabla 4

Especie	Fi
A	$F_{A_0}*(1-X)$
B	$F_{A_0}*(1.4252*10^{-2}+0.3*X)$
C	$0.065* F_{A_0}*X$
D	$0.6675* F_{A_0}*X$
E	$0.635* F_{A_0}*X$
F	$0.3* F_{A_0}*X$
$\sum Fi = F_T$	$FA_0 * (1.0143 + 0.9675 * X)$

Cálculo del flujo volumétrico:

$$F_{A_0} = \frac{2745.8003}{16} = 171.6125 \text{ Kmol/h} = 1.7161*10^5 \text{ mol/h}$$

$$r_{MOLAR} = \frac{P}{R*T} = \frac{60}{10.73*800*1.8} = 3.8832*10^{-3} \text{ mol/ft}^3$$

$$n_o = \frac{F_{A_0}}{r_{MOLAR}} = \frac{1.7161*10^5}{3.8832*10^{-3}} = 97430.3334 \text{ ft}^3/\text{h} = 27.0640 \text{ ft}^3/\text{s}$$

Reemplazando en la ecuación (8); tenemos:

$$\frac{p*20*Di^2}{4*27.064*12^2} = \frac{(1+0.9675*X_{PROM})*60}{3.98*10^{12}*\exp(-59100/(1.987*T_{PROM}))} * \frac{T_{PROM}}{P_{PROM}} * \frac{\Delta X}{(1-X_{PROM})} \quad (19)$$

Donde:

Di debe estar expresado en in.

$$T_{PROM} = \frac{T_o + T_1}{2} \text{ K}; \quad P_{PROM} = \frac{P_o}{P_1} \text{ psi};$$

$$X_{PROM} = \frac{X_o + X_1}{2}; \quad \Delta X = X_o - X_1$$

Luego:

$$\Delta X = 2.1389*10^{11}*\exp(-29743.3317/T_{PROM}) * \frac{P_{PROM}}{T_{PROM}} * \frac{(1-X_{PROM})}{(1+0.9675*X_{PROM})} \quad (20)$$

Cálculo de la velocidad media del gas:

Utilizando la ecuación (12), obtenemos la siguiente ecuación:

$$u = 372.1567 * \frac{(1 + 0.9675 * X_{PROM})}{Di^2} * \frac{T_{PROM}}{P_{PROM}} \quad (21)$$

Donde:

Di debe estar expresado en in.

Cálculo de la densidad local:

Utilizando la (18.2), obtenemos la siguiente ecuación:

$$M = \frac{[(1 - X_{PROM}) * 44 + (1.423 * 10^{-2} + 0.3 * X_{PROM}) * 42 + 0.6675 * X_{PROM} * 28]}{(1.01423 + 0.9675 * X_{PROM})} + \dots$$
$$\dots + \frac{[0.635 * X_{PROM} * 16 + 0.3 * X_{PROM} * 2]}{(1.01423 + 0.9675 * X_{PROM})} \quad (22)$$

Reemplazando en la ecuación (18.1), tenemos que la densidad local de la mezcla está dada por la expresión:

$$r = \frac{P_{PROM}}{T_{PROM}} * \frac{2.3091}{(1.01423 - 0.9675 * X_{PROM})} \quad (23)$$

y reemplazando en la ecuación (16) tenemos:

$$\Delta P = \frac{2.3091 * 20 * 2 * f * (372.1567)^2 * (1 + 0.9675 * X_{PROM})}{(1.01423 + 0.9675 * X_{PROM}) * 144 * Di^5 * 32.174} * \frac{T_{PROM}}{P_{PROM}} * 12$$
$$\Delta P = \frac{33133.5610 * (1 + 0.9675 * X_{PROM}) * f}{(1.01423 + 0.9675 * X_{PROM}) * Di^5} * \frac{T_{PROM}}{P_{PROM}} \quad (24)$$

Donde:

Di = 7.98in ; f = 0.0036

Para poder solucionar el sistema de ecuaciones (20) y (24) que se encuentran en función de la temperatura, presión y conversión promedios; debemos incluir la ecuación (15) del balance de energía. Para ello vamos a asumir un $q=20000$ Btu/(h.ft), valor escogido de la literatura (flujo de calor máximo permisible en la zona de radiación) y requerido para transformar la cantidad de materia prima que entra al serpentín de reacción. Además se emplearan los mismos valores de las constantes para las capacidades caloríficas de las sustancias que se utilizaron en análisis termodinámico y los datos proporcionados en la tabla estequiométrica de estas sustancias. La temperatura de referencia escogida para efectuar los cálculos es $T_{REF} = 800$ K; y de la ecuación (3) tenemos que el $\Delta H_{rxn}(T_{REF}) = 22030.5834$ cal/mol. Finalmente reemplazamos todos los valores en el balance de energía y aplicamos los respectivos factores de conversión para que ésta tenga unidades consistentes.

Los datos obtenidos a lo largo de la longitud del reactor se presentan a continuación en la tabla 5:

Tabla 5

L (ft)	T (K)	P (psi)	X	L (ft)	T (K)	P (psi)	X
0	800	60	0	380	993.884	55.3422	2.01E-01
20	817.244	59.8039	5.35E-05	400	996.314	55.0253	2.27E-01
40	834.149	59.603	1.65E-04	420	998.649	54.6991	2.53E-01
60	850.686	59.3973	3.88E-04	440	1000.93	54.3634	2.79E-01
80	866.807	59.1868	8.15E-04	460	1003.2	54.0179	3.05E-01
100	882.436	58.9715	1.60E-03	480	1005.47	53.6624	3.31E-01
120	897.462	58.7514	2.97E-03	500	1007.75	53.2966	3.57E-01
140	911.731	58.5264	5.27E-03	520	1010.07	52.9204	3.83E-01
160	925.052	58.2964	8.94E-03	540	1012.43	52.5334	4.09E-01
180	937.217	58.0612	1.45E-02	560	1014.83	52.1354	4.35E-01
200	948.039	57.8206	2.25E-02	580	1017.29	51.7261	4.61E-01
220	957.399	57.5742	3.33E-02	600	1019.82	51.3052	4.87E-01
240	965.29	57.3215	4.71E-02	620	1022.42	50.8724	5.13E-01
260	971.817	57.0621	6.37E-02	640	1025.1	50.4273	5.38E-01
280	977.173	56.7956	8.28E-02	660	1027.86	49.9696	5.64E-01
300	981.588	56.5215	1.04E-01	680	1030.72	49.4989	5.89E-01
320	985.291	56.2394	1.27E-01	700	1033.69	49.0148	6.14E-01
340	988.478	55.949	1.51E-01	720	1036.77	48.5169	6.39E-01
360	991.304	55.65	1.76E-01				

En las figuras 14, 15 y 16 se muestran los perfiles de temperatura, presión y conversión respectivamente.

Temperatura vs Longitud

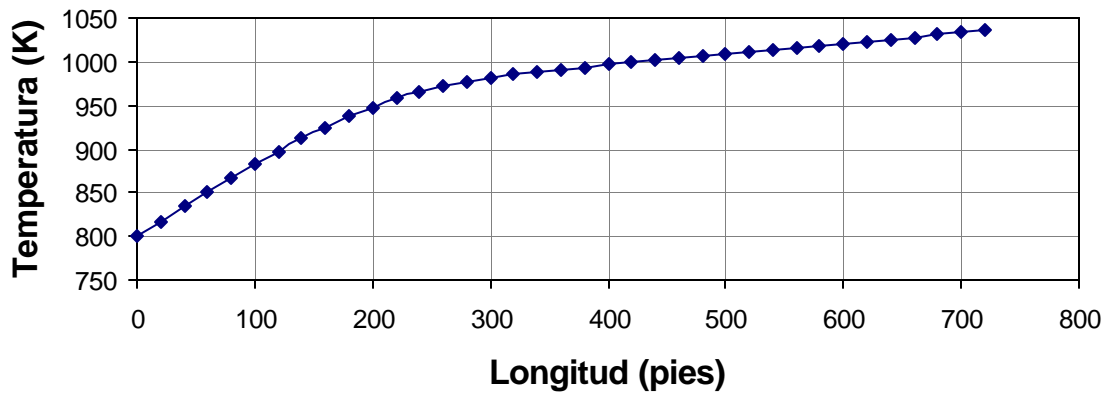


figura 14

Presión vs Longitud

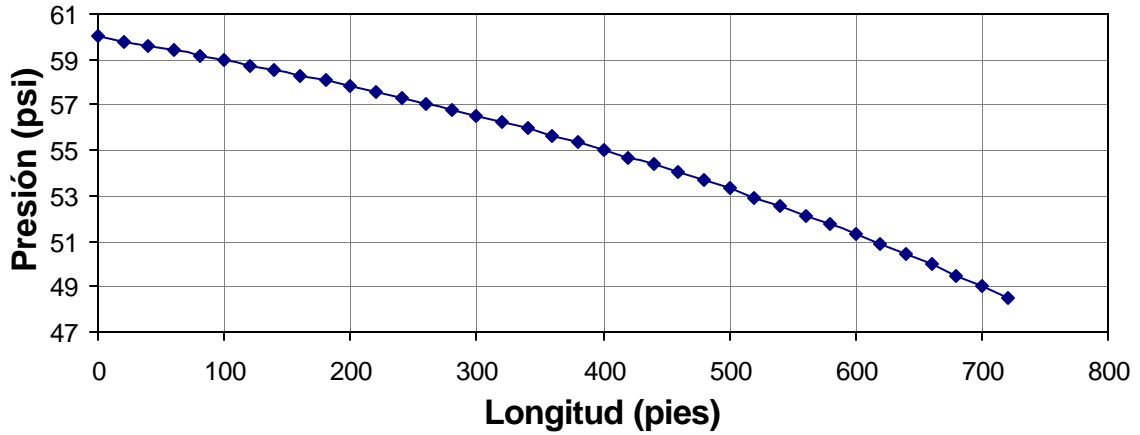


figura 15

Conversión vs Longitud

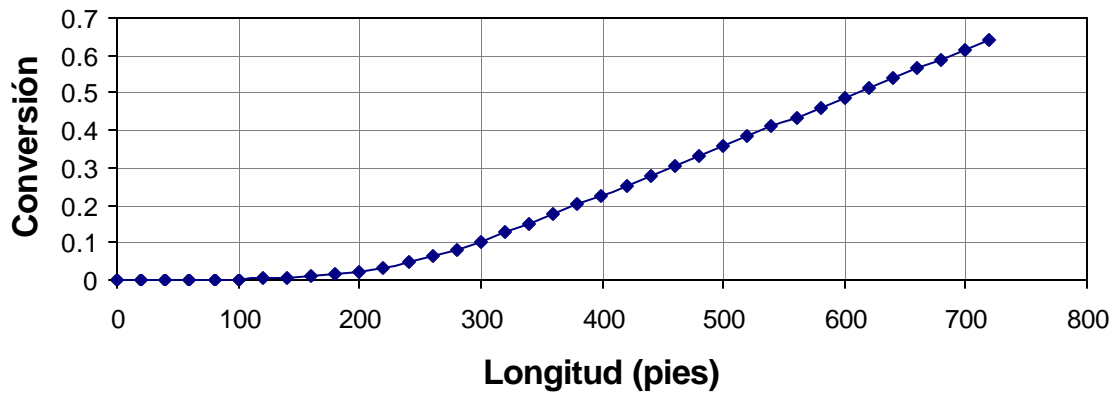


figura 16

Cálculo del volumen del reactor y el tiempo de residencia:

La longitud total hallada por el método de diferencias finitas es $L = 720$ ft, luego el volumen del reactor tubular (PFR) se puede calcular de la siguiente forma:

$$V_{REACTOR} = \frac{p * Di^2}{4} * L = \frac{p * (7.981)^2}{4 * (12)^2} * 720 = 250.1350 \text{ ft}^3$$

Entonces el tiempo de residencia de la mezcla de gases reaccionante en el reactor es:

$$t = \frac{V_{REACTOR}}{n_o} = \frac{250.1350}{27.0640} = 9.2424 \text{ segundos}$$

Prediseño mecánico del horno tubular:

Sección radiante:

Para el prediseño mecánico del horno, vamos a definir primero que todo la longitud de los tubos de la sección radiante basándonos en los datos proporcionados por la literatura (20 a 40 ft).

Longitud de los tubos = 36ft
Número de tubos $N_t = 720 / 36 = 20$

Este número de tubos será igual para cada línea de flujo (flujo dividido); es decir, el número total de tubos en la sección radiante es 80 tubos.

Para hacer una buena distribución de tubos en esta sección del horno, nos hemos basado en los tamaños típicos de los hornos que se usan en la industria petroquímica .

La distribución de los tubos se hará de la siguiente forma:

- Tendrán un arreglo cuadrado y con espaciado centro a centro de 12 in .
- La distancia mínima entre los tubos y la pared, y los tubos y el techo será 12.9375 in (1.5 veces el diámetro exterior).
- La distancia mínima entre los tubos y el piso será 15 in.
- Por cada línea de flujo se colocarán 9 tubos en el techo del horno y 11 tubos en la pared del mismo que irán sostenidos por soportes especiales.

Las dimensiones de la sección radiante serán:

Longitud = 40.0938 ft.

Ancho = 25.8750 ft.

Altura = 15.0469 ft.

El área total será:

Área cabezales = 655.5938 ft²

Área largueros = 1039.500 ft²

Área tornallamas = 836.1738 ft²

Área piso y bóveda = 1869.6563 ft²

$$A_T = \sum A_i = 4400.9238 \text{ ft}^2$$

Cálculo de la carga total de calor para el horno:

Para este cálculo se empleará el método de Lobo y Evans, descrito en el capítulo 19 del libro Procesos de transferencia de Donald Q. Kern.

Datos de los cuales se dispone:

La eficiencia del horno será del 90%.

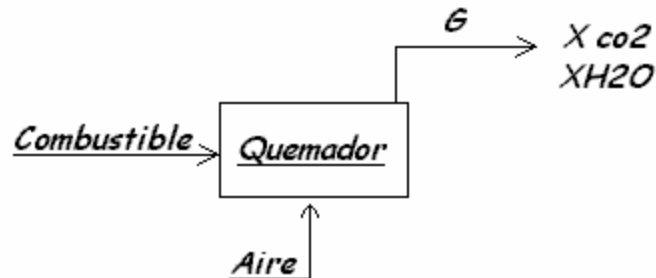
El aire se precalentará a 350 °F (450 K) y el vapor para atomizar el combustible será 0.3 lb/ lb combustible.

Se empleará aire en un 25 % en exceso para la combustión completa en el quemador, correspondiente a 21.4656 lb aire/ lb combustible; que es una

relación determinada por un balance de materia en el quemador conociendo previamente la composición del combustible a utilizar.

El combustible a utilizar es gas natural (98% CH₄, 0.3% C₂H₆, 1.1% C₃H₈, y 0.6% C₄H₁₀), con un poder calorífico de 24717.8256 Btu/lb.

Balance de materia del quemador.



Tomaremos como base de cálculo 100 lbmol/h de alimentación al quemador, para hallar la relación aire/ combustible y la composición de los gases de salida. El combustible contiene:

$$\text{Carbono: } [0.98+2*0.003+3*0.011+4*0.006]*100 = 104.3 \text{ lb-atomo/h}$$

$$\text{Hidrógeno: } [4*0.98+6*0.003+8*0.011+10*0.006]*100 = 408.6 \text{ lb-atomo/h}$$

$$\text{Oxígeno teórico} = 104.3+408.6/4 = 206.45 \text{ lbmol/h.}$$

$$\text{Aire teórico} = 206.45/0.21 = 983.0952 \text{ lbmol/h.}$$

$$\text{Aire real} = 983.0952*(1+0.25) = 1228.8690 \text{ lbmol/h.}$$

Razón aire/combustible =

$$\frac{1228.8690(\text{lbmol aire})}{100(\text{lbmol comb})} * \frac{29(\text{lb aire})}{1(\text{lbmol aire})} * \frac{1(\text{lbmol comb})}{16.602(\text{lb comb})} = 21.4656 \text{ Lb aire/ Lb comb}$$

Balance elemental para el quemador:

$$\text{Oxígeno: } 2*0.21*(1228.869) = (2*X_{CO_2} + X_{H_2O} + 2*X_{O_2}) * G$$

$$\text{Hidrógeno: } (4*0.98+6*0.003+8*0.011+10*0.006)*100 = 2*X_{H_2O} * G$$

$$\text{Carbono: } (0.98+2*0.003+3*0.011+4*0.006)*100 = 2*X_{CO_2} * G$$

$$\text{Nitrógeno: } 0.79*1228.869 = (1 - X_{H_2O} - X_{O_2} - X_{CO_2}) * G$$

Solucionando el anterior sistema de ecuaciones obtenemos que la composición del gas de combustión es:

$X_{H_2O} = 0.1535$; $X_{CO_2} = 0.0784$; $X_{O_2} = 0.0388$; $X_{N_2} = 0.7293$ y $G = 108.312$ lbmol/h

Ahora debemos hallar en primera instancia la temperatura de los gases de combustión T_G , empleando las siguiente expresiones:

$$\frac{\sum Q}{a * A_{CP} * \mathfrak{S}} = 0.173 * \left[\left(\frac{T_G}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_S}{100} \right)^4 + 7 * (T_G - T_S) \right] \quad (25)$$

Donde:

T_G = Temperatura del gas de combustión °R.

T_S = Temperatura promedio de los tubos de la sección radiante °R.

$\sum Q$ = Calor total transferido a la superficie fría .

A_{CP} = Superficie equivalente del plano frío (tubos).

a = Factor por el cual A_{CP} debe reducirse para obtener la superficie fría real, adimensional (se lee de la figura 19.11 del libro anteriormente referenciado).

\mathfrak{S} = Factor total de intercambio, adimensional (se lee de la figura 19.15).

$$e_G = \left[\frac{(q_{CO_2} + q_{H_2O})_{FG} - (q_{CO_2} + q_{H_2O})_{TS}}{(qb)_{TG} - (qb)_{TS}} \right] * \frac{100 - \%corrección}{100} \quad (26)$$

Donde:

e_G = Emisividad de la flama.

q_{CO_2} = Calor de radiación debido al dióxido de carbono, calculado a $P_{CO_2} * L$ de la figura 19.12 del libro anteriormente referenciado, Btu/(h.ft²).

q_{H_2O} = Calor de radiación debido al vapor de agua, calculado a $P_{H_2O} * L$ de la figura 19.12, Btu/(h.ft²).

P_{CO_2} = presión parcial del dióxido de carbono, atm.

P_{H_2O} = presión parcial del vapor de agua, atm.

L = Espesor de la capa de gas (longitud de la trayectoria media), ft.

qb = Calor de radiación al cuerpo negro, Btu/(h.ft²).

$$qb = 0.173 * eb * \left(\frac{T}{100} \right)^4 \quad (27), \quad eb = 1.00, \text{ y } T \text{ en } ^\circ R.$$

Suposición inicial:

$$\frac{Q}{a * A_{CP}} = 2 * \text{flujo promedio} = 2 * 20000 = 40000 \text{ Btu}/(\text{h} \cdot \text{ft}^2)$$

Si el factor de intercambio es $\mathfrak{J} = 0.57$, entonces:

$$\frac{Q}{a * A_{CP} * \mathfrak{J}} = \frac{40000}{0.57} = 70175.4386$$

De la ecuación (25), y con una temperatura promedio de los tubos T_S igual a 918.385 K ó 1653.093 °R, tenemos que T_G es igual a 2579.6346 °R.

Para calcular el espesor de la capa de gas, utilizaremos la siguiente formula recomendada para una razón de dimensiones de la sección radiante (1:2:3):

$$L = 2/3 * \sqrt[3]{(40.0938 * 25.875 * 15.0469)} = 16.661 \quad (28)$$

Para calcular de la emisividad del gas, no se tendrán en cuenta los gases diatómicos, porque poseen emisividades muy bajas y se pueden despreciar.

La presión total en la cámara de combustión $P_{TOTAL} = 1 \text{ atm}$, luego las presiones parciales para CO_2 y el H_2O se pueden calcular de la siguiente:

$$P_{CO_2} = X_{CO_2} * P_{TOTAL} = 0.0784 \text{ atm} \quad , \quad P_{CO_2} * L = 0.0784 * 16.661 = 1.3063 \text{ atm} \cdot \text{ft}$$

$$P_{H_2O} = X_{H_2O} * P_{TOTAL} = 0.1535 \text{ atm} \quad , \quad P_{H_2O} * L = 0.1535 * 16.661 = 2.5575 \text{ atm} \cdot \text{ft}$$

De la figura 19.12 (Kern), se obtienen los siguientes valores en $\text{Btu}/(\text{h} \cdot \text{ft}^2)$:

$$\begin{array}{ll} a \ T_G & \begin{array}{l} q_{CO_2} = 11000 \\ q_{H_2O} = 280000 \end{array} ; & a \ T_S & \begin{array}{l} q_{CO_2} = 2000 \\ q_{H_2O} = 5900 \end{array} \end{array}$$

$$\% \text{ corrección} = 7.5\%$$

De la ecuación (22):

$$qb(T_G) = 76608.8383 \text{ Btu}/(\text{h} \cdot \text{ft}^2) \quad \text{y} \quad qb(T_S) = 12919.1890 \text{ Btu}/(\text{h} \cdot \text{ft}^2)$$

Reemplazando en la ecuación (26), $e_G = 0.4517$

Cálculo del área del refractario A_R :

$$A_R = A_T - a * A_{CP} \quad (29)$$

De la figura 19.11 (Kern), el factor a total a dos hileras cuando cuando las dos están presentes es igual a 1.

$$A_{CP} \text{ (por tubo)} = Pt * L = 12/12 * 36 = 36 \text{ ft}^2,$$

$$a * A_{CP} = 1 * 80 * 36 = 2880 \text{ ft}^2,$$

$$A_R = 440.9238 - 2880 = 1520.9238 \text{ ft}^2$$

$$\text{Calculamos el factor } \frac{A_R}{a * A_{CP}} = 0.5281$$

y con $e_G = 0.4517$, leemos de la figura 19.15 $\mathfrak{S} = 0.54$.

$$\text{Calculamos } \sum Q = 4 * 20000 * p * Do * L = 1.30062 * 10^8 \text{ Btu/h,}$$

$$\text{Calculamos el factor } \frac{\sum Q}{a * A_{CP} * \mathfrak{S}} = \frac{1.03062 * 10^8}{2880 * 0.54} = 83630.36 \text{ Btu/(h.ft}^2)$$

Recalculamos la temperatura del gas de la ecuación (25), $T_G = 2680.8264$ °R, y volvemos a efectuar todos los cálculos hasta que la temperatura sea constante. Después de hacer varias iteraciones $T_G = 2650.3742$ °R ó 2190.7042 °F.

Para calcular la carga total para el horno también utilizaremos un método iterativo y necesitaremos las siguientes ecuaciones:

$$Q_{NETO} = Q_F + Q_A - Q_W \quad (30)$$

$$Q_F = \frac{Q_{TOTAL}}{\text{eficiencia}} \quad (31)$$

$$Q_A = \text{Aire..requerido} * \text{Haire}(T_{PRECAL}) \quad (32)$$

$$Q_W = 2\% * Q_F \quad (33)$$

$$Q_G = W * (1 + G^I + V^I) * H_{gas}(T_G) \quad (34)$$

$$Q = Q_{NETO} - Q_G \quad (35)$$

Donde:

Q_{TOTAL} = Carga total de calor en la sección radiante, Btu/h.

Q_F = Calor liberado por el combustible, Btu/h.

Q_A = Calor sensible en el aire de combustión sobre 60 °F, Btu/h.

Q_W = Perdida de calor a través de las paredes del horno (2% es un buen factor de diseño), Btu/h.

W = Cantidad de combustible

G^I = Razón aire/combustible.

V^I = Razón vapor/combustible.

$H_{aire}(T_{PRECAL})$ = Entalpía del aire a la T de precalentamiento, Btu/lb.

$H_{gas}(T_G)$ = Entalpía promedio del gas a T_G , Btu/lb.

Q = Carga de calor en la sección radiante, Btu/h (Valor conocido e igual a $1.30062 \cdot 10^8$ Btu/h).

Suposición inicial: $Q_{TOTAL} = 3320363198.03$ Btu/h

$Q_F = 36895108.922$ Btu/h

$Q_W = 7379182.1784$ Btu/h

calculamos la cantidad de combustible, el aire y el vapor de atomización requeridos:

$$W = \frac{Q_F}{\text{Poder..calorifico}} \quad (36)$$

$$W = \frac{36895108.922}{24717.8256} = 14926.8433 \text{ lb/h}$$

$$\text{Aire..requerido} = W * G^I \quad (37)$$

$$\text{Aire requerido} = 14926.8433 * 21.4656 = 320418.31378 \text{ lb/h}$$

$$\text{Vap. Atomiz} = W * V^I \quad (38)$$

$$\text{Vap. Atomiz} = 14926.8433 * 0.3 = 4478.0530 \text{ lb/h}$$

Calculamos Q_A de la ecuación (32), con $Haire(T_{PRECAL}) = 74$ Btu/lb :

$$Q_A = 23710609.8841 \text{ Btu/h}$$

de la ecuación (30) Q_{NETO} es igual a 385290536.628 Btu/h.

Calculamos Q_G de la ecuación (34), con $Hgas(T_G) = 751.0732$ Btu/lb :

$$Q_G = 255228600.769 \text{ Btu/h}$$

Entonces si reemplazamos en la ecuación (35), la carga de calor en la sección radiante es igual a $1.3059 \cdot 10^8$ Btu/h. Este dato coincide con el valor conocido en un principio e indica que el valor supuesto para la carga total de calor en la sección radiante es correcto.

Sección convectiva

Empezaremos por especificar que el tamaño nominal de los tubos para la sección convectiva será igual a el de la sección radiante del horno, con el mismo espaciado entre tubos, pero cambiará el arreglo de estos de uno cuadrado a uno triangular .

Para hallar la longitud total del serpentín de ésta sección, se tomará el mismo algoritmo de cálculo utilizado en para el diseño del reactor (diferencias finitas también con un $\Delta L = 20$ ft), pero ahora para un sistema no reaccionante.

Ecuaciones y datos a utilizar:

$$q_{CONV} * p * Do * \Delta L = \sum_{Tref}^{Tsal} (Fi * \int Cpi . dT) - \sum_{Tref}^{Tent} (Fi * \int Cpi . dT) \quad (39)$$

Las temperaturas de entrada y salida del banco de tubos de la sección convectiva son 620 y 800 K, respectivamente.

Las ecuaciones para evaluar la caída de presión, (16), (17),(18.1) y (18.2). la

La presión a la salida de de los tubos es 60 psi. Además el factor de fricción de los tubos es $f = 0.0036$.

Cálculo del flujo de calor por unidad de área en la zona convectiva

Para este cálculo se empezará por calcular primero el calor por radiación en la sección de convección, a pesar de que la longitud de trayectoria media de los gases de combustión en este punto, es más bien corta, esta radiación puede alcanzar del hasta 30% del calor total transferido en toda la sección de convección. Con este fin empleará el método de Monrad C, descrito en el capítulo 19 del libro Procesos de transferencia de Donald Q. Kern.

$$\frac{Q_{RC}}{A} = e_s * [(q_{CO_2} + q_{H_2O})_{FG} - (q_{CO_2} + q_{H_2O})_{TS}] * \frac{100 - \%corrección}{100} \quad (40)$$

Donde:

e_s = Emisividad de la superficie fría, igual a 1.

T_S = Temperatura promedio de los tubos, $T_S = 713.5 \text{ K} = 824.63 \text{ }^\circ\text{F}$.

T_G = Temperatura del gas de combustión a la salida de la sección radiante, $T_G = 2190.7042 \text{ }^\circ\text{F}$.

q_{CO_2} y q_{H_2O} = Se evalúan de la misma forma que en el caso de la determinación de la emisividad del gas.

$$L = 0.4 * P_t - 0.56 * D_o = 0.1096 \text{ ft} \quad (41)$$

$$P_{CO_2} * L = 0.0784 * 0.1096 = 0.00859 \text{ atm.ft}$$

$$P_{H_2O} * L = 0.1535 * 0.1096 = 0.0168 \text{ atm.ft}$$

$$\begin{array}{ll} \text{a } T_G & \begin{array}{l} q_{CO_2} = 1700 \\ q_{H_2O} = 600 \end{array} \text{ [Btu/h] ;} & \text{a } T_S & \begin{array}{l} q_{CO_2} = 45 \\ q_{H_2O} = 35 \end{array} \text{ [Btu/h]} \end{array}$$

$$\% \text{ corrección} = 1\%$$

De la ecuación (40), $\frac{Q_{RC}}{A} = 2197.8 \text{ Btu}/(\text{h.ft}^2)$

Por lo encontrado en la literatura, vamos a asumir que este flujo de calor por radiación representa un 30% del calor total transferido en la sección de convección. Luego el calor total transferido en esta zona del horno será :

$$q_{CONV} = (2197.8)/0.3 = 7326 \text{ Btu}/(\text{h.ft}^2);$$

Reemplazamos este resultado en la ecuación (39), junto con los datos proporcionados por la tabla del balance molar de las sustancias, para este caso los flujos de alimentación (propano y propileno), se dividirán también por un factor de 8. Tenemos la siguiente expresión en unidades consistentes:

$$\frac{7326 * p * 8.625 * 20}{12} = \left[343225 .0375 * \left(\int_{T_{ref}}^{T_1} C_{p_A} ..dT - \int_{T_{ref}}^{T_0} C_{p_A} ..dT \right) + \dots \right. \\ \left. \dots + 4891.7875 * \left(\int_{T_{ref}}^{T_1} C_{p_B} .dT - \int_{T_{ref}}^{T_0} C_{p_B} .dT \right) \right] * \frac{1}{1055.0559} \quad (41)$$

Donde:

T_{ref} = Temperatura de referencia, $T_{ref} = 800$ K.

T_0 = temperatura de entrada al segmento ΔL , K. ΔP

T_1 = temperatura de salida del segmento ΔL , para el primer cálculo igual a 800 K.

Hallando la velocidad media del gas y la densidad de este, y luego reemplazando en la ecuación de ΔP , obtenemos la siguiente ecuación :

$$\Delta P = \frac{470.4333 * T_{PROM}}{Di^5 * P_{PROM}} \quad (42)$$

Donde:

Di debe estar expresado en in.

Los resultados obtenidos presentados en la siguiente tabla:

Tabla 6

L (ft)	T _o (K)	P _o (psi)	L (ft)	T _o (K)	P _o (psi)
20	793.596	60.1926	280	706.524	62.5036
40	787.15	60.3831	300	699.52	62.6668
60	780.663	60.5714	320	692.47	62.8279
80	774.135	60.7576	340	685.372	62.987
100	767.565	60.9416	360	678.225	63.1441
120	760.954	61.1235	380	671.028	63.2991
140	754.301	61.3035	400	663.78	63.4521
160	747.606	61.4812	420	656.48	63.6031

180	740.868	61.6568	440	649.126	63.752
200	734.087	61.8303	460	641.717	63.8989
220	727.263	62.0017	480	634.251	64.0438
240	720.395	62.1711	500	626.726	64.1867
260	713.482	62.3384	520	619.14	64.3275

Longitud de los tubos = 36 ft.

Número de tubos para la sección de convección

$N_t = 56$ tubos

Soportes y laminas para tubos:

Se acostumbra a colocaren los extremos del horno, láminas para tubos por donde salen éstos de la cámara de combustión hacia el cabezal.

Estas laminas se diseñan en secciones que permitan sostener hasta 7 filas de tubos, pueden ser fabricadas en hierro fundido o en acero carbón con una capa protectora de refractario que proteja la cara que queda expuesta al fuego.

La figura 17 muestra un soporte para tubo

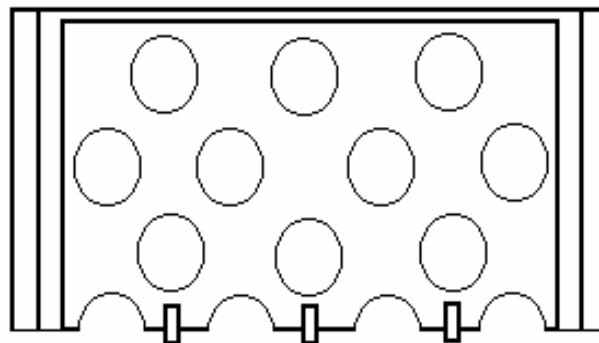


Figura 17

Control del tiro:

El tiro en cualquier sitio dentro del horno, canal de entrada a la chimenea, o chimenea, es la diferencia entre la presión en este sitio y la presión del ambiente.

Este tiro o diferencia de presión es causado por la diferencia de peso entre la columna vertical de gases calientes de combustión y una columna de la misma altura del aire ambiente. El aire siendo más frío, es más pesado. Cuando el aire más frío se pone en contacto con las aberturas para el aire alrededor de los quemadores del horno, su peso mayor causa el empuje de gas de combustión hacia la chimenea. El aire frío que entra de esta manera se calienta inmediatamente; una vez calentado, empujado a la chimenea por la acción de más frío. De esta manera se hace continuo el movimiento de aire frío y su oxígeno acompañante a través del horno.

Cuanto más calientes los gases de combustión (menos peso), el tiro será mayor y el conducto se tendrá que hacer suficientemente grande para acomodar el flujo sin mucha pérdida de presión. Una chimenea es diseñada para condiciones máximas y entonces puede ser demasiado tiro para tener una operación apropiada bajo condiciones normales, necesitando el uso de un sistema de control de tiro.

El control de tiro o flujo de aire se hace por un medio mecánico que obstruya el flujo de aire en la chimenea. Con este fin se coloca un regulador de tiro en el canal de la chimenea o en la chimenea. Opera bajo el mismo principio de la compuerta de tiro en la estufa vieja de carbón o leña. Si se cierra por completo la compuerta, el cuarto se llena de humo y el fuego se apaga. Esto también es aplicable a la compuerta de tiro en la refinería, existiendo así una cierta abertura de la compuerta en la cual la operación es mejor.

Sobredimensionamiento del reactor:

Al horno no se le hizo sobredimensionamiento debido a que se utilizará una válvula de seguridad, lo que permitirá tener un control de la presión dentro del reactor, sin embargo, al no tener en cuenta el volumen de los retornos, se asume que estos aportaran un volumen adicional al reactor, aunque este será muy pequeño en comparación con el volumen total.

Selección del material de construcción del reactor:

Debido a las condiciones extremas que se manejarán en el horno se necesitarán materiales altamente resistentes a las temperaturas y a la corrosión. A continuación se relacionarán los materiales más empleados para las principales secciones del horno.

Materiales metálicos:

1. Los materiales más empleados para los tubos son los siguientes:
Acero carbón*, 1¹/₄, 2¹/₄, 5 y 9 cromo-molibdeno 18-8 y 25-20 cromo-níquel. En general los materiales son seleccionados de acuerdo con las especificaciones de la ASTM.
2. Los soportes para los tubos, cuando están expuestos a una alta densidad de calor radiante, son fabricados con 25-12 cromo-níquel. Si se presenta un alto contenido de vanadio en el combustible, se recomienda soportes con 60-40 cromo-níquel.

Refractarios:

1. 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.
2. En caso que se produzca reacción entre dos refractarios, deberán separarse por medio de una hilada de ladrillo especial que sea neutro a los dos.
3. Por lo general, en hornos de proceso se utilizan ladrillos refractarios de calidad intermedia, ya que la temperatura de estos hornos es relativamente baja.
4. Los gases del horno tienen más efecto sobre las propiedades de los refractarios que los considerados normalmente. Por ejemplo, el monóxido de carbono puede descomponerse en dióxido de carbono y carbón entre 700°F y 1000°F en presencia de ciertos catalizadores, cuando esto ocurre, la continua deposición de carbón dentro del cuerpo de ladrillo puede ocasionar la desintegración de éste.

Quemadores

La figura 18 enseña una vista de la sección transversal de uno de los tipos más modernos de quemadores en su posición normal en el horno. El gas entra por el tubo central con una velocidad suficiente para aspirar el aire a través de las aperturas alrededor de la compuerta de tiro, la cual regula la cantidad de aire aspirado. El aire aspirado por esta compuerta se llama aire primario. Se mezcla con el gas combustible en el tubo mezclador mientras fluye hacia las puertas del quemador.

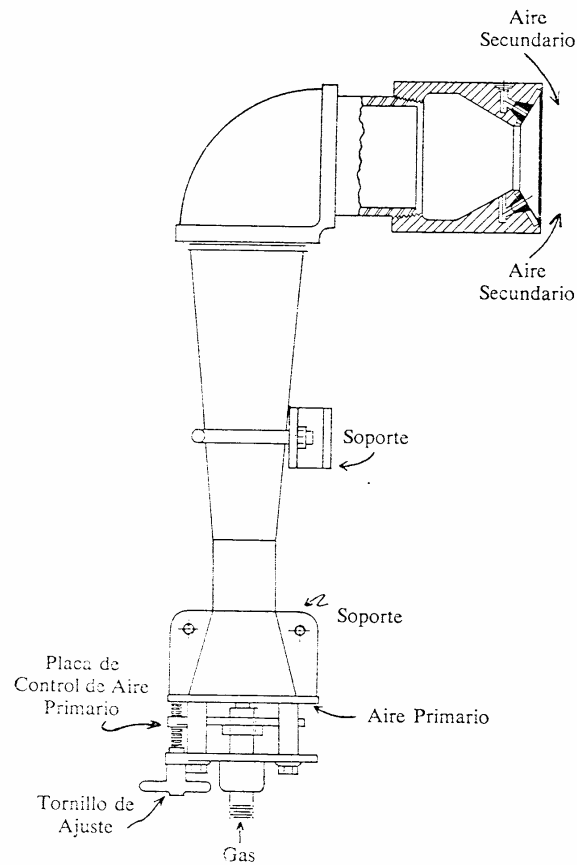


figura 18

La mezcla íntima entre el aire y el combustible antes de llegar a la zona de combustión mejora la combustión, lo cual es una característica deseada en un quemador. El resto del aire requerido es aspirado por el tiro del horno a través de la otra compuerta de aire localizada hacia el extremo del quemador. El aire aspirado en esta compuerta se llama aire secundario.

Compresores

Compresores recíprocos

Esta clase de compresor es el más usado en la refinería. Los compresores recíprocos absorben gas en los cilindros y lo descargan a través de válvulas de succión durante la carrera de succión, comprimen el gas y lo descargan a través de otro juego de válvulas durante el fin de la carrera de descarga. En

general, esta clase de compresores se usa para producir presiones desde 30 psi.

La mantención y operación de este compresor es más difícil que para otros tipos, pero está diseñado para operar con bastante eficacia para la mayoría de trabajos de compresión. En la figura 19, se presenta un esquema general de este tipo de compresores.

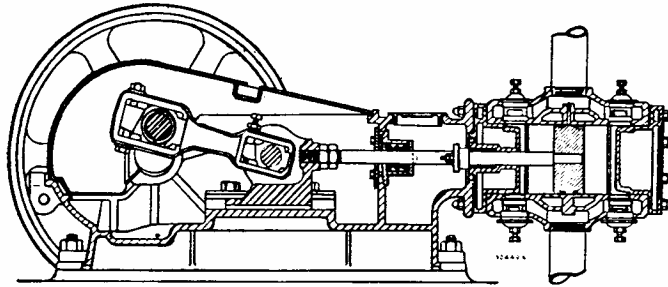


figura 19

Válvulas

Válvulas de tapón

En la refinería se usan estos tipos de válvulas para las líneas de gas, aire y sustancias químicas, aunque no se usan para servicios con temperaturas mayores de 400 °F.

Consiste principalmente de un tapón en forma de cono encajado, posee un cierre positivo y solamente es necesario dar un cuarto de vuelta para abrir la válvula por completo desde la posición de cerrada.

Válvulas de desahogo (de seguridad)

Las válvulas de desahogo son usadas en la refinería para proteger contra las presiones excesivas en recipientes a presión, intercambiadores de calor, compresores y bombas de desplazamiento positivo. La figura 20, muestra las partes principales de estas válvulas.

Cada válvula de desahogo en la planta está lista para abrirse automáticamente a una presión predeterminada y fijada. La válvula se cierra automáticamente cuando la presión disminuye. Las válvulas de desahogo están diseñadas para proteger al personal y al equipo. Por lo tanto, debe tomarse sumo cuidado de que estén siempre en buenas condiciones.

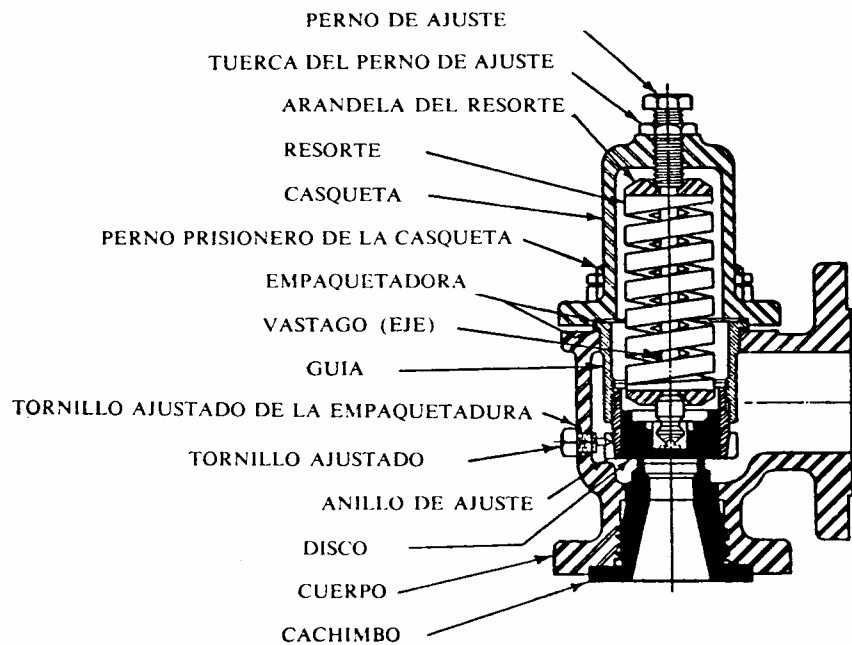


figura 20

Mantenimiento del horno:

En hornos que queman combustibles líquidos residuales, la sección de convección debe estar provista de equipos de limpieza para evitar principalmente pérdidas de eficiencia. Los tipos más usados para llevar a cabo esta limpieza son:

1. Sopladores de hollín retráctiles, automáticos o manuales, y
2. Sopladores de hollín rotatorios no retráctiles, automáticos o manuales.

Los sopladores de hollín retráctiles son quizá los de mayor confiabilidad.

Amortización:

El costo de un horno para un proceso en particular puede variar considerablemente de una refinería a otra, dependiendo de factores tales como tipo de combustible disponible y eficiencia del horno. Por ejemplo, si el gas combustible no es disponible, un horno de tipo flujo radiante con sección de convección y superficie extendida no sería conveniente, ya que sería muy difícil de mantener limpia esta superficie. Un horno tipo radiación, teniendo una baja eficiencia, también sería insatisfactorio. Por el contrario, si existen

disponibilidades de gas combustible, un horno cilíndrico vertical podría considerarse aun para cargas térmicas demasiado grandes.

Otra consideración a tener en cuenta es el flujo radiante, ya que a mayor flujo radiante menor costo inicial del horno para una capacidad dada. A flujos térmicos promedios arriba de 15000 Btu/h.pie, sin embargo, los ahorros disminuyen rápidamente y los problemas de control y mantenimiento del horno aumentan desproporcionalmente.

A manera de apreciación general, los hornos cilíndricos verticales son los más económicos y los de tipo cajón los más costosos.

La vida útil promedio para un horno es de 100000 horas, lo que equivale a 11.4 años, esto nos sirve para tener en cuenta la depreciación del reactor.

Diseño del intercambiador de calor

En el proceso se requiere un precalentamiento de la alimentación al horno tubular de pirolisis, ya que las condiciones de entrada al mismo con respecto a la temperatura ya se definieron anteriormente.

Se diseñará dos intercambiadores de calor con las mismas especificaciones por cada horno, con el fin de disminuir el tamaño excesivo que se puede encontrar empleando un flujo de alimentación tan alto.

Para el diseño del intercambiador de calor de tubo y coraza, se empleará como fluido de servicio vapor de agua, para llevar la alimentación de gas a craquear desde una temperatura ambiente de 298 K (76.73 °F) hasta una temperatura de 627 K (668.93 °F). Este fluido de servicio entrará en contracorriente al intercambiador a una temperatura de 800 K (980.33 °F) y una temperatura de salida de 350 K (170.33 °F).

Todos los cálculos se realizarán extrayendo las propiedades de las sustancias del apéndice del libro "Procesos de transferencia de calor" de Donald Kern.

El flujo másico de alimentación de gas (fluido frío) que se introducirá por la coraza del intercambiador será:

$$m = 67493.8898 \text{ lb/h.}$$

Ecuación para la transferencia de calor:

$$Q = U_D * A * MLDT \quad (43)$$

Donde:

Q = flujo de calor cedido, Btu/h.

A = Área de transferencia de calor, ft².

U_D = Coeficiente total de diseño, Btu/(h.ft².°F).

$MLDT$ = Temperatura media logarítmica, °F.

De la tabla 8, del apéndice del libro referenciado, se tomará un U_D sugerido igual a 55 Btu/(h.ft².°F).

Calculo de la $MLDT$:

$$MLDT = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln\left(\frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1}\right)} \quad (44)$$

$$MLDT = 181.1908 \text{ °F}$$

Del balance de calor:

$$M * C_{p_{PROM.1}} * \Delta T = m * C_{p_{PROM.2}} * \Delta t \quad (45)$$

Donde:

M = Flujo másico del fluido caliente, lb/h.

$C_{p_{PROM.1}}$ = Calor específico del fluido caliente a la temperatura promedio, igual a 0.48 Btu/(lb.°F).

m = Flujo másico del fluido caliente, igual a 67493.8898 lb/h.

$C_{p_{PROM.2}}$ = Calor específico del fluido caliente a la temperatura promedio, igual a 0.56 Btu/(lb.°F).

Despejando el flujo másico del agente de servicio, de la ecuación 45, tenemos:

$$M = 57569.7882 \text{ lb/h} \quad \text{y el calor cedido } Q = 22383133.6622 \text{ Btu/h.}$$

Despejando el área de transferencia de calor, de la ecuación 43, tenemos:

$$A = 2745.1889 \text{ ft}^2$$

Cálculo del número de tubos:

$$A = Nt * L * at \quad (46)$$

Donde:

$$at = p * Do$$

Asumimos $Do = 1$ in, $L = 16$ y con la ecuación anterior, obtenemos:

$$Nt = 536.2081 \approx 536$$

De la tabla 9, del apéndice del libro referenciado, encontramos la siguiente especificación de un intercambiador en arreglo triangular:

Tubos:

$$Nt = 538, \quad Pt(\text{espaciado}) = 1\frac{1}{4} \text{ in}, \quad n(\text{pasos}) = 1$$

Coraza:

$$DI = 33 \text{ in}$$

Recalculamos el área de transferencia de calor de la ecuación (47):

$$A = 2253.5691 \text{ ft}^2$$

Con este valor del área de transferencia, el coeficiente total de diseño es:

$$U_D = 54.8168 \text{ Btu}/(\text{h} \cdot \text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F}).$$

Cálculo del coeficiente total limpio

1. Determinación del coeficiente convectivo del lado de los tubos:

Asumiendo un BWG = 18, de la tabla 8, del apéndice, el diámetro interno de los tubos es $Di = 0.902$ in.

El área transversal de flujo viene definida por:

$$a_t = \frac{Nt * p * Di * (1/4)}{n} \quad (48)$$

Donde:

a_t : Area transversal de flujo ft².

D_i : Diámetro interno del tubo ft.

n : Número de pasos por tubos.

De acuerdo con las especificaciones del equipo estipuladas anteriormente se tiene:

$$a_t = 2.3874 \text{ ft}^2$$

El flujo másico por unidad de área se define como:

$$G_t = \frac{M}{a_t} \quad (49)$$

Despejando se obtiene:

$$G_t = 24114.14631 \text{ lb}/(\text{h}.\text{ft}^2)$$

Para determinar el coeficiente convectivo se requiere conocer el número de Reynolds el cual se determina así:

$$N_{RE}t = \frac{D_i * G_t}{\mathbf{m}_{PROM.1}} \quad (50)$$

La viscosidad de la corriente a una $\bar{T}_{PROM.1} = 575.33 \text{ }^\circ\text{F}$ es:

$$\mathbf{m}_{PROM.1} = 4.8382 * 10^{-2} \text{ lb}/(\text{h}.\text{ft})$$

El valor del número de Reynolds es $N_{RE}t = 37463.9328$

El coeficiente convectivo se puede calcular a partir de la siguiente ecuación para flujo turbulento:

$$h_t = 0.027 * N_{RE}t^{0.8} * \left(\frac{\mathbf{m}_{PROM.1} * C_{p_{PROM.1}}}{K_{PROM.1}} \right)^{1/3} * \frac{K_{PROM.1} * f_t}{D_i}$$

Donde:

$K_{PROM.1}$ = Conductividad térmica del fluido de servicio a la temperatura promedio, igual a 0.5866 Btu/(h.ft.°F)

f_t = Relación de viscosidades, generalmente se toma como 1.

Reemplazando todos los valores, el coeficiente convectivo del lado de los tubos es $h_t = 327.415 \text{ Btu}/(\text{h}\cdot\text{ft}^2\cdot^\circ\text{F})$.

2. Determinación del coeficiente convectivo del lado de la coraza:

El área transversal de flujo viene definida por:

$$a_c = \frac{DI * C^I * B}{Pt * 144} \quad (51)$$

Donde:

$$C^I = Pt - Do, \text{ in.}$$

B = Espaciado de los deflectores, in.

Pt = espaciado de los tubos, in.

Suponemos un espaciado de los deflectores $B = \frac{DI}{3} = 11 \text{ in.}$

De acuerdo a lo anterior se tiene que el área de flujo en la coraza es :

$$a_c = 0.5042 \text{ ft}^2$$

$$\text{Luego: } G_c = \frac{m}{a_c} = \frac{67493.8898}{0.5042} = 133872.1781 \text{ lb}/(\text{h}\cdot\text{ft}^2)$$

Para la coraza el número de Reynolds se define de la siguiente forma:

$$N_{REC} = \frac{D_{EQ} * G_c}{\bar{m}_{PROM.2}} \quad (52)$$

Donde:

$$D_{EQ} = \frac{4 * (0.5 * 0.86 * Pt^2 - 0.125 * p * Do^2)}{p * Do * 6} = 5.9243 * 10^{-2} \text{ ft}$$

La viscosidad de la corriente a una $\bar{T}_{PROM.2} = 372.83 \text{ }^\circ\text{F}$ es:

$$\dot{m}_{PROM.2} = 3.0239 * 10^{-2} \text{ lb}/(\text{h.ft})$$

El valor del número de Reynolds es $N_{RE}C = 262276.7093$

El coeficiente convectivo se puede calcular a partir de la siguiente ecuación para flujo turbulento:

$$h_C = 0.36 * N_{RE}C^{0.55} * \left(\frac{\dot{m}_{PROM.2} * C_{p_{PROM.2}}}{K_{PROM.2}} \right)^{1/3} * \frac{K_{PROM.1} * f_c}{D_{EQ}}$$

Donde:

$K_{PROM.2}$ = Conductividad térmica de la alimentación de gas a la temperatura promedio, igual a 0.02 Btu/(h.ft.°F)

f_c = Relación de viscosidades, generalmente se toma como 1.

Reemplazando todos los valores, el coeficiente convectivo del lado de la coraza es $h_C = 108.591 \text{ Btu}/(\text{h.ft}^2 \cdot \text{°F})$.

Calculo de la temperatura de pared:

$$T_W = t_{PROM} + \frac{(T_{PROM} - t_{PROM})}{\left(\frac{D_i * h_i}{D_o * h_C} \right) + 1} = 521.1923 \text{ °F}$$

Calculamos las correcciones por viscosidad:

$$f_i = 1 \quad ; \quad f_c = 0.9882$$

Los nuevos coeficientes convectivos son:

$$h_i = 330.2636 \quad \text{y} \quad h_C = 108.591 \text{ Btu}/(\text{h.ft}^2 \cdot \text{°F}).$$

El coeficiente total limpio se puede determinar de la siguiente ecuación :

$$\frac{1}{U_C} = \left(\frac{D_o}{h_i * D_i} + \frac{1}{h_C} \right) \quad U_C = 79.5816 \text{ Btu}/(\text{h.ft}^2 \cdot \text{°F}).$$

El factor de obstrucción está dado por la siguiente expresión:

$$R_D = \frac{1}{U_D} + \frac{1}{U_C} = 0.0057$$

Caída de presión en los tubos:

Para determinar este valor se parte de la ecuación:

$$\Delta P_t = \frac{f * G_t^2 * L * n}{5.22e10 * Di * S * f_t} + \frac{4 * n * v^2 * 62.5}{S * 2 * 32.174 * 144 * 3600^2}$$

Donde:

ΔP_t : Caída de presión en los tubos.

f : Factor de fricción.

G_t : Flujo másico por unidad de área de flujo.

L : Longitud de los tubos.

n : Número de pasos por los tubos.

Di : Diámetro interior del tubo.

s : Gravedad específica del fluido, igual 0.7.

f_t : Relación de viscosidades, se asume aproximadamente igual a 1.

$v = G_t / (S * 62.5)$ Velocidad de flujo

Con el número de Reynolds calculado en la parte de los coeficientes convectivos $N_{REt} = 37463.9328$, se determina el factor de fricción de la figura 26 del libro "Procesos de Transferencia de Calor" de Kern arrojando un valor de 0.00019.

Reemplazando los valores en la ecuación de caída de presión se obtiene:

$$\Delta P_t = 1.5491 * 10^{-3} \text{ psi}$$

Caída de presión en la coraza:

Utilizando las ecuaciones equivalentes para determinar la caída de presión en la coraza, obtenemos el siguiente resultado:

$$\Delta P_c = 8.9919 * 10^{-2} \text{ psi}$$

Separación:

Debido a la dificultad de la separación de la mezcla obtenida en el horno formada por hidrocarburos livianos con propiedades muy similares, en un

común acuerdo con el profesor se asumió que aquellos compuestos más volátiles a excepción del propano y propileno no se separaban en un 100% en una unidad de destilación en equilibrio a altas presiones, lo que es imposible en la realidad, sin embargo se debía diseñar la separación de propano y propileno, a pesar de estas facilidades, no logramos modelar la separación por ningún método, en algunos casos por falta de información; a razón de esto nos vimos en la necesidad de hacer uso de un software, el HYSIM, que con ayuda de algunos compañeros se pudieron obtener los datos de la separación y del equilibrio de fases de estos dos compuestos.

En el software mencionado anteriormente se modeló una separación mediante una torre de rectificación obteniéndose los siguientes resultados:

Condiciones de alimentación:

Flujo: 1535.5955 kmol/h

Composición: $X_{\text{propano}} = 0.6258$; $X_{\text{propileno}} = 0.3742$
(composiciones en mol)

Temperatura = 300 K

Presión de operación = 20 atm

Condiciones de salida:

- Fase liviana:

Flujo = 591.1451 kmol/h

Composición: $X_{\text{propano}} = 0.06$; $X_{\text{propileno}} = 0.94$
(composiciones en mol)

Temperatura = 322.776 K

- Fase liviana:

Flujo = 944.4503 kmol/h

Composición: $X_{\text{propano}} = 0.98$; $X_{\text{propileno}} = 0.02$
(composiciones en mol)

Temperatura = 330.089 K

Número de etapas mínimas = 49

Reflujo mínimo = 20.2152

Número de etapas teóricas = 130

Plato de alimentación = 75

Las curvas de equilibrio para las condiciones de la separación se muestran en las figuras 21 y 22

De acuerdo a los datos obtenidos anteriormente, resulta casi imposible llevar a cabo la separación mediante este método.

Según la literatura, un método de separación de propano y propileno es la adsorción gaseosa utilizando como adsorbentes aluminofosfatos (AIPO) ó silicoaluminofosfatos (SAPO), mediante este método se pueden obtener separaciones hasta del 99%.

La separación nombrada anteriormente no se pudo modelar por la dificultad en la consecución de datos para los adsorbentes SAPO y AIPO.

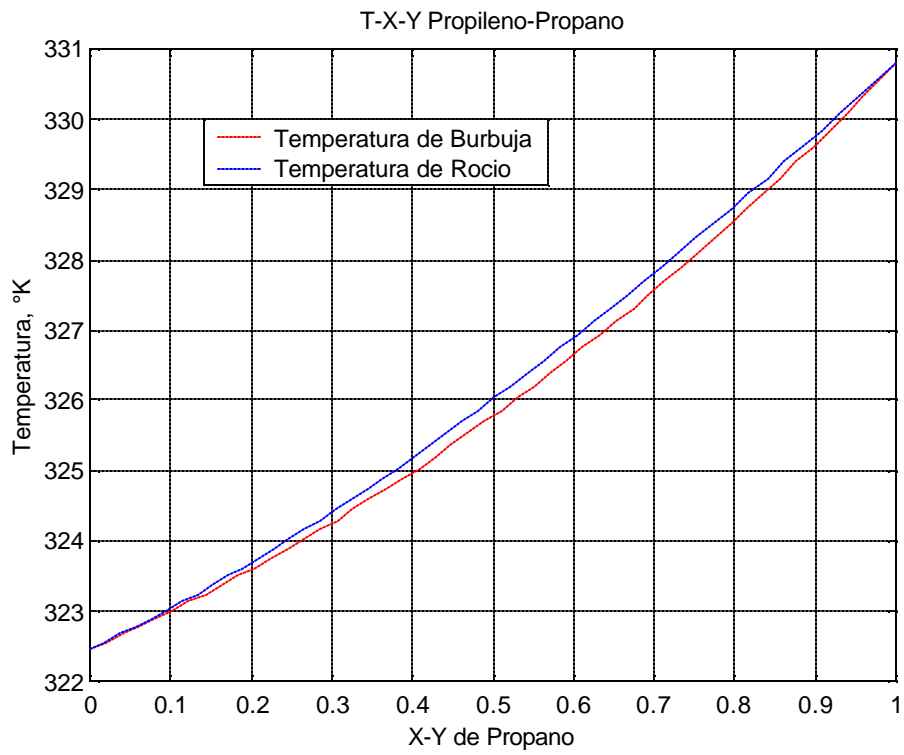


figura 21

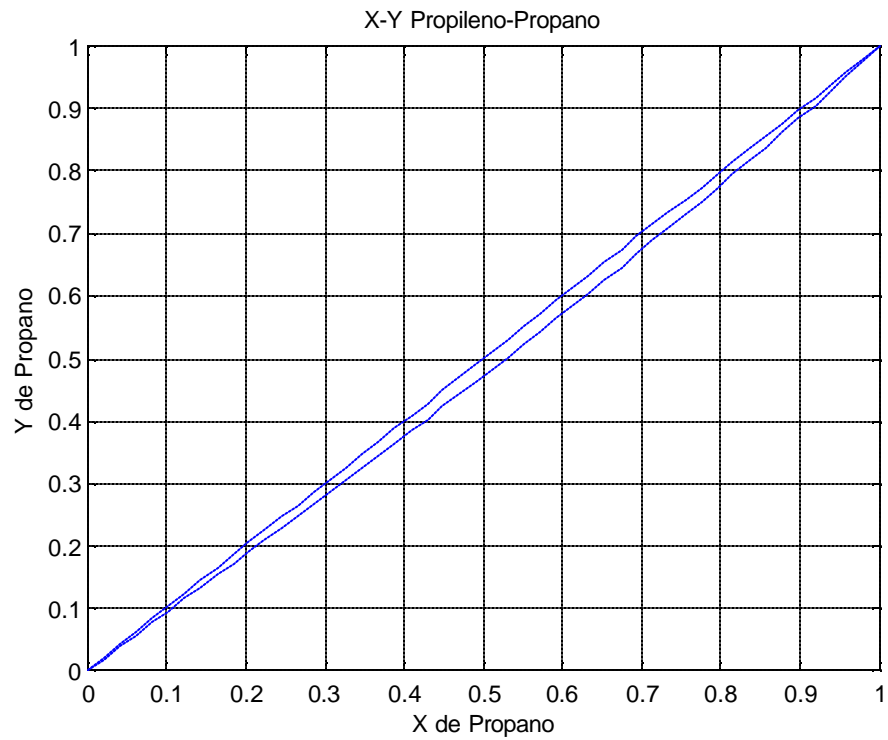
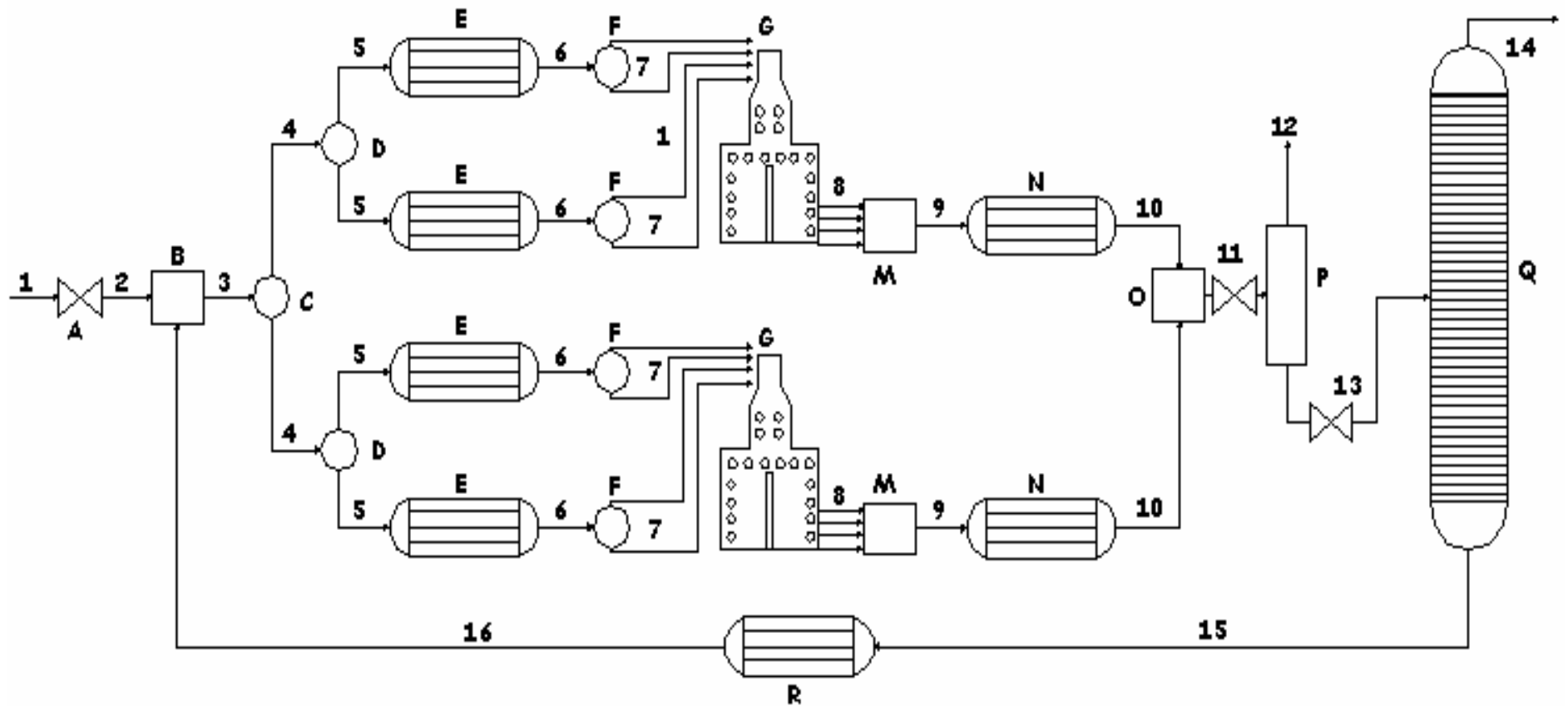


Figura 22

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO



ESPECIFICACIÓN DE LAS VARIABLES DEL DIAGRAMA DE FLUJO

Por comodidad los flujos del proceso están identificados con números y las unidades con letras.

Balances de materia:

1 Corriente fresca de alimentación de propano:

Compuesto	Flujo másico (kg/h)	Composición másica	Flujo molar (kmol/h)	Composición molar
propano	80090.51	0.9895	1820.24	0.989
propileno	850.30	0.0105	20.25	0.011
Total	80940.82	1	1840.49	1

T = 298.15 K

2 Corriente de propano descomprimida:

Los valores son iguales a los anteriores

3 Corriente fresca de alimentación mezclada con la corriente de propano recirculada.

Compuesto	Flujo másico (kg/h)	Composición másica	Flujo molar (kmol/h)	Composición molar
propano	120809.35	0.9865	2745.67	0.9859
propileno	1649.24	0.0136	39.27	0.0141
Total	122458.59	1.0001	2784.94	1

T = 298.15 K

4 Corriente de propano dividida:

Compuesto	Flujo másico (kg/h)	Composición másica	Flujo molar (kmol/h)	Composición molar
propano	60404.68	0.9865	1372.83	0.9859
propileno	824.62	0.0136	19.63	0.0141
Total	61229.30	1.0001	1392.46	1

T = 298.15 K

5 Corriente de propano dividida:

Compuesto	Flujo másico (kg/h)	Composición másica	Flujo molar (kmol/h)	Composición molar
propano	30202.34	0.9865	686.42	0.9859
propileno	412.31	0.0136	9.82	0.0141
Total	30414.65	1.0001	696.24	1

T = 298.15 K

6 Corriente caliente de propano:

Las condiciones son idénticas a las anteriores a excepción de la temperatura que ha aumentado a 627 K

7 Corriente dividida de propano caliente de alimentación al horno:

Compuesto	Flujo másico (kg/h)	Composición másica	Flujo molar (kmol/h)	Composición molar
propano	15101.31	0.9865	343.21	0.9859
propileno	206.15	0.0136	4.91	0.0141
Total	15307.46	1.0001	348.12	1

T = 627 K

8 Corriente de salida del horno:

Compuesto	Flujo másico (kg/h)	Composición másica	Flujo molar (kmol/h)	Composición molar
propano	5285.46	0.3453	120.12	0.2130
propileno	3017.65	0.1971	71.85	0.1274
Etano	434.82	0.0284	14.49	0.0257
Etileno	4170.39	0.2724	148.94	0.2641
Metano	2266.68	0.1481	141.67	0.2512
Hidrógeno	133.88	0.0087	66.94	0.1187
total	15308.88	1	564.01	1

T = 1040 K

9 corriente total de cada reactor:

Compuesto	Flujo másico (kg/h)	Composición másica	Flujo molar (kmol/h)	Composición molar
propano	21141.83	0.3453	480.48	0.2130
propileno	12070.60	0.1971	287.40	0.1274
Etano	1739.26	0.0284	57.96	0.0257
Etileno	16681.56	0.2724	595.76	0.2641
Metano	9066.71	0.1481	566.68	0.2512
Hidrógeno	535.54	0.0087	267.76	0.1187
total	61325.50	1	2256.04	1

T = 1040 K

10 Corriente total de cada reactor fría:

Las son las mismas de la anterior tabla solo que la temperatura disminuye a 300 K

11 Corriente total de productos obtenidos en el reactor:

Compuesto	Flujo másico (kg/h)	Composición másica	Flujo molar (kmol/h)	Composición molar
propano	42283.65	0.3453	960.99	0.2130
propileno	24141.20	0.1971	574.79	0.1274
Etano	3478.52	0.0284	115.95	0.0257
Etileno	33363.12	0.2724	1191.54	0.2641
Metano	18133.42	0.1481	1133.34	0.2512
Hidrógeno	1071.08	0.0087	535.54	0.1187
total	122470.99	1	4512.15	1

T = 300 K

12 Corriente separada (compuestos más livianos) en la destilación en equilibrio:

Compuesto	Flujo másico (kg/h)	Composición másica	Flujo molar (kmol/h)	Composición molar
Etano	3482.04	0.0621	116.07	0.039
Etileno	33357.04	0.5952	1191.33	0.4003
Metano	18132.71	0.3236	1133.30	0.3808
Hidrógeno	1070.80	0.0191	535.40	0.1799
total	56043.02	1	2976.10	1

T = 300 K

13 Corriente separada (compuestos más pesados) en la destilación en equilibrio:

Compuesto	Flujo másico (kg/h)	Composición másica	Flujo molar (kmol/h)	Composición molar
propano	42282.93	0.6366	960.98	0.6258
propileno	24134.03	0.3634	574.62	0.3742
Total	66416.96	1	1535.60	1

T = 300 K

14 Corriente de salida del propileno como producto final:

Compuesto	Flujo másico (kg/h)	Composición másica	Flujo molar (kmol/h)	Composición molar
propano	1560.62	0.0627	35.47	0.06
propileno	23338.41	0.9373	555.68	0.94
Total	24899.03	1	591.15	1

T = 322.78 K

15 Corriente de propano recirculado:

Compuesto	Flujo másico (kg/h)	Composición másica	Flujo molar (kmol/h)	Composición molar
propano	40724.67	0.9809	925.56	0.98
propileno	793.34	0.0191	18.89	0.02
Total	41518.04	1	944.45	1

T = 330.09 K

16 Corriente de propano frío recirculado:

Las condiciones son las mismas que en la corriente 15 a excepción de la temperatura que es 298.15 K

Balances de energía:

Los balances de energía del proceso se hicieron utilizando la ecuación 33 y tomando como temperatura de referencia 298.15 K.

Los resultados obtenidos se tabularon en la siguiente tabla:

Unidad	T de entrada (K)	T de salida (K)	ΔH (KJ/h)
A (descompresor)	298.15	298.15	0
B (mezclador)	298.15	298.15	0
C (divisor)	298.15	298.15	0
D (divisor)	298.15	295.15	0
E (I.C*)	298.15	627	$2.7849 \cdot 10^5$
F (divisor)	627	627	0
G (horno)	627	1040	$1.8762 \cdot 10^8$
M (mezclador)	1040	1040	0
N (I.C*)	1040	300	$-2.9217 \cdot 10^6$
O (mezclador)	300	300	0
P (D. Flash**)	300	300	0
Q (T. Rectificacion)	300	322.78 - 330.09	$2.8635 \cdot 10^6$
R (I.C*)	330.09	298.15	$-2.3104 \cdot 10^6$

* Intercambiador de calor

** Destilación flash

Los flujos y unidades que tienen igual número e igual letra respectivamente, tienen iguales condiciones de operación.

Conclusiones acerca del aparato diseñado

Ventajas:

- Este horno puede manejar flujos grandes sin que la caída de presión sea un obstáculo para alcanzar las condiciones óptimas de salida.
- Se alcanza un alto rendimiento en la zona convectiva lo que disminuye el costo de la operación de acondicionamiento de las materias primas.

Desventajas:

- Es un horno cuyos costos de construcción y operación son muy altos debido a su gran tamaño.
- Este horno es muy poco usado hoy en día por sus bajos rendimientos de productividad.
- Los periodos de operación continua son limitados, esto se debe a las grandes acumulaciones de coque en los tubos donde se lleva a cabo la pirolisis.
- La distancia entre tubos es muy pequeña, lo que afecta la transferencia de calor.

BIBLIOGRAFIA

1. Fundamentos de Refinación del Petróleo. Refinería de Amuay(Grupo de proceso).Cróele Petroleum Corporation.
2. Química Orgánica Industrial. K. Weissermel / H.J.Arpe Editorial Reverté 1981.
3. Química y tecnología del Petróleo y del gas. V.Érij, Rásin, M. Rudin. Editorial Mir Moscú.
4. Othmer, Kirk: "Encyclopedia of chemical technology". Editorial Board; tercera edición
5. Kern, D. Q.: "Procesos de transferencia de calor". Compañía editorial continental publicado por Mc Graw-Hill book company; trigésima segunda reimpresión, 2001.
6. McCabe, W. L., Smith J. C., Harriot P.: "Operaciones unitarias en ingeniería química". Editorial Mc Graw-Hill, Interamericana de España; cuarta edición; 1991.
7. Fogler, P. D.: "Elements of chemicals reaction Engineering". Pretince Hall PTR; third edition, 1999
8. Curso de química física. Ya. Güerasimov. Editorial Mir. Moscú tercera edición 1980
9. An introduction to chemical engineering kinetics & reactor desing. Editorial John Wiley & Sons.
10. Hydrocarbon processing. Maximize propylene production. Marzo 1998
11. <http://www.kinetics.nist.gov>
12. <http://www.espacenet.com>
13. <http://www.siri.org>