

Cálculo por Tramos de un Reactor Tubular No Isotermo.

Magdalena Urhán Rojas*

RESUMEN

Se presenta el cálculo por tramos de un reactor tubular no isotermo, no adiabático, con una relación superficie/volumen elevada, lo que autoriza una transferencia de calor importante a través de las paredes mantenidas a una temperatura constante.

La velocidad de reacción cambia de un extremo a otro del tubo y los procesos térmicos siguen sus variaciones. Así, a pesar de una temperatura de pared constante, la temperatura interna varía, presentándose "puntos calientes" (particularmente en el caso de reacciones exotérmicas).

El método de cálculo por tramos permite, por aproximaciones sucesivas, el balance térmico y el balance de materia en un elemento diferencial de volumen.

En este artículo se presenta dicho método aplicado a la formación del cloruro de alilo, proceso que se realiza en reacciones simultáneas entre el cloro y el propano, con formación del dicloro propano, como producto secundario.

1. INTRODUCCION

REACTOR TUBULAR O REACTOR PISTON

— “Plug Flow Reactor” o “Réacteur en Ecoulement Piston”.

Una mezcla reaccional se considera en flujo pistón, cuando ella progresa en el reactor “por tramos” paralelos e independientes, sin intercambio de materia (difusión axial despreciable), a manera de un pistón en un cilindro¹.

Las variables de estado son constantes en toda la sección recta normal al flujo; sólo dependen de un parámetro de espacio, el volumen por ejemplo, medido en sentido normal a la dirección del flujo (Ver Figura 1).

Una condición necesaria y suficiente para caracterizar un reactor como de “flujo pistón”, es que todos los elementos del fluido en el reactor tengan igual tiempo de residencia^{2/3}

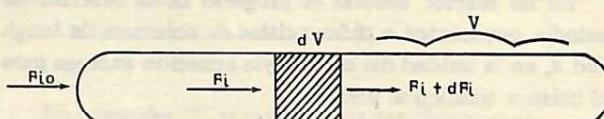


FIGURA 1. Régimen de flujo en un reactor tubular

El modelo de flujo en un reactor tubular sin variación en la temperatura del medio reaccional a medida que éste avanza, ha sido bien definido en base a un balance de materia²:

$$\tau = \frac{V}{V^0} = C_A^0 \int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (1)$$

Cuando las condiciones isotérmicas no se presentan, el cálculo del avance de la reacción en el diferencial de volumen implica además del balance de materia, un balance térmico. El procedimiento para la resolución del sistema de ecuaciones resultante de los dos balances se presenta a continuación para el caso de un reactor tubular pseudo-isotermo (temperatura de pared constante), no adiabático³.

2. PROCEDIMIENTO DE RESOLUCION DEL SISTEMA DE ECUACIONES

El sistema de ecuaciones de balance de materia y balance térmico es del tipo:

$$\frac{dX}{dz} = f(X, T) ; \quad \frac{dT}{dz} = f(X, T)$$

con z: elemento de longitud del reactor.

Balance de materia en el diferencial de volumen:

* Profesora Asociada

$$(-r) = F_o \cdot \frac{dX}{dV} \quad (2)$$

$$V = F_o \int \frac{dX}{(-r)}$$

$$Z = \frac{F_o}{A_s} \int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX}{(-r)}$$

Balance térmico:

La ecuación de balance térmico comprende tres términos: Calor desprendido (absorbido) por la reacción + calor intercambiado a nivel de la pared = variación de la temperatura del medio reaccional.

$$\Delta H \cdot V \cdot (-r) + U \cdot A \cdot (T_{ext} - T) = \sum (F_i C_p i) dT \quad (3)$$

En un reactor tubular el progreso de la reacción se estudia por tramos o diferenciales de volumen de longitud z, en la unidad del tiempo y la ecuación análoga para el balance térmico se presenta:

$$(\Delta H) (-r) dV + U \cdot L_s \cdot dZ (T_{ext} - T) = \sum (F_i C_p i) dT \quad (4)$$

El sistema diferencial formado por las ecuaciones de balance de materia y balance térmico, puede ser resuelto por el método de diferencias finitas y el procedimiento es el siguiente⁴:

- a) Conociendo la composición y la temperatura del caudal que se alimenta, se calcula la velocidad de reacción (ro) al comienzo del reactor.
- b) Se escoge un tramo de longitud z y se estima la conversión X a la salida del tramo utilizando la rata de velocidad (ro). Una buena precisión exigiría un Z muy pequeño lo que implica un cálculo repetitivo largo.
- c) La variación de la temperatura puede ser calculada utilizando la ecuación (4). En este cálculo un valor de (Text - T) medio interviene. Será necesario operar por aproximaciones sucesivas.
- d) Segundo la conversión hallada en (b) y la temperatura final encontrada en (c) se hace un nuevo cálculo para (rf), la rata de velocidad al fin del primer tramo. Un valor promedio entre (ro) y (rf), (rm), permite calcular una nueva conversión X. Las operaciones (c) y (d) son repetidas hasta que haya acuerdo entre la temperatura y la tasa de conversión al fin del primer tramo.
- e) El cálculo anterior es recomendado para el tramo siguiente, etc., etc.

3. APLICACION AL CASO DE UNA INSTALACION PILOTO PARA LA OBTENCION DE CLORURO DE ALILO

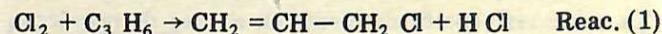
Se desea proyectar una instalación piloto para la obtención del cloruro de aliilo ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 \text{ Cl}$).

La alimentación está constituida por dos caudales: uno de 400 moles/hora de propileno el otro de 100 moles/hora de cloro.

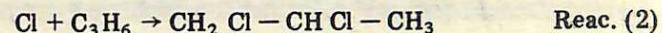
Los dos caudales son calentados separadamente a 200°C y mezclados a la entrada del reactor, el cual está constituido por un tubo de diámetro de 50 mm. La pared es mantenida a 200°C por ebullición de etilen-glicol que circula en una doble camisa.

La presión de funcionamiento es constante e igual a 1 atm relativa (2 atmósferas absolutas). El coeficiente de transferencia de calor entre el tubo y el medio reaccional, U es de 25 kcal/h.m² oC.

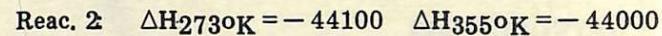
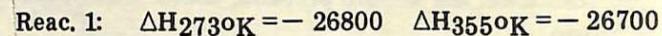
En un estudio preliminar de laboratorio se determinó que la reacción principal:



Se presenta simultáneamente con la fijación del cloro por adición sobre el propileno, para formar el 1, 2 di-cloro propano.



Los calores de reacción, determinados a 273°K y 355°K son los siguientes, expresados en cal/mole:



Los calores específicos de los reactivos y productos son los siguientes, y pueden suponerse constantes:

| | |
|---------------------|--|
| Propileno | $C_{pp} = 25,3 \text{ cal/mole}^{\circ}\text{C}$ |
| Cloro | $C_{pCl} = 8,6 \text{ cal/mole}^{\circ}\text{C}$ |
| H Cl | $C_{pH} = 7,2 \text{ cal/mole}^{\circ}\text{C}$ |
| Cloruro de aliilo | $C_{pA} = 28,0 \text{ cal/mole}^{\circ}\text{C}$ |
| 1,2 dicloro propano | $C_{pD} = 35,1 \text{ cal/mole}^{\circ}\text{C}$ |

Las velocidades de reacción están representadas así:

$$\text{Reac. 1: } (-r_1) = 3,3 \times 10^6 \cdot e^{-15100/RT} \cdot P_p \cdot P_{cl}$$

$$\text{Reac. 2: } (-r_2) = 187 e^{-3810/RT} \cdot P_p \cdot P_{cl}$$

r_1 y r_2 son expresadas en moles de cloro transformadas por dm³ y por hora.

P_p y P_{Cl}: son las presiones parciales del propileno y del cloro en atmósferas absolutas.

Se pide el avance de la reacción en un tubo cuya longitud puede alcanzar 10 m al máximo.

3. SOLUCION

Como hay transferencia de calor del medio de la reacción hacia la doble chaqueta, la temperatura al interior del tubo depende de la longitud del tubo y del avance de la reacción.

Procediendo por tramos, de un metro de longitud, se hacen aproximaciones sucesivas sobre ΔX y ΔT .

Escogiendo un elemento del tubo de longitud Z y considerando la conversión del cloro según las reacciones (1) y (2), podemos escribir:

$$(-r_1) \cdot \Delta V = F_{O} Cl \cdot \Delta X_1$$

$$(-r_2) \cdot \Delta V = F_{O} Cl \cdot \Delta X_2$$

La ecuación de balance térmico se presenta como:

$$\begin{aligned} & [(-r_1)(-\Delta H_1) + (-r_2)(-\Delta H_2)] dV \\ & + UA (T_{ext} - T) = \sum F_i C_{pi} \Delta T \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} & [(-r_1)(-\Delta H_1) + (-r_2)(-\Delta H_2)] A_s \cdot \Delta Z \\ & + U \cdot L_s \cdot \Delta Z (T_{ext} - T)_m = \sum F_i C_{pi} \Delta T \end{aligned} \quad (6)$$

3.1 Cálculos preliminares

Para simplificar los cálculos es conveniente determinar de una manera general, los valores de ciertos parámetros que serán utilizados repetitivamente en diversas ecuaciones.

Los valores de los flujos molares y de las presiones parciales de cada constituyente para conversiones de X_1 y X_2 se reúnen en la Tabla 1, sobre la base de 100 moles/hora de Cl_2 .

Para un tramo de un metro se tiene:

$$V = A_s \cdot \Delta Z = 1,96 \text{ dm}^3$$

$$L_s \cdot \Delta Z = 15,7 \text{ dm}^2$$

TABLA 1. Flujos molares y presiones parciales de los constituyentes.

| | | F entrada moles/hora | F en un punto z (moles/hora) | P entrada atm: abs. | Presión en un punto z (atm, absolutas) |
|-----------------------|----|----------------------------|------------------------------------|---------------------------|---|
| Cloro | Cl | 100 | 100 (1 - $X_1 - X_2$) | 2/5 | $2(1 - X_1 - X_2)/(5 - X_2)$ |
| Propileno P | | 400 | 100 (4 - $X_1 - X_2$) | 8/5 | $2(4 - X_1 - X_2)/(5 - X_2)$ |
| Cloruro de alilo A | A | 0 | 100 X_1 | | $2X_1/(5 - X_2)$ |
| Di cloro propano D | D | 0 | 100 X_2 | | $2X_2/(5 - X_2)$ |
| H Cl | H | 0 | 100 X_1 | | $2X_1/(5 - X_2)$ |
| Total | | 500 | 100 (5 - X_2) | 2 | 2 |

La ecuación (5) se presenta en sus términos así:

Primer término:

$$1,96 \times 10^{-3} [(-r_1)(-\Delta H_1) + (-r_2)(-\Delta H_2)] \left[\frac{\text{K cal}}{\text{hora}} \right]$$

Segundo término:

$$3,92 (T_{ext} - T) m \left[\frac{\text{K cal}}{\text{hora}} \right]$$

Tercer término:

$$\begin{aligned} \Delta T \sum F_i C_{pi} &= \Delta T [100 (C_p Cl + 4 C_{pp}) + 100 X_1 (C_p A) \\ &+ C_p H - C_p Cl - C_{pp}) + 100 X_2 (C_p D - C_p Cl - C_{pp})] \\ &= \Delta T (10,98 + 0,13 X_1 + 0,12 X_2) \left[\frac{\text{K cal}}{\text{oC hora}} \right] \end{aligned}$$

Expresión global de balance térmico:

$$\begin{aligned} & [(-r_1)(-\Delta H_1) + (-r_2)(-\Delta H_2)] 1,96 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{K cal}}{\text{hora}} \right] \\ & + 3,92 (T_{ext} - T)_m \left[\frac{\text{K cal}}{\text{hora}} \right] = \Delta T (10,98 + 0,13 X_1 + \\ & 0,12 X_2) \left[\frac{\text{K cal}}{\text{hora oC}} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

Expresiones de las velocidades de reacción:

$$(-r_1) = 3,3 \times 10^6 e^{-15100/1.98T} \times 4M$$

$$(-r_2) = 3,3 \times 10^6 e^{-7626/T} \times 4M$$

$$= 13,2 \times 10^6 \times e^{-7626/T} M$$

$$(-r_2) = 187 e^{-1924/T} \times 4M = 748 e^{-1924/T} \cdot M$$

$$\text{con } M = \frac{(1 - X_1 - X_2)(4 - X_1 - X_2)}{(5 - X_2)^2}$$

3.2 Cálculo para el primer tramo:

$$Z = 1 \text{ m}$$

$$X_1 = X_2 = 0,0$$

$$1. (-r_1)_0 = 13,2 \times 10^6 e^{-7626/473} \times 0,16$$

$$= 0,21 \left[\frac{\text{moles Cl}}{\text{hora dm}^3} \right]$$

$$(-r_2)_0 = 2,05 \left[\frac{\text{moles Cl}}{\text{hora dm}^3} \right]$$

2. Tasa de conversión al término del primer tramo:

Ecuación básica de un reactor tubular:

$$(-r) \Delta V = F_o, \Delta X \therefore \Delta X = \frac{(-r) \cdot \Delta V}{F_o}$$

$$\Delta X_1 = \frac{(-r_1)_0 \cdot \Delta V}{F_o \text{ Cl}} = 0,41 \times 10^{-2} = 0,41\%$$

$$\Delta X_2 = \frac{(-r_2)_0 \cdot \Delta V}{F_o \text{ Cl}} = 4,1 \times 10^{-2} = 4,1\%$$

3. Variación de la temperatura al fin del primer tramo:

Ecuación 6:

$$[0,21(-\Delta H_1) + 2,05(-\Delta H_2)] \times 1,96 \times 10^{-3} + 3,92$$

$$(T_{ext} - T)_m = 10,98 \Delta T$$

Primera suposición: $\Delta T = 20^\circ\text{C}$

$$(T_{ext} - T)_m \approx \frac{200 - 220}{2} = -10^\circ\text{C}$$

$$(\Delta H_1) 200^\circ\text{C} = -26556 \frac{\text{cal}}{\text{mole}}$$

$$(\Delta H_2) 200^\circ\text{C} = -43856 \frac{\text{cal}}{\text{mole}}$$

Por la ecuación 6

$$(0,21 \times 26556 + 2,05 \times 43856) 1,96 \times 10^{-3} - 3,92(10)$$

$$= 10,98 \Delta T$$

$$187,1 - 39,2 \stackrel{?}{=} 219,6$$

$$147,9 \neq 219,6$$

El primer ΔT de 20°C supuesto aparece elevado.

Nuevo ΔT supuesto: 10°C .

Ecuación 6:

$$187,1 - 19,6 \stackrel{?}{=} 109,8$$

$$167,5 \neq 109,8$$

El ΔT de 10°C aparece bajo.

El cálculo se continúa y se acepta un ΔT de $14,5^\circ\text{C}$:

Ecuación 6:

$$187,1 - 28,42 \stackrel{?}{=} 159,21$$

$$158,68 \approx 159,21$$

4. Con el ΔT de $14,5^\circ\text{C}$, para una T al final del primer tramo de $214,5^\circ\text{C}$, se recalcula:

$$(-r_1)_f = 13,2 \times 10^6 e^{-7626/487,5} \times M$$

M corregido a la nueva temperatura = $0,155$

$$(-r_1)_f = 0,33$$

$$(-r_2)_f = 2,24$$

Por lo tanto,

$$\therefore (-r_1)_m = \frac{(-r_1)_0 + (-r_1)_f}{2} = 0,27$$

$$(-r_2)_m = \frac{(-r_2)_0 + (-r_2)_f}{2} = 2,14$$

5. Con los nuevos r_1m y r_2m se recalculan las tasas de conversión X_1 y X_2 al fin del primer elemento Z de longitud 1 m:

$$\Delta X_1 = 0,53\%$$

$$\Delta X_2 = 4,19\%$$

6. Variación de la T en el elemento de volumen:

Se aplica la ecuación 6, ahora con ΔT : $14,5^\circ\text{C}$.

$$(0,27 \times 26556 + 2,14 \times 43856) 1,96 \times 10^{-3} - 3,92 \times 7,25 = 10,98 \times 14,5$$

$$198 - 28,42 \stackrel{?}{=} 159,21$$

$$169,58 \neq 159,21$$

La aproximación lograda hace pensar en la conveniencia de repetir el procedimiento, a partir de la etapa 3.

4. CONCLUSION

La programación del ejercicio anterior por computador permitirá un cálculo rápido y preciso para el reactor en su longitud total de 10 m.

La precisión dependerá del valor pequeño escogido para Z que permitirá una mejor aproximación entre las velocidades iniciales y finales de cada tramo.

Para estas diferencias se fijará una tolerancia escogida en cada iteración.

El "diseño" del primer tramo de un reactor tubular pseudo-isotermo para la producción del cloruro de alilo presentado en este artículo, muestra los procedimientos a seguir para dicha programación.

NOMENCLATURA:

- τ = tiempo de residencia.
 V = volumen del reactor.
 v^o = caudal volumétrico en la unidad de tiempo.
 C_A^o = concentración molar.
 r_A = velocidad de reacción.
 X_{Ai} = conversión a la entrada de un diferencial de volumen.
 X_{Af} = conversión a la salida de un diferencial de

| | |
|------------|---|
| | volumen. |
| F_o | = flujo molar en la unidad de tiempo. |
| Z | = elemento de longitud. |
| A_s | = sección recta del diferencial de volumen. |
| ΔH | = entalpía del medio reaccional. |
| U | = coeficiente de transferencia de calor. |
| Text | = temperatura externa. |
| T | = temperatura del medio reaccional. |
| C_{pi} | = calor específico molar del compuesto i. |
| L_s | = longitud del perímetro de transferencia de calor. |
| ΔT | = gradiente de temperatura en un tramo de longitud Z. |

BIBLIOGRAFIA

1. VILLERMAUX, J. Génie de la réaction chimique: Conception et fonctionnement des réacteurs. París, Lavoisier, 1982. 394 p.
2. LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering. New York, John Wiley, 1962, 578 p.
3. BERTY, J.M. New Reactors for Laboratory Studies. New York, American Chemical Society, 1977.
4. AMOROUX, J. Introduction au Calcul des réacteurs chimiques. París, E.N.S.Ch, 1980.

BIBLIOTECA DE LA FACULTAD NACIONAL DE MINAS

La Biblioteca de la Facultad, pone a disposición de la comunidad ingenieril del país y de las empresas interesadas, algunos de sus SERVICIOS ESPECIALES, a saber:

- Compilación de bibliografías sobre un tema determinado.
- Fotocopias de tablas de contenido de revistas y de libros existentes en su colección, asimismo de sus artículos y sus capítulos.
- Compra de fotocopias de documentos en el exterior y que no existan en nuestro país.

CONSULTE NUESTRAS TARIFAS Y CANCELE LOS SERVICIOS UNA VEZ LE HAYAN SIDO PRESTADOS
TELEFONO: 234 45 03 HORARIO: LUNES A VIERNES DE 8 - 12; 2 - 6 P.M.