



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIO DE LA DESHIDROGENACIÓN DE
ETANO EN UN REACTOR TUBULAR NO-
ISOTÉRMICO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:
JOSÉ FABIAN GALLEGOS RAYGOZA

DIRECTOR DE TESIS:

MTRO. ESIQUIO ORTÍZ MUÑOZ

CODIRECTOR DE TESIS

DR. FRANCISCO MANUEL PACHECO AGUIRRE

PUEBLA, PUE

JUNIO 2025

Dedicatoria

A Dios

Por darme la oportunidad de experimentar este viaje llamado vida.

A mi madre Leticia

Por ser mi madre, y por sembrar en mí, el gusto por el estudio y al aprendizaje, por haberme educado y darme mucho amor. El último día en que platicué contigo, te prometí que te llenaría de orgullo, que me iba a portar bien y que no te preocuparas por mí. Este pequeño logro es dedicado a ti.

A mi padre Cecilio

Por su responsabilidad y por haberme dado las herramientas para que pudiera salir adelante, por solventar mis estudios y por su cariño.

A mi abuela María

Por consentirme y educarme, gran parte de lo que hoy soy, es gracias a su confianza y sus cuidados.

A mi tío Fabian

Por ser una fuente de motivación e inspiración, un ejemplo para seguirme superando

A mis hermanos

Bárbara, Arturo, Pedro y Fausto. Por ser mis compañeros, mis guías y mis mejores amigos. Por sus llamadas de atención, sus castigos y por haberse hecho responsables de mí. Sin ustedes no podría haber alcanzado este logro

A mi sobrina Camila

Aunque es muy pequeña, muchas veces fue mi motivación para seguir escribiendo esta tesis, deseo que este trabajo sea en un futuro una motivación para ella, para que pueda luchar y cumplir todos sus sueños.

A mi querida Facultad de Ingeniería Química

Por haberme dado una de las mejores etapas de mi vida y por haberme permitido adquirir los conocimientos necesarios para poder ejercer mi amada profesión.

Gracias a los que en algún momento fueron, esto es por y para los que estamos y seremos

Agradecimientos

A mi hermano Arturo por ser como mi padre, por sus enseñanzas y sus correcciones

A mi querido amigo Edgar por ayudarme a mejorar mi vida

Al Maestro Esiquio Ortiz Muñoz por su tolerancia, paciencia, enseñanzas y su apreciable tiempo en el desarrollo del proyecto.

Al Doctor Francisco Pacheco por su gran sabiduría, por sus consejos y su amistad.

A los integrantes del honorable jurado: Doctora Nancy Tepale y Doctora Alejandra Conde. Gracias por su guía, tiempo, paciencia y tolerancia. A ustedes por su atención.

A mi querida Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y a mi amada Facultad de Ingeniería Química.

A todos aquellos que contribuyeron a alcanzar este logro, muchas gracias.

José Fabian Gallegos Raygoza

Resumen

En este trabajo se presenta el análisis y comparación del uso de dos métodos numéricos; Euler y Runge-Kutta-Fehlberg, para la solución del modelo matemático de la deshidrogenación del etano en un horno de pirólisis. El modelo matemático usado en esta tesis es el propuesto por Carnahan, Luther & Wilkes (1969), el cual está constituido por un sistema de ecuaciones diferenciales que representan los balances de materia y energía de la reacción química. En dicha referencia el modelo es resuelto por el método de Euler, buscando hallar la longitud del reactor necesaria para lograr una conversión del etano del 75%. Se propone el método numérico de Runge-Kutta-Fehlberg, como una técnica del cambio de paso de integración cuando se encuentran cambios abruptos en ciertos intervalos de una función. Se utiliza el método numérico para captar en forma exacta el comportamiento “impulsivo” que predice el modelo matemático de la reacción química, reduciendo los cálculos numéricos en regiones graduales de la función, buscando proponer otra alternativa para darle solución a este tipo de problemas de Ingeniería y finalmente presentar las ventajas y desventajas de ambos métodos numéricos.

En el capítulo 1 se presenta de manera breve la definición y descripción del etileno, las materias primas necesarias para su producción, la pirólisis, su importancia, los productos, las condiciones del proceso, así como la tecnología empleada. También se definen los modelos matemáticos y los métodos numéricos de Euler, Runge-Kutta y Runge-Kutta-Fehlberg.

En el capítulo 2 se explica el modelo matemático de la deshidrogenación del etano, se describen y comparan los métodos numéricos usados en este trabajo, se propone un algoritmo usando el método de Runge-Kutta-Fehlberg para su solución y finalmente se comparan los resultados obtenidos por el método de Euler y Runge-Kutta-Fehlberg.

En el capítulo 3, se presentan los resultados obtenidos en la tesis y se presentan algunas aportaciones sobre el caso de estudio en cuestión.

Índice

Dedicatoria	1
Agradecimientos	2
Resumen	4
Índice de figuras	7
Índice de tablas	8
Nomenclatura	9
Índice	5
Introducción	10
Planteamiento del problema	11
Justificación	12
Objetivo general	13
Objetivos específicos	13
Hipótesis	13
CAPÍTULO I	14
1.1 Etileno	15
1.1.2 Propiedades físicas del etileno	16
1.1.3 Materias primas	17
1.1.4 Producción de etileno mediante pirólisis	18
1.2 Pirólisis	19
1.2.1 Tecnología empleada para la reacción de pirólisis	19
1.3. Modelo Matemático	25
1.4 Ecuaciones Diferenciales	26
1.4.1 Teoremas de Ecuaciones Diferenciales	30
1.5 Métodos Numéricos	33
1.5.1 Método de Euler	34
1.5.2 Errores en métodos numéricos	36
1.5.3 Método de Runge-Kutta	38
1.5.4 Control adaptativo de tamaño de paso	41
1.5.5 Método de Runge-Kutta-Fehlberg	41
CAPÍTULO II	45
Metodología general	46
Metodología para formular la descripción matemática de la reacción de deshidrogenación de etano	46

Metodología para describir y comparar los métodos numéricos de Euler, Runge-Kutta (RK) y Runge-Kutta-Fehlberg (RKF)	47
Metodología para codificar el algoritmo de la solución de la reacción de deshidrogenación mediante el método de Runge-Kutta-Fehlberg.....	48
Metodología para comparar los resultados obtenidos por el método de Runge-Kutta-Fehlberg con los obtenidos mediante el método de Euler y con lo reportado en el análisis paramétrico del proceso industrial de obtención de olefinas a través de la pirólisis de etano	49
CAPÍTULO III.....	51
Reactor de deshidrogenación de etano	52
Descripción y comparación de los métodos numéricos de Euler, Runge-Kutta (RK) y Runge-Kutta-Fehlberg (RKF).....	60
Algoritmo de solución de la reacción de deshidrogenación mediante el método de Runge-Kutta-Fehlberg)	64
Comparación de los resultados obtenidos por el método de Runge-Kutta-Fehlberg, con los obtenidos mediante el método de Euler y con lo reportado en el análisis paramétrico del proceso industrial de obtención de olefinas a través de la pirólisis de etano.....	67
CONCLUSIONES	76
BIBLIOGRAFÍA.....	79
ANEXOS.....	82

Índice de figuras

Figura 1. Horno de pirólisis.....	19
Figura 2. Diagrama esquemático de un reactor de flujo tapón.....	21
Figura 3. Balance de materia para la especie j en el elemento ΔV	21
Figura 4. Conjunto de curvas en el plano x - y , obtenidas cada una de ellas para un valor particular de c	29
Figura 5. Ilustración de un conjunto convexo y no convexo.....	32
Figura 6. Representación gráfica del intervalo que va de x_0 a x_f en n subintervalos de h	36
Figura 7. Ejemplo de perfiles de temperatura y calentamiento de un reactor PFR con incrementos abruptos.....	45
Figura 8. Metodología general del modelo matemático de la pirólisis de etano.....	47
Figura 9. Metodología para formular la descripción matemática de la deshidrogenación de etano.....	48
Figura 10. Metodología para describir y comparar los métodos numéricos de Euler, Runge-Kutta (RK) y Runge-Kutta-Fehlberg (RKF).....	49
Figura 11. Metodología para codificar el algoritmo de la solución de la deshidrogenación de etano mediante el método de Runge-Kutta-Fehlberg.....	50
Figura 12. Metodología para comparar los resultados obtenidos por el método de Runge-Kutta-Fehlberg, con los obtenidos mediante el método de Euler y con lo reportado en el análisis paramétrico del proceso industrial de obtención de olefinas a través de la pirólisis de etano.....	51
Figura 13. Volumen de control del reactor PFR.....	54
Figura 14. Algoritmo de la solución de la deshidrogenación del etano por el método de Euler...	60
Figura 15. Algoritmo del cálculo del método de Runge-Kutta-Fehlberg para la simulación de la deshidrogenación de etano.....	66
Figura 16. Algoritmo del cálculo para el control adaptativo del tamaño de paso en la simulación de la deshidrogenación de etano.....	67
Figura 17. Perfil de Temperatura-Longitud variando el tamaño de paso por el método de Euler.	68
Figura 18. Perfil de Conversión-Longitud variando el tamaño de paso por el método de Euler ..	69
Figura 19. Perfil de Temperatura-Longitud por el método de Runge-Kutta-Fehlberg.....	70
Figura 20. Perfil de Conversión-Longitud por el método de Runge-Kutta-Fehlberg.....	70
Figura 21. Comparación de los perfiles de Temperatura-Longitud de la reacción de deshidrogenación de etano por el método de Euler y Runge-Kutta-Fehlberg.....	71
Figura 22. Comparación de los perfiles de Conversión-Longitud de la reacción de deshidrogenación de etano por el método de Euler y Runge-Kutta-Fehlberg.....	72
Figura 23. Perfiles de Temperatura-Longitud y Conversión-Longitud del análisis paramétrico del proceso industrial de obtención de olefinas a través de la pirólisis de etano.	75

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades físicas del etileno.....	17
Tabla 2. Composición de las materias primas empleadas para la síntesis de etileno	18
Tabla 3. Entalpía de formación ΔH_f (cal/mol) de las sustancias químicas en fase gas involucradas en la reacción de deshidrogenación de etano a 298 °K (25 °C)	53
Tabla 4. Capacidad calorífica a presión constante C_p (cal/mol °K) de las sustancias químicas en fase gas involucradas en la reacción de deshidrogenación de etano a 298 °K (25 °C)	54
Tabla 5. Resultados de la deshidrogenación de etano calculados mediante el método de Euler... 61	
Tabla 6. Cuadro comparativo de los métodos numéricos de Euler, Runge-Kutta y Runge-Kutta-Fehlberg.....	62
Tabla 7. Resultados del estudio de la deshidrogenación de etano en un reactor tubular no-isotérmico.....	74
Tabla 8. Resultados de análisis paramétrico del proceso industrial de obtención de olefinas a través de la pirólisis de etano y del reporte del reactor industrial	75

Nomenclatura

A: Área transversal del reactor (ft²)

C: Constante (-)

c: Concentración ($\frac{\text{lbmol}}{\text{ft}^3}$)

C_p: Capacidad calorífica a presión constante ($\frac{\text{BTU}}{\text{lbmol} \cdot ^\circ\text{R}}$)

D: Diámetro (ft)

Ė: Flujo de energía ($\frac{\text{BTU}}{\text{h}}$)

H: Entalpía ($\frac{\text{BTU}}{\text{lbmol}}$)

h: Tamaño de paso (ft)

k: Constante cinética de velocidad de reacción ($\frac{1}{\text{s}}$)

L: Longitud (ft)

N: Flujo molar del sistema reaccionante ($\frac{\text{lbmol}}{\text{h}}$)

P: Presión (Psia)

Q̇: Flujo de calor ($\frac{\text{BTU}}{\text{h}}$)

q: Flux de calor suministrado al horno de pirólisis ($\frac{\text{BTU}}{\text{ft}^2 \text{ h}}$)

R: Constante Universal de los Gases Ideales (-)

r: Velocidad de reacción ($\frac{\text{lbmol}}{\text{ft}^3 \text{ h}}$)

T: Temperatura (°R)

T_a: Temperatura del medio de calentamiento (°R)

U: Energía Interna (BTU)

V: Volumen (ft³)

z: Conversión molar de etano (-)

Introducción

En la Ingeniería Química es común describir a la reacción química a través de un modelo matemático, el cual se define de manera general, como una formulación algebraica o ecuación que expresa las características esenciales de un sistema físico o de un proceso en términos matemáticos. Un modelo matemático puede partir desde una simple relación algebraica hasta un enorme y complicado grupo de ecuaciones diferenciales (Chapra & Canale, 2007).

Comprender el comportamiento de las reacciones químicas es una tarea compleja en la formación como Ingeniero Químico, debido a la multitud de fenómenos fisicoquímicos que se desarrollan en forma simultánea, como a la solución de los modelos matemáticos que los describen. Actualizar los procedimientos para obtener las soluciones de algunos ejercicios sobre reacciones químicas, con las diferentes herramientas matemáticas que hoy se tienen, es fundamental en la formación del Ingeniero Químico, ya que se puede comparar diversos métodos numéricos y con ello tener más flexibilidad para entenderlos y aplicarlos.

El caso de estudio que se plantea en esta tesis, buscando ejemplificar el uso de métodos numéricos, es la deshidrogenación de etano propuesto por Carnahan, Luther & Wilkes (1969)

El autor evalúa el desempeño del reactor de descomposición térmica del etano, por el método de Euler, el cual, es tradicionalmente la primera técnica numérica en aplicar, ya que es muy sencillo de entender y geoméricamente fácil de articular, pero poco preciso en el sentido de comprender el fenómeno químico. Si bien el libro de donde se obtuvo el ejemplo es sobre el uso de métodos numéricos, es relevante aportar un análisis sobre fundamentos de las reacciones químicas y otros temas competentes de la Ingeniería Química.

El etileno es una olefina (alqueno) de gran importancia en la industria química, ya que se utiliza en la fabricación de diversos productos. Se produce principalmente, por el rompimiento térmico del etano o de fracciones livianas de nafta en procesos de alta temperatura de operación (900-1,100°C). Este tipo de alqueno se utiliza en la fabricación de polietileno de alta y baja densidad, cloruro de vinilo, óxido de etileno, acetaldehído, estireno, copolímeros con propileno, acetato de vinilo y otros monómeros; en la producción de etanol, etilbenceno, tricloroetileno y percloroetileno. También se usa para tratamiento de frutas y como anestésico (Becker, 1979).

La mayor parte de la producción de etileno se basa en craqueo de hidrocarburos de petróleo con vapor; el proceso se llama comúnmente pirólisis o craqueo al vapor.

La pirólisis (del griego piro, 'fuego' y lisis, 'rotura') es la descomposición química de materia orgánica y todo tipo de materiales, excepto metales y vidrios, causada por el calentamiento a altas temperaturas en ausencia de oxígeno.

Normalmente la pirólisis se realiza en bancos de serpentines largos, suspendidos verticalmente en grandes hornos de gas, también conocidos como reactores tubulares. Estos consisten en una sección de convección en la que se alimentan los hidrocarburos y el vapor diluyente precalentado hasta 600–650°C por medio de gases de combustión (Froment, Bischoff & De Wilde, 1990)

Las ecuaciones diferenciales se usan comúnmente para el modelado matemático en ciencia e ingeniería. En la mayoría de las situaciones de la vida real, la ecuación diferencial que modela el problema es demasiado compleja para resolverse analíticamente, y se toma uno de dos enfoques para aproximar la solución. El primer enfoque es simplificar la ecuación diferencial a una que se pueda resolver analíticamente y luego usar la solución de la ecuación simplificada como aproximación de la solución del modelo matemático original. El otro enfoque utiliza métodos numéricos para aproximar la solución del problema original. Este es el enfoque adoptado con mayor frecuencia ya que los métodos numéricos dan resultados más precisos e información de error realista.

A la fecha se cuenta con un buen número de herramientas de cálculo en el ambiente educativo con el propósito de simular los procesos químicos y facilitar el uso de los diferentes métodos numéricos para la solución de modelos matemáticos, es por eso que en esta tesis se hará uso de uno de estos para simular la operación de un reactor de deshidrogenación de etano mediante el método de Runge-Kutta-Fehlberg y comparar sus ventajas y desventajas con respecto a la solución obtenida por el método de Euler.

Planteamiento del problema

Al aplicar el método de Euler con un tamaño de paso pequeño y constante para solucionar el modelo matemático de la deshidrogenación del etano, se obtienen valores con sentido físico aceptable, pero con la desventaja de más iteraciones y mayor tiempo de cómputo, al hacer

más grande el tamaño de paso, se reduce el uso de cómputo, pero con ello se pierde por completo el significado de los resultados obtenidos.

La literatura sugiere que al aplicar el Método de Runge-Kutta para resolver problemas de valor inicial, con un tamaño de paso constante, la solución se aproxima con un número relativamente pequeño de ecuaciones, pero con la desventaja de requerir mayor capacidad de cómputo para evaluar la solución en el gran número de subintervalos en el que se divide el dominio de la solución del problema de valor inicial. Por lo anterior, es muy recomendable establecer métodos que optimicen el uso de los recursos de cómputo disponibles y así, poder obtener resultados apropiados sin perder el significado físico del modelo matemático bajo estudio. Al optimizar el algoritmo de solución por medio de un incremento de paso variable, se ajustará el tamaño según la conducta de la función, procedimiento conocido como disminución del error de truncamiento.

Justificación

El estudio del proceso de pirólisis del etano se debe basar en una descripción adecuada de los fenómenos que se desarrollan en ese reactor químico. En tal situación, la ingeniería de reactores químicos, los métodos numéricos y las herramientas de cómputo adecuadas resultan de gran valor para los profesionales de la Ingeniería Química.

Evaluar las condiciones de operación en un proceso químico es una tarea compleja que requiere el conocimiento profundo de las reacciones químicas, sus propiedades termoquímicas y, en forma particular, la cinética de las transformaciones químicas bajo estudio. Formular los modelos matemáticos que describen los procesos químicos y aplicar los métodos numéricos necesarios para obtener su solución, es una parte esencial en la educación del Ingeniero Químico. En este entorno, la solución de los modelos matemáticos que describen los fenómenos fisicoquímicos en los procesos industriales de producción de sustancias químicas básicas es una forma efectiva de valorar las capacidades adquiridas en la formación al nivel de licenciatura.

En el presente trabajo se comparan los resultados obtenidos al resolver el modelo matemático de la deshidrogenación de etano en un reactor tubular no isotérmico por el método de Euler y por el método de Runge-Kutta-Fehlberg, demostrando las ventajas y desventajas al utilizar

un tamaño de paso de variable en la solución de las ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento de ese proceso químico.

Objetivo general

Implementar un tamaño de paso variable en el método numérico para solucionar el modelo matemático de la reacción de deshidrogenación de etano

Objetivos específicos

1. Formular la descripción matemática de la reacción de deshidrogenación de etano
2. Describir y Comparar los métodos numéricos de Euler, Runge-Kutta (RK) y Runge-Kutta-Fehlberg (RKF)
3. Codificar el algoritmo de solución de la reacción de deshidrogenación mediante el método de Runge-Kutta-Fehlberg
4. Comparar los resultados obtenidos por el método de Runge-Kutta-Fehlberg, con los obtenidos mediante el método de Euler y con lo reportado en el análisis paramétrico del proceso industrial de obtención de olefinas a través de la pirólisis de etano presentado por Caballero, Biegler & Guirardello (2015)

Hipótesis

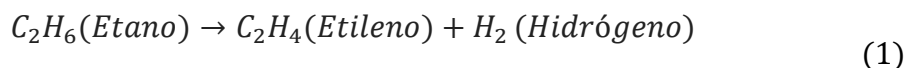
La solución de las ecuaciones diferenciales que modelan el comportamiento de la pirólisis del etano por el método de Runge-Kutta-Fehlberg, permitirá una mejor comprensión de los fenómenos fisicoquímicos que tienen influencia en el desempeño del reactor químico mencionado. La comparación de los resultados obtenidos mediante la implementación del método numérico de Runge-Kutta-Fehlberg con los resultados obtenidos mediante el método de Euler, será un excelente indicador de las ventajas del uso del tamaño de paso variable en la integración de los balances de materia y energía.

CAPÍTULO I
ANTECEDENTES

1.1 Etileno

El etileno (C_2H_4) es un compuesto químico gaseoso que es incoloro con olor que se describe como agradable. Este gas ocupa el tercer lugar en la producción global de la industria química, solo por detrás del ácido sulfúrico y el nitrógeno. Por ser un producto químico formado por cuatro átomos de hidrógeno y dos átomos de carbono, se caracteriza por su elevada inflamabilidad.

La ecuación química fundamental para la producción industrial de etileno es:



El etileno, sin embargo, no tiene usos finales, utilizándose casi exclusivamente como un bloque de construcción para otros productos químicos. Históricamente, se ha recuperado de gas de horno de coque y otras fuentes minerales en Europa desde 1930 (Becker, 1979). El etileno emergió como un producto intermedio en grandes volúmenes en la década de 1940 cuando empresas petroleras y químicas estadounidenses comenzaron a separarlo a partir de gas residual de refinerías y producirlo a partir de etano obtenido de las corrientes de subproductos de refinería y gas natural. Desde entonces, el etileno ha reemplazado casi por completo al acetileno en muchas síntesis. El etileno se produce principalmente por medio de la pirólisis de hidrocarburos en presencia de vapor, y por recuperación de gas residual de refinerías.

1.1.2 Propiedades físicas del etileno

Tabla 1. Propiedades físicas del etileno (Bohnet, 2007)

Propiedad	Valor	Unidad
Punto de fusión	-169.15	°C
Punto de ebullición	-103.71	°C
Temperatura crítica	9.90	°C
Presión crítica	5.117	MPa
Densidad	0.57	g/cm ³
Volumen molar (STP)	22.258	L
Calor de fusión (STP)	119.5	KJ/Kg
Calor de combustión (STP)	47.183	MJ/Kg
Calor de vaporización (bp)	488	KJ/Kg
Calor específico del líquido (bp)	2.63	KJ/Kg °C
Calor específico del gas (Tc)	1.55	KJ/Kg °C
Entalpía de formación (STP)	52.32	KJ/mol
Entropía (STP)	0.220	KJ/mol K
Conductividad térmica (100 °C)	294x10 ⁻⁴	W/m K
Viscosidad del líquido	0.07	mPa*s
Viscosidad del gas (0 °C)	93x10 ⁻⁴	mPa*s
Presión de vapor (bp)	0.102	mPa

Las propiedades químicas del etileno resultan del doble enlace carbono-carbono, con un enlace longitud de 0.134 nm y una estructura trigonal plana entre orbitales. El etileno es un intermediario muy reactivo, que puede generar todas las reacciones típicas de una cadena corta. Debido a su reactividad el etileno ganó importancia como bloque de construcción

químico. Las mezclas complejas de productos que deben separarse durante la producción de etileno también se deben a la reactividad del etileno. El etileno se puede convertir en hidrocarburos saturados, oligómeros, polímeros y derivados del mismo. Reacciones químicas del etileno con importancia comercial son: las adiciones, alquilaciones, halogenaciones, hidroformilaciones, hidrataciones, oligomerizaciones, oxidaciones y polimerizaciones.

1.1.3 Materias primas

Por lo general, en la pirólisis se procesan materias primas en forma de mezclas complejas de compuestos químicos, como la nafta o el petróleo crudo, que se convertirán mediante la adición de calor en productos de mayor valor como el gas de síntesis o a una mezcla de olefinas ligeras.

La Tabla 2 enumera el porcentaje de etileno producido en todo el mundo a partir de diversas materias primas para 1981 y 1992 (Weissermel & Arpe, 2008). En Europa Occidental y Japón, más del 80% del etileno se produce a partir de naftas. Las principales materias primas del etileno son:

Tabla 2. Composición de materias primas empleadas para la síntesis de etileno. (Eramo, 2002)

Sustancia	Porcentaje (%)
Etano	29
Propano	8
Butano	3
Nafta	53
Gas licuado de petróleo	6
Otro	1

endotérmica, son necesarios flujos elevados de entrada de energía en forma de calor. Los productos de reacción que salen del tubo a 800–850 °C se enfrían a 550– 650 °C en 0.02 a 0.1 s para evitar la degradación de los productos altamente reactivos por reacciones secundarias. Las mezclas de productos resultantes, que pueden variar ampliamente dependiendo de la materia prima y la severidad de la operación de craqueo, luego se separan en los productos deseados a través de una secuencia compleja de operaciones de separación y tratamiento químico. El enfriamiento del gas producido en el reactor de pirólisis se lleva a cabo por vaporización de agua de alimentación de calderas de alta presión que se separa en el tambor de vapor y posteriormente se sobrecalienta en la sección convectiva para obtener vapor sobrecalentado de alta presión (HPSS, 6–12 MPa). (Elvers , 1991).

1.2 Pirólisis

La pirólisis es la degradación térmica o volatilización de compuestos químicos en ausencia de oxígeno y aire (McNaught & Wilkinson, 1997)

La pirólisis (del griego piro, ‘fuego’ y lisis, ‘rotura’) es la descomposición química de materia orgánica y todo tipo de materiales, excepto metales y vidrios, causada por el calentamiento a altas temperaturas en ausencia de oxígeno. Involucra cambios simultáneos de composición química y estado físico, los cuales son irreversibles.

1.2.1 Tecnología empleada para la reacción de pirólisis

La reacción de pirólisis se lleva a cabo en reactores de flujo continuo cuyo diseño se basa en la operación en estado estacionario. Dentro de los reactores de flujo continuo se encuentra el reactor de flujo tapón, tubular o flujo pistón: PFR por sus siglas en inglés (*Plug Flow Reactor*). En el reactor tubular los materiales que reaccionan se consumen de manera continua a medida que fluyen a lo largo del reactor. Al modelar el reactor tubular se supondrá que la concentración varía continuamente en la dirección axial a todo lo largo del reactor. Por consiguiente, la velocidad de reacción, que es una función de la concentración para todas las reacciones, excepto la de orden cero, también varía axialmente. (Fogler, 2008)

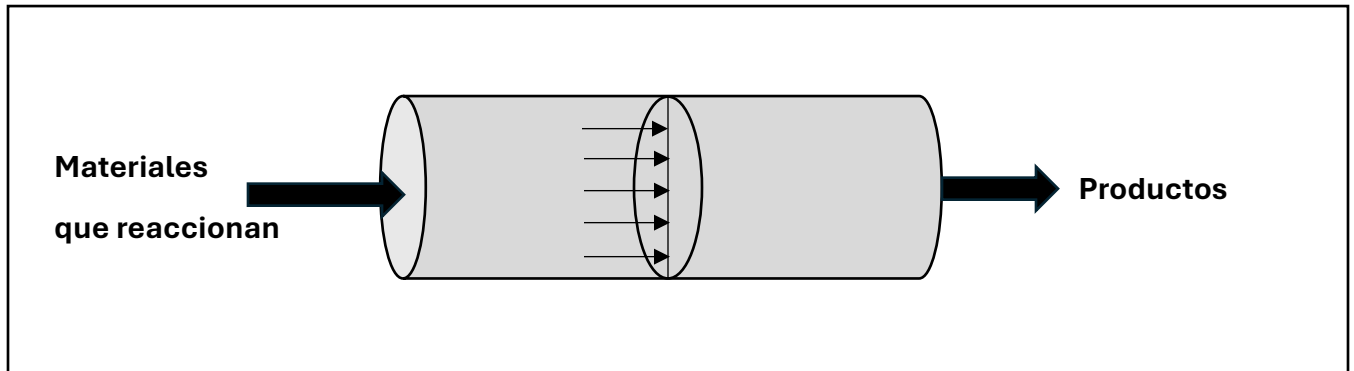


Figura 2. Diagrama esquemático de un reactor de flujo tapón (Fogler, 2008)

La ecuación general del balance de materia está dada por la ecuación (2)

$$F_{j_0} - F_j + \int_0^V r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (2)$$

Donde:

F_{j_0} : Flujo molar de la especie j a la entrada del sistema

F_j : Flujo molar de la especie j en el sistema

r_j : Velocidad molar de reacción de la especie j en el sistema

N_j : Cantidad molar de la especie j en el sistema

t : Tiempo de reacción del sistema

ΔG : Velocidad molar de generación de la especie j en el sistema

El término de reacción química para un elemento diferencial de volumen se puede evaluar como:

$$\Delta G = \int_0^{\Delta V} r_j dV = r_j \Delta V \quad (3)$$

Donde ΔG representa el término de generación

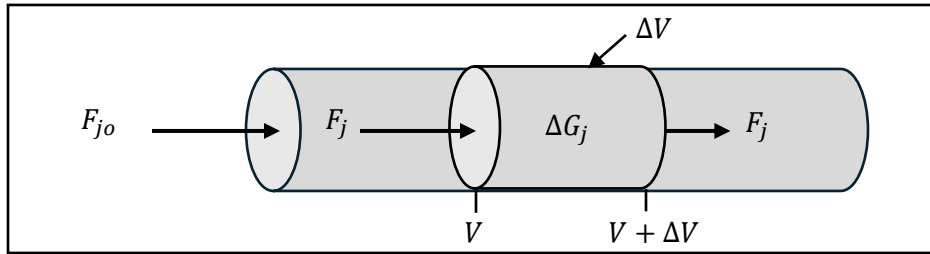


Figura 3. Balance de materia para la especie j en el elemento ΔV . (Fogler, 2008)

$$\begin{bmatrix} \text{Velocidad de} \\ \text{flujo molar de} \\ \text{la especie } j. \\ \text{Entrada a } V \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Velocidad de} \\ \text{flujo molar de} \\ \text{la especie } j. \\ \text{Salida a } (V + \Delta V) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Velocidad} \\ \text{molar de} \\ \text{generación} \\ \text{de la especie } j \\ \text{dentro de } \Delta V \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Velocidad} \\ \text{molar de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de la especie } j. \\ \text{dentro de } \Delta V \end{bmatrix} \quad (4)$$

$$\text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generación} = \text{Acumulación} \quad (5)$$

$$F_j|_V - F_j|_{V+\Delta V} + r_j \Delta V = 0 \quad (6)$$

Dividiendo la ecuación (6) entre ΔV y reordenando:

$$\frac{F_j|_{V+\Delta V} - F_j|_V}{\Delta V} = r_j \quad (7)$$

Recordando la definición de la derivada:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \right] = \frac{df}{dx} \quad (8)$$

Se observa que la ecuación (7) es cercana a la definición de la derivada. Por tanto, tomando el límite cuando ΔV tiende a cero.

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j \quad (9)$$

El reactor de flujo continuo se comporta como un sistema abierto debido a que la materia atraviesa sus fronteras físicas. De esta forma, el balance de energía en estado transitorio se expresa mediante la ecuación (11)

$$\left[\begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de energía} \\ \text{en el interior} \\ \text{del sistema} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Flujo de} \\ \text{calor hacia} \\ \text{el sistema} \\ \text{procedente de} \\ \text{los alrededores} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Flujo de} \\ \text{trabajo} \\ \text{realizado por} \\ \text{el sistema} \\ \text{sobre los} \\ \text{alrededores} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Energía} \\ \text{agregada al} \\ \text{sistema por} \\ \text{flujo de masa} \\ \text{hacia el interior} \\ \text{del sistema} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Energía} \\ \text{que sale del} \\ \text{sistema por} \\ \text{flujo de masa} \\ \text{que sale del} \\ \text{sistema} \end{array} \right] \quad (10)$$

Cambia a

$$\frac{d\dot{E}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + F_{\text{entrada}}E_{\text{entrada}} - F_{\text{salida}}E_{\text{salida}} \quad (11)$$

Evaluando el término de *trabajo*.

$$\frac{d\dot{E}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + F_j(E_j + P\tilde{V}_j)|_{\text{entrada}} - F_j(E_j + P\tilde{V}_j)|_{\text{salida}} \quad (12)$$

Donde:

\tilde{V}_j : Volumen molar del componente j .

E_j : Suma de la energía interna, cinética y potencial.

Omitiendo los términos de energía cinética y potencial;

$$E_j = U_j \quad (13)$$

Recordando la definición de entalpía:

$$H_j = U_j + P\tilde{V}_j \quad (14)$$

Reescribiendo la ecuación (12)

$$\frac{d\dot{E}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + F_j H_j|_{entrada} - F_j H_j|_{salida} \quad (15)$$

En reactores tubulares la temperatura de operación cambia a lo largo del reactor, esto hace que la cantidad de calor transferido hacia o desde el reactor no pueda cuantificarse empleando la ecuación:

$$Q = UA(T_a - T) \quad (16)$$

Donde:

Q: Flujo de calor

U: Coeficiente global de transferencia de calor

A: Área transversal del reactor

T_a: Temperatura constante del medio de calentamiento

T: Temperatura en el interior del reactor

Considerando un reactor de flujo continuo no isotérmico, la ecuación (11), no es de utilidad debido a que la Temperatura en el interior del reactor (T) varía con respecto a la posición axial, por tanto, se propone dividir al reactor tubular en *m* tramos para obtener la ecuación (13)

$$\dot{Q}_m = UA(T_a - T_j) \quad (17)$$

Ya que se puede usar la ecuación (12) para todos los tramos a lo largo del reactor, el calor total del mismo se representa con la ecuación (13)

$$Q = \sum_{j=1}^m \dot{Q}_j = \sum_{j=1}^m UA(T_a - T_j) \quad (18)$$

Definiendo:

$$A = \frac{A}{\Delta V} \Delta V \quad (19)$$

Por tanto, la ecuación (15) se puede reescribir en términos del volumen:

$$\dot{Q} = \int_0^V Ua(Ta - T) dV \quad (20)$$

Y:

$$a = \frac{A}{\Delta V} = \frac{\pi DL}{\pi \frac{D^2}{4} L} = \frac{4}{D} \quad (21)$$

Retomando la ecuación (15) y considerando estado estacionario $\frac{d\dot{E}}{dt} = 0$

$$0 = \dot{Q} - \dot{W}_s + F_j H_j|_{entrada} - F_j H_j|_{salida} \quad (22)$$

Considerando que no se efectúa trabajo de eje en el reactor en la ecuación (20) y derivando con respecto al volumen V:

$$\frac{d\dot{Q}}{dV} - \sum_{j=1}^n F_j \frac{dH_j}{dV} - \sum_{j=1}^n H_j \frac{dF_j}{dV} = 0 \quad (23)$$

Retomando la expresión de la entalpía para sistemas a presión constante:

$$H_j = C_{p_j} dT \quad (24)$$

Derivando la ecuación (24) con respecto al volumen V:

$$\frac{dH_j}{dV} = C_{p_j} \frac{dT}{dV} \quad (25)$$

Sustituyendo las ecuaciones (9), (20) y (25) en la ecuación (26).

$$Ua(T_a - T) - \sum_{j=1}^n F_j C_{p_j} \frac{dT}{dV} - \sum_{j=1}^n H_j r_j = 0 \quad (26)$$

Despejando $\frac{dT}{dV}$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua(T_a - T) - \sum_{j=1}^n H_j r_j}{\sum_{j=1}^n F_j C_{p_j}} \quad (27)$$

1.3. Modelo Matemático

Un modelo matemático se define de manera general, como una formulación o ecuación que expresa las características esenciales de un sistema físico o de un proceso en términos algebraicos. Un modelo matemático puede partir desde una simple relación aritmética hasta un enorme conjunto de ecuaciones diferenciales. El modelo se representa mediante una relación funcional de la forma (Chapra & Canale, 2007):

$$\begin{aligned} & \textit{Variable dependiente} \\ & = f(\textit{Variables independientes}, \textit{Parámetros}, \textit{Funciones de fuerza}) \quad (28) \end{aligned}$$

- Variable dependiente: Refleja el comportamiento o estado de un sistema.
- Variable independiente: Son por lo general dimensiones como espacio o tiempo con respecto a las cuales se determina el comportamiento del sistema.
- Parámetros: Propiedades o características del sistema
- Funciones de fuerza: Influencias externas que actúan sobre el sistema.

Un modelo matemático puede tener una solución analítica o una solución numérica. La primera satisface con exactitud la ecuación diferencial que modela el fenómeno físico y la segunda no es más que una aproximación a la solución exacta, para esta última se utiliza un método numérico para obtener el resultado.

Un modelo matemático debe:

1. Describir un proceso o sistema natural en términos matemáticos.
2. Representar una idealización y simplificación de la realidad. Ignora los detalles insignificantes del proceso natural y se concentra en sus manifestaciones esenciales.
3. Conducir a resultados reproducibles, con la finalidad de predecir algún comportamiento.

La expresión matemática (28) va desde una simple relación algebraica hasta un enorme y complejo sistema de ecuaciones diferenciales.

Un modelo es a menudo una descripción de variables, algunas de ellas son medibles como por ejemplo la presión o la temperatura de un sistema, otras por lo tanto son consideradas hipotéticas, como lo puede ser el comportamiento de una partícula. Frecuentemente dichos modelos están conformados por un conjunto de ecuaciones diferenciales, con al menos una variable independiente y las variables dependientes suficientes.

Uno de los problemas que se tienen, es que una vez que se ha definido el modelo, es necesario obtener su solución.

1.4 Ecuaciones Diferenciales

El surgimiento de la teoría de las ecuaciones diferenciales ordinarias data de finales del siglo XVII. En un primer intento se crearon procedimientos independientes, para resolverlas, pero resultó claro que un gran número de estas ecuaciones en el acto de hallar su solución no correspondían con los métodos clásicos, esto es, expresarlas por medio de funciones elementales del Cálculo por lo que no podían ser resueltas. No fue hasta el siglo XIX que los

matemáticos se dieron cuenta que solo un número relativamente pequeño de ecuaciones diferenciales podía resolverse aplicando funciones elementales.

De esta manera, estos modelos matemáticos frecuentemente se utilizan para establecer las leyes generales de disciplinas tales como Biología, Física y Economía, que encuentran estas ecuaciones adecuadas para describir muchos de sus principios fundamentales.

Las ecuaciones diferenciales ordinarias se pueden clasificar según su orden, es decir, según el número de derivadas consecutivas que se toman a la misma variable dependiente (Junior, Silva, Mendes, Machado & Ribeiro, 2018), tal como se muestra en la ecuación (29) y la ecuación (30).

-En el modelado de sistemas físicos, las ecuaciones diferenciales se obtienen de balances de carga eléctrica, fuerzas, momentum, materia o energía. Una ecuación diferencial es una relación matemática entre una función desconocida y una o más de sus derivadas. Las ecuaciones que involucran la derivada de una sola variable independiente se denominan ecuaciones diferenciales ordinarias y pueden clasificarse como problemas de valor inicial (PVI) o problemas de valor límite (PVL). (Nieves & Domínguez, 2002)

$$\frac{dx}{dy} = F(x, y) \quad (29)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = F\left(t, x, \frac{dx}{dt}\right) \quad (30)$$

Otra manera de expresar la ecuación diferencial es:

$$\frac{dy}{dx} = y' = f(x) \quad (31)$$

Con la condición del problema de valor inicial.

$$\text{Siendo } y = y_0 \text{ cuando } x = x_0 \quad (32)$$

En la teoría de las EDO, se establece que su solución general debe contener una constante arbitraria c , de tal modo que la solución general de la ecuación (29) es:

$$F(x, y, c) = 0 \quad (33)$$

En la ecuación (33) se pueden obtener un conjunto de curvas en el plano x - y , obtenidas cada una de ellas para un valor particular de c , como se muestra en la Figura 4. Cada una de estas curvas corresponde a una solución particular de la EDO (29). Analíticamente dichas constantes se obtienen exigiendo que la solución de esa ecuación pase por algún punto (x_0, y_0) ; esto es que

$$y(x_0) = y_0 \quad (34)$$

La variable y tiene el valor de y_0 cuando la variable independiente x vale x_0 Figura (4)

Por lo regular en la formación académica se estudian técnicas para obtener soluciones analíticas para encontrar soluciones del tipo de la ecuación (33) para ecuaciones de la forma (32) o dicho de otra forma a problemas de valor inicial con la ecuación (33) y condición (34) simultáneamente.

En la práctica la mayoría de las ecuaciones que representan un modelo matemático de algún fenómeno físico, no se pueden resolver analíticamente, es decir, no pueden obtenerse valores exactos, y es necesario utilizar una aproximación a un valor “real” mediante métodos numéricos.

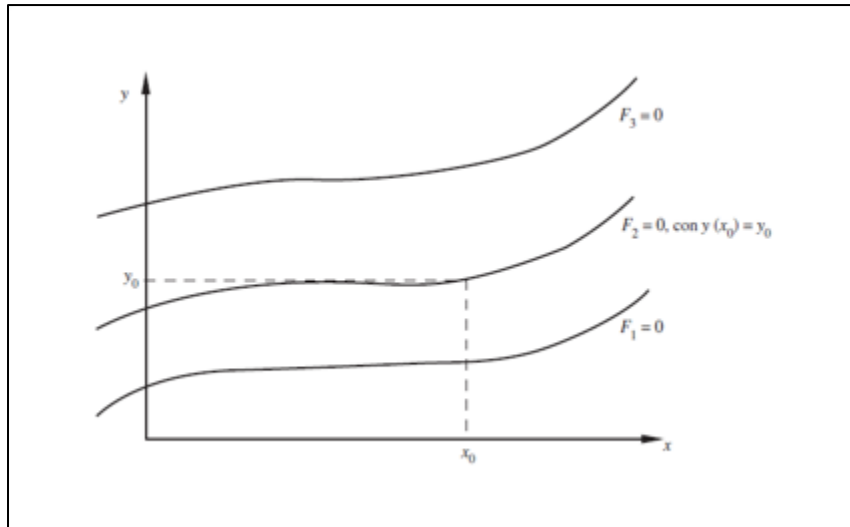


Figura 4. Conjunto de curvas en el plano x-y, obtenidas cada una de ellas para un valor particular de c (Nieves & Domínguez, 2002)

Al emplear métodos numéricos no es posible encontrar soluciones de la forma de la ecuación (33) ya que tales métodos estrictamente obtienen valores numéricos, por lo que su propósito es hallar valores de y para valores específicos de x .

Entonces la ecuación diferencial ordinaria de primer orden con valor inicial por resolver numéricamente queda expresada como:

$$\text{PVI} \left\{ \begin{array}{l} \frac{dy}{dx} = f(x, y) \\ y(x_0) = y_0 \end{array} \right. \quad (35)$$

- a) Una ecuación diferencial de primer orden como la ecuación (29)
- b) El valor de y en un punto conocido x_0 (valor inicial)
- c) El valor de x_f donde se requiere conocer el valor de y (y_f)

Por lo tanto, para especificar la solución por completo, la ecuación diferencial se debe complementar por condiciones iniciales o de frontera suficientes. Para las EDO de primer orden, se requiere un tipo de condición conocida denominada valor inicial, para determinar la constante y obtener una solución única.

Las condiciones iniciales por lo común tienen interpretaciones objetivas para las ecuaciones diferenciales obtenidas en el modelado matemático de problemas físicos.

Cuando se trata con una ecuación diferencial de n -ésimo orden, se requiere de n condiciones para obtener una solución única. Si se especifican todas las condiciones en el mismo valor de la variable independiente (Por ejemplo, en $x_0 = 0$), entonces se conocen como problemas de valor inicial. En cambio, en los problemas de valor frontera, la especificación de condiciones ocurre con valores distintos a cero de la variable independiente. (Chapra & Canale, 2007)

1.4.1 Teoremas de Ecuaciones Diferenciales

Es necesario explicar un conjunto de definiciones y teoremas de las ecuaciones diferenciales ordinarias como antecedente a la formulación de los métodos numéricos útiles en la solución de problemas de valor inicial, por lo cual se necesita saber si cambios pequeños en la descripción de las EDO que representan al modelo, tendrán por consecuencia cambios igual de pequeños en su solución. Esto también toma relevancia en la aparición del error de redondeo cuando se utilizan métodos numéricos. (Burden & Faires, 2007)

Definición 1.- Una función $f(x, y)$ satisface una condición de Lipschitz en la variable y en un conjunto $D \subset \mathbb{R}^2$ si existe una constante $L > 0$ con la propiedad de que

$$|f(x, y_1) - f(x, y_2)| \leq L|y_1 - y_2| \tag{36}$$

Siempre que $(x, y_1), (x, y_2) \in D$, a la constante L se le llama constante de Lipschitz para f .

La condición de Lipschitz es una hipótesis importante para demostrar la existencia y unicidad de soluciones para las ecuaciones diferenciales ordinarias. La condición de continuidad de la función por sí sola asegura la existencia de soluciones (Teorema de Peano), pero para poder confirmar también la unicidad de la solución es necesario considerar también la condición de Lipschitz (Teorema de Picard-Lindelöf)

Definición 2.- Se dice que un conjunto $D \subset \mathbb{R}^2$ es convexo, siempre que (x_1, y_1) y (x_2, y_2) pertenecen a D , el punto $((1 - \lambda)x_1 + \lambda x_2, (1 - \lambda)y_1 + \lambda y_2)$ también pertenece a D para cada λ en $[0,1]$

La Figura 5 representa geoméricamente que un conjunto convexo tiene la condición de que siempre que dos puntos pertenezcan a él y siempre que se trace una línea recta uniéndolos no salgan del conjunto.

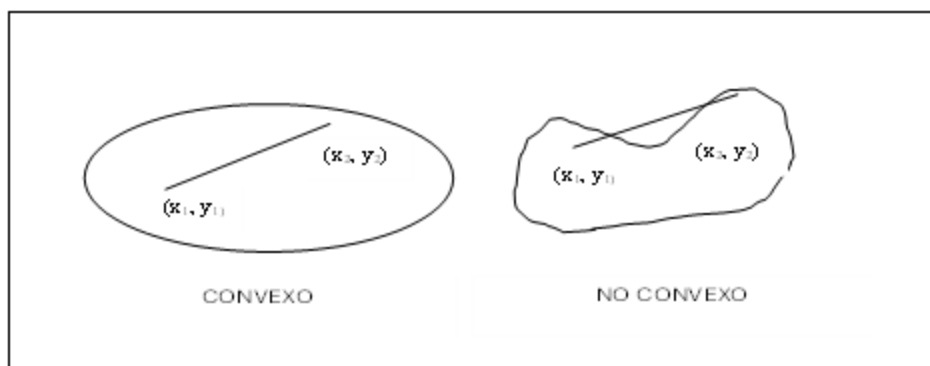


Figura 5. Ilustración de un conjunto convexo y no convexo

En términos algebraicos definimos al conjunto D , como:

$$D = \{(x, y) | a \leq x \leq b, -\infty \leq y \leq \infty\} \quad (37)$$

Definición 3.- Supongamos que $f(x, y)$ está definida en un conjunto convexo $D \subset \mathbb{R}^2$, si existe una constante $L > 0$ con

$$\left| \frac{\partial f}{\partial y}(x, y) \right| \leq L, \quad \text{para toda } (x, y) \in D \quad (38)$$

Entonces f satisface una condición de Lipschitz en D en la variable y con la constante L de Lipschitz.

Definición 4.- Supongamos que $D = \{(x, y) | a \leq x \leq b, -\infty \leq y \leq \infty\}$ y que $f(x, y)$ es continua en D . Si f satisface una condición de Lipschitz en D en la variable y , entonces el problema de valor inicial

$$y'(x) = f(x, y), \quad a \leq x \leq b, \quad y(a) = \alpha \quad (39)$$

Tiene una solución única $y(x)$ para $a \leq x \leq b$

Definición 5.- Se dice que el problema de valor inicial

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y), \quad a \leq x \leq b, \quad y(a) = \alpha \quad (40)$$

Es un problema bien planteado sí:

1. El problema tiene una solución única, $y(x)$;
2. Para cualquier $\epsilon > 0$, existe una constante positiva, $k(\epsilon)$ con la propiedad de que siempre $|\epsilon_0| < \epsilon$ y $\delta(x)$ es continua con $|\delta(x)| < \epsilon$ en $[a, b]$ existe una solución única, $z(x)$, al problema.

$$\frac{dz}{dx} = f(x, z) + \delta(x) \quad a \leq x \leq b, \quad z(a) = \alpha + \epsilon_0 \quad (41)$$

Con

$$|z(t) - y(t)| < k(\epsilon) \epsilon \quad \text{para toda } a \leq x \leq b \quad (42)$$

La ecuación (42) representa al problema perturbado asociado a la ecuación (41) que se puede decir que es la original, y supone la posibilidad de que exista un error $\delta(x)$ en la formulación de la ecuación diferencial y también que la condición inicial contenga un error ϵ_0

Definición 6.- Supongamos que $D = \{(x, y) | a \leq x \leq b, -\infty \leq y \leq \infty\}$. Si f es continua y satisface la condición de Lipschitz en la variable y en el conjunto D , entonces el problema de valor inicial está bien planteado.

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y), \quad a \leq x \leq b, \quad y(a) = \alpha \quad (43)$$

1.5 Métodos Numéricos

Los métodos numéricos buscan resolver ecuaciones y sistemas de ecuaciones con procedimientos de cálculo en forma de algoritmos, utilizando una secuencia finita de operaciones del tipo aritmético simple, de modo que, para muchos problemas matemáticos, imposibles de resolver analíticamente, por su alto grado de complejidad, se puede obtener una solución numérica. En vista del rápido desarrollo de la capacidad computacional disponible a la fecha, los métodos numéricos han alcanzado un gran espacio en el área de resolución de problemas, donde tiene un papel fundamental en la formación profesional en disciplinas del conocimiento como Química, Economía, Física, Ingeniería, y Medicina entre otras (Junior, Silva, Mendes, Machado & Ribeiro, 2018))

Hay dos enfoques básicos para la aproximación numérica de soluciones de ecuaciones diferenciales. Una es representar una solución aproximada por la suma de un número finito de funciones independientes. El segundo enfoque es el método de la diferencia. La solución se aproxima por su valor en una secuencia de puntos discretos llamados puntos de malla. Un método de diferencia también se denomina método paso a paso y proporciona una regla para calcular la aproximación en el paso i a $y(x_1)$ en términos de los valores de y , y posiblemente los puntos de procedimiento. (Gear, 1971)

1.5.1 Método de Euler

El método tiene por fundamentación la aproximación de una curva mediante una secuencia de líneas rectas, lo que facilita estimar los errores inherentes de esta aproximación. Este método requiere utilizar valores muy pequeños en el incremento para lograr una aproximación aceptable de la solución de la ecuación diferencial bajo estudio

A medida que se aleja del valor inicial, la solución aproximada pierde precisión (se aleja de la solución exacta). Cuando se reduce el incremento, la solución mejora, pero las iteraciones crecen en forma exponencial. Esto trae como consecuencia una gran cantidad de cálculos a ejecutar.

Aunque rara vez se emplea en la práctica, la simplicidad de su deducción sirve para ejemplificar las técnicas con que se desarrollaron algunos de los métodos más avanzados.

Este método tiene por objeto tener una aproximación de un problema bien planteado de valor inicial como en la siguiente ecuación (40)

En la práctica, no se obtendrá una aproximación continua a la solución $y(x)$; por el contrario, se generarán aproximaciones a esa solución para los denominados puntos de malla en el intervalo $[a, b]$. Una vez obtenida la aproximación en dichos puntos, se puede obtener por interpolación la solución aproximada en otros puntos del intervalo.

Dicho método consiste en dividir el intervalo que va de x_0 a x_f en n subintervalos de ancho h , ecuación (44) como se muestra en la figura (6)

$$h = \frac{x_f - x_0}{n} \quad (44)$$

De esta forma se obtiene un conjunto discreto de $(n+1)$ puntos: $x_0, x_1, x_2, \dots, x_n$ del intervalo de interés $[x_0, x_f]$. Para cualquiera de estos puntos se cumple que

$$x_i = x_0 + ih, 0 \leq i \leq n \quad (45)$$

Por tanto, la condición inicial $y(x_0) = y_0$ por donde pasa la curva de la solución de la ecuación (35) la cual se simplifica como $F(x) = y$, en lugar de $F(x, y, c) = 0$.

Ahora con el punto P_0 se puede evaluar la primera derivada de $F(x)$ en ese punto; a saber

$$F'(x) = \left. \frac{dy}{dx} \right|_{P_0} = f(x_0, y_0) \quad (46)$$

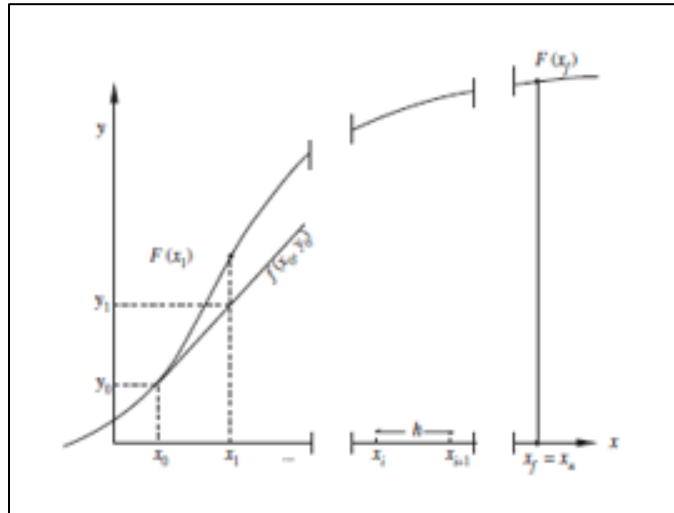


Figura 6. Representación gráfica del intervalo que va de x_0 a x_f en n subintervalos de ancho h (Nieves & Domínguez, 2002)

Se puede trazar ahora una recta que pasa por P_0 y de pendiente $f(x_0, y_0)$ que se aproxime a la función $F(x)$ en vecindad de x_0 . Se toma la ecuación de la recta como reemplazo de $F(x)$ y se lee el valor de y correspondiente a x_1 .

$$\frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0} = f(x_0, y_0) \quad (47)$$

Resolviendo para y_1 :

$$y_1 = y_0 + (x_1 - x_0)f(x_0, y_0) = y_0 + hf(x_0, y_0) \quad (48)$$

Cabe destacar que el valor hallado de y_1 no es igual a $F(x_1)$, pues existe un pequeño error. Este valor calculado sirve para aproximar $F'(x_1)$ en el punto $P = (x_1, y_1)$ y repitiendo dicho procedimiento a fin de generar la sucesión de aproximaciones siguiente:

$$\begin{aligned}
 y_1 &= y_0 + hf(x_0, y_0) \\
 y_2 &= y_1 + hf(x_1, y_1) \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 y_{i+1} &= y_i + hf(x_i, y_i) \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 y_n &= y_{n-1} + hf(x_{n-1}, y_{n-1})
 \end{aligned} \tag{49}$$

1.5.2 Errores en métodos numéricos

Ya que la aproximación a una curva mediante rectas no es exacta, se comete un error propio del mismo método, el cual se denomina error de truncamiento. Dicho error se puede reducir, disminuyendo el valor de h pero a cambio de un mayor número de cálculos, mayor uso de cómputo y por tanto un procedimiento de solución ineficiente. (Nieves & Domínguez, 2002)

Analizando los dos tipos de error que presenta la solución numérica de las ecuaciones diferenciales ordinarias, se tiene que:

1. Errores de *truncamiento* o discretización: Surgen al emplear la técnica o método numérico para solucionar las ecuaciones diferenciales ordinarias
2. Errores de *redondeo*: Causados por el número de cifras significativas tomados por el equipo de cómputo utilizado para obtener la solución numérica.

Es relevante analizar a detalle los errores de *truncamiento*, ya que estos surgen directamente del método numérico utilizado. Hay dos tipos de *errores de truncamiento*; los *errores de truncamiento local* que resultan al aplicar el método numérico en un solo paso. Los segundos son los *errores de truncamiento propagado*, los cuales surgen de las aproximaciones durante

los pasos previos. En conjunto ambos tipos de errores conforman los *errores de truncamiento global o total*.

Comprendiendo los tipos de errores que se presentan al resolver una ecuación diferencial ordinaria mediante un método numérico es relevante mostrar la importancia de analizar al método de Euler mediante la Expansión de la Serie de Taylor. Para ello, se escribe la ecuación diferencial ordinaria de forma general.

$$y' = f(x, y) \tag{50}$$

Donde

$$y' = \frac{dy}{dx} \quad x \text{ y } y \text{ son las variables independiente y dependiente}$$

Si la función que describe el comportamiento de y tiene derivadas continuas, se presenta una serie de expansión de Taylor, respecto a un valor inicial (x_i, y_i) en la siguiente ecuación

$$y_{i+1} = y_i + y_i' h + \frac{y_i''}{2!} h^2 + \dots + \frac{y_i^n}{n!} h^n + R_n \tag{51}$$

Donde $h = x_{i+1} - x_i$ y R_n es el término remanente, definido como:

$$R_n = \frac{y^{n+1}(\xi)}{(n+1)!} h^{n+1} \tag{52}$$

Donde $x_i(\xi)$ está situado en algún lugar del intervalo de x_i a x_{i+1} . Construyendo una ecuación al sustituir la ecuación

(50) en las ecuaciones (51) y (52), se obtiene:

$$y_{i+1} = y_i + f(x_i, y_i)h + \frac{f'(x_i, y_i)}{2!}h^2 + \dots + \frac{f^{n-1}(x_i, y_i)}{n!}h^n + O(h^{n+1}) \quad (53)$$

Donde $O(h^{n+1})$ especifica que el error de truncamiento local es proporcional al tamaño de paso elevado a la potencia $(n + 1)$

Al comparar la ecuación resultante con la ecuación del método de Euler $y_{i+1} = y_i + f(x_i, y_i)h$, se observa que el método de Euler corresponde la serie de Taylor hasta el término $f(x_i, y_i)h$, esto refiere que, al aplicar ambos métodos, se aproxima a la solución verdadera hasta un número finito de términos, por tanto, existe truncamiento a la solución verdadera. En la ecuación de Euler, el error de truncamiento verdadero E_t se ve reflejada en los términos remanentes, se demuestra al restar la ecuación de la ecuación (53)

$$E_t = \frac{f'(x_i, y_i)}{2!}h^2 + \dots + O(h^{n+1}) \quad (54)$$

Los errores de esta ecuación disminuyen en tanto aumenta el orden, y el resultado se representa como:

$$E_a = \frac{f'(x_i, y_i)}{2!}h^2 \quad (55)$$

O

$$E_a = O(h^2) \quad (56)$$

Donde E_a = error de truncamiento local aproximado

1.5.3 Método de Runge-Kutta

Este método fue ideado por dos matemáticos alemanes, Carl Runge en 1894 y mejorado años más tarde por Martin Kutta. El método de Runge-Kutta es ampliamente utilizado para resolver problemas de valor inicial (PVI) para ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO).

Dicho método es el más utilizado en este tipo de problemas porque es muy preciso, estable y fácil de programar. Logran la exactitud de la serie de Taylor sin necesitar el cálculo de las derivadas de orden superior. La fórmula general del método de Runge-Kutta (RK) está expresada con la ecuación:

$$y_{i+1} = y_i + \phi(x_i, y_i, h)h \quad (57)$$

Donde $\phi(x_i, y_i, h)$ se conoce como función de incremento, la cual geoméricamente se puede expresar como una pendiente representativa en el intervalo. La forma general de escribir la función de incremento es:

$$\phi = a_1k_1 + a_2k_2 + \dots + a_nk_n \quad (58)$$

Donde $a_1, a_2 \dots a_n$ son constantes y $k_1, k_2 \dots k_n$ se definen como:

$$\begin{aligned} k_1 &= f(x_i, y_i) \\ k_2 &= f(x_i, p_1h, y_i + q_{11}k_1h) \\ k_3 &= f(x_i, p_2h, y_i + q_{21}k_1h + q_{22}k_2h) \\ &\cdot \\ &\cdot \\ &\cdot \\ k_n &= f(x_i, p_{n-1}h, y_i + q_{n-1,1}k_1h + q_{n-1,2}k_2h + \dots + q_{n-1,n-1}k_{n-1}h) \end{aligned} \quad (59)$$

Donde p y q son constantes. Observe que k_i se definen como relaciones de recurrencia, lo cual significa que k_1 aparece en la ecuación k_2 , k_2 en k_3 y así sucesivamente. Como k_i es una evaluación, esta recurrencia vuelve eficientes a los métodos de RK para cálculos en computadora.

Se pueden tener varios tipos de métodos de RK, utilizando diferentes funciones de incremento especificadas por n . Cabe destacar que el método de Runge-Kutta de primer orden ($n = 1$) es de hecho el método de Euler

Para hallar los valores de a_n , p_n y q_n es necesario elegir el orden de la aproximación n , después se iguala la ecuación (59) con la ecuación (52).

Para este caso de estudio, el modelo matemático de la deshidrogenación de etano fue resuelto por el método numérico de Runge-Kutta-Fehlberg, de cuarto y quinto orden por lo que es necesario presentar el valor de las constantes, a_n , p_n y q_n .

Método de Runge-Kutta de cuarto orden:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{25}{216}k_1 + \frac{1408}{2565}k_3 + \frac{2197}{4104}k_4 - \frac{1}{5}k_5 \quad (60)$$

Donde

$$k_1 = f(x_i, y_i)$$

$$k_2 = hf \left(x_i + \frac{h}{4}, y_i + \frac{1}{4}k_1 \right)$$

$$k_3 = hf \left(x_i + \frac{3}{8}h, y_i + \frac{3}{32}k_1 + \frac{9}{32}k_2 \right)$$

$$k_4 = hf \left(x_i + \frac{12}{13}h, y_i + \frac{1932}{2197}k_1 - \frac{7200}{2197}k_2 + \frac{7296}{2196}k_3 \right)$$

$$k_5 = hf \left(x_i + h, y_i + \frac{439}{216}k_1 - 8k_2 + \frac{3680}{513}k_3 - \frac{845}{4104}k_4 \right)$$

$$k_6 = hf \left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i - \frac{8}{27}k_1 + 2k_2 - \frac{3544}{2565}k_3 + \frac{1859}{4104}k_4 - \frac{11}{40}k_5 \right) \quad (61)$$

Método de Runge-Kutta de quinto orden:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{16}{135}k_1 + \frac{6656}{12825}k_3 + \frac{28561}{56430}k_4 - \frac{9}{50}k_5 + \frac{2}{55}k_6 \quad (62)$$

1.5.4 Control adaptativo de tamaño de paso

Un buen solucionador de ecuaciones diferenciales ordinarias debe ofrecer cierto control en su tamaño de paso en el proceso de solución, realizando cierto cambio del tamaño de paso en las zonas necesarias en la función a resolver, con el propósito de generar una mejor aproximación, disminuyendo el esfuerzo computacional.

Dicho control adaptativo del tamaño de paso no es más que la estimación del error de truncamiento local en cada paso, para poder decidir si aumentar o disminuir el tamaño de paso.

Existen dos procedimientos importantes para incorporar el control adaptativo del tamaño de paso. En el primero, el error se estima como la diferencia entre dos predicciones usando el método RK del mismo orden, aunque con diferentes tamaños de paso. En el segundo, el error de truncamiento local se estima como la diferencia entre dos predicciones usando métodos RK de diferente orden. (Press, Flannery, Teukolsky & Vetterling, 1992)

1.5.5 Método de Runge-Kutta-Fehlberg

Una propuesta alternativa para calcular el error consiste en calcular dos predicciones de RK de diferente orden. Los resultados se restan después para obtener un estimado del error de truncamiento local. Un defecto de tal procedimiento es el gran aumento en la cantidad de cálculos. Por ejemplo, para una predicción de cuarto y quinto orden se necesita un total de 10 evaluaciones de la función por cada paso, por ejemplo, el método de Runge-Kutta-Fehlberg evita este problema al utilizar un método RK de quinto orden que emplea las evaluaciones de la función del método RK de cuarto orden correspondiente. Así, el procedimiento genera la estimación del error con sólo seis evaluaciones de la función por paso.

La fórmula de recurrencia del método de Runge-Kutta de quinto orden es:

$$\begin{aligned}
k_1 &= hf(x_n, y_n) \\
k_2 &= hf(x_n + a_2h, y_n + b_{21}k_1) \\
&\cdot \\
&\cdot \\
&\cdot \\
k_6 &= hf(x_n + a_6h, y_n + b_{61}k_1 + \dots + b_{65}k_5)
\end{aligned}
\tag{63}$$

$$y_{n+1} = y_n + c_1k_1 + c_2k_2 + c_3k_3 + c_4k_4 + c_5k_5 + c_6k_6 + O(h^6) \tag{64}$$

Y considerando la ecuación de cuarto orden del método de Runge-Kutta.

$$y_{n+1}^* = y_n + c_1^*k_1 + c_2^*k_2 + c_3^*k_3 + c_4^*k_4 + c_5^*k_5 + O(h^5) \tag{65}$$

$$\Delta \equiv y_{n+1} - y_{n+1}^* = \sum_{i=1}^6 (c_i - c_i^*) k_i \tag{66}$$

Donde el símbolo (*) asterisco. Representa la evaluación del método de Runge-Kutta-Fehlberg de cuarto orden

Por lo tanto, para estimar el error de truncamiento se puede emplear la siguiente ecuación:

$$h_{nuevo} = h_{actual} \left| \frac{\Delta_{nuevo}}{\Delta_{actual}} \right|^\alpha \tag{67}$$

Para controlar el tamaño de paso. Press, Flannery, Teukolsky & Vetterling (1992), proponen a partir del cálculo del error de truncamiento, ajustar el tamaño de paso. En general, la estrategia es incrementar el tamaño de paso si el error es demasiado pequeño y disminuirlo si es muy grande, donde h_{actual} y h_{nuevo} son el tamaño de los pasos actual y nuevo, respectivamente, Δ_{actual} es la exactitud actual calculada, Δ_{nuevo} es la exactitud deseada y α es un exponente constante que es igual a 0.2 cuando se incrementa el tamaño de paso (por ejemplo, cuando, $\Delta_{actual} \leq \Delta_{nuevo}$) y a 0.25 cuando se disminuye el tamaño de paso ($\Delta_{actual} > \Delta_{nuevo}$).

El parámetro clave en la ecuación (67) es, obviamente, Δ_{nuevo} , ya que este valor permite especificar la exactitud deseada. Una manera de lograrlo consistirá en relacionar Δ_{nuevo} con un nivel relativo de error. Debido a que proporciona valores constantes sólo cuando se tienen valores positivos, llega a originar problemas para soluciones que pasan por cero.

Una forma general de abordar el incremento de la variable independiente es determinar Δ_{nuevo} como:

$$\Delta_{nuevo} = \epsilon y_{escala} \quad (68)$$

donde ϵ = nivel de tolerancia global. La elección de y_{escala} determinará, entonces, cómo se escala el error. Por ejemplo, si $y_{escala} = y$, la exactitud se dará en términos de errores relativos fraccionales. Si se desean errores constantes relativos a un límite máximo preestablecido, y_{escala} debe ser idéntico a ese límite. Press, Flannery, Teukolsky & Vetterling (1992) recomiendan que, para obtener errores relativos constantes, excepto muy cerca de cero, se utiliza la siguiente expresión

$$y_{escala} = |y| + |h \frac{dy}{dx}| \quad (69)$$

En la Figura 7 se presenta un ejemplo de la solución para una EDO que exhibe un cambio abrupto en el perfil de Temperatura-Longitud (azul) y Flujo de calor- Longitud (naranja) en un reactor tipo PFR para la deshidrogenación de etano.

La figura fue obtenida mediante simulación empleando software especializado y resolviendo con el método numérico de Runge-Kutta-Fehlberg. Se evidencia un cambio no lineal en el perfil de temperatura en función de la longitud, lo que representa un perfil convexo; la temperatura en el primer tramo aumenta de forma rápida hasta que comienzan a surgir las primeras reacciones de pirólisis, después de esto, la temperatura a lo largo del reactor disminuye al adquirir el calor generado de las reacciones que se están llevando a cabo dentro del sistema

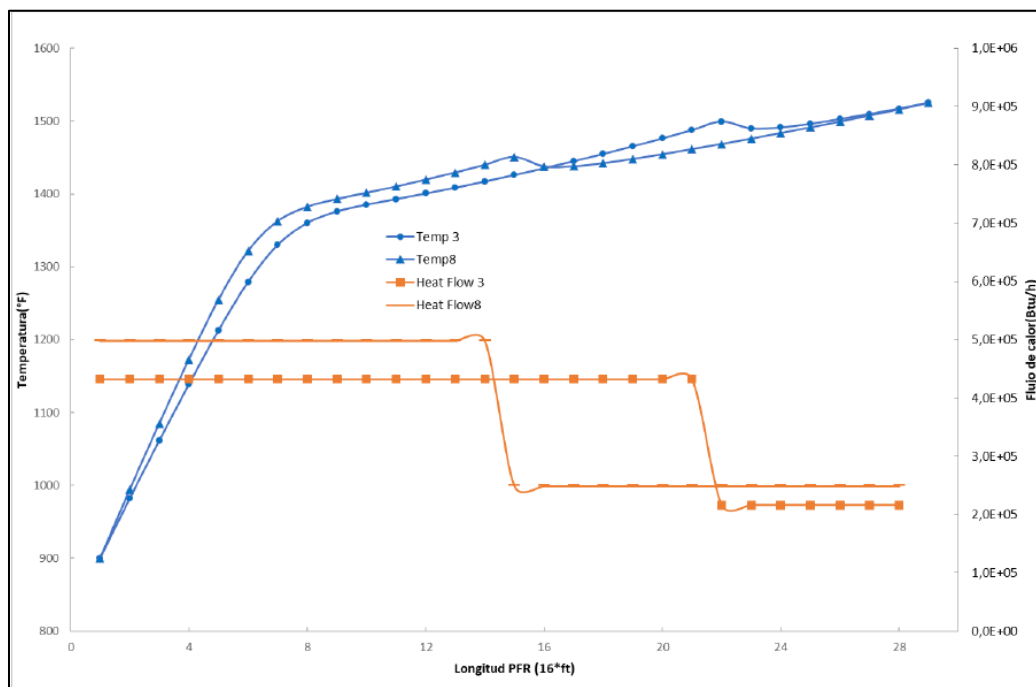


Figura 7. Ejemplo de perfiles de temperatura y calentamiento de un reactor PFR con incrementos abruptos. (Buitrago & Arias, 2022)

CAPÍTULO II **METODOLOGÍA**

Metodología general

En el presente capítulo se detalla la metodología para resolver el modelo matemático de la deshidrogenación de etano utilizando el método numérico de Runge-Kutta-Fehlberg.

Una vez efectuada la simulación de la pirólisis del etano, se analizarán y compararán, los resultados obtenidos con los reportados por los autores (Carnahan, Luther & Wilkes, 1969) para posteriormente establecer las conclusiones obtenidas en este trabajo

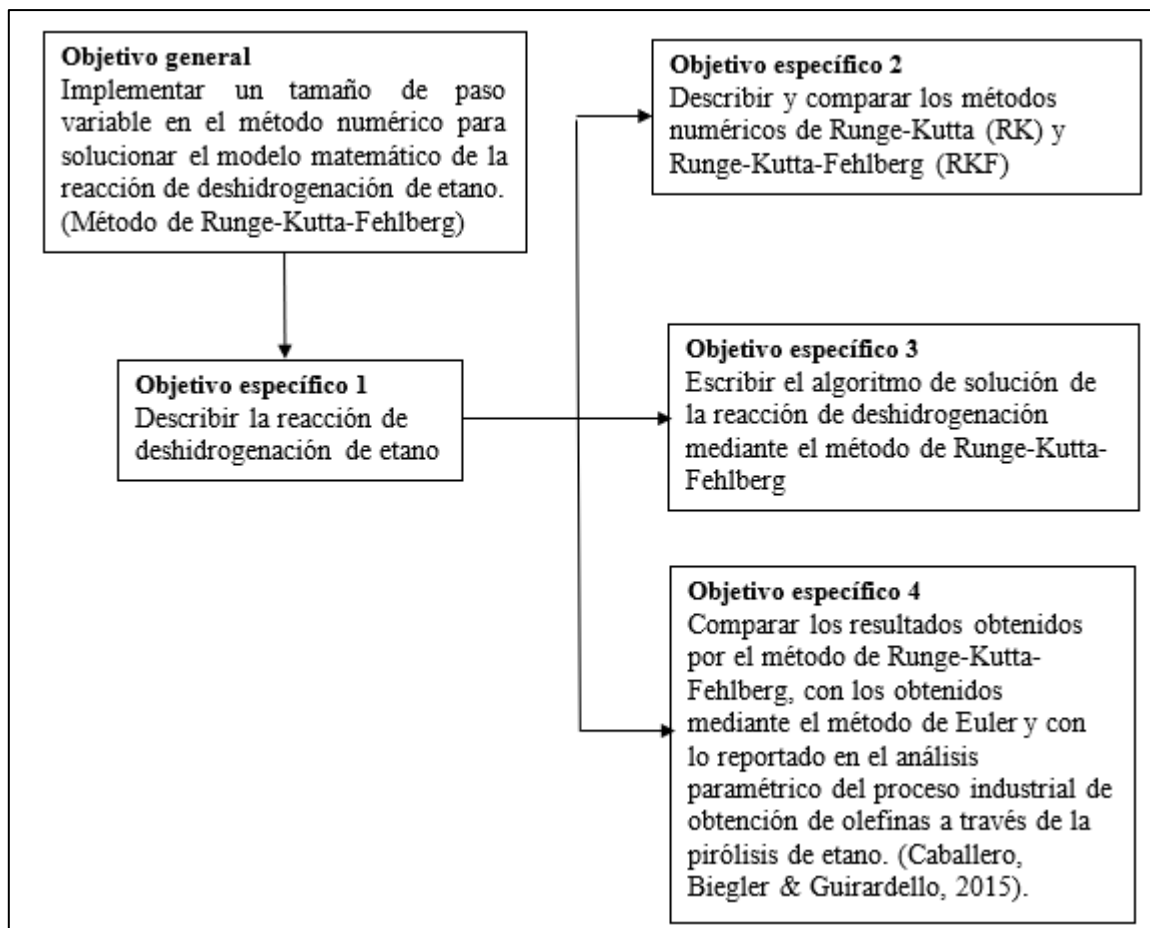


Figura 8. Metodología general del modelo matemático de la pirólisis de etano

Metodología para formular la descripción matemática de la reacción de deshidrogenación de etano

Para llevar a cabo la descripción del sistema de reacción propuesto para la reacción de deshidrogenación de etano se considera literatura especializada principalmente de los libros *Applied numerical methods* (Carnahan, Luther & Wilkes, 1969) y *Chemical Reactor Analysis*

and Design (Froment, Bischoff & De Wilde, 1990). Aquellos elementos relevantes para poder llevar a cabo este trabajo de investigación tales como: la fase de los componentes que participan en la reacción, el tipo de reactor propuesto en los estudios revisados, así como también los rangos máximos y mínimos sobre los cuales se plantea la operación. Posteriormente se identificarán los modelos implementados para la representación del sistema de reacción mismo que inicia su planteamiento a partir de un balance de materia, energía y de momento.

Después de haber identificado todos los elementos necesarios del modelo matemático, se describirá el propósito de la solución, el cuál es hallar la longitud del reactor tubular para una conversión del etano del 75%

En la Figura 9 se presenta un esquema de los pasos a llevar a cabo en esta metodología.

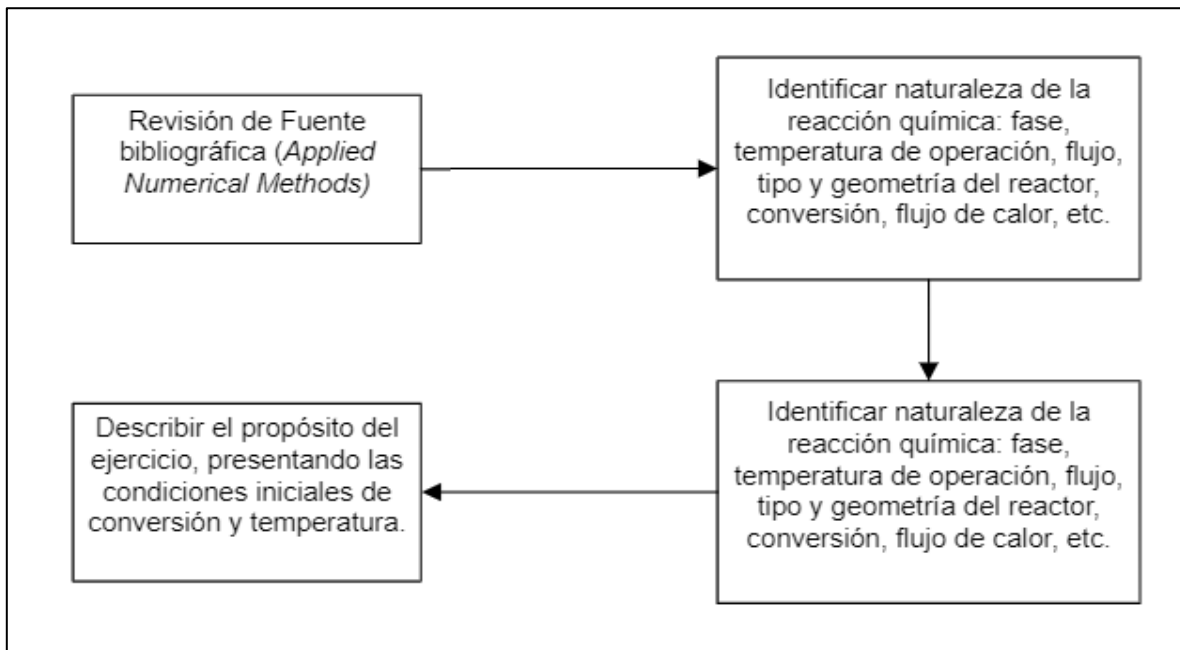


Figura 9. Metodología para formular la descripción matemática de la deshidrogenación de etano

Metodología para describir y comparar los métodos numéricos de Euler, Runge-Kutta (RK) y Runge-Kutta-Fehlberg (RKF)

La metodología para llevar a cabo este objetivo consiste en investigar en la literatura especializada la definición, antecedentes y la estructura de los métodos numéricos utilizados;

Euler, Runge-Kutta, Runge-Kutta-Fehlberg, para solucionar el modelo matemático de la deshidrogenación del etano.

A continuación, se presentará un cuadro de las características de cada método numérico y posteriormente se hará una comparación entre ellos.

En la Figura 10 se presenta un esquema de los pasos a llevar a cabo en esta metodología.

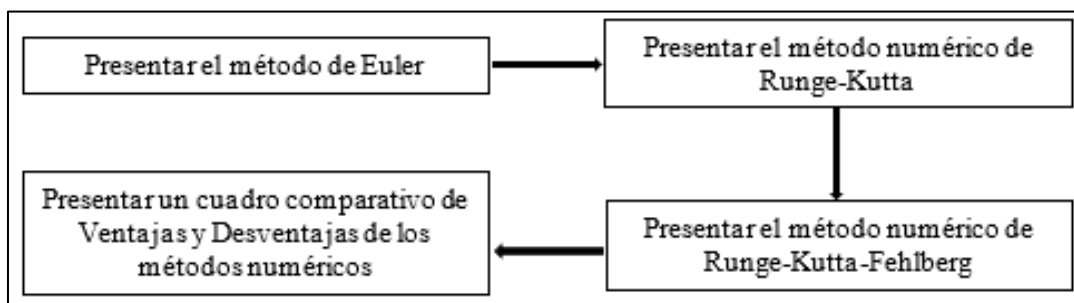


Figura 10. Metodología para describir y comparar los métodos numéricos de Euler, Runge-Kutta (RK) Y Runge-Kutta-Fehlberg (RKF)

Metodología para codificar el algoritmo de la solución de la reacción de deshidrogenación mediante el método de Runge-Kutta-Fehlberg

En este objetivo, la metodología a seguir será transcribir el modelo matemático que describe a la deshidrogenación del etano, en un software que permita resolver el modelo matemático del reactor de pirólisis. Se codificarán todas las correlaciones y expresiones matemáticas en el lenguaje propio del software sin perder el sentido ni la esencia de la reacción., para ello es necesario comprender los datos

Una vez que se han transcrito los balances de materia, energía, y las correlaciones auxiliares en el software, será necesario seleccionar de la librería de métodos numéricos, el método propuesto de Runge-Kutta-Fehlberg, especificar las condiciones iniciales de las variables independientes temperatura y conversión.

Finalmente se revisará que se hayan completado todos los requisitos de entrada para la solución del modelo matemático, ejecutar el código para obtener su solución y presentar e interpretar los resultados obtenidos.

En la Figura 11 se presenta un esquema de los pasos a llevar a cabo en esta metodología.

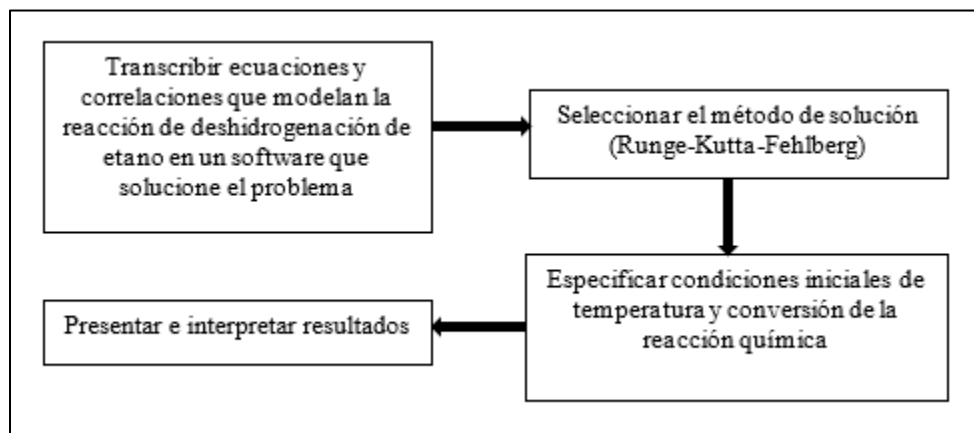


Figura 11. Metodología para codificar el algoritmo de la solución de deshidrogenación de etano mediante el método de Runge-Kutta-Fehlberg

Metodología para comparar los resultados obtenidos por el método de Runge-Kutta-Fehlberg con los obtenidos mediante el método de Euler y con lo reportado en el análisis paramétrico del proceso industrial de síntesis de olefinas por medio de la pirólisis de etano

Finalmente, para cumplir este objetivo, se presentarán los resultados que obtuvieron los autores Carnahan, Luther y Wilkes mediante el método de Euler al variar el tamaño de paso. Identificar los cambio de la conversión obtenida, la temperatura final del producto, así como la longitud del reactor necesaria.

Se presentarán los resultados obtenidos al solucionar el modelo matemático de la deshidrogenación de etano mediante el método numérico de Runge-Kutta-Fehlberg, se interpretará e identificará la conducta del tamaño adaptativo de paso, y en que regiones de la función se presentan los cambios abruptos asociados a la reacción.

A manera de comparación se presentarán los resultados de literatura adicional para obtener una mejor comparación entre lo reportado en la literatura base con lo obtenido a través de la solución numérica del modelo matemático. Se identificará la conducta de la función y se discutirán las semejanzas y diferencias.

En la Figura 12 se presenta un esquema de los pasos a llevar a cabo en esta metodología.

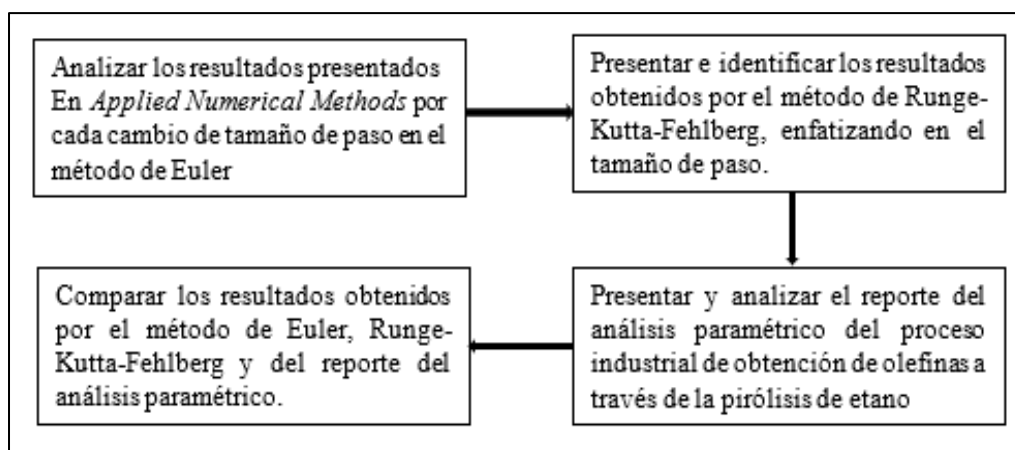


Figura 12. Metodología para comparar los resultados obtenidos por el método de Runge-Kutta-Fehlberg, con los obtenidos mediante el método de Euler y con lo reportado en el análisis paramétrico del proceso industrial de síntesis de olefinas por medio de la pirólisis de etano

CAPÍTULO III
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Reactor de deshidrogenación de etano

El modelo matemático de la deshidrogenación de etano se describe a continuación considerando las siguientes especificaciones reportadas en la literatura consultada. (Carnahan, Luther & Wilkes, 1969)

1. Reacción irreversible de primer orden en fase gas
2. Alimentación de 1800 lb/h de etano a 1200°F (649°C)
3. Un flujo de calor de 5000 BTU/ pie² h se suministra al serpentín del horno de pirólisis.
4. No existen obstrucciones (como sería un lecho catalítico) ni cambios de presión a lo largo del reactor tubular.
5. La presión de los gases dentro del tubo es igual a 30 psia
6. Reactor de flujo pistón (Tubo de acero de 4.026 pulgadas de diámetro)
7. Se establece como parámetro de diseño el 75% de conversión molar de etano.
8. Propiedades termodinámicas: Las propiedades termodinámicas de la mezcla reactiva se presentan en las Tablas 3 y 4
9. La cinética de la deshidrogenación de etano se describe por medio de la Ley de Velocidad de Primer Orden

Tabla 3. Entalpía de formación ΔH_f (cal/mol) de las sustancias químicas en fase gas involucradas en la reacción de deshidrogenación de etano a 298 °K (25 °C)

Sustancia Química	ΔH_f (cal/mol)
C ₂ H ₆	-20236
C ₂ H ₄	12496
H ₂	0

Tabla 4. Capacidad calorífica a presión constante C_p (cal/mol °K) de las sustancias químicas en fase gas involucradas en la reacción de deshidrogenación de etano a 298 °K (25 °C)

Sustancia Química	Cp (cal/mol °K)
C ₂ H ₆	$3.75 + 35.7x10^{-3}\bar{T} - 10.12x10^{-6}\bar{T}^2$
C ₂ H ₄	$5.25 + 24.2x10^{-3}\bar{T} - 6.88x10^{-6}\bar{T}^2$
H ₂	$7 - 0.385x10^{-3}\bar{T} + 0.6x10^{-6}\bar{T}^2$

En la ecuación (70) se presenta la Ley de Arrhenius para la reacción química de deshidrogenación de etano

$$k = 5.764x10^{16}e^{-\frac{41.310}{\bar{T}}} \quad (70)$$

Para un mejor entendimiento del sistema se presenta en la Figura 13, el diagrama de la reacción en función de un elemento diferencial de la longitud.

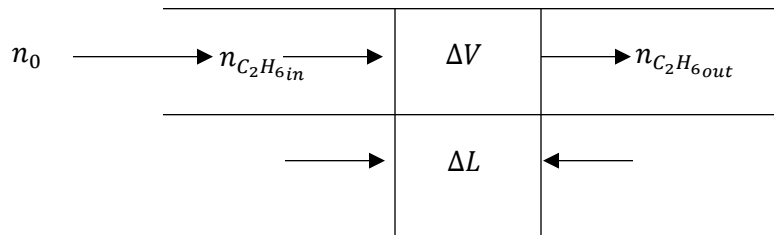


Figura 13. Volumen de control del reactor PFR (Salmi, Mikkola & Warna, 2010)

Se presenta el balance de materia del etano (71) a través de un elemento diferencial de volumen

$$\Delta V = A\Delta L \quad (71)$$

Recordando la estructura de la ecuación (5), se muestra el modelo de la reacción de deshidrogenación de etano. (Salmi, Mikkola & Warna, 2010)

$$n_{C_2H_6_{in}} + r\Delta V = n_{C_2H_6_{out}} \quad (72)$$

Reescribiendo la ecuación en términos de z :

$$r = \frac{dn_{C_2H_6}}{dV} = \frac{d[n_0(1-z)]}{AdL} = -\frac{n_0 dz}{AdL} \quad (73)$$

Donde:

z : Conversión molar de etano

r : Velocidad de reacción

Utilizando la Ley de los Gases Ideales para calcular la concentración se obtiene:

$$c = \frac{xP}{RT} \quad (74)$$

x : Fracción molar

Por tanto:

$$r = -3600k \frac{xP}{RT} = -3600k \frac{1-z}{1+z} \frac{P}{RT} \quad (75)$$

Combinando las ecuaciones (73) y (75) y los datos de la constante cinética k , se obtiene una ecuación diferencial ordinaria de primer orden.

$$\frac{dz}{dL} = \left(\frac{2.075 \times 10^{20} AP}{n_0 R} \right) \left(\frac{e^{-\frac{41310}{T}}}{T} \right) \left(\frac{1-z}{1+z} \right) \quad (76)$$

10. El balance de energía a través del elemento diferencial de volumen dV , debe de considerar el calor liberado por la reacción, el calor introducido desde el horno hacia el reactor tubular; $q dA$ y los efectos que se producen a lo largo del sistema por los cambios de temperatura, además del balance de materia en función de la conversión

Por tanto, el cambio de conversión del etano en un elemento diferencial en conjunto con el calor liberado por la reacción está expresado como: $n_0 dz(-\Delta H_R)$.

La entalpía de los compuestos químicos presentes en la reacción está expresada por la ecuación (77), utilizando las propiedades escritas en la Tabla 4, donde dT es el cambio de la temperatura en el elemento diferencial del sistema

$$\Delta H_S = \left[n_{C_2H_6} c_{p_{C_2H_6}} + n_{C_2H_4} c_{p_{C_2H_4}} + n_{H_2} c_{p_{H_2}} \right] dT \quad (77)$$

El balance de energía del sistema está expresado como:

$$n_0 dz(-\Delta H_R) + q dL = n_0 [(1 - z)c_{p_{C_2H_6}} + z(c_{p_{C_2H_4}} + c_{p_{H_2}})] dT \quad (78)$$

Expresando el cambio de la temperatura del sistema como función de la longitud, obtenemos una ecuación diferencial de primer orden.

$$\frac{dT}{dL} = \frac{\frac{q}{n_0} + (-\Delta H_R) \frac{dz}{dL}}{(1 - z)c_{p_{C_2H_6}} + z(c_{p_{C_2H_4}} + c_{p_{H_2}})} \quad (79)$$

Considerando que la entalpía es una función de la temperatura podemos expresarla como:

$$\frac{d\Delta H_R}{dT} = c_{p_{C_2H_4}} + c_{p_{H_2}} - c_{p_{C_2H_6}} \quad (80)$$

11. El calor de reacción a 298 °K se calcula sustituyendo los valores del calor de formación de la Tabla 3, en la ecuación (82)

$$\Delta H_{f_{298^{\circ}K}} = \Delta H_{f_{C_2H_4}} + \Delta H_{f_{H_2}} - \Delta H_{f_{C_2H_6}} \quad (81)$$

12. Para el calor de reacción, la expresión algebraica que modela este comportamiento está descrita en (80), en la cual se sustituyen las relaciones de la capacidad de calor de los compuestos químicos de la Tabla 4 y se integra desde $T(0) = 298^{\circ}K$ hasta \bar{T} para lograr obtener (82)

$$\Delta H_R = 1.8[32732 + 8.5(\bar{T} - 298) - 0.005942(\bar{T}^2 - 298^2) + 1.28 \times 10^{-6}(\bar{T}^3 - 298^3)] \frac{BTU}{lb\ mol} \quad (82)$$

Ahora se tiene completo el modelo matemático de la deshidrogenación de etano, el cual consiste en el balance de materia (76) y energía (79), así como de las expresiones auxiliares. Se trata de dos ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden, las cuales se deben resolver simultáneamente. L es la variable independiente (longitud del reactor) y la temperatura del reactor tubular y la conversión del etano son las variables dependientes.

13. Las condiciones iniciales son:

Para el balance de materia, conversión cero a la entrada

$$z(L_0) = z_0 = z(0) = 0 \quad (83)$$

Para el balance de energía, donde T_0 es la temperatura de la alimentación

$$T(L_0) = T_0 = T(0) = T_f \quad (84)$$

En la literatura de referencia, el ejercicio se resuelve en forma simultánea por el método de Euler, usando un tamaño de paso constante y denotado como: ΔL . Las expresiones resultantes son:

$$z_i = z_{i-1} + \Delta L \left(\frac{dz}{dL} \right)_{i-1} \quad (85)$$

$$T_i = T_{i-1} + \Delta L \left(\frac{dT}{dL} \right)_{i-1} \quad (86)$$

Donde z_i y T_i representan la conversión y la temperatura respectivamente en $L_i = i\Delta L$, en el primer paso del intervalo discreto en el dominio de la variable independiente $i = 1$, tanto los valores de z_{i-1} y T_{i-1} ya han sido calculados. Para $\frac{dz}{dL}$ y $\frac{dT}{dL}$ de las ecuaciones (85) y (86) y se utilizan las ecuaciones (76) y (79) respectivamente. El cálculo se repite hasta que la conversión z no exceda el límite z_{max} , $0 \leq z \leq z_{max} = 0.75$, lo cual toma valor, ya que en el existe el sentido físico de la conversión del etano.

En la Figura 14 se presenta el algoritmo de la solución del modelo matemático del reactor de deshidrogenación del etano por el método de Euler. A continuación, se da una breve descripción del algoritmo:

- I. Inicio del algoritmo de la solución
- II. Se establecen las condiciones de proceso: $T_0, P, n_0, D, q, z_{max}, \Delta L$. la especificación del tamaño de paso es de gran importancia, ya que en función del tamaño de paso que elija, será mayor el número de intervalos discretos en el dominio de la variable independiente y con ello se obtendrán valores de mayor o menor exactitud

- III. Se establecen las condiciones iniciales: $L_0:0, z_0:0$
- IV. Con base en la condición inicial del problema se introducen los valores de L_0, T_0 y z_0
- V. Mediante el método de Euler, se resuelve el sistema de dos ecuaciones diferenciales (76) y (79) en conjunto con las relaciones auxiliares (85) y (86). Es necesario aclarar que, en el ejercicio de la deshidrogenación de etano, el autor utiliza dos nomenclaturas de temperatura: \bar{T} para referirse a la temperatura en °K y T para la temperatura en °R, esto para evaluar correctamente las propiedades termodinámicas de las sustancias químicas-
- VI. Se evalúan la temperatura y la conversión considerando el incremento discreto (ΔL) en la longitud del reactor: L_i, T_i, z_i , y se compara la conversión obtenida z , con el valor máximo establecido de 0.75.
- VII. Si el valor de la conversión es menor al valor máximo, se calculan los siguientes valores de las variables independientes regresando al punto VI. En caso contrario, se termina el proceso de solución.

En la Tabla 5, se presentan los resultados obtenidos al variar el incremento discreto en la longitud del reactor ΔL

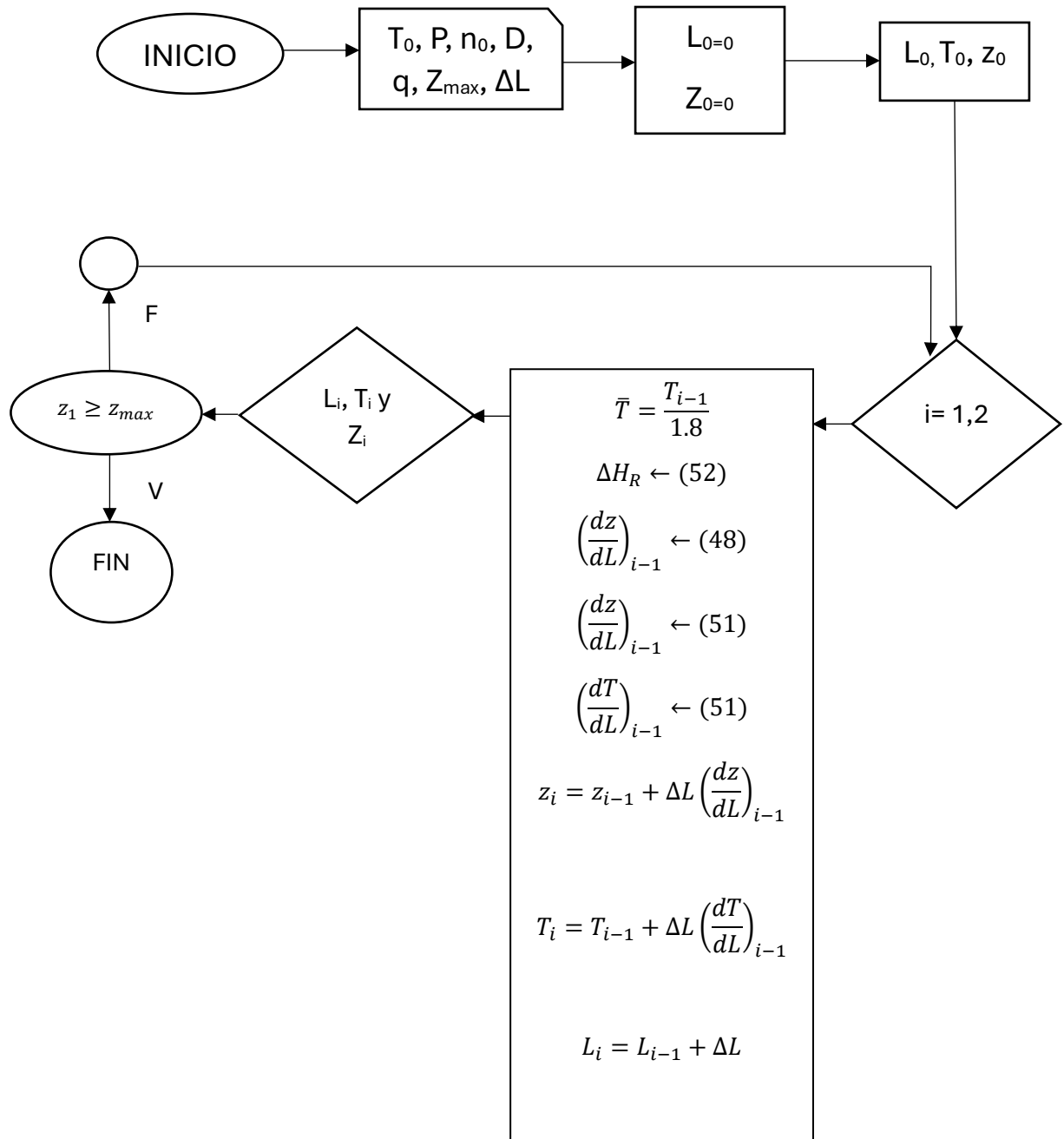


Figura 14. Algoritmo de la solución de la deshidrogenación del etano por el método de Euler retomado de *Applied Numerical Methods* (Carnahan, Luther & Wilkes, 1969)

Tabla 5. Resultados de la deshidrogenación de etano calculados mediante el método de Euler (Carnahan, Luther & Wilkes, 1969)

Tamaño de paso ΔL	Longitud del reactor L (pies)	Temperatura a la salida del reactor(°F)
0.1	622.4	1474.3
0.5	622.6	1474.3
1	622.6	1474.3
5	622.4	1474.3
10	622.3	1474.3
25	621.8	1474.3
50	616.8	1474.1
100	-	-
200	-	-

Descripción y comparación de los métodos de numéricos de Euler, Runge-Kutta (RK) y Runge-Kutta-Fehlberg (RKF)

En este apartado, se describen y comparan los dos métodos numéricos utilizados para la solución del modelo matemático de la deshidrogenación del etano. El método de Euler, por el cuál fue resuelto el ejercicio originalmente por los autores (Carnahan, Luther & Wilkes, 1969) y los métodos de Runge-Kutta y Runge-Kutta-Fehlberg, los cuales fueron la propuesta para simular y obtener los resultados del ejercicio.

En la Tabla 6 se presentan las ventajas y desventajas de los métodos de Euler, Runge-Kutta y Runge-Kutta-Fehlberg.

Tabla 6. Cuadro comparativo de los métodos numéricos de Euler, Runge-Kutta y Runge-Kutta-Fehlberg

MÉTODO	DEFINICIÓN	ECUACIONES	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Euler	Aproximación mediante secuencia de líneas rectas, dividiendo el dominio de la solución en subintervalos de tamaño h	$\frac{dy}{dx} = f(x, y),$ $a \leq x \leq b,$ $y(a) = \alpha$ $h = \frac{x_f - x_0}{n}$ $y_n = y_{n-1} + hf(x_{n-1}, y_{n-1})$	<p>1.- La simplicidad de su deducción sirve para ejemplificar la introducción de métodos numéricos más avanzados</p> <p>2.- Un esfuerzo computacional aceptable</p> <p>3.- Converge rápidamente</p> <p>4.- Cuando se reduce el tamaño de paso h, la solución mejora.</p>	<p>1.- La solución aproximada pierde exactitud al alejarse del valor inicial (error de truncamiento local)</p> <p>2.- Cuando se reduce el incremento h, la solución mejora, pero el número de evaluaciones se incrementa</p> <p>3.- Rara vez se emplea en la práctica</p> <p>4.- Abarca el primer término de la serie de expansión de Taylor</p>

				5.- En la práctica no se obtendrá una aproximación continua sino como datos discretos en los denominados puntos de malla.
Runge-Kutta	Es el método más utilizado para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias que modelan problemas de valor inicial.	$y_{i+1} = y_i + \phi(x_i, y_i, h)h$ $\phi = a_1k_1 + a_2k_2 + \dots + a_nk_n$ <p>Donde la letra a es una constante y la letra k, simboliza a las relaciones de recurrencia</p>	<p>1.-Ampliamente utilizado para resolver problemas de valor inicial</p> <p>2.- Preciso, estable y fácil de programar</p> <p>3.- Logra la exactitud de la Serie de Taylor, sin la necesidad de calcular derivadas de orden superior.</p> <p>4.- Las relaciones de recurrencia, se vuelven eficientes, al disminuir los</p>	<p>1.- Al aumentar el orden del método de Runge-Kutta, aumentan las evaluaciones de la función.</p> <p>2.- Requiere de cierto nivel y experiencia del programador para definir y ordenar las evaluaciones de las funciones.</p>

			errores de truncamiento	
Runge-Kutta-Fehlberg	Este método adopta un control adaptativo de tamaño de paso, con ello atiende el error de truncamiento local, propagado y general al estimar dos predicciones de Runge-Kutta de diferente orden.	$y_{n+1} = y_n + c_1k_1 + c_2k_2 + c_3k_3 + c_4k_4 + c_5k_5 + O(h^6)$ $y_{n+1}^* = y_n + c_1^*k_1 + c_2^*k_2 + c_3^*k_3 + c_4^*k_4 + c_5^*k_5 + c_6^*k_6 + O(h^5)$ $h_{nuevo} = h_{actual} \left \frac{\Delta_{nuevo}}{\Delta_{actual}} \right ^\alpha$ $y_{escala} = y + \left h \frac{dy}{dx} \right $	<p>1.- Adopta un control del tamaño de paso</p> <p>2.- Se aproxima a la solución exacta</p> <p>3.- Disminuye el esfuerzo computacional, ya que reduce el uso de las evaluaciones de la función</p>	<p>1.- Requiere de cierto nivel y experiencia del programador para definir y ordenar las evaluaciones de la función</p>

Por lo anterior, se puede concluir que, para lograr una aproximación más eficiente a la solución de las Ecuaciones Diferenciales Ordinarias, no basta con proponer más evaluaciones de la función mediante la Serie de Taylor, si no de prestar atención en el error de truncamiento local: controlando el tamaño del incremento de las evaluaciones, se puede disminuir el error de truncamiento propagado y el error de truncamiento general. También cabe agregar que con el uso del método de Runge-Kutta-Fehlberg disminuye el esfuerzo computacional, ya que reduce el número de evaluaciones de la función, incluyendo, ingeniosamente, las evaluaciones del método de Runge-Kutta de cuarto orden en un método de Runge-Kutta de quinto orden.

Por tanto, el método de Runge-Kutta-Fehlberg proporciona una mejora continua de la solución numérica ya que para cada subintervalo de la discretización del dominio ofrece, con un mínimo esfuerzo adicional, dos aproximaciones comparables y relacionadas con el error local. Este tipo de técnicas generan dos aproximaciones en cada paso, por lo cual facilitan la implantación de métodos de control del error de la solución numérica

La utilidad de un esquema de integración adaptativo depende de la naturaleza de las funciones que se resolverán. En particular resulta ventajoso en aquellas soluciones con grandes tramos suaves y con regiones cortas de cambio abrupto. Además, tiene utilidad en aquellas situaciones donde no se conoce de antemano el tamaño de paso correcto. En tales casos, la rutina adaptativa “refinará” el recorrido en el dominio de la variable independiente asegurando que se obtienen resultados dentro de la tolerancia deseada. Así, avanzará con pasos pequeños por regiones de cambio abrupto y aumentará el paso de integración cuando sean más graduales las variaciones

Algoritmo de la solución de la reacción de deshidrogenación de etano mediante el método de Runge-Kutta-Fehlberg

En este punto, se llevó a cabo la simulación de la deshidrogenación del etano, partiendo del modelo matemático propuesto por *Carnahan, Luther & Wilkes* (1969), el cual consiste en dos ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO), que representan al balance de materia (76) y el balance de energía (79) obteniendo la solución numérica por el método de Runge-Kutta-Fehlberg de quinto y cuarto orden, bajo el fundamento del problema de valor inicial (PVI).

Con base en las ecuaciones que modelan el balance de materia y energía, las condiciones de valor inicial, las relaciones auxiliares y las ecuaciones del método de Runge-Kutta-Fehlberg, se presentan los siguientes algoritmos.

El algoritmo descrito en la Figura 15, fue el empleado para simular la reacción de deshidrogenación de etano, mediante el método de Runge-Kutta-Fehlberg y el algoritmo presentado en la Figura 16, describe el método de Runge-Kutta-Fehlberg para el control adaptativo del tamaño de paso.

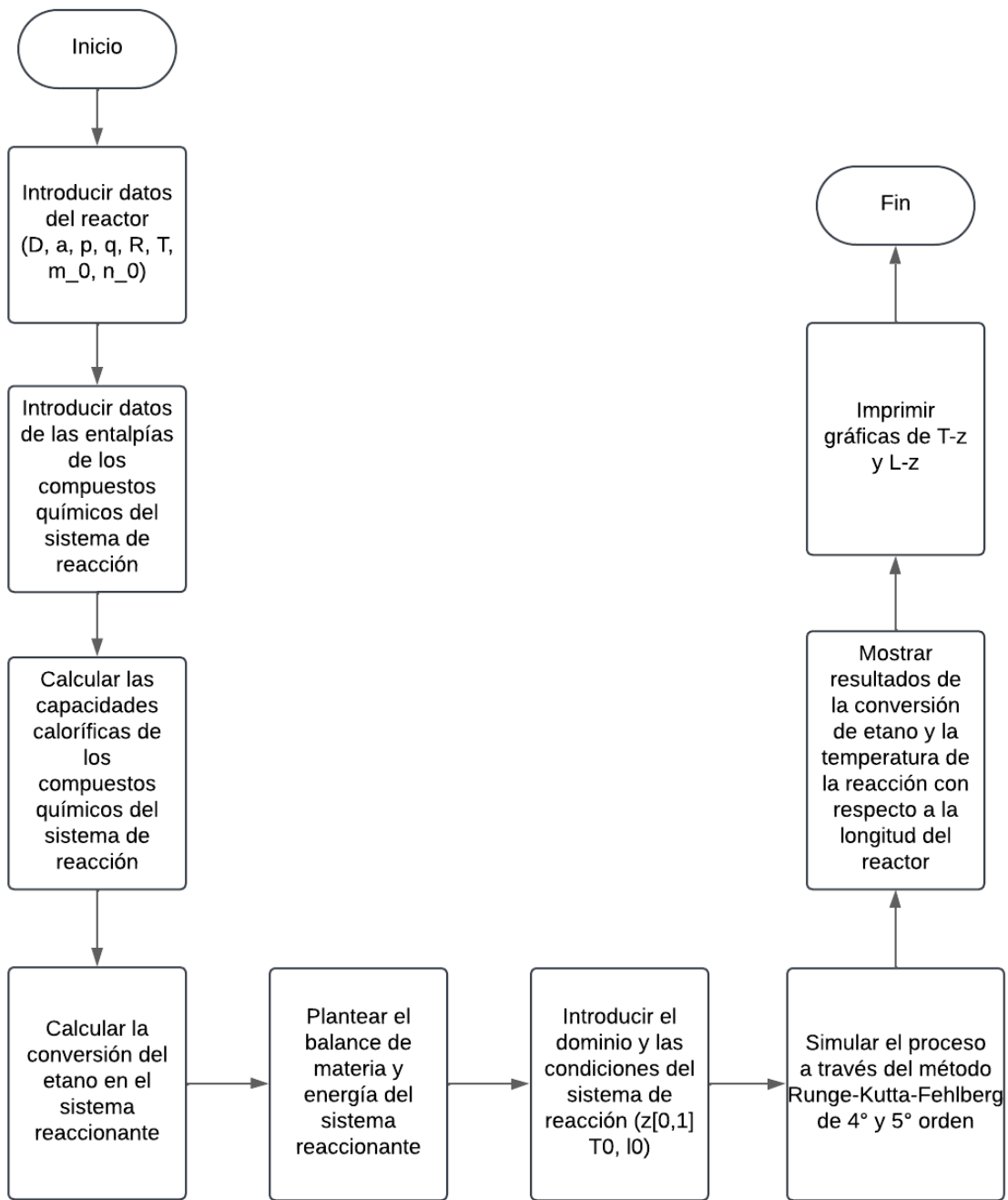


Figura 15. Algoritmo de cálculo del método de Runge-Kutta-Fehlberg para la simulación de deshidrogenación de etano

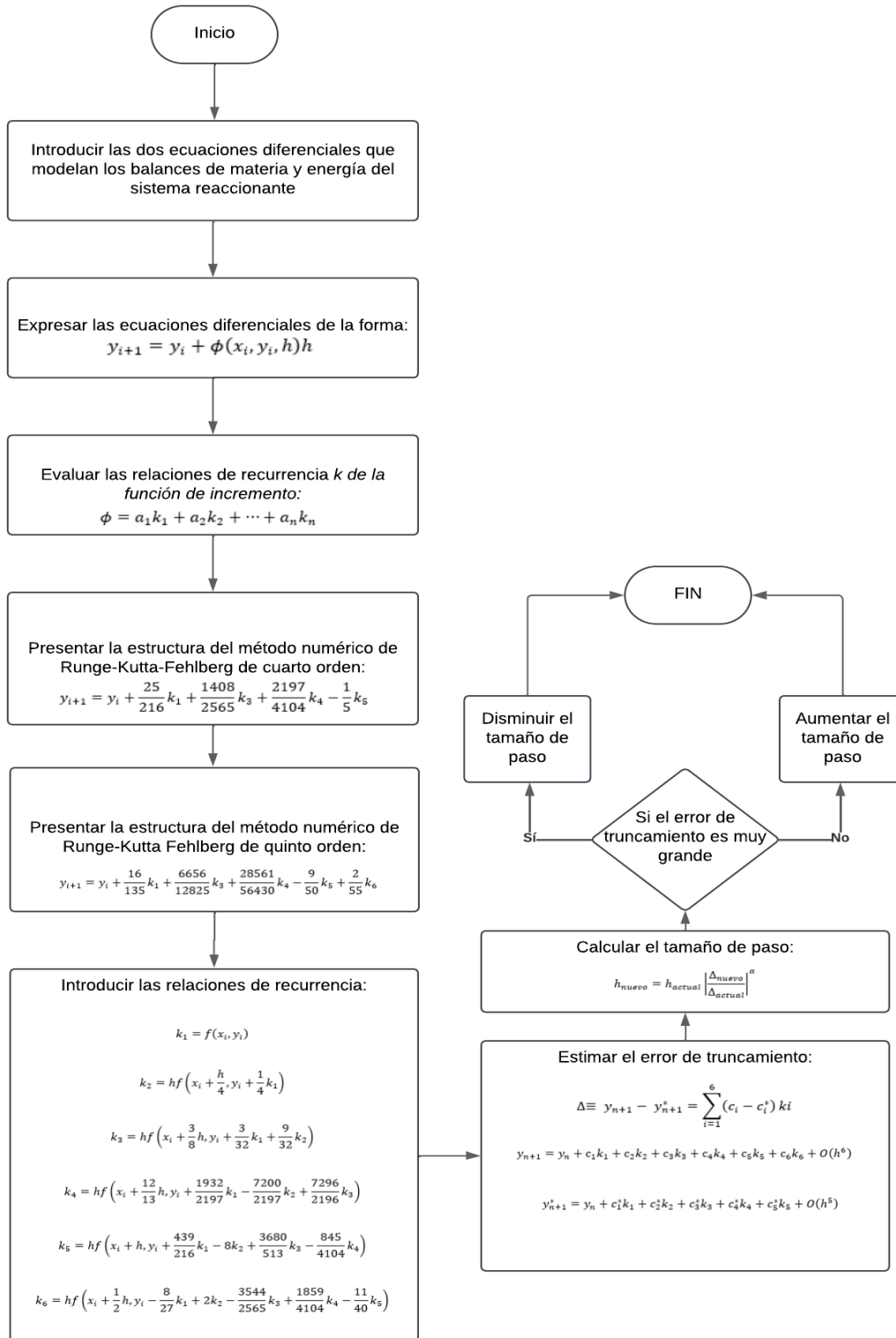


Figura 16. Algoritmo de cálculo del método de Runge-Kutta-Fehlberg para el control adaptativo del tamaño de paso en la simulación de deshidrogenación de etano

Comparar los resultados obtenidos por el método de Runge-Kutta-Fehlberg, con los obtenidos mediante el método de Euler y con lo reportado en el análisis paramétrico del proceso industrial de obtención de olefinas a través de la pirólisis de etano presentado por Caballero, Biegler & Guirardello (2015)

Se calculó la longitud del reactor del horno de pirólisis con base en el parámetro de diseño del 75% de conversión de etano. Para obtener dicho valor de la longitud fue necesario resolver los balances de materia y energía de la reacción de pirólisis, simulando la operación del reactor de flujo pistón no-isotérmico mediante el método numérico de Runge-Kutta en su modalidad de control adaptativo de tamaño de paso.

Los balances de materia y energía fueron resueltos mediante dos herramientas computacionales: *Polymath 6.0*® y *MATLAB R2024b*® con el uso del método numérico de Runge-Kutta-Fehlberg.

Con base en los diferentes resultados al variar el tamaño de paso por el método de Euler reportado por Carnahan, Luther & Wilkes (1969), se graficó el perfil de Temperatura-Longitud en la Figura 17 y el perfil de Conversión-Longitud en la Figura 18.

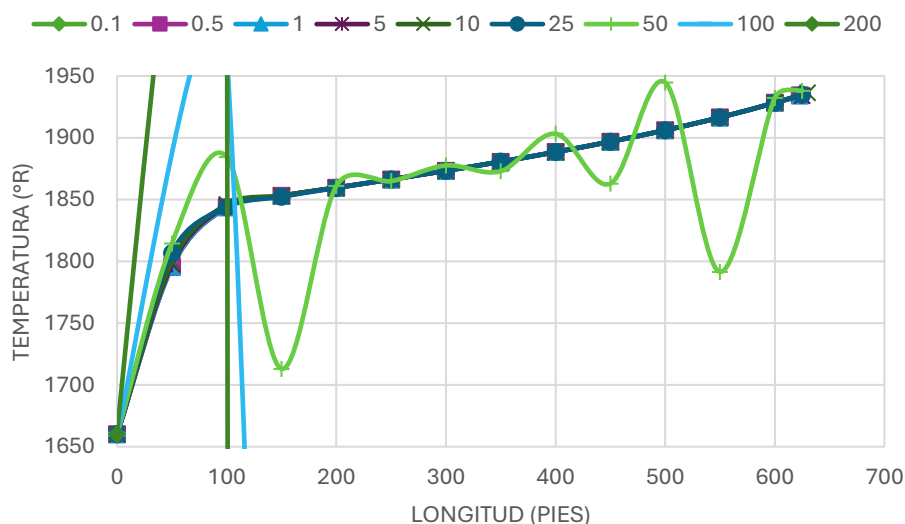


Figura 17. Perfil de Temperatura-Longitud variando el tamaño de paso por el método de Euler

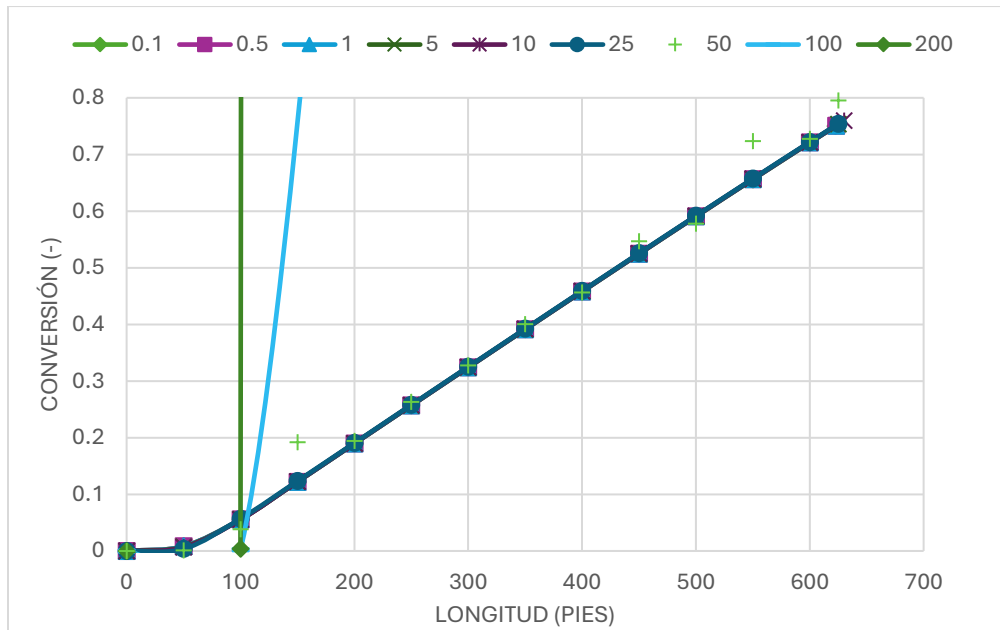


Figura 18. Perfil de Conversión-Longitud variando el tamaño de paso por el método de Euler

Los valores de la temperatura y la longitud del reactor son casi idénticos para incrementos de 0.1 a 25 pies, puede suponerse que los errores de truncamiento son muy pequeños y por ello los resultados son prácticamente idénticos, con un tamaño de paso de 50 pies, comienzan a presentarse oscilaciones en la conducta del comportamiento de la temperatura y conversión, con un tamaño de paso de 100 y 200 pies, se pierde por completo el significado del fenómeno físico.

Los perfiles de Temperatura-Longitud y Conversión-Longitud obtenidos por el método de Runge-Kutta-Fehlberg se presentan en las Figuras 19 y 20, respectivamente.

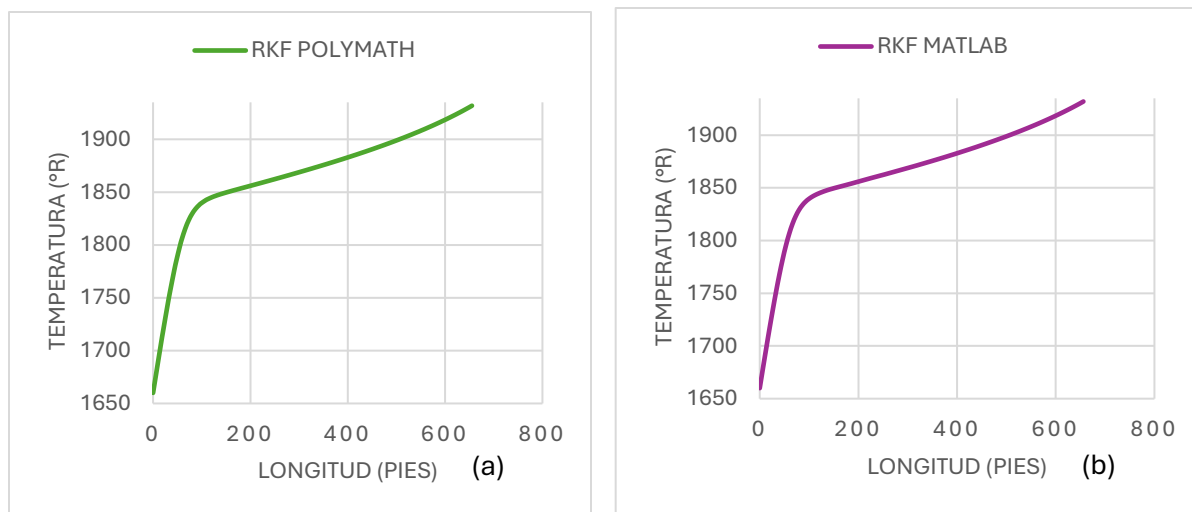


Figura 19. Perfil de Temperatura-Longitud por el método de Runge-Kutta-Fehlberg:

(a) *Polymath 6.0* ® y (b) *MatlabR2024b*

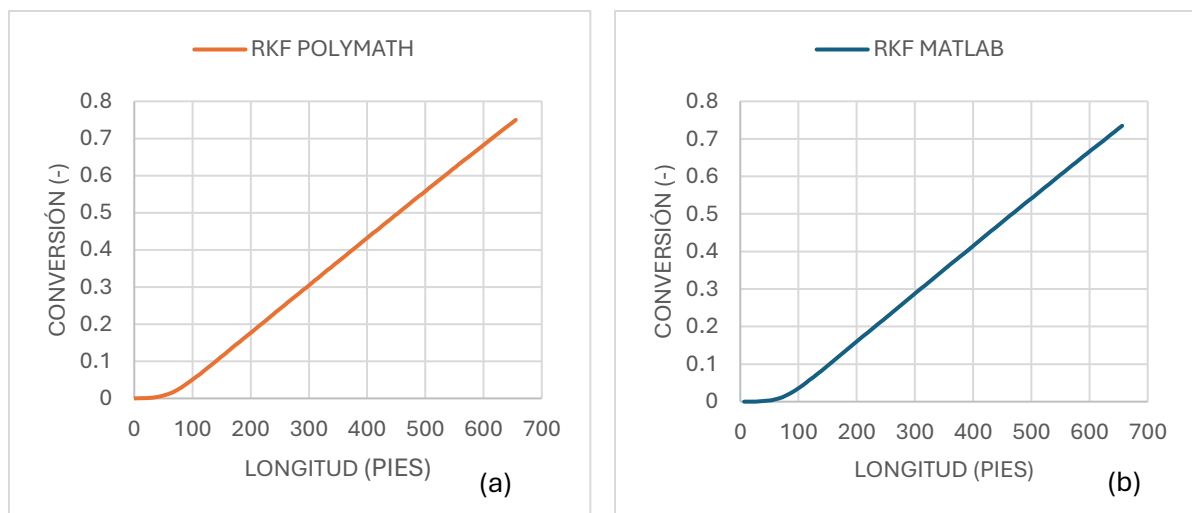


Figura 20. Perfil de Conversión-Longitud por el método de Runge-Kutta-Fehlberg:

(a) *Polymath 6.0* ® y (b) *MatlabR2024b*

Se pueden observar que los comportamientos de los perfiles de las Figuras 19 y 20 son prácticamente idénticos utilizando dos herramientas de cálculo.

Se comparan los perfiles de temperatura y conversión en función de la longitud calculados por el método de Euler, con los perfiles obtenidos con el control de tamaño adaptativo de paso variable Runge-Kutta-Fehlberg. Figura 21 y Figura 22, respectivamente..

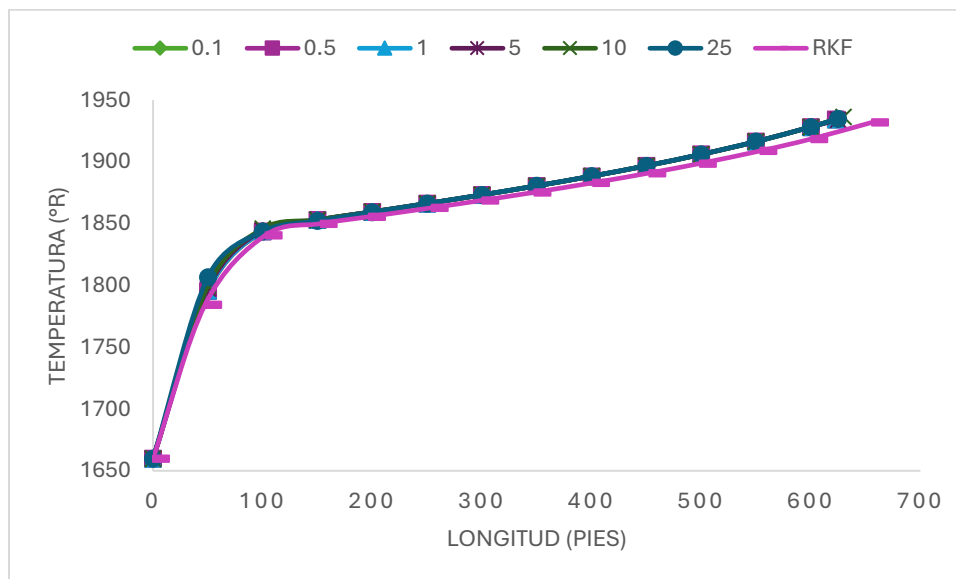


Figura 21. Comparación de los perfiles de Temperatura-Longitud de la reacción de deshidrogenación de etano por el método de Euler y Runge-Kutta-Fehlberg

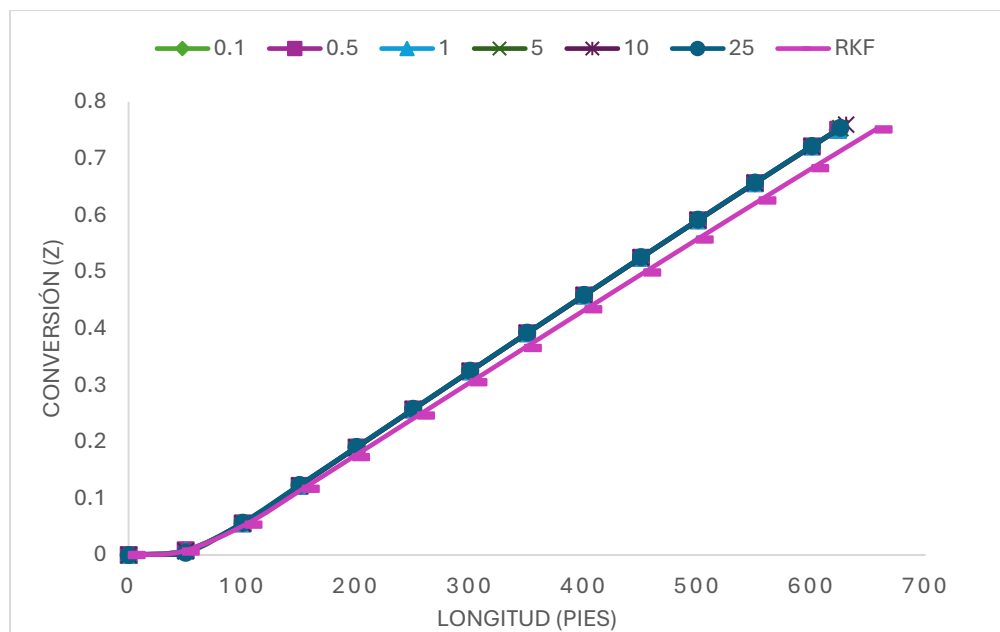


Figura 22. Comparación de los perfiles de Conversión-Longitud de la reacción de deshidrogenación de etano por el método de Euler y Runge-Kutta-Fehlberg

Se identificaría una conversión baja de etano en los primeros 50 pies de longitud del tubo; la temperatura del gas aumenta (debido a la entrada de energía desde el horno a través de la pared del tubo), pero la constante de velocidad de reacción es bastante pequeña; y solo se produce una pequeña cantidad de etileno. Una vez que la temperatura es lo suficientemente alta, la velocidad de reacción se vuelve significativa. La temperatura aumenta solo muy lentamente a partir de entonces; el calor introducido desde el horno se equilibra aproximadamente con el calor de reacción para la reacción de pirólisis endotérmica (que consume energía).

El método de Euler produce resultados bastante precisos (aunque no suele ser el caso) para incrementos de longitud sustanciales, porque las derivadas propias de los balances de materia y energía son pequeñas y virtualmente constantes a lo largo de una porción sustancial de la longitud del reactor.

Aparecen errores significativos para un incremento de longitud de 50 pies, se puede observar en la curiosa oscilación de la temperatura a lo largo del reactor Figura 17. Este comportamiento es poco creíble desde el punto de vista físico y químico. El método de Euler produce estas oscilaciones porque se supone que la temperatura al comienzo de un

incremento de longitud se mantiene prácticamente constante en todo el incremento. Cuando la temperatura es bastante baja, la velocidad de reacción será baja y el calor del horno se absorberá principalmente como calor sensible, lo que aumentará la temperatura al comienzo del siguiente segmento.

En los primeros 50 pies de longitud del reactor, la conversión es pequeña debido a que el flujo de calor que fluye del horno hacia el tubo de reacción contrarresta el carácter endotérmico de la pirólisis, lo que implica una velocidad de reacción baja y por tanto una descomposición de etano mínima. Después de los 50 pies, el calor dentro del reactor tubular es lo suficientemente grande como para incrementar la reacción de pirólisis: el etano empieza a ser degradado y se produce una mayor cantidad de etileno. Lo anterior explica el porqué al definir un tamaño de paso mayor a 50 pies, en el algoritmo de la solución, se pierde sentido físico en el comportamiento del reactor químico.

Esta temperatura más alta conducirá a una mayor velocidad de reacción y al consumo de todo el calor del horno (y parte del calor sensible de los gases reaccionantes) por la reacción de descomposición, lo que conduce a una temperatura de gas más baja al comienzo del siguiente incremento. A medida que el incremento de longitud se hace más grande, estas oscilaciones se vuelven más marcadas. Para incrementos de longitud de 100 y 200 pies, los resultados pierden por completo su significado físico (Figura 17). Este problema se resolvió utilizando el algoritmo de Runge-Kutta-Fehlberg, los resultados fueron prácticamente idénticos a los de la solución del método de Euler para los tamaños de paso más pequeños, menores a 25 pies, pero con un menor número de iteraciones.

Cabe mencionar que el método de solución descrito anteriormente supone que la presión es constante en toda la longitud del reactor. Esta suposición no estaría justificada para ciertas combinaciones de velocidad de alimentación y diámetro del tubo y solo es válida para este caso de estudio.

Al comparar los resultados obtenidos por el método de Euler y Runge-Kutta-Fehlberg (*Polymath 6.0* y *MATLAB R2024b*) se obtiene la siguiente tabla

Tabla 7. Resultados del estudio de la deshidrogenación de etano en un reactor tubular no-isotérmico.

Método de Euler			Método de Runge Kutta Fehlberg Polymath			Método de Runge Kutta Fehlberg MATLAB		
T(F)	L (Pies)	Z (%)	T(F)	L (Pies)	Z (%)	T(F)	L (Pies)	Z (%)
1474.1	621.8	75	1471.791	655.2	74.99	1471.98	656	75.09

Es de interés resaltar el cambio en la magnitud de la longitud de reactor, mientras que con el método de Euler se obtiene una longitud de 621.8 pies (189.52 m), por el método de Runge-Kutta-Fehlberg, simulados en *Polymath 6.0* y *MATLAB R2024b* se obtuvieron longitudes de 655.2 ft (199.70 m) y 656 ft (199.94 m) respetando la especificación de diseño de conversión del 75% de etano y las temperaturas del producto resultante son similares por ambos métodos de 1474. 1 F para el método de Euler y 1471.79 F y 1471.98 F por el método de Runge-Kutta-Fehlberg en *Polymath 6.0* y *MATLAB R2024b*, respectivamente.

Por último, en esta sección se compararán resultados obtenidos en el estudio de la deshidrogenación de etano en un reactor tubular no-isotérmico mediante los métodos de Euler y Runge-Kutta-Fehlberg con los resultados obtenidos en el análisis paramétrico de Caballero, Biegler & Guirardello (2015). Aunque el objetivo del análisis paramétrico es encontrar un perfil óptimo para el flujo de calor que maximice la producción de etileno, sirve como comparación de las conductas en los perfiles de temperatura conversión a lo largo del reactor tubular con el propósito de identificar el comportamiento de este tipo de reacciones cuando se utilizan otras herramientas matemáticas para resolver el modelo matemático de la pirólisis de etano.

En el análisis paramétrico los autores comparan los resultados obtenidos con los reportados en las investigaciones de Froment, Bischoff & De Wilde (1990), por esto resulta de gran valor comparar la conducta de los perfiles obtenidos en este trabajo, con los métodos numéricos de Euler y Runge-Kutta-Fehlberg, con aquellos que representan el comportamiento de un reactor industrial.

Es necesario especificar que en este caso de estudio tuvo como materia prima solamente al etano. En la Industria es común que la materia prima sea Nafta, y bajo esta consideración los balances de materia y energía cambian, así como las variables de proceso y es de mayor relevancia el análisis de la conversión, selectividad y rendimiento de la reacción.

En la Figura 23 se presentan los perfiles de temperatura-longitud y conversión-longitud y en la Tabla 8 los resultados del análisis paramétrico de Caballero, Biegler & Guilladerllo (2015) y las especificaciones del reactor industrial reportado por Froment, Bischoff, & De Wilde. (1990)

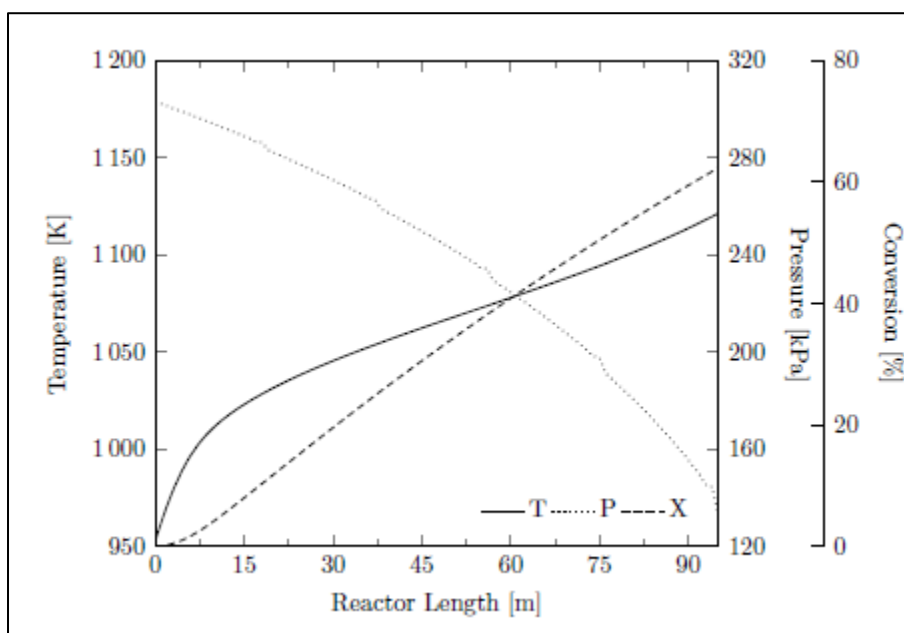


Figura 23. Perfiles de Temperatura-Longitud y Conversión-Longitud del análisis paramétrico del proceso industrial de obtención de olefinas a través de la pirólisis de etano. (Caballero, Biegler & Guirardello, 2015)

Tabla 8. Resultados del análisis paramétrico del proceso industrial de obtención de olefinas a través de la pirólisis de etano. (Caballero, Biegler & Guirardello, 2015) y del reporte del reactor industrial (Froment, Bischoff & De Wilde, 1990)

Análisis paramétrico			Reactor Industrial		
T(F)	L (Pies)	Z (%)	T(F)	L (Pies)	Z (%)
1558.67	311.67	59.87	1534.73	311.67	62.3

Se puede observar que el comportamiento de los perfiles de Temperatura-Longitud y Conversión-Longitud de la Figura 23, es similar al de las Figuras 21 y 22. Aunque la materia

prima y los balances de materia y energía cambien. Con lo anterior se puede fundamentar que el comportamiento es característico del tipo de reacción.

Conclusiones

El estudio de la deshidrogenación de etano en un reactor tubular no-isotérmico llevado a cabo en esta investigación, permite validar y aplicar los conocimientos adquiridos durante la formación al nivel Licenciatura en Ingeniería Química

En la práctica, la mayoría de las ecuaciones que representan un modelo matemático de algún fenómeno físico, no tienen solución analítica o pueden estar más allá del estado actual de conocimiento de los procedimientos de solución de ecuaciones. También, es frecuente que muchos problemas conduzcan a estrategias de solución analíticas largas o tediosas. Cuando surgen tales problemas, se puede optar por el uso del análisis numérico para reducir el problema a uno que involucre un número finito de incógnitas.

En vista del rápido desarrollo de la capacidad computacional disponible a la fecha, los métodos numéricos han alcanzado un gran espacio en el área de resolución de problemas, con un papel fundamental en la formación profesional.

Hay dos enfoques básicos para la aproximación numérica de soluciones de ecuaciones diferenciales. En una se representa la solución aproximada por la suma de un número finito de funciones independientes. El segundo enfoque es el método de la diferencia finita. La solución se aproxima por su valor en una secuencia de puntos discretos llamados puntos de malla.

Un buen solucionador de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO), debe de ofrecer cierto control en su tamaño de paso en su progreso de solución, realizando cierto cambio del tamaño de paso en las zonas necesarias en la función a resolver, con el propósito de generar una mejor aproximación, disminuyendo el esfuerzo computacional.

Dicho control adaptativo del tamaño de paso no es más que la estimación del error de truncamiento local en cada paso, de tal forma que se pueda decidir si resulta conveniente aumentar o disminuir el incremento del paso en la malla de solución.

Para lograr una aproximación más eficiente a la solución de las Ecuaciones Diferenciales Ordinarias, no basta con proponer más evaluaciones de la función mediante la Serie de Taylor, si no de prestar atención en el error de truncamiento local, controlando el tamaño del

incremento de las evaluaciones, se puede disminuir la propagación del error de truncamiento y el error de truncamiento general.

En este orden de ideas, el método de Runge-Kutta-Fehlberg proporciona una mejora continua en la aproximación de la solución numérica ya que para cada subintervalo de la discretización del dominio ofrece un mínimo esfuerzo adicional, dos aproximaciones comparables y relacionadas con el error local. En este tipo de método, se generan dos aproximaciones en cada paso, por lo cual facilitan la implantación de métodos de control del error de la solución numérica, en particular resulta ventajoso en aquellas soluciones con grandes tramos suaves y con regiones cortas de cambio abrupto. Además, tiene utilidad en aquellas situaciones donde no se conoce de antemano el tamaño de paso correcto. En tales casos, la rutina adaptativa <<adaptará>> la malla de la solución manteniendo los resultados dentro de la tolerancia deseada. Así, avanzará con pasos pequeños por regiones de cambio abrupto y aumentará el paso de integración cuando sean más graduales las variaciones

Al compararse los perfiles de temperatura-longitud y conversión-longitud del reactor, obtenidos por los métodos de Euler y Runge-Kutta-Fehlberg, los resultados son casi idénticos para incrementos de 0.1 a 25 pies, debido a que los errores de truncamiento son muy pequeños y por ello los resultados son prácticamente iguales. En el método de Euler al graficar los perfiles mencionados, con un tamaño de paso de 50 pies, comienzan a presentarse oscilaciones en el comportamiento de la temperatura y conversión, ya que en los primeros 50 pies de longitud del reactor, la conversión es demasiado pequeña debido a que el flujo de calor está fluyendo del horno hacia el tubo de reacción, esto implica a una velocidad de reacción muy baja y por tanto una descomposición de etano mínima. Después de los 50 pies, el calor dentro del reactor tubular empieza a ser consumido por la reacción de pirólisis y el etano empieza a ser degradado y empieza a producirse mayor cantidad de etileno. Con un tamaño de paso de 100 y 200 pies, se pierde total sentido del fenómeno físico.

Al aplicar el método numérico de Runge-Kutta-Fehlberg no se presenta algún tipo de error en la simulación ni en el comportamiento fisicoquímico del modelo, ya que el método numérico adapta el tamaño de paso en función del error de truncamiento en los cambios abruptos en el dominio de la función. Al comparar la longitud del reactor obtenida por el método de Euler (621.8 pies) con lo obtenido al solucionar el estudio de caso por el método

de Runge-Kutta-Fehlberg, simuladas a través de dos herramientas de cálculo (655.2 pies y 656 pies) se observa que con este último método el reactor tubular aumentó 34 pies o casi 10 metros de longitud para lograr la conversión deseada.

A partir del cálculo de la longitud del reactor tubular requerida para una conversión fija de etano, se concluye que la metodología desarrollada y aplicada ofrece resultados consistentes con aquellos provenientes de los reportes de la simulación de reactores industriales y de la literatura especializada en descomposición térmica de etano. El método de Euler destaca por la simplicidad de su deducción, por presentar resultados aceptables a tamaños de paso pequeños, por un esfuerzo computacional mínimo y como herramienta para ejemplificar la introducción de métodos numéricos más avanzados, pero tiene la desventaja de perder exactitud en los resultados al alejarse del valor inicial (error de truncamiento local), aumentar el número de iteraciones al aumentar el tamaño de paso y que muy rara vez sirve como herramienta para dar solución a modelos matemáticos de procesos industriales. Para aplicar el método de Runge-Kutta-Fehlberg se requiere de cierto nivel de aprendizaje y experiencia en su aplicación en los casos de estudio, pero sus resultados tienen una mayor convergencia, además de ser computacionalmente eficientes.

BIBLIOGRAFÍA

- Aquino de los Santos, H. (2010). EVALUACIÓN DE EFICIENCIA TÉRMICA A LOS HORNOS DE PIROLISIS DE ETILENO EN EL CP MORELOS.
- Becker, R. (1979). Heidelberg. *Chem-Tech*, 6.
- Bohnet, B. (2007). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*.
- Burden, & Faires. (2007). *Análisis Numérico*.
- Caballero, B. T. (2015). *Simulation and Optimization of the Ethane Cracking Process to Produce Ethylene*. Copenhagen: Elsevier.
- Carlson, E. C. (October 1996). Don't Gamble With Physical Properties For Simulations. *Chemical Engineering Progress*, 35-46.
- Carnahan, B., Luther, H., & Wilkes, O. (1969). *Applied Numerical Methods*. Nueva York: Wiley.
- Cash, J. R., & Karp, A. H. (1990). *ACM Transactions on Mathematical Software*.
- Chapra, S. C., & Canale, R. P. (2007). *Métodos Numéricos para Ingenieros*. Ciudad de México: McGraw Hill.
- Cutlip, M. B., & Shacham, M. (1992). *Problem Solving in Chemical and Biochemical Engineering with POLYMATH, Excel, and MATLAB*. Houston: Prentice Hall.
- Dormand, J. R., & Prince, P. J. (1980). A family of embedded Runge-Kutta formulae. *Journal of computational and applied mathematics*, 19-26.
- Elvers, B. (1991). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Hoboken NJ: Verlag Chemie.
- Eramo, M. (2002). Emerging Trends in Global Light Olefins. *CMAI*.
- Fogler, H. (2008). *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas*. México: Pearson Educación.
- Froment, G. F., Bischoff, K. B., & De Wilde, J. (1990). *Chemical Reactor Analysis and Design*. New York: Wiley.
- Gear, C. W. (1971). *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*. Prentice-Hall series in automatic computation.
- Gómez, R. C. (2019). Modelado de un reactor catalítico con distribución de oxígeno para la deshidrogenación oxidativa de etano. (Tesis de maestría, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla)
- González, E. C. (2016). *producción y aplicación del etileno y sus derivados en el desarrollo de la industria petroquímica mexicana*. (Tesis Doctoral, Instituto Politécnico Nacional).
- Hull, D. G. (1977). Fourth-order Runge-Kutta integration with stepsize control. *AIAA Journal*, 1505-1507.

- Islam, M. A. (2015). A comparative study on numerical solutions of initial value problems (IVP) for ordinary differential equations (ODE) with Euler and Runge Kutta Methods. *American Journal of computational mathematics*, 5(03), 393.
- Junior, C. F., Silva, G. S., Mendes, P. S., Machado, V. A., & Ribeiro, B. N. (2018). Implementation of numerical methods of Euler and Runge-Kutta through MATLAB software for the solution of ordinary differential equations dedicated to teaching. *Journal of Engineering Research and Application*, 2248-9622.
- McNaught, A. D., & Wilkinson, A. (1997). *Compendium of chemical terminology*. IUPAC recommendations.
- Nieves & Domínguez, F. C. (2002). *Métodos numéricos: Aplicados a la ingeniería*. Grupo Editorial Patria.
- Plehiers, P. M., & Froment, G. F. (1987). Coccracking and separate cracking of ethane and naphtha. *Industrial & engineering chemistry research*, 2204-2211.
- Press, W. H., Flannery, P. B., Teukolsky, S. A., & Vetterling, W. T. (1992). *Numerical Recipes*. Cambridge.
- Rodríguez, C. M. (2016). ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS MÉTODOS DE EULER Y RUNGE-KUTTA EN LA SOLUCIÓN NUMÉRICA DE ECUACIONES DIFERENCIALES DE PRIMER ORDEN MEDIANTE PROGRAMACIÓN MATHCAD. *INGENIERÍA, MATEMÁTICAS Y CIENCIAS DE LA INFORMACIÓN*, 3(5) 23-27.
- Salmi, T. O., Mikkola, J. P., & Warna, J. P. (2010). *Chemical reaction engineering and reactor technology*. CRC PRESS.
- Simos, T. E. (1993). A Runge-Kutta Fehlberg method with phase-lag of order infinity for initial-value problems with oscillating solution. *Computers & Mathematics with Applications*, 95-101.
- Tan, Z. (1993). *Measurement of the reaction kinetics for the ultrapyrolysis of Alberta Heavy Oils*.
- Weissermel, K., & Arpe, H. J. (2008). *Industrial organic chemistry*. John Wiley & Sons.

ANEXOS

Resultados de la deshidrogenación de etano mediante el método de Runge Kutta Fehlberg

l	L (pies)	h	T (° R)	T (° F)	Z
1	0	-	1660	1200	0
2	15.93354	15.93354	1705.737	1245.737	0.0005527
3	20.33483	4.40129	1717.932	1257.932	0.0008527
4	29.68322	9.34839	1742.86	1282.86	0.0018693
5	34.46205	4.77883	1754.931	1294.931	0.0026673
6	43.59537	9.13332	1776.276	1316.276	0.0049429
7	47.79525	4.19988	1785.164	1325.164	0.0064035
8	55.52968	7.73443	1799.721	1339.721	0.0099185
9	59.1582	3.62852	1805.681	1345.681	0.0119686
10	66.14877	6.99057	1815.557	1355.557	0.0166651
11	72.99995	6.85118	1823.272	1363.272	0.022188
12	79.92116	6.92121	1829.321	1369.321	0.028589
13	87.09461	7.17345	1834.075	1374.075	0.0359403
14	94.69827	7.60366	1837.829	1377.829	0.0443424
15	98.72033	4.02206	1839.409	1379.409	0.0489795
16	107.338	8.61767	1842.114	1382.114	0.0592384
17	111.995	4.657	1843.29	1383.29	0.0649187
18	122.1735	10.1785	1845.404	1385.404	0.0775508
19	127.4151	5.2416	1846.325	1386.325	0.0841356
20	132.6567	5.2416	1847.17	1387.17	0.0907565
21	137.8983	5.2416	1847.961	1387.961	0.0974037
22	148.3815	10.4832	1849.431	1389.431	0.1107505
23	153.6231	5.2416	1850.131	1390.131	0.1174409
24	158.8647	5.2416	1850.815	1390.815	0.1241384
25	164.1063	5.2416	1851.488	1391.488	0.130841
26	174.5895	10.4832	1852.815	1392.815	0.1442554
27	179.8311	5.2416	1853.473	1393.473	0.1509652
28	185.0727	5.2416	1854.128	1394.128	0.1576759
29	190.3143	5.2416	1854.783	1394.783	0.1643869
30	200.7975	10.4832	1856.093	1396.093	0.1778087
31	206.0391	5.2416	1856.748	1396.748	0.184519
32	211.2807	5.2416	1857.405	1397.405	0.1912287
33	216.5223	5.2416	1858.063	1398.063	0.1979376
34	227.0055	10.4832	1859.384	1399.384	0.2113528
35	232.2471	5.2416	1860.048	1400.048	0.2180589
36	237.4887	5.2416	1860.713	1400.713	0.2247639
37	242.7303	5.2416	1861.38	1401.38	0.2314678

38	253.2135	10.4832	1862.722	1402.722	0.244872
39	258.4551	5.2416	1863.397	1403.397	0.2515722
40	263.6967	5.2416	1864.074	1404.074	0.2582711
41	268.9383	5.2416	1864.753	1404.753	0.2649687
42	279.4215	10.4832	1866.121	1406.121	0.2783595
43	284.6631	5.2416	1866.809	1406.809	0.2850528
44	289.9047	5.2416	1867.5	1407.5	0.2917445
45	295.1463	5.2416	1868.194	1408.194	0.2984346
46	305.6295	10.4832	1869.591	1409.591	0.31181
47	310.8711	5.2416	1870.295	1410.295	0.3184951
48	316.1127	5.2416	1871.002	1411.002	0.3251785
49	321.3543	5.2416	1871.712	1411.712	0.3318601
50	331.8375	10.4832	1873.144	1413.144	0.3452177
51	337.0791	5.2416	1873.866	1413.866	0.3518936
52	342.3207	5.2416	1874.591	1414.591	0.3585676
53	347.5623	5.2416	1875.321	1415.321	0.3652394
54	358.0455	10.4832	1876.793	1416.793	0.3785768
55	363.2871	5.2416	1877.535	1417.535	0.3852421
56	368.5287	5.2416	1878.282	1418.282	0.3919052
57	373.7703	5.2416	1879.033	1419.033	0.398566
58	384.2535	10.4832	1880.551	1420.551	0.4118802
59	389.4951	5.2416	1881.317	1421.317	0.4185335
60	394.7367	5.2416	1882.088	1422.088	0.4251843
61	399.9783	5.2416	1882.864	1422.864	0.4318323
62	410.4615	10.4832	1884.434	1424.434	0.4451202
63	415.7031	5.2416	1885.227	1425.227	0.4517598
64	420.9447	5.2416	1886.026	1426.026	0.4583965
65	426.1863	5.2416	1886.831	1426.831	0.4650301
66	436.6695	10.4832	1888.46	1428.46	0.4782878
67	441.9111	5.2416	1889.284	1429.284	0.4849117
68	447.1527	5.2416	1890.115	1430.115	0.4915323
69	452.3943	5.2416	1890.953	1430.953	0.4981493
70	462.8775	10.4832	1892.651	1432.651	0.5113725
71	468.1191	5.2416	1893.511	1433.511	0.5179785
72	473.3607	5.2416	1894.378	1434.378	0.5245805
73	478.6023	5.2416	1895.254	1435.254	0.5311786
74	489.0855	10.4832	1897.031	1437.031	0.5443621
75	494.3271	5.2416	1897.932	1437.932	0.5509473
76	499.5687	5.2416	1898.842	1438.842	0.5575281
77	504.8103	5.2416	1899.762	1439.762	0.5641041
78	515.2935	10.4832	1901.63	1441.63	0.5772418

79	520.5351	5.2416	1902.579	1442.579	0.583803
80	525.7767	5.2416	1903.538	1443.538	0.5903591
81	531.0183	5.2416	1904.508	1444.508	0.5969097
82	541.5015	10.4832	1906.483	1446.483	0.609994
83	546.7431	5.2416	1907.488	1447.488	0.6165273
84	551.9847	5.2416	1908.505	1448.505	0.6230545
85	557.2263	5.2416	1909.534	1449.534	0.6295753
86	567.7095	10.4832	1911.634	1451.634	0.6425971
87	572.9511	5.2416	1912.704	1452.704	0.6490976
88	578.1927	5.2416	1913.789	1453.789	0.6555908
89	583.4343	5.2416	1914.889	1454.889	0.6620766
90	593.9175	10.4832	1917.136	1457.136	0.6750244
91	599.1591	5.2416	1918.284	1458.284	0.681486
92	604.4007	5.2416	1919.45	1459.45	0.6879388
93	609.6423	5.2416	1920.633	1460.633	0.6943828
94	620.1255	10.4832	1923.057	1463.057	0.7072422
95	625.3671	5.2416	1924.299	1464.299	0.713657
96	630.6087	5.2416	1925.561	1465.561	0.7200614
97	635.8503	5.2416	1926.846	1466.846	0.7264548
98	646.3335	10.4832	1929.484	1469.484	0.7392072
99	651.5751	5.2416	1930.839	1470.839	0.7455652
100	655.2	3.6249	1931.791	1471.791	0.7499546

Se presentan 100 valores del control adaptativo del tamaño de paso h , la variación en la longitud L , la temperatura de la reacción de deshidrogenación T , en dos unidades, de medida diferentes, así como la conversión z .

Los resultados de interés se resaltan de color amarillo, en donde se puede ver que para una conversión cercana al parámetro de diseño del 75% es necesario diseñar un reactor de 655.2 pies (200 m) de longitud y cuya temperatura de reacción se espera esté alrededor del valor de 1472 F (1932 K)

Se puede observar en la columna denotada como h , los cambios en el tamaño de paso en el dominio de las funciones (balance de materia y energía) o dicho de otra forma en la variable independiente: Longitud.

Es de valor resaltar el tamaño de paso que resulta de las condiciones iniciales hacia la primera iteración, cuyo valor es aproximado a 15 pies, se puede decir que esto es debido al calentamiento del reactor, donde antes de esta distancia no existe algún cambio de relevancia en el sistema de reacción y, por tanto, no es necesario el cambio en el incremento de longitud.

Se presentan también, los resultados obtenidos de la reacción de deshidrogenación de etano al variar el tamaño de paso por el método de Euler, según lo reportado por Carnahan, Luther, & Wilkes, (1969) a diferentes incrementos del tamaño de paso de 0.1, 0.5, 1, 10, 25, 50, 100 y 200 pies. Se tabularon los resultados con un valor discreto de 50 pies para facilitar la comparación de los resultados al variar el tamaño de paso.

$\Delta L: 0.1$				$\Delta L: 0.5$			
L	T (°F)	T (°R)	Z	L	T (°F)	T (°R)	Z
0	1200	1660	0	0	1200	1660	0
50	1335.39	1795.39	0.00814	50	1335.6	1795.6	0.008074
100	1383.61	1843.61	0.055868	100	1383.74	1843.74	0.055868
150	1392.91	1852.91	0.122008	150	1392.94	1852.94	0.122087
200	1399.55	1859.55	0.189402	200	1399.58	1859.58	0.189522
250	1406.27	1866.27	0.256761	250	1406.3	1866.3	0.25691
300	1413.24	1873.24	0.323986	300	1413.27	1873.27	0.324163
350	1420.57	1880.57	0.391026	350	1420.6	1880.6	0.391233
400	1428.36	1888.36	0.457829	400	1428.4	1888.4	0.458066
450	1436.77	1896.77	0.524321	450	1436.82	1896.82	0.524587
500	1445.99	1905.99	0.590402	500	1446.05	1906.05	0.590699
550	1456.32	1916.32	0.655929	550	1456.39	1916.39	0.656254
600	1468.19	1928.19	0.720684	600	1468.27	1928.27	0.721037
622.44	1474.34	1934.34	0.750122	623	1474.43	1934.43	0.750487

$\Delta L: 1$				$\Delta L: 5$			
L	T (°F)	T (°R)	Z	L	T (°F)	T (°R)	Z
0	1200	1660	0	0	1200	1660	0
50	1335.83	1795.83	0.007985	50	1337.62	1797.62	0.007255
100	1383.87	1843.87	0.055825	100	1384.86	1844.86	0.055487
150	1392.96	1852.96	0.122087	150	1393.04	1853.04	0.122204
200	1399.59	1859.59	0.18955	200	1399.6	1859.6	0.189685
250	1406.3	1866.3	0.256943	250	1406.31	1866.31	0.257083
300	1413.28	1873.28	0.3242	300	1413.29	1873.29	0.324344

350	1420.61	1880.61	0.391274	350	1420.62	1880.62	0.391422
400	1428.41	1888.41	0.458111	400	1428.42	1888.42	0.458263
450	1436.82	1896.82	0.524637	450	1436.83	1896.83	0.524793
500	1446.06	1906.06	0.590752	500	1446.07	1906.07	0.590912
550	1456.39	1916.39	0.656312	550	1456.4	1916.4	0.656478
600	1468.28	1928.28	0.721099	600	1468.28	1928.28	0.72127
623	1474.45	1934.45	0.75055	625	1474.01	1934.01	0.753274

$\Delta L: 10$				$\Delta L: 25$			
L	T (° F)	T (° R)	Z	L	T (° F)	T (° R)	Z
0	1200	1660	0	0	1200	1660	0
50	1339.92	1799.92	0.006322	50	1346.7	1806.7	0.00362
100	1385.94	1845.94	0.055145	100	1383.72	1843.72	0.056787
150	1393.09	1853.09	0.122351	150	1392.21	1852.21	0.12336
200	1399.62	1859.62	0.189851	200	1399.38	1859.38	0.190552
250	1406.33	1866.33	0.257251	250	1406.29	1866.29	0.257858
300	1413.3	1873.3	0.324513	300	1413.32	1873.32	0.325095
350	1420.63	1880.63	0.391593	350	1420.67	1880.67	0.392169
400	1428.43	1888.43	0.458435	400	1428.47	1888.47	0.459012
450	1436.84	1896.84	0.524966	450	1436.88	1896.88	0.525547
500	1446.07	1906.07	0.591088	500	1446.1	1906.1	0.591674
550	1456.41	1916.41	0.656656	550	1456.43	1916.43	0.65725
600	1468.28	1928.28	0.721453	600	1468.28	1928.28	0.722059
630	1476.42	1936.42	0.759823	625	1474.99	1934.99	0.754075

$\Delta L: 50$			
L	T (° F)	T (° R)	Z
0	1200	1660	0
50	1354.47	1814.47	0.000906
100	1424.49	1884.49	0.038377
150	1253.04	1713.04	0.191834
200	1400.97	1860.97	0.194216
250	1404.87	1864.87	0.262969
300	1417.56	1877.56	0.327482
350	1412.98	1872.98	0.400319
400	1443.19	1903.19	0.456346
450	1402.88	1862.88	0.546592
500	1484.75	1944.75	0.577684

550	1331.53	1791.53	0.723643
600	1472.32	1932.32	0.72725
625	1478.11	1938.11	0.795021

ΔL: 100			
L	T (°F)	T (°R)	Z
0	1200	1660	0
100	1508.94	1968.94	0.001811
200	-1684.5	-1224.5	1.718774

ΔL: 200			
L	T (°F)	T (°R)	Z
0	1200	1660	0
100	1817.39	2277.39	0.003623
200	-939566.44	-939106.44	495.893799

Código para la simulación del modelo matemático de la reacción de deshidrogenación de etano escrito en Polymath 6.0 ®

ETHANE PYROLYSIS IN A TUBULAR REACTOR

Reacción irreversible de Primer Orden
Fase gas
Sin cambios de presión, ni catalizadores o alguna obstrucción a lo largo del reactor
Proceso a baja presión (30 bar=2 atm) por tanto, se considera bajo la Ley de Gas Ideal

```

m_0 = 1800 # lb/hr
M_C2H6 = 30 # lb/lbmol
n_0 = m_0 / M_C2H6 # lb mole/hr
q = 5000 # BTU/hr sq ft
# q = 5000 * 252 # cal/hr sq ft
# Diameter = 4.026 # in
D = 4.026 * 0.0833333 # ft
L(0) = 0
L(f) = 655.2
A = 3.141516 * D ^ (2) / 4
P = 30 # Psia
dhf_C2H6 = -20236 # cal/g mole
dhf_C2H4 = 12496 # cal/g mole
dhf_H2 = 0 # cal/g mole
cp_C2H6 = 3.75 + 35.7 * 10 ^ (-3) * (T / 1.8) - 10.12 * 10 ^ (-6) * (T / 1.8) ^ (2) # cal/g mole
°K=BTU/lbmol °R
cp_C2H4 = 5.25 + 24.2 * 10 ^ (-3) * (T / 1.8) - 6.88 * 10 ^ (-6) * (T / 1.8) ^ (2) # cal/g mole
°K=BTU/lbmol °R
cp_H2 = 7 - 0.385 * 10 ^ (-3) * (T / 1.8) + 0.6 * 10 ^ (-6) * (T / 1.8) ^ (2) # cal/g mole °K=BTU/lbmol
°R

```

```

k = 5.764 * 10 ^ (16) * exp(-41310) / (T / 1.8) # s^-1
R = 10.763 # psia cu ft/lb mole °R
x = (1 - z) / (1 + z) # mol fraction of ethane
r = -3600 * k * ((x * P) / (R * T)) # rate reaction
Tref = 298.15 # °K

n_C2H4 = n_0 * z
m_e_C2H4 = n_0 * z * M_C2H4
M_C2H4 = 28 # lb/lbmol

n_H2 = n_0 * z
m_e_H2 = n_0 * z * M_H2
M_H2 = 2 # lb/lbmol

n_e_C2H6 = n_0 * (1 - z)
m_e_C2H6 = n_e_C2H6 * M_C2H6

m_e_total = m_e_C2H4 + m_e_H2 + m_e_C2H6 # lb/hr

d(z)/d(L) = ((2.075 * 10 ^ (20) * A * P) / (n_0 * R)) * ((exp(-41310 / (T / 1.8))) / T) * ((1 - z) / (1 + z)) #
Conversion
z(0) = 0
dzdl = ((2.075 * 10 ^ (20) * A * P) / (n_0 * R)) * ((exp(-41310 / (T / 1.8))) / T) * ((1 - z) / (1 + z))

dhr = 1.8 * (32732 + 8.5 * ((T / 1.8) - Tref) - 0.005942 * ((T / 1.8) ^ (2) - Tref ^ (2)) + 1.28 * 10 ^ (-6) *
((T / 1.8) ^ (3) - Tref ^ (3))) # heat of reaction cal/g mole °K

d(T)/d(L) = (((q / n_0) - dhr * dzdl) / (((1 - z) * cp_C2H6) + (z * (cp_C2H4 + cp_H2))))
T(0) = 1660

```

Código para la simulación del modelo matemático de la reacción de deshidrogenación de etano escrito en Matlab R2024b ®

```

function f = pyroni(~,x)
global A P q n_0 R Tref z T
z = x(1);
T = x(2);
% datos de los balances de materia y energia
%
cp_C2H6 = 3.75 + (35.7e-3) * (T / 1.8) - (10.12e-6) * (T / 1.8) ^ (2); % cal/g
mole °K=BTU/lbmol °R
cp_C2H4 = 5.25 + (24.2e-3) * (T / 1.8) - (6.88e-6) * (T / 1.8) ^ (2); % cal/g
mole °K=BTU/lbmol °R
cp_H2 = 7 - (0.385e-3) * (T / 1.8) + (0.6e-6) * (T / 1.8) ^ (2); % cal/g
mole °K=BTU/lbmol °R
%
% Calculo de la conversion
dzdl = (((2.075e+20) * A * P) / (n_0 * R)) * ((exp(-41310 / (T / 1.8))) / T) *
((1 - z) / (1 + z));

```

```

% heat of reaction cal/g mole °K
dhr = 1.8 * (32732 + 8.5 * ((T / 1.8) - Tref) - 0.005942 * ((T / 1.8) ^ (2) -
Tref ^ (2)) + (1.28e-6) * ((T / 1.8) ^ (3) - Tref ^ (3)));
%
%
% balances de materia y energia
f (1) = dzd1;
f (2) = (((q / n_0) - dhr * dzd1)) / (((1 - z) * cp_C2H6) + (z * (cp_C2H4 +
cp_H2)));
f = f';
%-- End of the pyroni.m file --

%
%
% Mass and energy balances for a non-isothermal pyrolysis reactor
%
global A P q n_0 R Tref z T

%
% reactor data
%
D = 4.026 * 0.0833333;      % ft
A = pi * D ^ (2) / 4;      % ft2
P = 30;                    % psia
q = 5000;                  % BTU/hr ft2
R = 10.763;                % psia ft3/lb mole °R
Tref = 298.15;             % °K
%
m_0 = 1800;                % lb/hr
M_C2H6 = 30;               % lb/lbmol
n_0 = m_0 / M_C2H6;        % lb mole/hr
%
% Domain and the initial values
%
l = 656;                   % maximum lenght of the reactor (ft)
z0 = 0; T0 = 1660;        % °R
% Set initial conditions
lz = [0 l];
xinitial = [z0 T0];
[lenght,x] = ode15s('pyroni',lz,xinitial);
z = x(:,1);
T = x(:,2);
figure(1)
plot(lenght,z)
xlabel('Longitud (pies)'), ylabel('Conversion C2H6')
legend ('X_{C_2H_6}')
print -depsc conversion.eps
figure(2)
plot(lenght,T)
xlabel('Longitud (pies)'), ylabel('Temperatura (°R)')
legend ('T (°R)')
print -depsc temperatura.eps
%-- End of the run_tubni.m file --

```