

Aplicación de los balances microscópicos de materia y energía al diseño de reactores ideales

Antonio López Cabanes, Antonio Bódalo Santoyo, José Sáez Mercader y José Manuel Valero Torres
Dpto. de Química Técnica, Facultad de Ciencias (Químicas y Matemáticas), Universidad de Murcia

Recibido: 4-3-85
Aceptado: 10-12-85

Application of the mass and energy microscopic balances at ideal reactors design

Summary: In this paper a theoretical models of interest in Chemical Engineering Education is deducted. These models are based on the mass and energy microscopic balances and they are applied to the design of ideal reactors: plug flow and stirred tank reactor, this last in flow and batch operation.

Key-words: Microscopic mass balance, microscopic energy balance, design of ideal reactors.

INTRODUCCIÓN

Cuando no se disponen de datos de planta real para el diseño, es necesario recurrir frecuentemente a la construcción de modelos matemáticos teóricos o semiteóricos basados en representaciones conceptuales de los procesos.

Los modelos teóricos apoyados en principios físico-químicos reciben el nombre de «modelos de fenómenos de transporte». Se pueden clasificar según niveles de descripción: macroscópico, microscópico y atómico-molecular.

En el nivel macroscópico no se desciende a considerar los detalles internos; el nivel microscópico supone obtener descripciones detalladas (en el espacio y en el tiempo) del interior del sistema, admitiendo que la materia puede considerarse como un medio continuo, por último el atómico-molecular supone tener en cuenta la discontinuidad de la materia.

Himmelblau (1) introduce además entre los niveles macro y microscópicos otros dos intermedios: «gradiente má-

ximo» y «gradiente múltiple».

Entre los modelos de fenómenos de transporte se encuentran las ecuaciones fenomenológicas de variación, es decir, los balances o ecuaciones que describen la conservación de materia, cantidad de movimiento y energía. En este sentido, en el presente trabajo se va a aplicar en primer lugar el balance microscópico de materia en coordenadas cartesianas al diseño de reactores ideales en los modelos de flujo en pistón y mezcla completa, este último tanto en funcionamiento continuo como discontinuo.

En aquellos casos en que el calor absorbido o desprendido por la reacción pueda modificar significativamente la temperatura de las sustancias reaccionantes se necesita establecer también el balance de energía, que se aplica, en la segunda parte del trabajo, a los mismos reactores que el de materia.

En ambos casos, si se aplica un balance de materia o de energía al elemento diferencial de volumen fijado en el espacio que se representa en la figura 1, resulta:

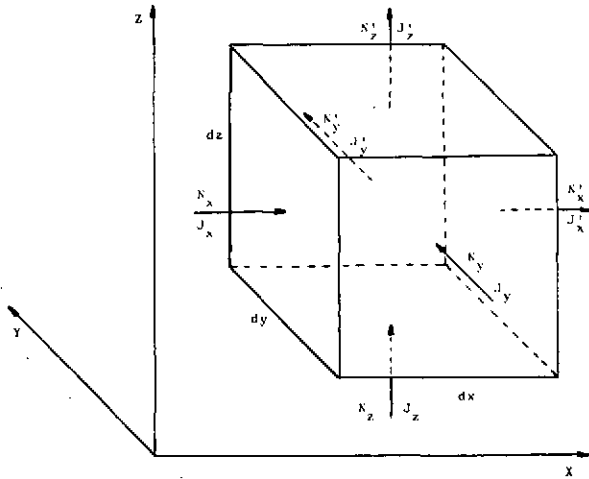


FIGURA 1. Elemento diferencial de volumen.

$$\begin{aligned}
 & \left[\begin{array}{l} \text{cantidad de propie-} \\ \text{dad introducida por} \\ \text{unidad de tiempo} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{cantidad de propie-} \\ \text{dad que sale por} \\ \text{unidad de tiempo} \end{array} \right] = \\
 & \left[\begin{array}{l} \text{cantidad de propie-} \\ \text{dad generada por la} \\ \text{reacción por unidad} \\ \text{de tiempo} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{cantidad de propie-} \\ \text{dad acumulada por} \\ \text{unidad de tiempo} \end{array} \right] \quad (1)
 \end{aligned}$$

expresión que para el caso del balance de materia se resumirá como:

$$V_E - V_S = V_G + V_A \quad (2)$$

y para el de energía, como:

$$Q_E - Q_S = Q_G + Q_A \quad (3)$$

De este modo se cumplirá con el principal objetivo de este trabajo cual es el realizar una exposición sistemática y detallada del proceso seguido para obtener las citadas ecuaciones del diseño, de claro valor pedagógico.

BALANCE DE MATERIA

En términos matemáticos, la ecuación [2] es la llamada ecuación de continuidad que habría que aplicar a cada sustancia reaccionante y a cada una de las fases en que se encuentre. En el caso en que vaya a utilizarse para el diseño de reactores, como aquí ocurre, dicha ecuación se aplica al reactivo limitante A.

Llamando \bar{N}_A a la cantidad de A, expresada en unidades

molares, que entra al elemento diferencial de volumen en la unidad de tiempo y de superficie, y \bar{N}'_A a la que sale (figura 1), los términos de la ecuación [2] valen:

$$V_E = N_{Ax} dy dz + N_{Ay} dx dz + N_{Az} dx dy \quad (4)$$

$$V_S = N'_{Ax} dy dz + N'_{Ay} dx dz + N'_{Az} dx dy \quad (5)$$

$$V_G = (-r_A) dV_R \quad (6)$$

$$V_A = \frac{\delta C_A}{\delta t} dV_R \quad (7)$$

Sustituyendo estos términos en la ecuación general [2] operando y simplificando, queda:

$$0 = V \cdot \bar{N}_A + (-r_A) + \left(\frac{\delta C_A}{\delta t} \right) \quad (8)$$

Teniendo en cuenta que los mecanismos por los que A puede entrar o salir del elemento de volumen considerado son flujo global y —en menor proporción y sólo en los casos en que la concentración en el reactor no sea uniforme— por difusión molecular (3), se tendrá que:

$$\bar{N}_A = \vec{V} C_A - D_e \vec{\nabla} C_A \quad (9)$$

Sustituyendo en [8], se llega a:

$$0 = V \cdot (\vec{V} C_A - D_e \vec{\nabla} C_A) + (-r_A) + \left(\frac{\delta C_A}{\delta t} \right) \quad (10)$$

expresión general del balance de materia para el reactivo A en un elemento diferencial de volumen.

APLICACIÓN AL DISEÑO DEL REACTOR TUBULAR DE FLUJO EN PISTÓN

En un reactor con modelo de flujo pistón todos los elementos del fluido se mueven según líneas de corriente paralelas con igual velocidad, sin haber mezcla alguna entre los elementos del fluido, por tanto únicamente podrá existir un gradiente axial de concentraciones (4, 5).

Por otro lado, en condiciones de estado estacionario, el cuarto término del balance (V_A) es cero, resultando una ecuación diferencial de primer orden con la coordenada axial como variable. Para el caso de condiciones no estacionarias la ecuación es en derivadas parciales con la coordenada axial y el tiempo como variables.

Resumiendo, en este tipo de reactores ideales, se tienen las siguientes simplificaciones a la expresión general:

— Su funcionamiento es en régimen estacionario; por tanto $V_A = 0$ (ec. [2]) o $(\delta C_A / \delta t) = 0$ (ec. [10]).

— No hay variación de masa por difusión, sino sólo por flujo global, por tanto: $D_e = 0$.

— El flujo se produce únicamente en una dirección, por ejemplo la z. En este caso los componentes V_x y V_y son cero, por lo que:

$$\vec{V} \cdot (\vec{V}C_A) = \frac{d(\vec{V}C_A)}{dz} \tag{11}$$

Teniendo en cuenta estas consideraciones, la ecuación general [10] queda reducida a:

$$0 = \frac{d(\vec{V}C_A)}{dz} + (-r_A) \tag{12}$$

Definiendo la conversión x_A como:

$$x_A = \frac{F_{A,0} - F_A}{F_{A,0}} = \frac{\text{velocidad de desaparición de A}}{\text{velocidad de alimentación de A}} \tag{13}$$

y teniendo en cuenta que:

$$VC_A = \frac{F_A}{S} \tag{14}$$

siendo S el área de paso (constante), la ecuación [12] quedaría como:

$$0 = \frac{1}{S} \frac{dF_A}{dz} + (-r_A) \tag{15}$$

Teniendo en cuenta la geometría del reactor y la definición antes dada de conversión:

$$0 = -F_{A,0} \frac{dx_A}{dV_R} + (-r_A) \tag{16}$$

o bien:

$$\frac{dV_R}{F_{A,0}} = \frac{dx_A}{(-r_A)} \tag{17}$$

ecuación de diseño del reactor tubular de flujo en pistón en su forma diferencial habitual.

REACTOR TANQUE DISCONTINUO

Los reactores con modelo de mezcla completa, en los que las líneas de corriente se encuentran completamente mezcladas, se pueden dividir en cuanto a su régimen de funcionamiento en continuos y discontinuos. Consecuentemente, la ecuación de continuidad puede escribirse para todo el reactor, no sólo para un elemento de volumen. Sin embargo, la composición varía con el tiempo en el caso discontinuo, obteniendo una ecuación diferencial de primer orden con el tiempo como variable, mientras que en el tipo de flujo continuo cualquier elemento de fluido que entra al reactor pierde instantáneamente su identidad mezclándose con el contenido del reactor y, como opera a un nivel de concentración uniforme, las ecuaciones de continuidad serán algebraicas (6, 7).

Según lo anterior, las características esenciales que definen a este reactor son:

— No hay ni entrada ni salida continuas, sólo carga en

un momento dado y descarga en otro, por tanto: $V_E = V_S = 0$ (en la ecuación [2]) o $\nabla \cdot (\vec{V}C_A - D_c \nabla C_A) = 0$ (en la ecuación [10]).

— Además se da la hipótesis de mezcla completa: las propiedades no varían en el interior del reactor con la posición (esto apoya lo anterior: $\nabla C_A = 0$), lo que hace posible integrar la ecuación de balance para todo el reactor.

De acuerdo con lo anterior, la ecuación [10] queda como:

$$0 = (-r_A) + \left(\frac{dC_A}{dt} \right) \tag{18}$$

Teniendo en cuenta que $C_A = \frac{n_A}{V_R}$

y según la definición de x_A dada en la ecuación [13] resulta:

$$n_A = n_{A,0} (1 - x_A) \tag{19}$$

la ecuación [18], para un volumen de reactor V_R , quedaría como:

$$0 = (-r_A) - \frac{n_{A,0}}{V_R} \frac{dx_A}{dt} \tag{20}$$

y por tanto:

$$dt = n_{A,0} \frac{dx_A}{(-r_A)V_R} \tag{21}$$

ecuación de diseño, en su forma diferencial más usual, de este reactor.

REACTOR TANQUE CONTINUO

Como se comentó en el apartado anterior, en este caso se conjugan características comunes de los dos tipos de reactores anteriores:

— Trabaja en régimen estacionario, por tanto $V_A = 0$ (ec. [2]) o

$$\frac{\delta C_A}{\delta t} = 0 \tag{ec. [10]}$$

— Al ser un reactor de mezcla completa C_A no varía con la posición, por tanto $\nabla C_A = 0$ (ec. [10]).

Y la ecuación general [10] queda como:

$$0 = \vec{V} \cdot (\vec{V}C_A) + (-r_A) \tag{22}$$

Para resolverla seguiremos el criterio empleado por Froment y Bischoff (6) que consideran al reactor como un plano (x, y) que se mueve en la dirección z. De este modo el vector \vec{V} (C_A es un escalar) sólo tendría un componente V_z ($V_z = V$) siendo nulos V_x y V_y . Además el valor medio de $(-r_A)$ en dicho plano sería el propio $(-r_A)$, por la definición de «mezcla completa». Por tanto, la ecuación [22] quedaría como:



$$0 = \frac{d\langle VC_A \rangle}{dz} + (-r_A) \quad (23)$$

$\langle VC_A \rangle$ indica el valor medio de VC_A en dicho plano. Ecuación similar a la [12], que operando del mismo modo, lleva a:

$$\frac{dV_R}{F_{A,0}} = \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (24)$$

Como no hay variaciones de propiedades en el interior del reactor, puede integrarse para todo el volumen, quedando:

$$\frac{V_R}{F_{A,0}} = \frac{x_{A,e} - x_{A,s}}{(-r_A)} \quad (25)$$

ecuación algebraica, no diferencial como las anteriores, de diseño del reactor tanque continuo de mezcla completa.

BALANCE DE ENERGÍA

En este tipo de sistemas se suelen emplear indistintamente los términos balance de calor y balance de energía, ya que las energías cinética, potencial y de trabajo suelen ser despreciables frente al calor de reacción o al calor transferido.

La expresión matemática dada por la ecuación [3] suele llamarse ecuación de energía, o de calor, y su forma integrada balance de calor. La forma de esta ecuación dependerá bastante del tipo de mezcla en el reactor. Cuando la mezcla es tan intensa que la concentración es uniforme en todo el reactor, puede aceptarse que la temperatura también lo sea. Si se postula flujo pistón, es natural admitir que el calor sólo se transfiere por dicho mecanismo. En el caso en que se desprecie la difusión molecular, también podría despreciarse el transporte de calor por conducción. Cuando la concentración se considera uniforme en una sección perpendicular al flujo, es lógico considerar que la temperatura también lo sea en dicha sección.

Y, por último, si se intercambia calor con el entorno, el gradiente de temperatura se sitúa enteramente en una delgada película a lo largo de la pared, lo que implica que la resistencia a la transferencia de calor en el centro en una dirección perpendicular al flujo es cero, lo cual no siempre es cierto, sobre todo en reactores de lecho catalítico en los que además de transferencia de calor por convección es frecuente tener en cuenta otros mecanismos (6).

Llamando J al calor que entra al elemento de volumen de reactor de la figura 1, por unidad de tiempo y de superficie, y J' al calor que sale, los términos de la ecuación [3] son (8, 9):

$$Q_E = J_x dy dz + J_y dx dz + J_z dx dy \quad (26)$$

$$Q_S = J'_x dy dz + J'_y dx dz + J'_z dx dy \quad (27)$$

$$Q_G = (-r_A)(\Delta H)dV_R \quad (28)$$

$$Q_A = \frac{\delta(C_p \cdot \rho \cdot T)}{\delta t} dV_R \quad (29)$$

Sustituyendo en la ecuación [3] operando y simplificando, queda:

$$-(V \cdot \vec{J}) = (-r_A)(\Delta H) + \frac{\delta(C_p \cdot \rho \cdot T)}{\delta t} \quad (30)$$

Admitiendo que el calor sólo puede entrar o salir del elemento de volumen como calor sensible o por conducción:

$$\vec{J} = \vec{G} \cdot C_p \cdot T - k_c \nabla T \quad (31)$$

Sustituyendo en [30], y teniendo en cuenta que para el volumen de reactor considerado se cumple que:

$$\langle k_c \nabla^2 T \rangle = U \frac{d(\text{área})}{dV_R} dT \quad (32)$$

queda finalmente:

$$-V \cdot (\vec{G} \cdot C_p \cdot T) + U \frac{d(\text{área})}{dV_R} dT = (-r_A)(\Delta H) + \frac{\delta(C_p \cdot \rho \cdot T)}{\delta t} \quad (33)$$

expresión general del balance de calor.

APLICACIÓN AL DISEÑO DEL REACTOR TUBULAR DE FLUJO EN PISTÓN

Teniendo en cuenta las características de este reactor se encuentra que:

— Régimen estacionario: implica que no hay variaciones con el tiempo:

$$\frac{\delta(C_p \cdot \rho \cdot T)}{\delta t} = 0$$

— El flujo de calor será únicamente en una dirección, por ejemplo la z , por lo que:

$$V \cdot (\vec{G} \cdot C_p \cdot T) = \frac{d(G \cdot C_p \cdot T)}{dz}$$

En función de estas consideraciones, la ecuación general [33], quedará como:

$$-\frac{d(G \cdot C_p \cdot T)}{dz} + U \frac{d(\text{área})}{dV_R} dT = (-r_A)(\Delta H) \quad (34)$$

Esta expresión la podemos modificar convenientemente, teniendo en cuenta que:

$$G = \frac{F_1}{S} \quad (35)$$

$$(-r_A) = F_{A,0} \frac{dN_A}{dV_R} \quad (36)$$

obtenida esta última de la ecuación de diseño de este reactor (ecuación [17]).

Sustituyendo en [34], ordenando y simplificando, queda definitivamente:

$$F_i C_p dT + F_{A,0} dN_A \Delta H + U \pi D dz (T - T_c) = 0 \quad (37)$$

ecuación resultante de balance de calor en este tipo de reactores tubulares de flujo en pistón.

REACTOR TANQUE DISCONTINUO

Atendiendo a los condicionamientos propios de este reactor, se encuentra que:

— No hay ni entrada ni salida continuas de calor sensible asociada a los flujos globales de materia $-V(\dot{G} \cdot C_p \cdot T) = 0$.

Según esta simplificación, la ecuación [33] queda:

$$U \frac{d(\text{área})}{dV_R} dT = (-r_A) \Delta H + \frac{\delta(C_p \cdot T)}{\delta t} \quad (38)$$

Tomando $(-r_A)$ de la ecuación de diseño [21] sustituyendo, ordenando y teniendo en cuenta el valor de dT y que se trata de un reactor de mezcla completa, se llega finalmente a:

$$0 = n_{A,0} \Delta H dX_A + n_i C_p dT + U(\text{área})(T - T_c) dt \quad (39)$$

solución a la ecuación del balance de calor en reactores discontinuos.

REACTOR TANQUE CONTINUO

De las características de este reactor, se deduce que:

— Por ser flujo en régimen estacionario:

$$\frac{\delta(C_p \cdot T)}{\delta t} = 0$$

Por tanto, la ecuación [33] queda como:

$$V(\dot{G} \cdot C_p \cdot T) + U \frac{d(\text{área})}{dV_R} dT = (-r_A) \Delta H \quad (40)$$

Operando con $V(\dot{G} \cdot C_p \cdot T)$ de modo similar a como se hacía en el balance de materia (variables medias en un plano xy , moviéndose en dirección z y teniendo en cuenta que las medias de valores constantes son ellos mismos) puede ponerse:

$$\frac{d(\dot{G} \cdot C_p \cdot T)}{dz} + (-r_A) \Delta H - U \frac{d(\text{área})}{dV_R} dT = 0 \quad (41)$$

El primer término sólo habrá que tenerlo en cuenta cuando se alimente al reactor a una temperatura T_0 distinta a la que hay en el interior del mismo, T . En este caso se tendrá:

$$\dot{G} C_p \frac{dT}{dz} + (-r_A) \Delta H - U \frac{d(\text{área})}{dV_R} dT = 0 \quad (42)$$

que, según lo anterior será:

$$\frac{\dot{G} C_p}{z} (T - T_0) + (-r_A) \Delta H + U \left(\frac{\text{área}}{V_R} \right) (T - T_c) = 0 \quad (43)$$

Sustituyendo \dot{G} por F_i/S y $(-r_A)$ por su valor obtenido de la ecuación de diseño [25], queda finalmente:

$$F_i C_p (T - T_0) + F_{A,0} dN_A (-r_A) \Delta H + U(\text{área})(T - T_c) = 0 \quad (44)$$

Solución al balance de calor cuando $T \neq T_0$. En el caso que sean iguales el primer término se anularía simplificando la ecuación.

NOMENCLATURA

- C_A : concentración molar del reactante A, kmol/m³.
- C_p : calor específico a presión constante, kJ/mol.K.
- d : operador diferencial.
- D : diámetro reactor, m.
- D_e : difusividad efectiva, m²/s.
- $F_{A,0}$: velocidad molar de alimentación del reactante A, kmol/s.
- F_A : velocidad molar del reactante A en un instante dado, kmol/s.
- F_T : velocidad molar total de paso, kmol/s.
- \dot{G} : velocidad total superficial de materia, kmol/m².s.
- ΔH : calor de reacción, kJ/mol.
- J : densidad de flujo de calor que entra al elemento diferencial de volumen, kJ/m².s.
- J_x : densidad de flujo de calor que entra al elemento diferencial de volumen en la dirección x , kJ/m².s.
- J_y : densidad de flujo de calor que entra al elemento diferencial de volumen en la dirección y , kJ/m².s.
- J_z : densidad de flujo de calor que entra al elemento diferencial de volumen en la dirección z , kJ/m².s.
- \bar{J} : densidad de flujo de calor que sale del elemento diferencial de volumen, kJ/m².s.
- J'_x : densidad de flujo de calor que sale del elemento diferencial de volumen en la dirección x , kJ/m².s.
- J'_y : densidad de flujo de calor que sale del elemento diferencial de volumen en la dirección y , kJ/m².s.
- J'_z : densidad de flujo de calor que sale del elemento diferencial de volumen en la dirección z , kJ/m².s.

- k_c : conductividad calorífica efectiva, $\text{kJ/m}\cdot\text{s}\cdot\text{K}$.
 N_A : densidad de flujo molar de A que entra al elemento diferencial de volumen, $\text{kmol/s}\cdot\text{m}^2$.
 N_{Ax} : densidad de flujo molar de A que entra al elemento diferencial de volumen en la dirección x, $\text{kmol/s}\cdot\text{m}^2$.
 N_{Ay} : densidad de flujo molar de A que entra al elemento diferencial de volumen en la dirección y, $\text{kmol/s}\cdot\text{m}^2$.
 N_{Az} : densidad de flujo molar de A que entra al elemento diferencial de volumen en la dirección z, $\text{kmol/s}\cdot\text{m}^2$.
 \vec{N}'_A : densidad de flujo molar de A que sale del elemento diferencial de volumen, $\text{kmol/s}\cdot\text{m}^2$.
 N'_{Ax} : densidad de flujo molar de A que sale del elemento diferencial de volumen en la dirección x, $\text{kmol/s}\cdot\text{m}^2$.
 N'_{Ay} : densidad de flujo molar de A que sale del elemento diferencial de volumen en la dirección y, $\text{kmol/s}\cdot\text{m}^2$.
 N'_{Az} : densidad de flujo molar de A que sale del elemento diferencial de volumen en la dirección z, $\text{kmol/s}\cdot\text{m}^2$.
 $n_{A,0}$: cantidad molar de A alimentada al reactor, kmol .
 n_A : cantidad molar de A en un instante dado en el reactor, kmol .
 Q_A : velocidad de acumulación de calor en el elemento diferencial de volumen, kJ/s .
 Q_E : velocidad de entrada de calor al elemento diferencial de volumen, kJ/s .
 Q_R : velocidad de generación de calor por reacción química, kJ/s .
 Q_S : velocidad de salida de calor del elemento diferencial de volumen, kJ/s .
 r_A : velocidad de generación (producción o desaparición) de A por reacción química, $\text{kmol/s}\cdot\text{m}^3$.
 S : área de paso del reactor, m^2 .
 t : tiempo, s .
 T : temperatura en el interior del reactor, K .
 T_0 : temperatura de entrada al reactor, K .
 T_s : temperatura del medio externo, K .
 U : coeficiente global de transmisión de calor, $\text{kJ/m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{K}$.
 \bar{V} : velocidad media del reactante A en las tres direcciones, m/s .
 V_A : caudal molar de acumulación del reactante A en el elemento diferencial de volumen, kmol/s .
 V_E : caudal molar de entrada del reactante A al elemento diferencial de volumen, kmol/s .
 V_G : caudal molar de generación del reactante A en el elemento diferencial de volumen, kmol/s .
 V_R : volumen del reactor, m^3 .
 V_S : caudal molar de salida del reactante a del elemento diferencial de volumen, kmol/s .
 x : coordenada rectangular de dirección, m .
 x_A : grado de conversión del reactante A, adimensional.
 y : coordenada rectangular de dirección, m .
 z : coordenada rectangular de dirección, m .
 δ : operador diferencial parcial.
 ρ : densidad, kmol/m^3 .

BIBLIOGRAFÍA

- HIMMELBLAU, D. M., BISCHOFF, K. B., «Process Analysis and Simulation». John Wiley, New York (1968).
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N., «Transport Phenomena». John Wiley, New York (1960).
- BENNETT, C. O., MYERS, J. E., «Momentum, Heat and Mass Transfer», 2.^a Ed., McGraw-Hill, New York (1974).
- COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F., PEACOCK, D. G., «Chemical Engineering» Vol. III, 2.^a ed., «Chemical Reactor Design, Biochemical Reaction Engineering», Pergamon Press, London (1979).
- LEVENSPIEL, O., «Chemical Reaction Engineering», 2.^a ed., John Wiley, New York (1972).
- FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B., «Chemical Reactor Analysis and Design», John Wiley, New York (1979).
- ARIS, R., «Elementary Chemical Reactor Analysis», Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1969).
- WELTY, J. R., WICKS, C. E., WILSON, R. E., «Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer», 2.^a ed. John Wiley, New York (1976).
- HOLLAND, C. D., ANTHONY, R. G., «Fundamentals of Chemical Reaction Engineering», Prentice-Hall, New Jersey (1979).