

# Modelo matemático de un reactor PFT para mezclas continuas.

Jon Chapman  
Alistair Fitt  
Guilmer F. González Flores  
Jesús López Estrada  
Jesús Obet Marroquín de la Rosa  
Rodolfo Suarez  
María Lourdes Velasco Arregui

Abril de 1995

## Resumen

En este trabajo se discute un modelo matemático para un reactor tubular de flujo tapón para el hidrotatamiento de una mezcla de muchos componentes. Basandose en el tratamiento para este tipo de corrientes propuesto por R. Aris y G.R. Gabalas, explorado también por otros autores, se llega a un sistema de ecuaciones integro-diferenciales. Para su resolución se propone el método de residuos pesados con proyección.

# 1. Planteamiento del problema

## 1.1. Mezclas Continuas

Dentro de la industria petrolera, específicamente en el área de la refinación, tanto las corrientes de materia prima, como los productos intermedios y los productos terminados (combustibles y lubricantes), son en realidad mezclas de una gran cantidad de componentes, cuya transformación involucra a un considerable número de reacciones.

Para tales casos se han desarrollado dos formas de trabajar, (1) mediante pseudocomponentes y (2) suponiendo una mezcla de un continuo de componentes.

En la primera se consideran conjuntos de compuestos reales que comparten propiedades similares, físicas o químicas según sea la aplicación; estos conjuntos son tratados como compuestos simples a los que se les aplica la metodología existente para sistemas de pocos componentes.

En la segunda, se considera que la mezcla contiene un número infinito de componentes representables mediante un continuo. Para ello se elige como parámetro alguna de las propiedades representativas de los compuestos, como pueden ser peso molecular, temperatura normal de ebullición, número de carbonos, etc.

La aplicación de la metodología disponible para sistemas reaccionantes se aplica así a las distribuciones de concentración de compuestos, obteniéndose, en lugar de un sistema de ecuaciones algebraicas o diferenciales de balance, un sistema de ecuaciones integro-diferenciales.

## 1.2. Generalidades

Tomando como sistema a un volumen definido, al cual se le introduce y extrae masa, el balance total de materiales se expresa esquemáticamente mediante la siguiente ecuación:

$$\{entrada\} = \{salida\} + \{acumulación\}$$

en el caso de los compuestos individuales, se tiene una posibilidad más, que es la transformación, por lo cual se incluye el término correspondiente:

$$\{entrada\}_i + \{generación\}_i = \{salida\}_i + \{acumulación\}_i,$$

en donde se considera positivo al término de generación cuando se refiere a la transformación de los componentes distintos de "i" para formar a éste, y negativo cuando el compuesto "i" se transforma en algún otro. De esta manera, la conservación de la masa se expresa de la siguiente manera

$$\sum \{generación\}_i = 0$$

### 1.3. Balance de un reactor de flujo tapón.

El reactor de flujo tapón es un equipo cilíndrico, donde la corriente de proceso fluye en la dirección axial, sin que haya ningún retromezclado en la dirección del flujo, y con mezclado completo, esto es, sin ninguna variación, en la dirección radial. La transformación de la corriente se efectúa conforme se recorre el recipiente, por lo que es conveniente efectuar el balance a nivel diferencial. Como primer paso se considera un elemento de volumen, con área de sección transversal  $\Omega$  y longitud  $\Delta z$ ; en donde los términos de balance tienen la forma siguiente:

$$\{entrada\}_i = v \rho_i^e, \quad \{salida\}_i = v \rho_i^s$$

$$\{generación\}_i = \Omega \Delta z M_i (\sum \nu_{ij} r_i + \int \nu_i(w) r(w) dw)$$

$$\{acumulación\}_i = \Omega \Delta z \frac{\partial \rho_i}{\partial t}$$

Así al reorganizar y hacer tender a cero la longitud del elemento de volumen, el

balance de masa por componente, queda expresado como:

$$\frac{1}{\Omega} \frac{\partial (v\rho_i)}{\partial z} + \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = M_i \left( \sum \nu_{ij} r_j + \int \nu_i(w) r(w) dw \right)$$

Mediante un procedimiento equivalente se tiene que para los componentes continuos el balance de masa tiene la forma:

$$\frac{\partial (v\rho(u))}{\partial z} + \frac{\partial \rho(u)}{\partial t} = M(u) \int_0^\infty v(u, w) r(w) dw$$

donde se ha utilizado la variable llamada velocidad superficial "v". definida como el cociente del flujo volumétrico  $v$  y el área de sección transversal  $\Omega$ .

El balance de los compuestos discretos también puede expresarse en la forma de esta última ecuación definiendo sus concentraciones, pesos moleculares, coeficientes estequiométricos y velocidades de reacción mediante las funciones generalizadas:

$$\rho(u) = \rho_i \delta(u - u_i)$$

$$M(u) = M_i \delta(u - u_i)$$

$$\nu(u, w) = \nu_{ij} \delta(u - u_i) \delta(w - w_j) \text{ o } \nu_i(w) \delta(u - u_i)$$

$$r(w) = r_j \delta(w - w_j)$$

#### 1.4. Cinética de reacciones

La velocidad a la cual se llevan a cabo las reacciones se expresa como función de la temperatura y de la composición de las sustancias que participan en la reacción en cuestión. Los modelos cinéticos más simples son los que suponen una dependencia lineal con respecto a la concentración de los compuestos que intervienen. La velocidad neta de cada reacción es resultado de la diferencia entre la de la llamada reacción directa, esto es, la que "va de los reactivos a los productos", y la de la reacción inversa, o sea la que "va de los productos a los reactivos", por ejemplo:

$$r = k_*[A] - k'_*[B]$$

donde  $[A]$  y  $[B]$  son las concentraciones molares del reactivo y del producto respectivamente. En el caso de las reacciones de los componentes discretos la termodinámica proporciona información sobre si es posible o no despreciar a la reacción inversa en determinadas condiciones, pudiéndose así simplificar al modelo cinético llamado irreversible, cuya expresión más sencilla es la siguiente.

$$r = k_*[A]$$

Como se dijo anteriormente, las concentraciones que intervienen en los modelos cinéticos son molares, mientras que las ecuaciones de balance de los reactores se tienen en términos de concentraciones másicas. Con el fin de trabajar un mismo tipo de concentraciones se recurre a la siguiente equivalencia

$$[X_i(u)] = \frac{\rho_i(u)}{M_i(u)}, \text{ donde } M(u) \text{ es el peso molecular,}$$

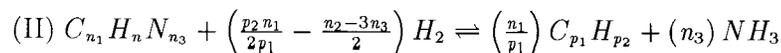
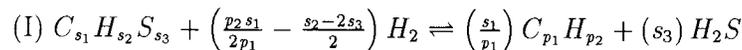
de manera que al sustituir  $k_*$  por

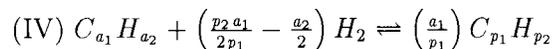
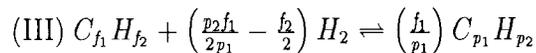
$$k(u, w) = \frac{k_*(u, w)}{M(u)}, \text{ y } k'(u, w) = \frac{k'_*(u, w)}{M(w)},$$

se tienen los modelos cinéticos en términos de las concentraciones en masa.

### 1.5. Problema ejemplo

Tomaremos como ejemplo el caso del hidrotratamiento de gasoleos, utilizado para mejorar la calidad de estas corrientes, tanto como etapa intermedia de procesamiento, como para acabado del producto. En el proceso se busca eliminar el contenido de azufre y nitrógeno de los compuestos, así como disminuir la concentración de hidrocarburos aromáticos convirtiéndolos en parafínicos, mediante las siguientes reacciones:





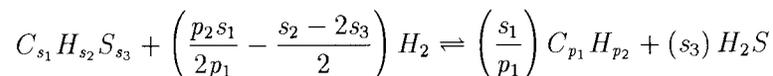
La caracterización de este tipo de corrientes se da, básicamente, mediante su rango de puntos de ebullición normal (curvas de destilación), composición referida a contenido de hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos, y análisis elemental, esto es, contenido global de carbono, hidrógeno, azufre y nitrógeno.

En el sistema solo intervienen reacciones continuas, que al igual que los componentes continuos se han dividido o clasificado en diferentes familias. Así los compuestos quedarán identificados por un índice  $i$  con el que se denotará a la familia a la que pertenecen (ver tabla) y con un parámetro continuo  $u$ .

COMPONENTES DEL SISTEMA		
Índice $i$	Tipo de compuesto	Fórmula General
1	sulfurados	$C_{s_1} H_{s_2} S_{s_3}$
2	nitrogenados	$C_{n_1} H_{n_2} N_{n_3}$
3	nafténicos	$C_{f_1} H_{f_2}$
4	aromáticos	$C_{a_1} H_{a_2}$
5	parafínicos	$C_{p_1} H_{p_2}$
	hidrógeno	$H_2$
	sulfhídrico	$H_2S$
	amoníaco	$NH_3$

Nota:  $s_1, s_2, s_3, \dots, p_1, p_2$ , son funciones de la variable continua  $u$ .

Así mismo a las reacciones se les identificará con las parejas de índices y de parámetros continuos, correspondientes a los compuestos orgánicos que participan en ellas. Por ejemplo, la reacción (I):



tendrá índices 1, 5, y parámetros  $u$  y  $w$  correspondientes al sulfurado y al parafínico particulares que participan en dicha reacción.

En el problema aquí considerado, se asumirá que las velocidades de reacción no son afectadas por la concentración de los componentes discretos, y que tienen una dependencia lineal con la concentración de los componentes continuos. Se considerarán cinéticas reversibles en todos los casos, aún cuando hay información de que en algunas partes del rango de ebullición normal y bajo condiciones de operación apropiadas es posible simplificar la hidrodesulfuración y la hidrogenación a modelos irreversibles, lo cual no sucede con la hidrogenación o saturación de aromáticos.

Los reactores que se utilizan son usualmente reactores tubulares, que en el caso mas simplificado se pueden representar como de flujo tapón. En nuestro modelo se supondrá además que se tienen condiciones isotérmicas.

### 1.6. Ecuaciones de balance de masa

La modelación matemática del reactor químico tubular de hidrotratamiento bajo discusión da lugar al siguiente sistema de ecuaciones integro-diferenciales:

$$\partial_t \rho_i + v \partial_z \rho_i = M_i(u) \int_0^\infty \nu_{i5}(u, w) [k_i(u, w) \rho_i(u) - k'_i(u, w) \rho_5(w)] dw,$$

para  $i = 1, \dots, 4$ .

$$\partial_t \rho_5 + v \partial_z \rho_5 = M_5(u) \sum \int_0^\infty \nu_{5j}(u, w) [k_j(u, w) \rho_j(u) - k'_j(u, w) \rho_5(w)] dw$$

que se obtienen de los correspondientes balances de masa para los componentes sulfurados ( $i=1$ ), nitrogenados ( $i=2$ ), nafténicos ( $i=3$ ), aromáticos ( $i=4$ ) y parafínicos ( $i=5$ );

Y en donde:

$\rho_i(u) = \rho_i(t, z; u)$  es la distribución con respecto al parámetro  $u$  de la concentración de masa de los compuestos tipo  $i$ .

$M_i(u)$  es la distribución con respecto al parámetro  $u$  de los pesos moleculares de los compuestos tipo  $i$ .

$\nu_{ij}(u, w)$  es el coeficiente estequiométrico en la reacción directa del "compuesto"  $X_i(u)$  al "compuesto"  $X_j(w)$ ;  $\nu_{i5}(u, w) < 0$ , y  $\nu_{5j}(u, w) > 0$ , si  $i, j < 5$ .

$k_i(u, w)$  es la constante de velocidad de reacción de los compuestos  $(i, u)$  en la reacción directa a los compuestos  $(5, w)$

$k'_i(u, w)$  es la constante de velocidad de reacción de los compuestos  $(i, u)$  en la reacción inversa a partir de los compuestos  $(5, w)$ .

A su vez este sistema de ecuaciones se puede expresar, en notación matricial, como

$$\partial_t \underline{\rho}(u) + v \partial_z \underline{\rho}(u) - C(u) \underline{\rho}(u) = \int_0^\infty \Gamma(u, w) \underline{\rho}(w) .dw$$

en donde

$$\underline{\rho}(u) = (\rho_1(u), \dots, \rho_5(u))^t$$

$$C(u) = \text{diag}(c_1(u), \dots, c_5(u)),$$

$$c_i(u) = M_i(u) \int_0^\infty \nu_{i5}(u, w) k_i(u, w) \rho_i(w) .dw,$$

para  $i = 1, \dots, 4$ .

$$c_5(u) = M_5(u) \sum_{j=1}^4 \int_0^\infty \nu_{5j}(u, w) k'_j(u, w) \rho_j(w) .dw;$$

$$\Gamma(u, w) = \begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 & \gamma_{15}(u, w) \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & \gamma_{45}(u, w) \\ \gamma_{51}(u, w) & \cdots & \gamma_{54}(u, w) & 0 \end{bmatrix},$$

con

$$\gamma_{i5} = -M_5(u) \nu_{5i}(u, w) k'_i(u, w), \text{ para } i = 1, \dots, 4;$$

$$\gamma_{5j} = -M_5(u) \nu_{5j}(u, w) k_j(u, w), \text{ para } j = 1, \dots, 4.$$

## 2. Resolución de la Ecuación de un Reactor Tubular de Hidrotratamiento

En esta sección estudiaremos una propuesta para la resolución de la ecuación integro-diferencial, que se obtuvo en la sección anterior:

$$\partial_t \underline{\rho}(u) + v \partial_z \underline{\rho}(u) - C(u) \underline{\rho}(u) = \int_0^\infty \Gamma(u, w) \underline{\rho}(w) dw, \quad (2.1)$$

con condiciones iniciales

$$\underline{\rho}(0, z; u) = \underline{\rho}_0(z; u), \quad 0 \leq z \leq l, \quad 0 \leq u < \infty, \quad (2.2)$$

y con condiciones de entrada o de frontera (por la izquierda)

$$\underline{\rho}(t, 0; u) = \underline{\rho}_e(t; u), \quad t \geq 0, \quad 0 \leq u < \infty, \quad (2.3)$$

en donde, por razones de generalidad, supondremos que la función incógnita  $\underline{\rho}(u) = \underline{\rho}(t, z; u)$ ,  $t \geq 0$ ,  $0 \leq z \leq l$ ,  $0 \leq u < \infty$ , toma valores en  $\mathfrak{R}^n$ , mientras que  $C(u)$ ,  $\Gamma(u, w)$  lo hacen en  $\mathfrak{R}^{n \times n}$ , que  $\underline{\rho}_0(z; u)$ ,  $\underline{\rho}_e(t; u)$ , son funciones con valores en  $\mathfrak{R}^n$ . Todas ellas son cuadrado integrables con respecto al parámetro

$u$  sobre  $[0, \infty)$ , con excepción de las dos últimas, que supondremos continuas a trozos con respecto a  $z$  y  $t$ , respectivamente.

Empecemos mencionando que cuando  $C(u)$  es una matriz constante, lo cual evidentemente no es nuestro caso, la ecuación (2.1) puede ser resuelta de manera aproximada por el **método de núcleos degenerados**, e incluso de manera exacta si la función núcleo  $\Gamma(u, w)$  es degenerada, inicialmente propuesto para la resolución de ecuaciones integrales de Fredholm de segundo tipo (véase Tricomi [T] . O bien , por los métodos de expansión o en diferencias que se proponen en el Cap. 9 de Richmyer-Morton Morton [RM] (véase también el Cap. 14 en Delves-Walsh [DW] ).

Pasemos a la aplicación del **método de residuos pesados con proyección** para el caso que nos ocupa. Esto es, cuando  $C(u)$  no es una matriz constante.

El **método de residuos pesados** parte de la idea de hallar una solución aproximada

$\underline{\rho}^*(u) = \underline{\rho}^*(t, z; u)$  para la ecuación (2.1) de la forma

$$\underline{\rho}^*(u) = \sum_{j=1}^m \alpha_j \varphi_j(u) \quad (2.4)$$

en donde  $\varphi_j(u)$ ,  $j = 1, \dots, m$ , son funciones con valores en  $\mathfrak{R}^n$  cuadrado integrables sobre  $[0, \infty)$  linealmente independientes (l. i.). Aquí, los coeficientes  $\alpha_j = \alpha_j(t, z)$ ,  $j = 1, \dots, m$ , son funciones a determinar.

Dada  $\underline{\rho}^*(u)$ , definimos su función residual  $\mathbf{r}(u) = \mathbf{r}(t, z; u)$  como

$$\mathbf{r}(u) =_{Def} \partial_t \underline{\rho}^*(u) + v \partial_z \underline{\rho}^*(u) - C(u) \underline{\rho}^*(u) - \int_0^\infty \Gamma(u, w) \underline{\rho}^*(w) dw \quad (2.5)$$

Así, sustituyendo (2.4) en (2.5) se tiene que

$$\mathbf{r}(u) = \sum_{j=1}^m (\partial_t \alpha_j + v \partial_z \alpha_j) \varphi_j(u) - \sum_{j=1}^m \alpha_j C(u) \varphi_j(u) - \sum_{j=1}^m \alpha_j \underline{\psi}_j(u)$$

en donde

$$\underline{\psi}_j(u) = \int_0^\infty \Gamma(u, w) \varphi_j(w) dw.$$

Se cuenta con varias formas de proceder para determinar los coeficientes  $\alpha_j = \alpha_j(t, z)$ . El método de residuos pesados **por proyección** consiste en determinar los coeficientes  $\alpha_j$  de manera que

$$\int_0^\infty \mathbf{h}_i^t(u) \mathbf{r}(t, z; u) du = 0,$$

para toda  $t \geq 0$ ,  $0 \leq z \leq l$ , para  $i = 1, \dots, m$ ;

en donde  $\mathbf{h}_i(u)$ ,  $i = 1, \dots, m$ , son funciones con valores en  $\mathfrak{R}^n$  cuadrado integrables y  $l$  *i.* sobre  $[0, \infty)$ . Luego, de estas condiciones se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones lineales hiperbólicas de orden uno:

$$B(\partial_t \underline{\alpha} + v \partial_z \underline{\alpha}) - F = 0 \tag{2.6}$$

en donde

$$\underline{\alpha} = \underline{\alpha}(t, z) = (\alpha_1(t, z), \alpha_2(t, z), \dots, \alpha_m(t, z))^t ;$$

$$B = (b_{i,j}),$$

$$b_{i,j} = \int_0^\infty \mathbf{h}_i^t(u) \underline{\varphi}_j(u) du, \quad i, j = 1, \dots, m;$$

$$F = (f_{i,j}),$$

$$f_{i,j} = \int_0^\infty \mathbf{h}_i^t(u) (C(u) \underline{\varphi}_j(u) + \underline{\psi}_j(u)) du, \quad i, j = 1, \dots, m.$$

Ahora, si las funciones  $\underline{\varphi}_j(u)$  y  $\underline{\psi}_j(u)$ ,  $j = 1, \dots, m$ , son elegidas de manera que la matriz  $B$  sea no-singular entonces el sistema de ecuaciones hiperbólicas (2.6) se puede reescribir como sigue

$$\partial_t \underline{\alpha} + v \partial_z \underline{\alpha} - G \underline{\alpha} = \mathbf{0} \tag{2.7}$$

con  $G = B^{-1}F$ .

Un caso especial muy importante de este método consiste en tomar las funciones  $\mathbf{h}_j(u) = \underline{\varphi}_j(u)$ ,  $j = 1, \dots, m$ . En dicho caso, se asegura que  $B$  en (2.6) es no-singular, pues  $B$  resulta ser el grammiano de las funciones  $\underline{\varphi}_j(u)$ ,  $j = 1, \dots, m$ ; y por ello,  $B$  es simétrica y positiva definida.

La solución del sistema hiperbólico (2.7) se puede obtener mediante la aplicación del método de líneas o mediante un método en diferencias.

Las condiciones iniciales y de frontera por la izquierda para el sistema (2.7) se obtienen proyectando las condiciones iniciales (2.2) y las condiciones de frontera (2.3) para el sistema integro-diferencial (2.1). Si las condiciones iniciales para (2.1) son

$$\underline{\rho}(0, z; u) = \underline{\rho}_0(z; u),$$

$$0 \leq z \leq l, 0 \leq u < \infty,$$

entonces las condiciones iniciales para el sistema (2.7) son

$$\underline{\alpha}(0, z) = \underline{\alpha}_0(z),$$

en donde

$$\underline{\alpha}_0(z) = \left( \int_0^\infty \mathbf{r}_1^t(u) \underline{\rho}_0(z; u) du, \int_0^\infty \mathbf{r}_2^t(u) \underline{\rho}_0(z; u) du, \dots, \int_0^\infty \mathbf{r}_m^t(u) \underline{\rho}_0(z; u) du \right)^t.$$

De manera análoga, las condiciones de frontera para el sistema (2.7) están dadas por

$$\underline{\alpha}(t, 0) = \underline{\rho}_e^*(t),$$

en donde

$$\rho_e^*(t) = \left( \int_0^\infty \mathbf{r}_1^t(u) \rho_e(t, u) du, \int_0^\infty \mathbf{r}_2^t(u) \rho_e(t, u) du, \dots, \int_0^\infty \mathbf{r}_m^t(u) \rho_e(t, u) du \right)^t.$$

Por último, cabe hacer notar que en esta propuesta aún falta, entre otras cosas, desarrollar el análisis de convergencia y el estudio de estrategias para la elección de las funciones de ensayo  $\varphi_j(u)$ ,  $j = 1, \dots, m.$ , ambas de importancia teórica y práctica. Para abordar estos aspectos es de gran relevancia considerar casos específicos del modelo matemático bajo estudio que ayuden a orientar el trabajo de investigación que falta por desarrollar.

## Referencias

- [T] Tricomi F. G., *Integral Equations*, Dover (1985).
- [RM] Richtmyer R. D., Morton K. W., *Difference Methods for Initial-Value Problems*, 2nd. Edition, Wiley (1967).
- [DW] Delves L. M., Walsh J. (Eds.), *Numerical Solution of Integral Equations*, Clarendon Press, Oxford (1974).