

Estudio de la Disociación de un Gas en un Reactor Tubular, en una Condición No Isotérmica, variando su Geometría

Study of the Dissociation of a Gas in a Tubular Reactor, in a Non-Isothermal Condition, by varying its Geometry

Jorge Manríquez - Víctor Moreno
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Ingeniería
Universidad de Santiago de Chile
jorge.manriquez@usach.cl

Resumen

Los reactores tubulares se utilizan a menudo en la producción continua a gran escala, por ejemplo en la industria del petróleo. Este trabajo modela un reactor tubular que en su interior ocurre una reacción de disociación irreversible de una especie (es decir, $A \rightarrow 2B$). A medida que se consume el reactivo, la concentración en la fase gaseosa aumenta, lo que conduce a una expansión de la mezcla de gas, y una aceleración en el campo de flujo.

Palabras Clave: Reactor tubular, isotérmico.

Abstract

Tubular reactors are often used in continuous large-scale production, for example in the petroleum industry. This work models a tubular reactor inside which an irreversible dissociation reaction of a species occurs (ie $A \rightarrow 2B$). As the reactant is consumed, the concentration in the gas phase increases, which leads to an expansion of the gas mixture, and an acceleration in the flow field.

Keywords: Tubular reactor, isothermal.

Introducción

Este trabajo modela un reactor tubular que en su interior ocurre una reacción de disociación irreversible de una especie (es decir, $A \rightarrow 2B$). A medida que se consume el reactivo, la concentración en la fase gaseosa aumenta, lo que conduce a una expansión de la mezcla de gas, y una aceleración en el campo de flujo.

El trabajo considera los resultados obtenidos simulando con un largo (4m) y radio (0,1 m) del reactor en una Condición No Isotérmica.

En una condición no isotérmica y en un reactor tubular, algunas de las variables que influyen en la reacción son: temperatura, concentración de especies, velocidad, densidad, conductividad térmica, capacidades calóricas, coeficientes de transferencia de calor, flujo másico, entre otras. Sin embargo, en este tipo de procesos las variables geométricas son de mucha importancia. Por tal motivo, el objetivo de este trabajo es estudiar cómo varían el promedio de la Tasa de Conversión de la especie B (γ_B) y el promedio de la fracción molar (w_B) en la salida del reactor variando el largo y ancho del reactor. El resto de las variables no fueron modificadas.

En este modelo de especies concentradas no se utilizó la ley de Fick para especies diluidas, sino que para modelar el transporte se utilizó la ecuación de Maxwell – Stefan. (Finlayson, 2007).

Los resultados relevantes w_B y γ_B , ambos en la salida del reactor. Los resultados obtenidos fueron:

	Promedio Fracción de Masa en Outlet (w_B)	Promedio Tasa de Conversión de B en Outlet (γ_B)
Condición No Isotérmica (L=4; W=0,1) (m)	0,29296	0,27281

Los reactores tubulares se utilizan a menudo en la producción continua a gran escala, por ejemplo en la industria del petróleo.

Una clave en el diseño y optimización de parámetros es la conversión, o la cantidad de reactivo que reacciona para formar el producto deseado.

Para lograr una alta conversión, los ingenieros de proceso optimizan el diseño del reactor:

- Longitud,
- Ancho, y
- Sistema de calefacción.

Un modelo de reactor preciso es una muy útil herramienta en:

- La fase de diseño.
- Puesta a punto de un reactor existente.

Metodología

En primer lugar, se consideran como base comparativa los resultados obtenidos en una condición No Isotérmica con una geometría de reactor dada por $L = 4$ (m) y radio $W = 0.1$ (m).

En segundo lugar, en una condición No Isotérmica, se modifica la geometría del reactor en largo y radio, por separado, dejando una variable constante. Luego, se modifican ambas variables a la vez en busca de los mejores resultados de γ_B y w_B , en la salida del reactor.

Modelo

a. Parámetros del Modelo

Nombre	Expresión	Descripción
Eta	$3e-5[\text{Pa}\cdot\text{s}]$	Viscosidad
p_atm	$1.013e5[\text{Pa}]$	Presión
T_atm	$293[\text{K}]$	Temperatura
DA	$1e-5[\text{m}^2/\text{s}]$	Difusividad
MA	$16e-3[\text{kg}/\text{mol}]$	Masa Molar de A
MB	$8e-3[\text{kg}/\text{mol}]$	Masa Molar de B
p_in	$p_{\text{atm}} + 8e-3[\text{Pa}]$	Presión en la entrada
wA_in	0.99[1]	Fracción de Masa de A en la entrada
Tf	$473[\text{K}]$	Temperatura de fluido de calentamiento
Cp_mix	$1700[\text{J}/\text{kg}/\text{K}]$	Capacidad Calórica de la Mezcla
W0	0.07 [m]	Radio del reactor
L0	7 [m]	Largo del reactor
T	$473[\text{K}]$	Temperatura

b. Variables del Modelo

Las expresiones usadas en el modelo, escritas en lenguaje COMSOL, son las siguientes.

Nombre	Expresión	Descripción
Kf	$41.3[s^{-1}] \cdot \exp(-30[kJ/mol]/R_{const}/T)$	Cte de Tasa de Reacción
Ra	$k_f \cdot c_{hcs.c_wA} \cdot MA$	Función de Cambio
k_mix	$10^{(0.7123 \cdot \log_{10}(\text{abs}(T)) - 3.4152)} [W/(m^2K)]$	Conductividad Térmica

c. Ecuaciones del Modelo para el estudio en condiciones No Isotérmicas

Cada mol de A, reacciona para formar dos moles de producto, B: $A \rightarrow 2B$

Esta reacción produce una expansión volumétrica de la mezcla de gases. El cambio de densidad influye en la velocidad del gas en el reactor, causando una aceleración según avanza la reacción.

Con el fin de modelar el flujo, se usa la fórmula compresible de las ecuaciones de Navier-Stokes, definido de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\rho (u \cdot \nabla) u = \nabla \cdot [-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) - 2/3 \mu (\nabla \cdot u) I] \tag{1}$$

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \tag{2}$$

Donde ρ es la densidad de la solución (kg/m³), u es el vector de velocidad (m/s), p es la presión (Pa), μ representa la viscosidad de la solución (kg/(m*s), o Pa*s), e I es la matriz de identidad. La densidad se expresa a través de la ley del gas ideal como una función de la presión, temperatura, y composición:

$$\rho = p/RT \cdot (w_A M_A + w_B M_B) \tag{3}$$

Donde T es la temperatura (K), w_A y w_B son las fracciones de masa de las especies A y B, mientras que M_A y M_B representan el peso molecular de A y B (kg/mol), respectivamente.

El modelo se aplica en la interfaz del flujo laminar, que resuelve las ecuaciones anteriores, describiendo el balance de momentum y la continuidad (conservación de masa) para fluidos con variaciones en la densidad.

A medida que avanza la reacción de disociación, la composición de la mezcla cambia de A puro en la entrada a una mezcla de A y B.

El flujo de masa total está fuertemente influenciada por el flujo de cada especie. Además, se producen varias interacciones moleculares; A interactúa con B y otras moléculas de A, B interactúa con otras moléculas A y B. Esto implica que la formulación de la ley de Fick, con una difusividad constante para cada especie no es aplicable en este caso. Por esta razón, en este modelo de especies concentradas, se utilizó la ecuación de Maxwell – Stefan.

Dado que un cambio en una composición de mezcla de gas afectará a la densidad, la ecuación de transporte de especie necesita ser acoplada con las ecuaciones de flujo (flujo laminar de Navier Stokes, en este caso). (Gaskell, 1992).

La ecuación de balance de masa para cada especie es:

$$\partial/\partial t (\rho w_A) + \nabla \cdot n_A = R_A \tag{4}$$

$$\partial/\partial t (\rho w_B) + \nabla \cdot n_B = R_B \tag{5}$$

con los terminos de fuente dados por la reacción cinética, las ecuaciones son las siguientes:

$$R_A = -k_f c_A M_A \tag{6}$$

$$R_B = 2k_f c_A M_B \tag{7}$$

donde k_f es la constante cinética de reacción (s⁻¹), c_A representa la concentración de A (mol/m³), y n_i es el vector de flujo de masa de la especie i (kg / (m²*s)). Debido a que la reacción es una dimerización pura, es inherente que M_B es igual a la mitad de M_A . (Szekely and Themelis, 1971).

Es posible volver a escribir las ecuaciones del balance de masa para cada especie reemplazando el balance de masa de cada especie con el balance de masa total. Una solución con dos especies se representa con la siguiente ecuación:

$$\partial/\partial t (\rho(w_A + w_B)) + \nabla \cdot (n_A + n_B) = R_A + R_B \tag{8}$$

Debido a que el sistema consiste de dos especies, la suma de w_A y w_B es siempre uno, y la suma de los terminos de la reacción es cero. Por lo tanto, la ecuación se transforma en:

$$\partial/\partial t \rho + \nabla \cdot (n_A + n_B) = 0 \tag{9}$$

La cual es la ecuación de balance total.

La tasa de reacción esta descrita por la ley de Arrhenius de acuerdo a. (Fogler, 2001).

$$k_r = A_0 \exp(-E_a / RT) \quad (10)$$

Donde:

$$A_0 = 41,3 \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$E_a = 30 \text{ [kJ/mol]}, \text{ la energía de activación}$$

$$R = 8,314 \text{ [J/(mol}^{\circ}\text{K)}], \text{ constante de gases, y}$$

$$T = \text{la temperatura (K)}$$

La tasa de producción de especie B es así dependiente de la composición y temperatura.

d. Condiciones de Borde

- Flujo Laminar

En el reactor el flujo es impulsado por una caída de presión. La presión en la entrada, p_{in} , es ligeramente superior a la de la salida, donde la presión se ajusta a la presión atmosférica.

$$p = p_{atm} \quad (11)$$

Las paredes están representados por las condiciones de borde de no deslizamiento (No-Slip).

$$u = 0 \quad (12)$$

- Transporte de Especies Concentradas

En la entrada, la fracción de masa de A se encuentra cerca de la unidad (0,99). La condición de borde en la salida es una condición de flujo convectivo. La condición de flujo convectivo implica que el flujo difusivo de la especie es cero perpendicular al borde. Esta es una suposición común cuando se modela la salida en reactores tubulares.

Condiciones de No-flujo; se refiere a aislamiento / simetría en COMSOL Multifísicas; aplica en todos los otros límites:

$$n \cdot n_A = 0 \quad (13)$$

e. Geometría

La geometría del reactor tubular es rotacionalmente simétrica, y esto hace posible reducir el modelo de 3D a un problema de revolución 2D. Esto significa que sólo se debe modelar la mitad de la sección transversal del tubo.

f. Mallado

En este modelo, una malla "mapped" (estructurada) es una buena opción debido a la forma regular del reactor. Una malla "mapped" permite un control total de los elementos en una relación ancho/largo. El uso de una malla estructurada es especialmente adecuado cuando los requisitos para la densidad de la malla son mayores en una dirección (radial) que en la otra (axial). En este modelo se requiere una malla más densa en la región de entrada para resolver gradientes en la entrada.

Resultados

a. Tablas y Gráficos "normales".

En busca de una geometría óptima se variaron el radio (W), Largo (L) y finalmente ambas medidas del reactor.

Tabla 1 (L=4 m, constante y W variable).

L=4 (m) y W variable	wB en Outlet	γB en Outlet
0,04	0,99595	0,99601
0,05	0,96088	0,96171
0,06	0,85513	0,85911
0,07	0,66547	0,67405
0,08	0,4727	0,4786
0,09	0,34912	0,34569
0,1	0,29296	0,27281
0,11	0,23455	0,21473

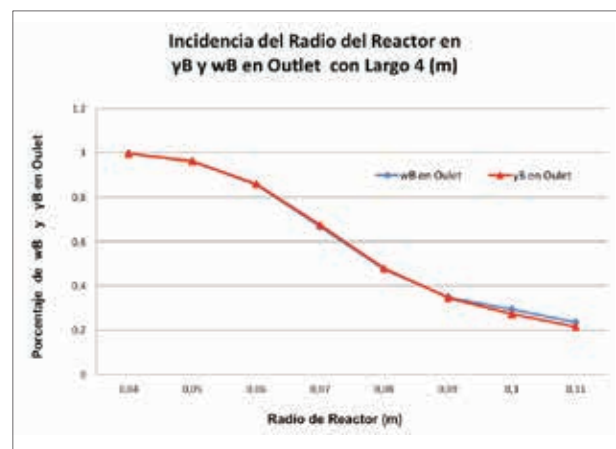


Figura 1. Influencia de Radio del Reactor.

Del gráfico se observa que a menor radio del reactor se alcanzan mayores porcentajes de γ_B y w_B . Esto se debe a que la distancia entre el centro del reactor y la pared, donde $u = 0$, disminuye. Es decir, aumenta también el tiempo para que la reacción ocurra, dado que la velocidad del flujo convectivo hacia la pared del reactor se hace cero.

Tabla 2 (L= variable y W =0,1 m constante).

L variable y W = 0,1 (m)	wB en Outlet	γ_B en Outlet
3,9	0,26724	0,25361
4	0,29296	0,27281
4,5	0,33937	0,33172
5	0,4082	0,40635
5,5	0,48514	0,48895
6	0,56875	0,57707
7	0,73553	0,74681
8	0,86348	0,87161
9	0,93828	0,94255
10	0,97466	0,97655
11	0,99044	0,99117

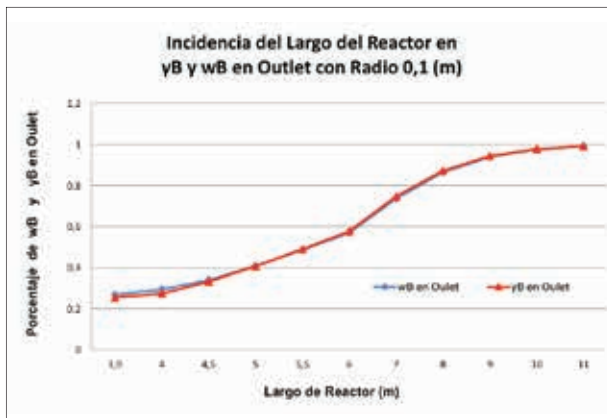


Figura 2. Influencia del Largo del Reactor.

Del gráfico se observa que a mayor largo del reactor se alcanzan mayores porcentajes de γ_B y w_B .

Esto se debe a que al aumentar el largo del reactor se aumenta también el tiempo para que ocurra la reacción.

Tabla 3 (L= variable y W =variable)

W (m)	L (m)	wB en Outlet	γ_B en Outlet
0,09	4,5	0,43562	0,43805
0,1	4,5	0,33937	0,33172
0,09	5	0,53262	0,53996
0,08	5,5	0,80533	0,81309
0,07	6	0,96099	0,96258
0,08	6	0,87672	0,88228
0,07	7	0,99008	0,9905

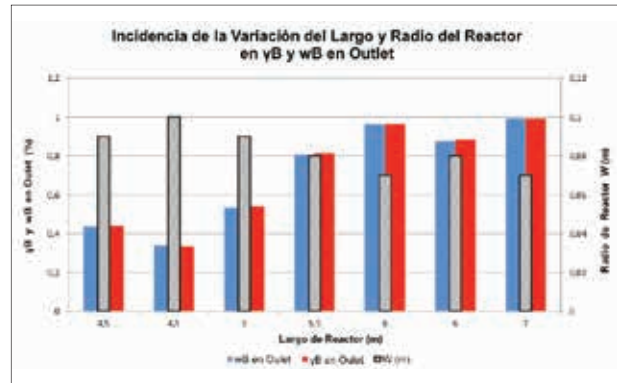


Figura 3. Influencia Combinada.

Del gráfico se observa que los mayores porcentajes de γ_B (99,05 %) y w_B (99,01 %) son alcanzados con una combinación de $W = 0,07$ m y $L = 7$ m.

b. Gráficos 3D

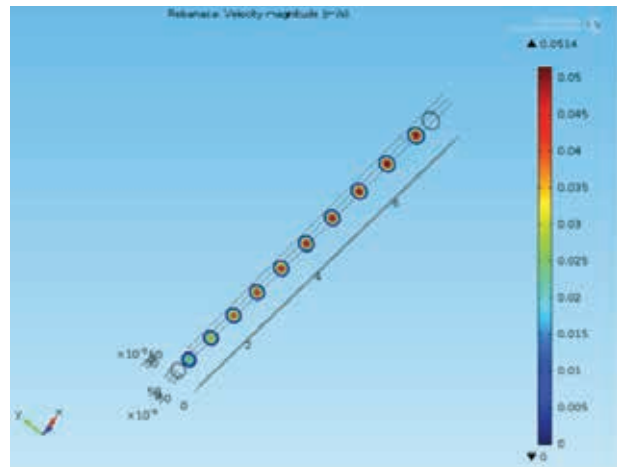


Figura 4. Magnitudes de velocidades mostradas en cortes transversales a lo largo del reactor.

De la figura 4 se puede apreciar que las velocidades aumentan en la dirección positiva del eje Z debido a la expansión volumétrica del gas durante el proceso de reacción.

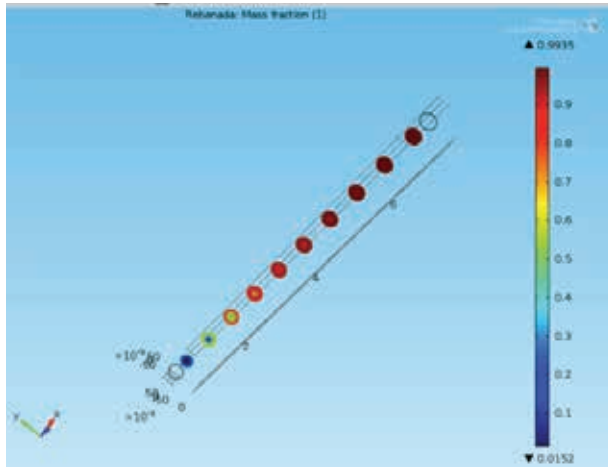


Figura 5. Fracción de masa de la especie B, para una condición No Isotérmica, en cortes transversales a lo largo del reactor.

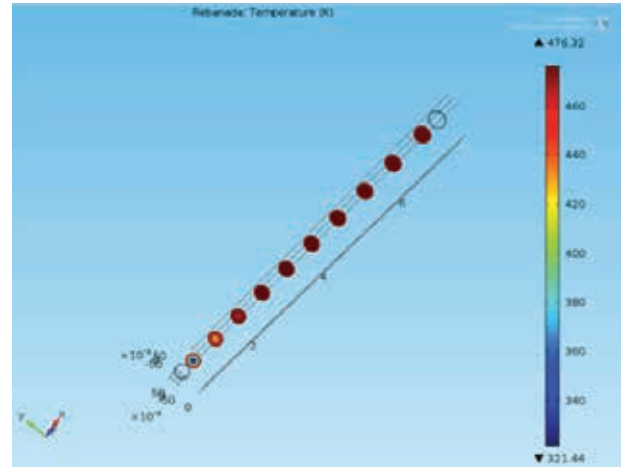


Figura 6. Distribución del perfil de temperatura en cortes transversales a lo largo del reactor.

Las máximas velocidades se encuentran en el centro del reactor debido a la condición de borde en las paredes del reactor; No-Slip ($u=0$).

De la figura 5 se puede apreciar que las zonas más cercanas a las paredes del reactor, las de menor velocidad, muestran una mayor fracción de masa de la especie B hacia la superficie del tubo. Un efecto cinético interviene para que se logren mayores concentraciones hacia las paredes del reactor dado que como la velocidad del flujo convectivo disminuye hasta llegar a cero, la reacción tiene más tiempo para producirse. Un efecto similar se produce al aumentar el largo del reactor pues se otorga más tiempo para que la reacción se produzca.

También se obtienen mayores concentraciones de la especie B, debido a la variable cinética de la reacción, si se disminuye el radio del reactor, pues lo que se genera es una menor distancia desde el centro y hacia las paredes del reactor, lugar en donde la velocidad de flujo convectivo es cero. Es decir, y dicho de otra forma, desde las paredes y hacia el centro del reactor existe más tiempo para que la reacción se produzca.

De la figura 6 se puede apreciar que las más altas temperaturas están cercanas a las paredes del reactor dado la condición de borde No - Slip. Esta condición le otorga más tiempo a la reacción para que se produzca y dado que ésta es exotérmica es que las mayores temperaturas se observan cercanas a las paredes.

Conclusiones

Se obtuvieron mejores porcentajes del promedio de la fracción molar (w_B) y el promedio de la tasa de conversión (γ_B) de la especie de B en Outlet al aumentar el largo del reactor y manteniendo el radio constante ($W=0.1$ m). Aumentar el largo del reactor es sinónimo de aumentar el tiempo para que se produzca la reacción.

Se obtuvieron mejores porcentajes del promedio de la fracción molar (w_B) y el promedio de la tasa de conversión (γ_B) de la especie de B en Outlet al disminuir el radio del reactor y manteniendo el radio constante ($L=4$ m). Disminuir el radio del reactor genera más tiempo para que la reacción se produzca dado que se acerca, hacia el centro del reactor, las paredes en cuya superficie la velocidad del flujo convectivo es cero.

Considerando obtener valores porcentuales por sobre el 99% de w_B y γ_B , la variable del radio (W) resultó más significativa que el largo del reactor (L) dado que este último, hubo que variarlo en más del doble de su longitud base ($L=4$ m) para alcanzar porcentajes de w_B y γ_B por sobre 99%.

Al variar el radio (W) y largo (L) del reactor conjuntamente, se alcanzaron valores de w_B y γ_B por sobre el 99%, con una menor variación porcentual de W y L en comparación a cuando se variaron sólo el largo (L) o sólo el ancho (W) del reactor.

Referencias

Comsol Multiphysics. 2006. Comsol documentation, License 3.3.0.405 2006/08/31, N° 1023343.

Finlayson BA. 2007. Porous reactor with Injection needle, Comsol documentation.

Fogler HS. 2001. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Pearson Educación.

Gaskell DR. 1992. An introduction to transport phenomena in materials engineering. Macmillan Publishing Company.

Szekely J, Themelis NJ. 1971. Rate phenomena in process metallurgy. John Wiley and Sons.