



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

BALANCE DE MASAS Y ENERGÍA EN REACTORES QUÍMICOS

Apellidos y nombre: Velázquez Martí, Borja (borvemar@dmta.upv.es)¹

Departamento/Centro: ¹Departamento de Ingeniería Rural y Agroalimentaria
Universitat Politècnica de València

Índice general

1. Resumen de las ideas clave	2
2. Introducción	2
3. Objetivos	3
4. Balance general de masas	3
5. Reactor batch	4
6. Reactor continuo en estado estacionario	8
7. Balance de energía	8
8. Cierre	9
9. Ejercicios propuestos	10
10. Bibliografía	10

1 Resumen de las ideas clave

En este artículo se analiza el balance de masas y energía en los reactores químicos. A partir del balance de masas se pueden calcular los flujos de alimentación y vaciado en reactores continuos o flujo-pistón, así como el tiempo de retención en reactores tipo batch que funcionan con lotes. Estos parámetros están íntimamente ligados a la cinética de la reacción. Si la cinética de la reacción es de primer orden, entonces, la velocidad de formación de productos, o consumo de los reactivos, es proporcional a la concentración de uno de los reactivos. La constante cinética de proporcionalidad puede obtenerse para una determinada temperatura de reacción por experimentación. Si se obtiene la constante cinética para varias temperaturas, a través de la ecuación de Arrhenius puede obtenerse para cualquier temperatura.

Si está listo, empezamos...

2 Introducción

Los reactores son recipientes donde se introducen unas sustancias llamadas reactivos, cuyos átomos se recombinan resultando otras sustancias denominadas productos. Es decir, son recipientes donde se producen reacciones químicas. El control de procesos químicos en la industria requiere dominar el balance de masas y el balance de energía en los reactores. Los reactores se pueden clasificar como *reactores de tanque agitado* y *reactores flujo-pistón*. Los reactores de tanque agitado en su diseño se pretende que no haya gradientes de concentración, ni gradientes de temperatura en su interior, de tal manera que tenga propiedades homogéneas en cualquiera de sus puntos. En los reactores de flujo-pistón los reactivos discurren mediante un desplazamiento durante el cual se van produciendo las diversas transformaciones, de tal manera que a lo largo del reactor se presentan distintas capas con concentraciones diferentes de los distintos componentes. En las capas iniciales a la entrada del reactor predominarán los reactivos, en las capas finales, a la salida del reactor, predominarán los productos.

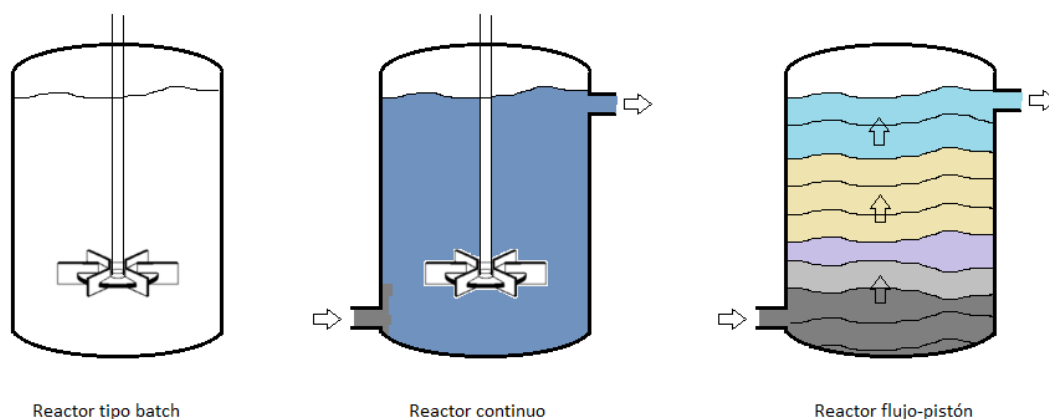


Figura 1: Tipos de reactores

Los reactores de tanque agitado se pueden clasificar como reactores que continuos o reactores discontinuos (*tipo batch*). En los reactores continuos los reactivos y productos entran y salen permanentemente del reactor. En los reactores tipo batch los reactivos se introducen en el reactor y se dejan un determinado tiempo para que reaccionen. Tras ese tiempo se extraen los productos, volviendo a repetir el proceso. Por esta razón se dice que estos reactores funcionan

por lotes. El tiempo transcurrido entre la alimentación de los reactivos y la extracción de los productos se denomina *tiempo de retención*.

El balance de masas permite conocer cual es el flujo con el que hay que alimentar un reactor de tanque agitado en continuo o un reactor flujo-pistón. Por otro lado, permite determinar cual es el tiempo de retención en tanques tipo batch.

La medición de la concentración de cada una de las sustancias se puede realizar mediante sensores.

Las reacciones químicas pueden ser endotérmicas o exotérmicas. Esto significa que en la recombinación de los átomos para formar unas moléculas a partir de otras absorben calor o lo liberan. La cantidad de calor absorbido o liberado dependerá de la cantidad y naturaleza de las sustancias consumidas y formadas, y por tanto, del balance de masas.

3 Objetivos

Una vez que el alumno se lea con detenimiento este documento, será capaz de:

1. Calcular el tiempo de retención de los reactivos y productividad en un reactor químico tipo batch.
2. Calcular el flujo de entrada y flujo de salida de reactivos y productos en un reactor químico continuo en estado estacionario.
3. Determinar la productividad de un reactor químico continuo en estado estacionario.
4. Analizar el balance de energía en un reactor químico.

4 Balance general de masas

La variación de la cantidad de cualquier sustancia dentro del reactor con el tiempo será igual a la cantidad que entra, menos la cantidad que sale, más la cantidad que se genera, menos la cantidad que se consume. Esto se expresa matemáticamente mediante la ecuación 1.

$$\frac{dC_i \cdot V}{dt} = C_{ie} \cdot F_e - C_{is} \cdot F_s + V \cdot g_{ci} - V \cdot c_{ci} \quad (1)$$

Donde:

C_i representa la concentración de la sustancia i expresada en g/l o moles/l.

V es el volumen del reactor en l

C_{ie} es la concentración de la sustancia i en el flujo de entrada en g/l o moles/l.

C_{is} es la concentración de la sustancia i en el flujo de salida en g/l o moles/l.

F_e es el flujo de entrada en l/s

F_s es el flujo de salida en l/s

g_{ci} es la formación de sustancia por unidad de volumen y tiempo dentro del reactor, expresado en g/l s o moles/l s

c_{ci} es el consumo de sustancia por unidad de volumen y tiempo dentro del reactor, expresado en g/l s o moles/l s

Ejercicio 1

Se propone al alumno comprobar la homogeneidad de dimensiones de los dos términos de la ecuación 1.

5 Reactor batch

Dada la reacción 2, donde A y B son los reactivos y C y D son los productos, en un reactor por lotes la concentración del reactivo A disminuirá con el tiempo.



La ecuación 1 se particulariza de modo que $F_e = F_s = 0$, y no habrá generación de la sustancia A , sino exclusivamente consumo ($g_A = 0$).

$$\frac{d[A]}{dt} = -c_A$$

Si la cinética del proceso es de primer orden, el consumo de sustancia A sigue la ecuación 3. Es decir, el consumo de reactivo es proporcional a la concentración del mismo. Esta ecuación se sigue cuando el reactivo B es muy abundante, es decir, existe en exceso. Por tanto, la cinética sólo depende de la concentración de A .

$$c_A = k \cdot [A] \quad (3)$$

La constante de proporcionalidad k se denomina constante cinética del proceso, y se puede obtener experimentalmente a una temperatura dada, colocando una concentración del reactivo B en exceso, midiendo mediante un sensor la concentración de A en cada instante. Entonces debe cumplirse:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]$$

Resolviendo la ecuación diferencial y linealizando, al representar el logaritmo de la concentración de A en función del tiempo, la pendiente de la recta es k y el término independiente es el logaritmo neperiano de la concentración inicial $\ln[A]_o$.

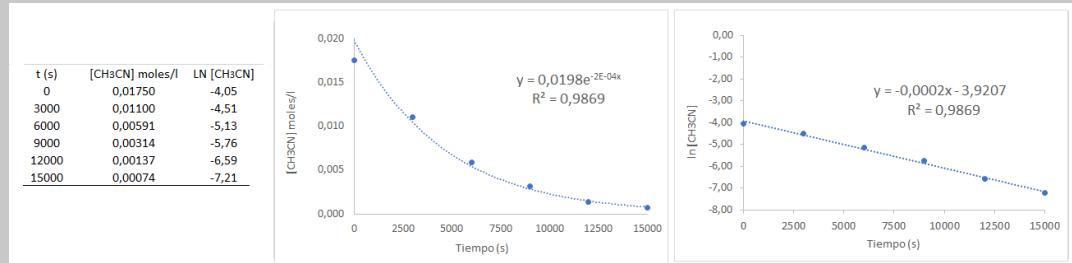
$$\frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt$$

$$\ln [A] - \ln [A]_o = -k \cdot t$$

$$[A] = [A]_o \cdot e^{-k \cdot t}$$

Ejemplo 1:

En el estudio de la descomposición del metilisonitrilo (CH_3CN) se obtuvieron los siguientes resultados en un reactor tipo batch a 250°C .



Se puede observar que el descenso de la concentración es exponencial. Eso significa que la reacción sigue una cinética de primer orden, y de acuerdo al exponente y a la pendiente de la recta de la representación del logaritmo neperiano la constante cinética es $k = 0,0002 \text{ s}^{-1}$.

Cuando se tiene k para varias temperaturas se puede estimar para cualquier temperatura por la ecuación Arrhenius.

$$k = K_o \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

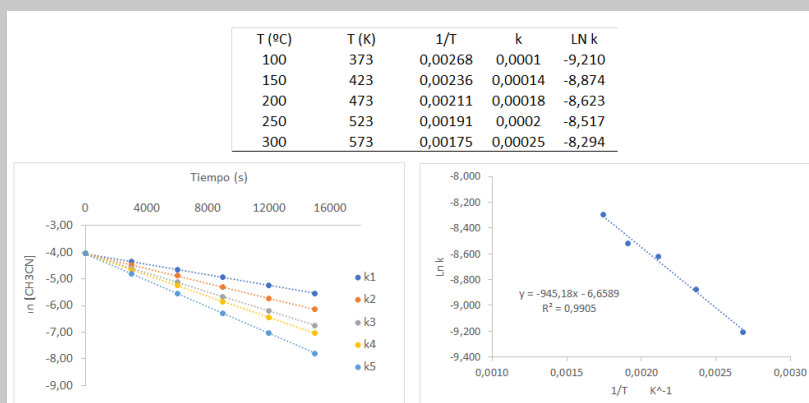
K_o es el factor preexponencial (Factor de frecuencia), indica la frecuencia de las colisiones. E_a es la energía de activación (J/mol). R es la constante universal de los gases: $8,3143 \text{ J/mol K}$. T es la temperatura en K.

Para el cálculo de K_o y E_a se realiza una linealización de la ecuación, construyendo una recta graficando $\ln k$ con $1/T$, obteniéndose la pendiente $\frac{E_a}{R}$ y el término independiente de la recta $\ln K_o$.

$$\ln k = \ln K_o - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Ejemplo 2:

En el estudio de la descomposición del metilisonitrilo (CH_3CN) se obtuvieron las siguientes constantes cinéticas para distintas temperaturas.



Se puede observar que cuando se representa el logaritmo de la concentración de CH_3CN con el tiempo las rectas presentan distintas pendientes. De la representación del $\ln k$ en función de la inversa de la temperatura en K se obtiene la energía de activación y la frecuencia de colisiones.

$$\frac{E_a}{R} = 945,18 \rightarrow E_a = 945,18 \cdot 8,3143 = 7858,5 \text{ J/mol}$$

$$K_o = e^{-6,6589} = 0,00128 \text{ s}^{-1}$$

Dado que la disminución de la concentración de A es exponencial, al principio disminuye muy rápidamente, y posteriormente tiende lentamente a 0. La formación del producto C depende estequiométricamente del consumo de A

La productividad del reactor se define como la masa de producto que se obtiene por unidad de tiempo. Siendo pm_C el peso molecular de la sustancia C , la productividad del reactivo C es P_C (g de C/s).

$$P_C = \frac{c}{a} \cdot \frac{([A]_o - [A]) \cdot pm_C \cdot V}{t}$$

Fijando un límite de concentración a partir de la cual se considera que la velocidad de formación de C no es rentable se calcula el tiempo de retención del reactor tipo batch.

$$t = \frac{\ln [A]_o - \ln [A]}{k}$$

Ejemplo 3:

Si se considera que de acuerdo a las gráficas del ejemplo 1, la descomposición del metilisonitrilo (CH_3CN) es poco rentable a concentraciones menos de 0,0025 moles/l, determinar el tiempo de retención y productividad en un reactor de 3000 l que trabaja a 250°C en el que se parte de una concentración de 0,02 moles/l.

$$t = \frac{\ln [A]_o - \ln [A]}{k} = \frac{\ln 0,02 - \ln 0,0025}{0,0002} = 11512,93 \text{ s} = 3,2 \text{ h}$$

La productividad se medirá en términos de cantidad de CH_3CN descompuesto por unidad de tiempo.

$$P_{\text{CH}_3\text{CN}} = \frac{(0,02 - 0,0025) \cdot 41 \cdot 3}{3,2} = 88,56 \text{ g/h}$$

Obsérvese que si la concentración inicial en el reactor es mayor se incrementa la productividad.

La ley general cinética en reacciones puede ser de diferente orden, respondiendo a la ecuación:

$$c_A = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m$$

Si $n = m = 1$, si la concentración de B también es limitada, la cinética es de segundo orden.

$$c_A = k \cdot [A] \cdot [B]$$

En un reactivo tipo batch la ecuación 1 se particulariza resultando la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \cdot [B]$$

La cual se resuelve del siguiente modo:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \cdot \left([B]_o - \frac{b}{a} \cdot ([A]_o - [A]) \right)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot \left[\left([B]_o - \frac{b}{a} \cdot [A]_o \right) \cdot [A] + \frac{b}{a} \cdot [A]^2 \right]$$

$$\frac{d[A]}{\left([B]_o - \frac{b}{a} \cdot [A]_o \right) \cdot [A] + \frac{b}{a} \cdot [A]^2} = -k \cdot dt$$

$$\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{\left([B]_o - \frac{b}{a} \cdot [A]_o \right) \cdot [A] + \frac{b}{a} \cdot [A]^2} = \int_0^t -k \cdot dt$$

Véase resolución integral

$$\left[\frac{1}{[B]_o - \frac{b}{a} \cdot [A]_o} \cdot \ln \left(\frac{[A]}{\frac{b}{a} \cdot [A] + [B]_o - \frac{b}{a} \cdot [A]_o} \right) \right]_{[A]_o}^{[A]} = -k \cdot t$$

$$\frac{1}{[B]_o - \frac{b}{a} \cdot [A]_o} \cdot \ln \left(\frac{\frac{[A]}{\frac{b}{a} \cdot [A] + [B]_o - \frac{b}{a} \cdot [A]_o}}{\frac{[A]_o}{\frac{b}{a} \cdot [A]_o + [B]_o - \frac{b}{a} \cdot [A]_o}} \right) = -k \cdot t$$

$$\ln \left(\frac{\frac{[A]}{\frac{b}{a} \cdot [A] + [B]_o - \frac{b}{a} \cdot [A]_o}}{\frac{[A]_o}{\frac{b}{a} \cdot [A]_o + [B]_o - \frac{b}{a} \cdot [A]_o}} \right) = -k \cdot \left([B]_o - \frac{b}{a} \cdot [A]_o \right) \cdot t$$

$$\frac{[A]}{[B]_o - \frac{b}{a} \cdot ([A]_o - [A])} = \frac{[A]_o}{[B]_o} \cdot e^{-k \cdot \left([B]_o - \frac{b}{a} \cdot [A]_o \right) \cdot t}$$

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{[A]_o}{[B]_o} \cdot e^{-k \cdot \left([B]_o - \frac{b}{a} \cdot [A]_o \right) \cdot t}$$

6 Reactor continuo en estado estacionario

Dada la reacción 2, donde A y B son los reactivos y C y D son los productos, en estado estacionario la concentración de todos los reactivos y productos es constante dentro del reactor.

$$\text{Por tanto: } \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = 0$$

Si analizamos el balance del reactivo A , la ecuación 1 queda particularizada de forma que

$$0 = F \cdot ([A_e] - [A]) - V \cdot c_A$$

Donde:

$[A_e]$ es la concentración del compuesto A en el flujo de alimentación.

$[A]$ es la concentración del compuesto A dentro del reactor, que permanece constante en condiciones estacionarias, y coincide con la concentración de esta sustancia en el flujo de salida.

F es el flujo de alimentación (l/s) que es exactamente igual al flujo de salida. De esta manera el volumen V (l) ocupado por los compuestos que hay en el interior del reactor permanece constante.

c_A es el consumo de sustancia por unidad de volumen y tiempo dentro del reactor (g/l s o moles/l s)

Si la cinética de la reacción es de primer orden, de la ecuación 3 se deduce que para conseguir el estado estacionario del reactor, el flujo de alimentación debe cumplir que:

$$F = V \cdot \frac{-c_A}{[A_e] - [A]} = V \cdot \frac{-k \cdot [A]}{[A_e] - [A]}$$

Si expresamos las concentraciones en moles/l, la productividad del reactor continuo para producir C se calcula por la ecuación 4, donde pm_C es el peso molecular de la sustancia C .

$$P_C = F \cdot [C] \cdot pm_C \quad (4)$$

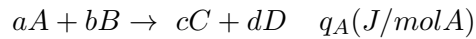
$$P_C = F \cdot \frac{c}{a} \cdot ([A]_o - [A]) \cdot pm_C \cdot V$$

7 Balance de energía

En una reacción, si los enlaces de los reactivos almacenan más energía que los enlaces de los productos, se libera calor, entonces la reacción es exotérmica; si los enlaces de los reactivos almacenan menos energía que en los productos, la reacción absorbe calor, siendo endotérmica.

Si la reacción es exotérmica, la temperatura del reactor tenderá a aumentar; si es endotérmica tenderá a disminuir. Si se desea que la reacción se produzca a temperatura constante, la generación de calor o la absorción de calor en el reactor deben ser contrarrestadas con un sistema de refrigeración o un sistema de calefacción respectivamente.

En la reacción estequiométrica el calor liberado o absorbido queda expresado por mol de sustancia consumida. Atendiendo a esto, en un reactor batch el calor liberado queda expresado por la ecuación 5. En este tipo de reactores la energía liberada por unidad de tiempo, es decir la potencia, no será constante. Varía con el tiempo. En un reactor continuo el calor liberado queda expresado por la ecuación 6, siendo la potencia constante.



$$Q = q_A \cdot ([A]_o - [A]) \cdot V \quad (5)$$

La potencia instantánea en un reactor batch será:

$$\dot{Q} = -q_A \cdot c_A \cdot V = q_A \cdot k \cdot A \cdot V = q_A \cdot k \cdot [A]_o \cdot e^{-k \cdot t} \cdot V$$

La potencia media:

$$\bar{Q} = \frac{q_A \cdot ([A]_o - [A]) \cdot V}{t}$$

La potencia instantánea en un reactor continuo es igual a la media porque es constante.

$$\dot{Q} = -q_A \cdot c_A \cdot V = q_A \cdot k \cdot A \cdot V \quad (6)$$

8 Cierre

Como se ha podido comprobar, en un reactor tipo batch en el que uno de los reactivos hay en exceso y trabaja con una cinética de primer orden, fijando un límite a la concentración mínima que se desea del reactor se puede calcular el tiempo de retención.

Del mismo modo, en un reactor continuo, fijando la concentración de un reactivo limitante a un determinado valor, siempre que la concentración alimentación sea mayor, la condición para que trabaje en estado estacionario es que el flujo esté fijado en un determinado valor.

El calor liberado o absorbido en el reactor puede ser calculado, siendo este dato esencial para el dimensionado de los sistemas de refrigeración o de calefacción.

En la Figura 2 se muestran las ecuaciones a utilizar.

¡Objetivo conseguido!

$aA + bB \rightarrow cC + dD \quad q_A(J/molA)$ Reactor tipo batch	Concentración de reactivo A	$[A] = [A]_o \cdot e^{-k \cdot t}$
	Tiempo de retención	$t = \frac{\ln [A]_o - \ln [A]}{k}$
	Potencia media	$\bar{Q} = \frac{q_A \cdot ([A]_o - [A]) \cdot V}{t}$
	Potencia instantánea	$\dot{Q} = q_A \cdot k \cdot [A]_o \cdot e^{-k \cdot t} \cdot V$
	Energía total	$Q = q_A \cdot ([A]_o - [A]) \cdot V$
	Productividad	$P_C = \frac{c}{a} \cdot \frac{([A]_o - [A]) \cdot pm_C \cdot V}{t}$
Reactor continuo Reactor flujo-pistón	Flujo de alimentación	$F = V \cdot \frac{-k \cdot [A]}{[A_e] - [A]}$
	Potencia	$\dot{Q} = -q_A \cdot c_A \cdot V = q_A \cdot k \cdot A \cdot V$
	Productividad	$P_C = F \cdot \frac{c}{a} \cdot ([A]_o - [A]) \cdot pm_C \cdot V$

Figura 2: Recopilación de las fórmulas obtenidas

9 Ejercicios propuestos

Ejercicio 2

Dada la reacción $C_2H_5I + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + NaI$, se obtienen las constante cinéticas a $15^\circ C$ ($k_1 = 5,23 \cdot 10^{-2} s^{-1}$) y a $60^\circ C$ ($k_2 = 0,67 s^{-1}$), determinar la energía de activación de la reacción y la constante cinética a $100^\circ C$.

Ejercicio 3

Suponiendo que la reacción $C_2H_5I + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + NaI$ sigue una cinética de primer orden, determinar el tiempo de retención de un reactor tipo batch de 3000 l que trabaja a $60^\circ C$ ($k_2 = 0,67 s^{-1}$), para que la concentración inicial se reduzca al 50 %

10 Bibliografía

Mahan B. y Myers R.(1990) Química Curso universitario. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana.4ª edición 950pp

Velázquez Martí, B. (2017). Aprovechamiento de la biomasa para uso energético. Ed. UPV-Reverté. 885 pp.