

Oxidación de CO a CO₂ en un reactor tubular mediante modelación y simulación en COMSOL

Oxidation of CO to CO₂ in a tubular reactor using modeling and simulation in COMSOL

Jorge Manríquez¹, M. Avila², J. Pasten¹, X. Olivares¹

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería. Universidad de Santiago de Chile.

²Department of Materials, Textiles and Chemical Engineering, Ghent University (UGent).

jorge.manriquez@usach.cl

Resumen

Se simuló en 3D la oxidación del CO a CO₂ usando COMSOL emulando un reactor de laboratorio cilíndrico de 1 m de largo por 0.1 m de diámetro, donde las paredes corresponden a un acero SAE 4340 de 0.15 cm de espesor. El monóxido de carbono y gas oxígeno entran al reactor por un extremo, formando dióxido de carbono mediante una reacción química homogénea irreversible de orden tres medios. La transferencia de masa de CO y O₂ se encuentran acopladas, debido a que la cinética de reacción incluye la concentración de CO por la raíz cuadrada de la concentración de O₂. Debido a la dificultad de la resolución analítica, se resolvió usando el software COMSOL versión 5.5. Las difusividades de las especies están calculadas por las interacciones de mezclas concentradas usando el modelo de Maxwell – Stefan, la constante cinética se estimó en 0.0254 (s⁻¹). Para la longitud del reactor, la reacción no se completó, avanzando sólo en un 48.56 %. La reacción ocurre a lo largo de todo el reactor, pero es significativamente mayor en la entrada, y presenta diferencias en la dirección radial siendo mayor en las cercanías de la pared cilíndrica. Debido a la liberación de calor producto de la reacción química, el fluido es acelerado hacia la salida del reactor. Debido al efecto refrigerante de la convección natural exterior, las paredes alcanzan una temperatura interior máxima de 600° C, lo cual, al estar dentro del rango de trabajo del material, no presenta complicaciones.

Palabras Clave: COMSOL; FEM; difusión; convección; constante cinética; CO₂.

Abstract

The oxidation of CO to CO₂ was simulated in 3D using COMSOL, emulating a cylindrical laboratory reactor 1 m long by 0.1 m in diameter, with walls made of 0.15 cm thick SAE 4340 steel. Carbon monoxide and oxygen gas enter the reactor at one end, forming carbon dioxide through a homogeneous, irreversible, third-and-half-order chemical reaction. The mass transfer of CO and O₂ is coupled, as the reaction kinetics include the square root of the O₂ concentration in the CO concentration. Due to the difficulty of analytical resolution, the simulation was performed using COMSOL software version 5.5. The diffusivities of the species were calculated using the Maxwell-Stefan model for concentrated mixture interactions, and the rate constant was estimated at 0.0254 (s⁻¹). The reaction was incomplete, progressing only 48.56% along the reactor length. The reaction occurs throughout the reactor, but is significantly greater at the inlet, and exhibits radial variations, being more pronounced near the cylindrical wall. Due to the heat released by the chemical reaction, the fluid is accelerated toward the reactor outlet. Because of the cooling effect of natural external convection, the walls reach a maximum internal temperature of 600°C, which, being within the material's operating range, presents no problems.

Keywords: xCOMSOL; FEM; diffusion; convection; kinetic constant; CO₂.

Introducción

COMSOL [1] es un software de ingeniería que usa el método de elementos finitos (FEM) con un entorno que facilita todas las etapas del proceso de modelación: definición de la geometría, mallado, especificaciones físicas, resolución y visualización de resultados.

La configuración del modelo es rápida, gracias a interfaces físicas predefinidas para aplicaciones que incluyen transferencia de momentum, calor y masa entre otras como mecánica estructural y análisis electromagnéticos. Las propiedades de los materiales, los términos fuente y condiciones de borde pueden ser funciones de las variables dependientes: velocidad, temperatura, concentración.

Posee plantillas predefinidas de aplicaciones para resolver muchos tipos de problemas comunes y también tiene la opción de elegir diferentes físicas y el modelador puede precisar las interdependencias. También se puede especificar ecuaciones particulares en derivadas parciales (EDP).

El dióxido de carbono (CO₂) se utiliza como agente criogénico clave en aplicaciones de enfriamiento, refrigeración y congelación. Se considera un buen disolvente para muchos compuestos orgánicos. El CO₂ comprimido se utiliza en marcadores de paintball, pistolas de aire comprimido, inflado de neumáticos de bicicletas, extintores de incendios, etc. Se utiliza también como fumigante. El uso de CO₂ es bueno para la penetración de la soldadura y para mejorar las propiedades del cordón de soldadura. También se utiliza en la fabricación de piezas de fundición para mejorar su dureza [2-7].

El monóxido de carbono (CO) es una molécula con una gran capacidad reductora, la cual es aprovechada en variados procesos industriales, como por ejemplo, la producción de acero en alto horno [8]. El monóxido de carbono proveniente de los gases de salida del alto posee variadas aplicaciones en la actualidad, por ejemplo, se puede combustionar con oxígeno para precalentar el aire inyectado por las toberas, como también se puede utilizar para producir etanol [9-11]. El CO gaseoso también es conocido por ser altamente venenoso para el ser humano, ya que en concentraciones mayores a 1.200 ppm puede provocar la muerte, o efectos irreversibles sobre la salud [12]. Debido a esto, es de especial interés estudiar la conversión de CO a CO₂ de manera controlada, con el objetivo de evitar cualquier emanación de gas CO a la atmósfera.

Los reactores tubulares tienen varias aplicaciones. Un parámetro clave de diseño y optimización es la conversión, o la cantidad de reactivo que reacciona para formar el producto deseado. Para lograr un alto grado de conversión, la ingeniería de proceso optimiza el diseño del reactor: largo, ancho, y el efecto térmico. Un modelo de reactor es una herramienta muy útil, tanto en la etapa de diseño como en operación de un reactor existente.

Se presenta la oxidación de CO a CO₂ en un reactor tubular (ver Figura N° 1) donde el CO y O₂ entran a 20°C por un extremo a un flujo determinado con sus concentraciones especificadas. Asumiendo oxígeno puro y reacción estequiométrica, se emplean las fracciones en peso de 0.63 y 0.36, para CO y O₂, respectivamente.

El modelo a desarrollar considera las siguientes interfaces físicas acopladas: Sistema termodinámico (gases ideales); Química; Flujo laminar levemente compresible (Mach<0.3); Transporte de especies concentradas; y Transferencia de calor en fluidos.

Lo anterior lleva a una serie de características interesantes incluidas en el modelo, como son: uso de transporte de especies concentradas para incluir difusión en sistemas multicomponente; multifísica de flujo reaccionante acoplada a la composición dependiente de la densidad en un flujo monofásico; las propiedades termodinámicas de CO, O₂ y CO₂; la implementación de la variación de temperatura y composición en la cinética de la reacción; y el acople del balance de calor tanto en el balance de masa como en el de momentum.

El monóxido de carbono reacciona con el oxígeno para producir dióxido de carbono según.



Esta es una reacción de combustión, que como tal, se caracteriza por ser exotérmica, rápida, irreversible y con manifestación de llama. Adicionalmente es homogénea, por lo cual, desde el punto de vista del modelo, es un término fuente que ocupa todo el volumen de control. La cinética se considerará dada por la siguiente ecuación:

$$r_j = k_j^f \prod_{j \in \text{react}} c_j^{-\nu_{ij}} \quad (2)$$

Donde k^f es la constante cinética estimada en 0.0254 (s⁻¹) (Brokaw, 1967).

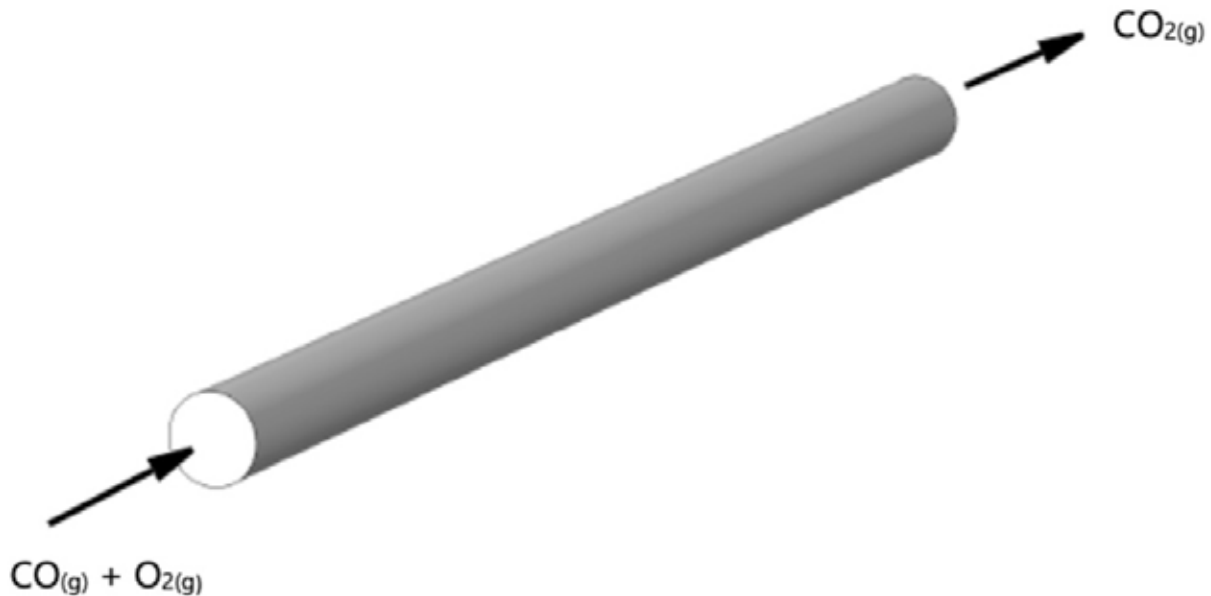


Figura N° 1. Oxidación de CO a CO₂ en un reactor tubular. Adaptada de [13].

En este caso como la reacción es irreversible la velocidad de reacción está dada por:

$$r = k^f c_{CO} c_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

La interfaz química acoplada con la interfaz termodinámica proveen las propiedades térmicas y de transporte de todas las especies y de mezcla (μ , ρ , k , C_p , D_{ij} , k_m , etc.). Tales propiedades se pueden usar directamente en las otras interfaces.

Ecuaciones de Transporte de Momentum

La conversión de CO en CO₂ lleva a un cambio volumétrico a medida que la reacción procede, debido a que estamos pasando de 1,5 moles de reactantes a 1 mol de productos, por lo cual se espera una compresión del gas. Esto cambia la densidad del fluido, lo cual influencia la velocidad del gas en el reactor. Para considerar este fenómeno en el modelo, se usan las ecuaciones de Navier – Stokes y de continuidad definidas como:

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)] - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot u)I \quad (4)$$

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (5)$$

Donde ρ es la densidad de la mezcla ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), u es el vector velocidad ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), p es la presión (Pa), μ la viscosidad de la mezcla ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), e I es la matriz identidad.

La densidad es variable y depende de la presión, la temperatura y la composición. Este es el modelo de fase gaseosa definido por defecto en el nodo sistema gaseoso de la interface termodinámica. Se acopla a otras interfaces del modelo a través de las propiedades de mezcla de la interface química.

El modelo aplica la interfaz de flujo laminar, que resuelve las ecuaciones anteriores, para describir los balances de cantidad de movimiento y continuidad (conservación de masa) para fluidos con variaciones en la densidad (flujo compresible).

Las condiciones de borde a utilizar para la interfaz de flujo laminar son: una velocidad de flujo de entrada normal igual a $0.02 \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$. Las paredes tienen una condición de borde de no – desliza ($u = 0$). Como el sistema es axisimétrico se especifica una condición de borde de simetría en el centro y la condición de borde de salida especificada por una presión igual a cero sin reflujos.

Ecuaciones de Transporte de Masa con Reacciones Químicas

A medida que avanza la reacción de combustión, la composición de la mezcla cambia de CO y O₂ en la entrada a una mezcla de CO, O₂ y CO₂. El flujo másico total está fuertemente influenciado por el flujo de cada especie. Además, ocurren varias interacciones moleculares; CO interactúa con O₂ y otras moléculas CO, O₂ interactúa con CO y CO₂. Esto implica que la formulación simple de la ley de Fick, con una difusividad constante para cada especie no es aplicable aquí. En una mezcla concentrada multicomponente se deben tener en cuenta todas las posibles interacciones, y el flujo depende de la composición local del fluido. La difusividad de Fick simple solo tiene en cuenta la interacción entre solvente y soluto. En cambio, al calcular el transporte de especies concentradas con las ecuaciones de difusión de Maxwell-Stefan o Mixture-Averaged, se utilizan difusividades multicomponentes [15], las cuales describen las interacciones entre todos los componentes del sistema. Dado que un cambio en la composición de una mezcla de gases afecta la densidad, el transporte de especies debe acoplarse con las ecuaciones de momentum (Gaskell, 2012). La formulación matemática es como sigue:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho w_A) + \nabla \cdot n_A = R_A \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho w_B) + \nabla \cdot n_B = R_B \quad (7)$$

Donde R_i es el termino fuente que representa la cinética de la reacción química.

Ecuaciones de Transporte de Energía

El gas CO y O₂ entran al reactor a 20°C, y el entorno fuera de las paredes del reactor se enfría con convección natural para compensar la exotermicidad de la reacción. Además, también se incluye el calor de reacción, que actúa como término fuente.

La influencia de la temperatura está dada en las propiedades de transporte y térmica que son función de esta variable. En este caso la constante cinética se asumirá constante, no obstante, lo anterior, esta generalmente depende de la temperatura (e.g., expresión de Arrhenius).

Por lo tanto, la entalpía de reacción aumenta la temperatura a medida que el fluido fluye a través del reactor y se refrigera por las paredes para evitar daño estructural. La ecuación de balance de energía es:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q - \rho C_p (u \cdot \nabla T) \quad (8)$$

Donde k es la conductividad térmica (W·m⁻¹·K⁻¹), C_p es la capacidad de calor específica (J·kg⁻¹·K⁻¹) y Q es el termino fuente, en este caso de calor (W·m⁻³).

Las condiciones de borde para la transferencia de calor son las siguientes:

1. A la entrada se especifica una temperatura constante igual a 20°C.
2. Como el sistema es axisimétrico, se especifica una condición de borde de simetría en el centro del reactor cilíndrico, matemáticamente esto es: n·ΔT = 0.
3. A la salida se define una condición de borde que especifica que no hay efectos difusivos (térmicos) más allá del límite del sistema.
4. Para refrigerar la pared del reactor se aplica la condición de borde "flujo de calor" donde se elige pérdida de calor por convección natural con aire para un cilindro delgado vertical.

Resultados y Discusiones

La Figura N° 2 presenta la geometría definida para el modelo. Esta corresponde a un rectángulo de 0.1 m de base por 1 m de altura (gas), seguida de un rectángulo de 0.15 cm de base por 1 m de altura (sólido). Debido a que el modelo es 2D axisimétrico, este dibujo resulta en un tubo 3D.

La Figura N° 3 muestra la magnitud de la velocidad a lo largo del reactor.

Se puede apreciar que la velocidad ingresa normal con una magnitud de 0.02 (m·s⁻¹) desarrollando un flujo laminar después de la mitad de su longitud con un máximo en el centro de 0.1 (m·s⁻¹). A la salida la velocidad promedio es de 0.0788 (m·s⁻¹) con un máximo en el centro de 0.146 (m·s⁻¹). Lo anterior indica que ha habido una expansión volumétrica de la mezcla gaseosa a medida que progresa la reacción lo que causa esta aceleración. Aunque el gas se está comprimiendo debido a la reacción química, el la li-



Figura N° 2. Geometría del modelo.

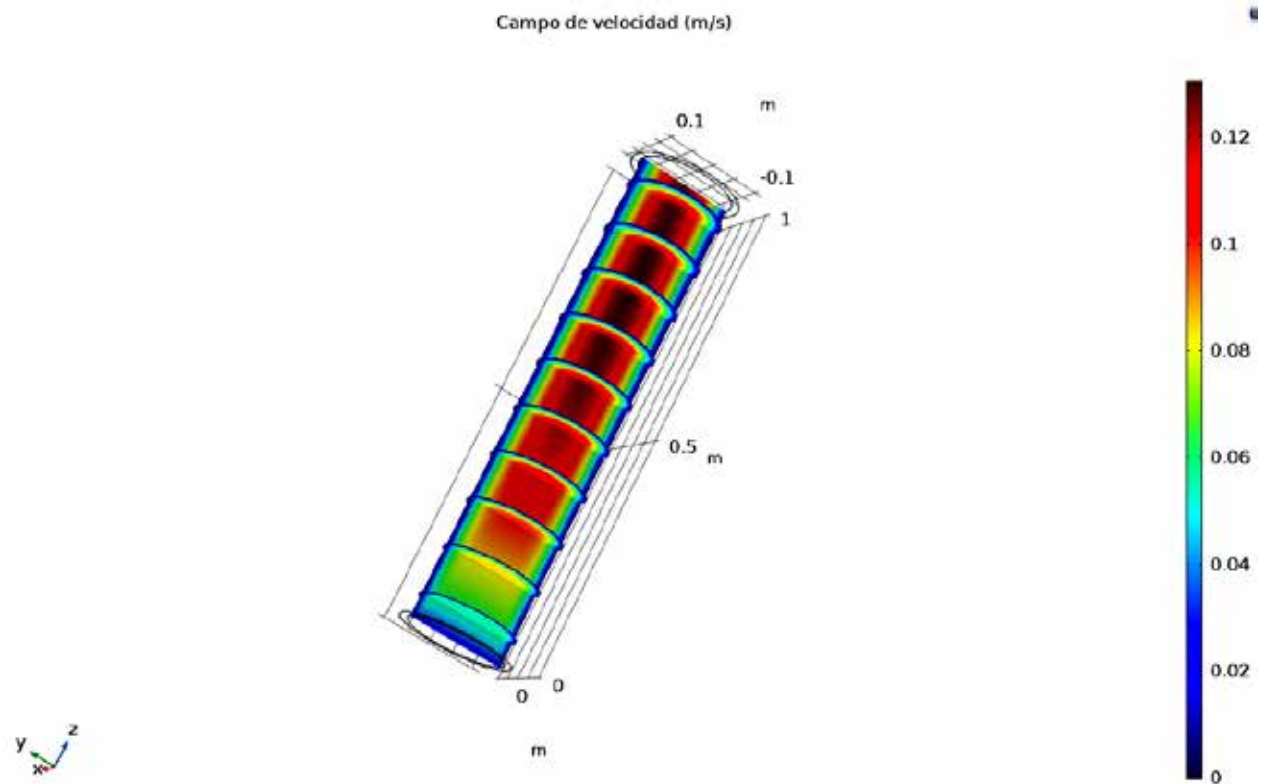


Figura 3. Perfil de velocidad

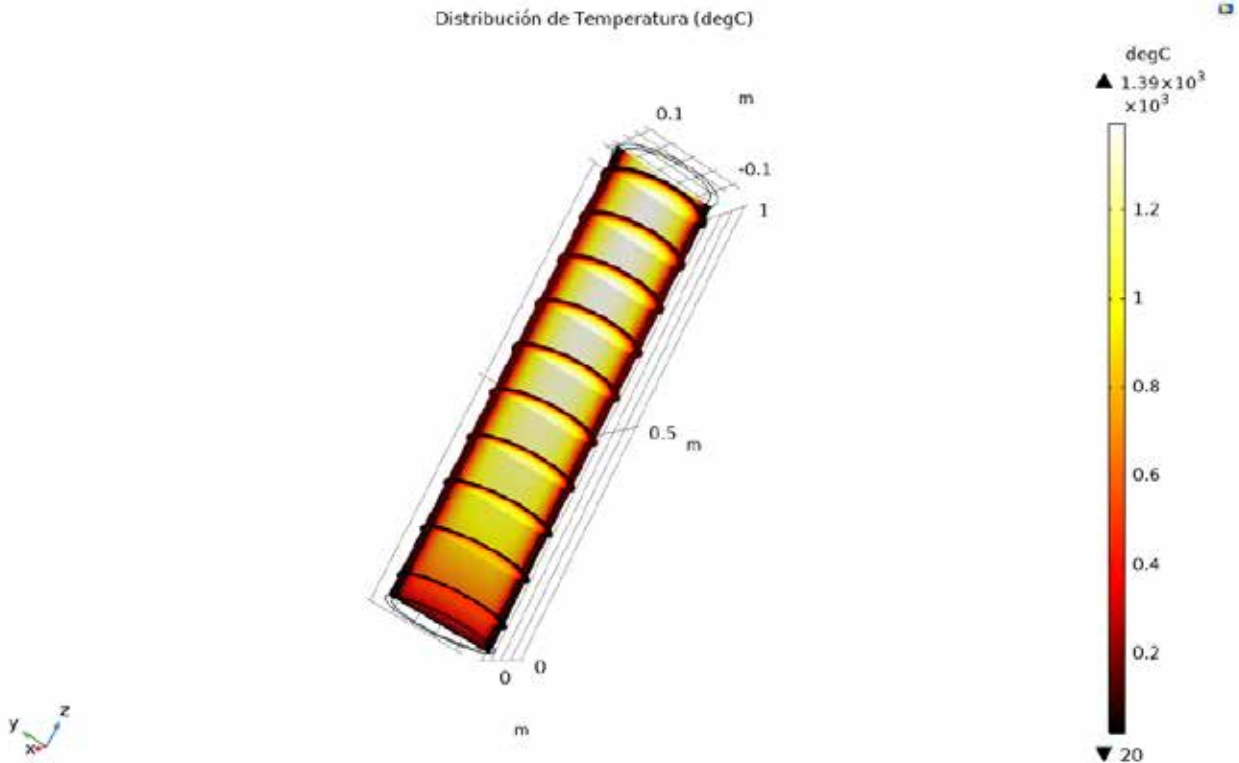


Figura N° 4. Perfil de Temperatura.

beración de calor produce una expansión considerable del sistema, por lo cual el gas no tiene otra opción que acelerar dentro del reactor.

La Figura N° 4 muestra la distribución de temperatura a lo largo del reactor.

El gas ingresa a 20°C y se aprecia que una vez dentro del reactor rápidamente empieza a aumentar su temperatura lo que provoca la expansión del gas y con esto aumenta la velocidad. A la salida, la temperatura promedio alcanza los 1200°C. La pared del reactor producto de la pérdida de calor por convección natural se mantiene a una temperatura promedio de 650°C, lo cual está dentro del rango de trabajo del material (SAE 4340).

La Figura N° 5 muestra la fuente de calor o generación de calor a lo largo del reactor. La fuente de calor está dada por $Q = r \cdot \Delta H$, en donde "r" es la cinética de la reacción química ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) proveniente del módulo de "transporte de especies concentradas", por la entalpía de la reacción ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) de oxidación del CO proveniente del módulo "química". Como la cinética de reacción depende de la concentración de

reactantes y estas son máximas a la entrada, es aquí donde se genera mayor calor, alcanzando un promedio de $7.35 \times 10^5 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$, siguiendo en las paredes del reactor donde alcanza un promedio de $1.5 \times 10^5 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$, finalmente lejos de la entrada y las paredes variación de la cinética deja de ser significativa siendo prácticamente constante en casi todo el reactor, comportamiento que da la menor generación de calor alcanzando un promedio en la salida de $40773 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$.

La Figura N° 6 muestra la fracción molar del CO a lo largo del reactor.

El gas CO ingresa a una fracción molar de 0.63 y se empieza a consumir entrando al reactor siendo mayor su consumo en las paredes del reactor donde llega a una fracción molar de 0.25 en el extremo de salida. La fracción másica promedio a la salida es de 0.32041 lo que indica que la reacción ha tenido solo un 48.56 % de avance. Producto de este mayor consumo de reactivos por reacción química es que en las paredes la cinética de reacción y la generación de calor son mayores.

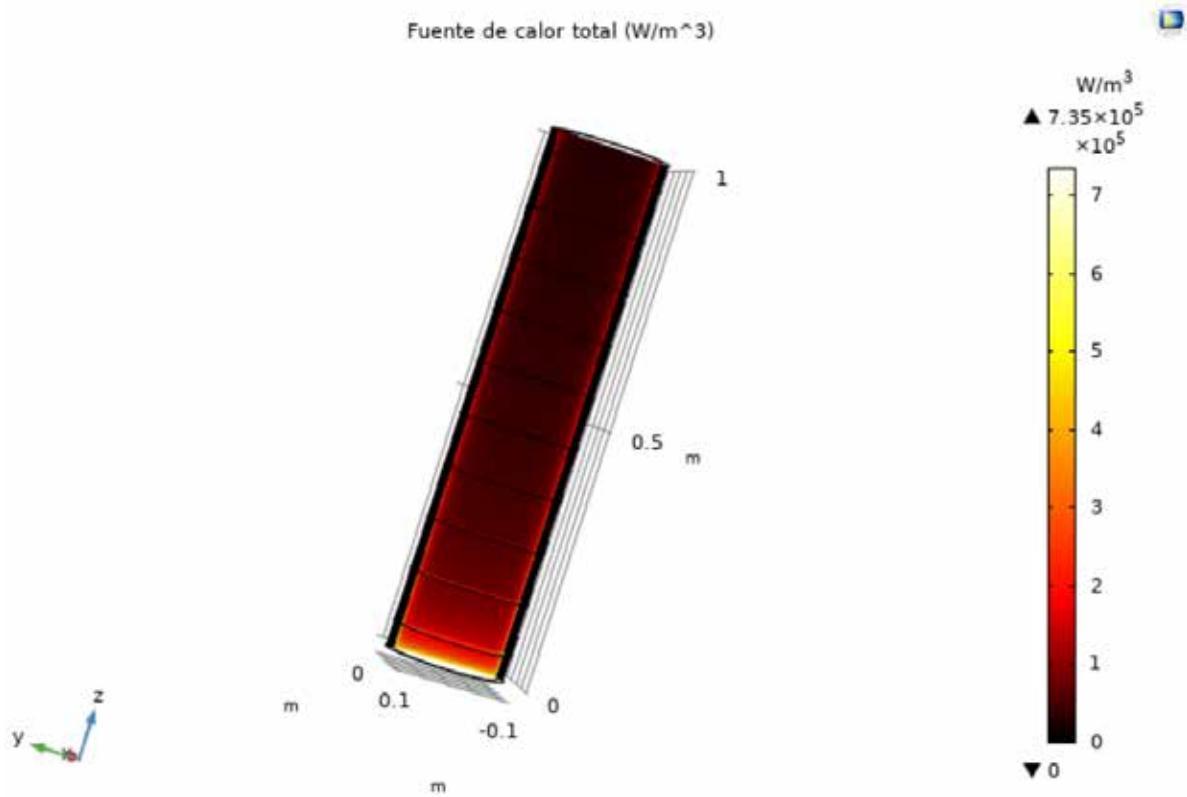


Figura N° 5. Generación de calor dentro del reactor.

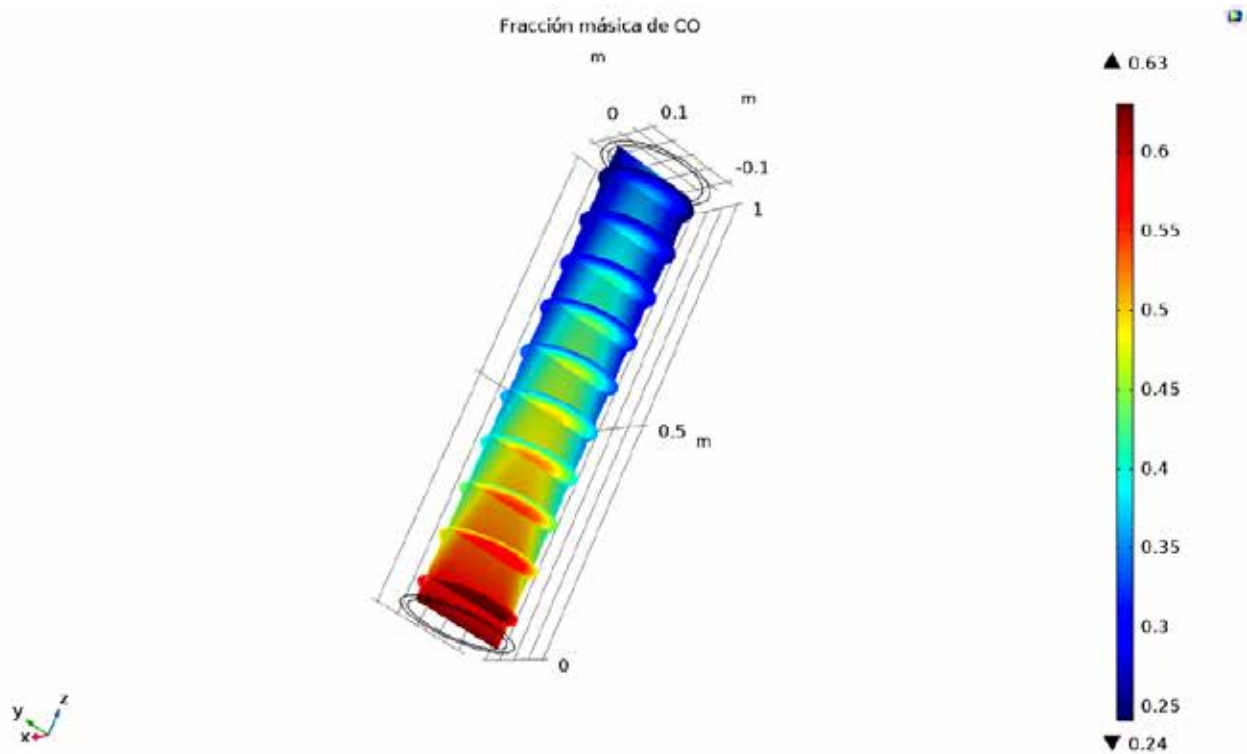


Figura N° 6. Fracción molar de CO a lo largo del reactor.

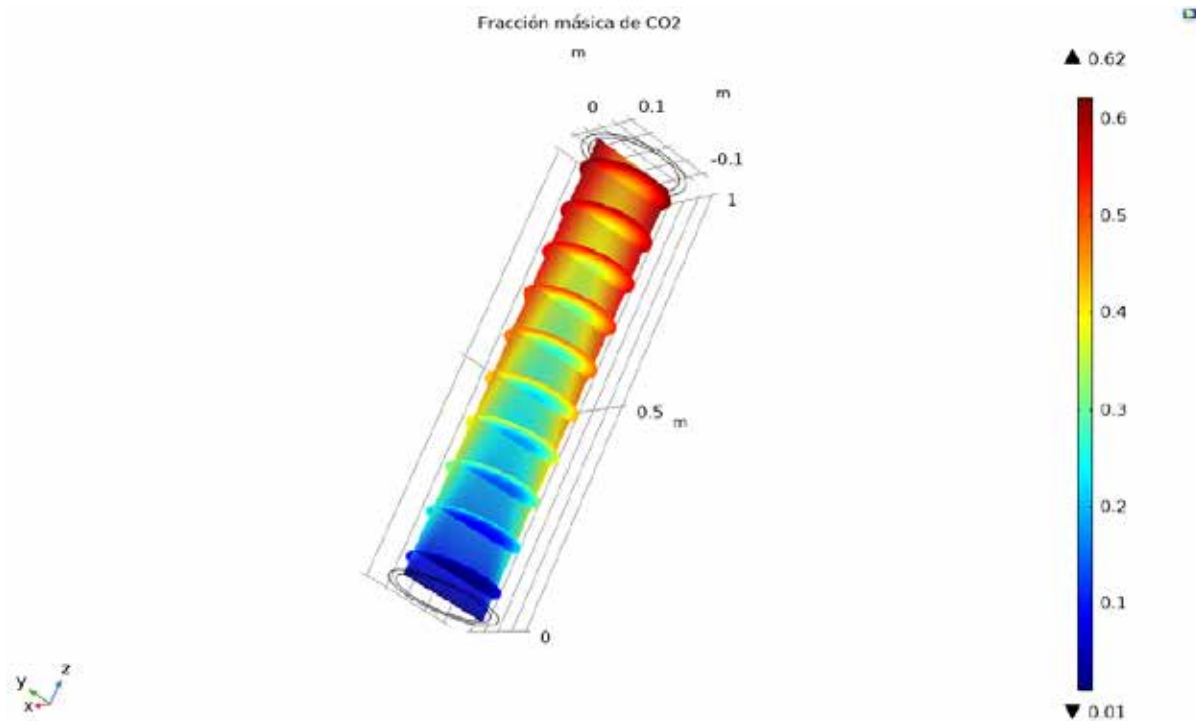


Figura N° 7. Fracción molar de CO_2 a lo largo del reactor.

La Figura N° 7 muestra la fracción molar del CO_2 a lo largo del reactor.

En la región cerca de la pared la fracción en peso es mucho mayor que en la región central debido a que las velocidades en la pared son menores con lo cual aumenta el tiempo de residencia y por ende la generación de CO_2 producto del consumo de CO y O_2 . La fracción másica promedio del CO_2 en la salida es 0.4963. Como ya se informó la fracción másica promedio de CO a la salida es de 0.3204 y finalmente la fracción másica promedio del O_2 en la salida es 0.1833. Donde mayormente avanza la formación de CO_2 , es en las paredes donde la velocidad y temperatura son menores en la dirección radial obteniéndose una fracción másica de 0.55 en la salida. Si bien la fracción másica de CO_2 aumenta a lo largo del reactor hasta un promedio de 0.4963 en el extremo de salida, lo que es indicativo de su formación, los perfiles en la dirección radial producto de los perfiles de velocidad y térmicos son interesantes de considerar en el diseño del reactor

Conclusiones

Se desarrolla un perfil de velocidad en flujo laminar en la longitud del reactor, lo cual afecta el tiempo de residencia de los reactivos y productos radialmente desde el centro a la pared de reactor, que a su vez

afecta la cinética de reacción, que a su vez afecta la generación de calor y está a la formación de CO_2 .

La temperatura sube significativamente hasta un valor máximo de 1200°C en la salida central del reactor, sin embargo, la pared se mantiene protegida a una temperatura promedio de 600°C por su enfriamiento por convección natural con aire, lo cual está dentro del rango de trabajo del material seleccionado. La generación de calor es altamente significativa, aumentando la temperatura y velocidad del fluido a lo largo del reactor.

Si bien la reacción ocurre, para la longitud del reactor esta no se completa ya que se obtiene solo un 48.56% de avance, y, además, la fracción másica promedio de CO a la salida es de 0.3204 y la fracción másica promedio del O_2 en la salida es 0.1833, lo que también es indicativo que los reactantes no se han consumido por completo.

Parámetros de diseño, tales como: diámetro y longitud del reactor, generación de calor modificando la temperatura de entrada lo cual incide en las propiedades térmicas y de transporte de todas las especies y mezclas, la tasa de remoción de calor, generación de turbulencia modificando la velocidad de entrada, etc., deberían evaluarse para aumentar el avance de la reacción.

Referencias

- [1] COMSOL Multiphysics, Comsol Documentation, License 3.3.0.405 2006/08/31, N° 1023343.
- [2] Fogler, H. S., & Fogler, S. H. (1999). Elements of chemical reaction engineering. Pearson Educacion.
- [3] Chen, Y. B., Lei, Z. L., Li, L. Q., & Wu, L. (2006). Experimental study on welding characteristics of CO2 laser TIG hybrid welding process. *Science and Technology of Welding and Joining*, 11(4), 403-411.
- [4] Edwards, K. (2022). Co2 Paintball Tanks vs. Compressed Air—which one?.
- [5] Saito, N., Ogawa, Y., Saso, Y., Liao, C., & Sakei, R. (1996). Flame-extinguishing concentrations and peak concentrations of N2, Ar, CO2 and their mixtures for hydrocarbon fuels. *Fire Safety Journal*, 27(3), 185-200.
- [6] Austin, E. E., Castro, H. F., Sides, K. E., Schadt, C. W., & Classen, A. T. (2009). Assessment of 10 years of CO2 fumigation on soil microbial communities and function in a sweetgum plantation. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(3), 514-520.
- [7] Jerold, B. D., & Kumar, M. P. (2012). Experimental comparison of carbon-dioxide and liquid nitrogen cryogenic coolants in turning of AISI 1045 steel. *Cryogenics*, 52(10), 569-574.
- [8] Bodsworth, C. (1963). Physical chemistry of iron and steel manufacture. Longmans.
- [9] Carpenter, A. M. (2006). Use of PCI in blast furnaces. London, UK: IEA Clean Coal Centre.
- [10] Schievano, A., Pant, D., & Puig, S. (2019). Microbial synthesis, gas-fermentation and bioelectroconversion of CO2 and other gaseous streams. *Frontiers in Energy Research*, 7.
- [11] Zhongming, Z., Linong, L., Xiaona, Y., Wangqiang, Z., & Wei, L. (2018). New, greener prospects for steel waste gases.
- [12] Kealey, G. P. (2009). Carbon monoxide toxicity. *Journal of burn care & research*, 30(1), 146-147.
- [13] Dissociation in a Tubular Reactor, Comsol Documentation, 2017.
- [14] Brokaw, R. S. (1967, January). Ignition kinetics of the carbon monoxide-oxygen reaction. In *Symposium (International) on Combustion (Vol. 11, No. 1, pp. 1063-1073)*. Elsevier.
- [15] Wesselingh, J. A., & Krishna, R. (2000). Mass transfer in multicomponent mixtures (Vol. 203). Delft: Delft University Press.
- [16] Gaskell, D. (2012). An introduction to transport phenomena in materials engineering. Momentum Press.