

# Fundamentos de procesos químicos

# Fundamentos de procesos químicos

**ANDRÉS FELIPE ROJAS GONZÁLEZ**

Ingeniero Químico

Magíster en Ingeniería Química

Doctor en Ingeniería - Área de énfasis Ingeniería Química

Profesor Asociado

Departamento de Ingeniería Química

Facultad de Ingeniería y Arquitectura

Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE MANIZALES

FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

Manizales, 2012

Rojas González, Andrés Felipe

Fundamentos de procesos químicos / Andrés Felipe Rojas  
González - Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de  
Ingeniería y Arquitectura, 2012.

X, 264 p.; 74 il.; 24 cm -- (Libro de texto)

ISBN: 978-958-761-032-1

Palabras clave: 1. Procesos químicos, 2. Balances en estado estable,  
3. Balances de materia, 4. Balances de energía, 5. Análisis de grados de  
libertad

## Fundamentos de procesos químicos

© Universidad Nacional de Colombia  
Sede Manizales  
Facultad de Ingeniería y Arquitectura

© Andrés Felipe Rojas González

ISBN: 978-958-761-032-1

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad Nacional de Colombia, ni genera responsabilidad frente a terceros. El autor asume la responsabilidad por los derechos de autor y conexos contenidos en la obra, así como por la eventual información sensible publicada en ella.

Prohibida la reproducción total o parcial por cualquier medio sin la autorización escrita del titular de los derechos patrimoniales.

Coordinación editorial:

Dirección de Investigación y Extensión de la  
Facultad de Ingeniería y Arquitectura

Corrección de estilo:

Marta Isabel Serna Nieto

Diseño de la carátula:

E. Sotelo Zúñiga

Primera edición, 2012

Impreso y hecho en Manizales, Colombia

# Tabla de contenido

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1</b>	
<b>PRINCIPIOS BÁSICOS DE INGENIERÍA</b>	<b>5</b>
<b>1.1. PROCESOS Y SU REPRESENTACIÓN</b>	<b>5</b>
Definición de proceso y su clasificación	5
Representación de procesos por diagramas de flujo	7
<b>1.2. FUNDAMENTOS EN INGENIERÍA DE PROCESOS</b>	<b>11</b>
Densidad	11
Densidad o concentración molar	11
Gravedad específica	12
Volumen específico	14
Peso molecular promedio	15
Temperatura y escalas de temperatura	16
Presión	17
Condiciones normales	18
Ley de los gases ideales	19
Composición química	20
Concentración	22
Composición en base libre y base de cálculo	24
Estequiometría	29
<b>1.3. PROCEDIMIENTOS MATEMÁTICOS ESPECIALES</b>	<b>34</b>
Dimensión	34
Unidades	35
Dimensionalidad	35
Análisis dimensional	36
Conversión de ecuaciones	43
<b>1.4. PROBLEMAS PROPUESTOS</b>	<b>47</b>

## Capítulo 2

### **COMBUSTIÓN, VAPORES, GASES Y MEZCLAS GASEOSAS 59**

#### **2.1. PROCESOS DE COMBUSTIÓN 59**

Tipos de combustión 59

Gases de combustión 61

El oxígeno y el aire en el proceso de combustión 61

#### **2.2. VAPORES, GASES Y MEZCLAS GASEOSAS 66**

Gas 66

Estado crítico 66

Propiedades pseudocríticas 67

Ecuaciones de estado 68

Vapor 69

Humedad y saturación 71

#### **2.3 PROBLEMAS PROPUESTOS 84**

## Capítulo 3

### **BALANCES DE MATERIA EN OPERACIONES UNITARIAS 93**

#### **3.1. DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS BALANCES DE MATERIA 93**

#### **3.2. ECUACIONES FUNDAMENTALES 95**

Ecuación general 95

Simplificación de la ecuación general 96

Ecuaciones fundamentales en balances de materia sin reacción química 96

Relaciones adicionales 97

Análisis de grados de libertad 98

#### **3.3 BALANCES DE MATERIA EN UNA ÚNICA UNIDAD 101**

Balances de materia con entrada y salida única 101

Balances de materia con múltiples entradas y salidas 102

#### **3.4 BALANCES DE MATERIA EN MÚLTIPLES UNIDADES 107**

Relaciones adicionales 107

Análisis de grados de libertad 107

#### **3.5 PROBLEMAS PROPUESTOS 113**

#### Capítulo 4

<b>BALANCES DE MATERIA EN PROCESOS UNITARIOS: BALANCES POR COMPONENTE</b>	<b>125</b>
<b>4.1 ECUACIONES FUNDAMENTALES</b>	<b>126</b>
Ecuación general de balances de materia	126
Ecuaciones fundamentales en balances de materia con reacción química	127
<b>4.2. BALANCES DE MATERIA EN UNA ÚNICA UNIDAD</b>	<b>130</b>
Balances de materia con entrada y salida única, y única reacción química	130
Balances de materia con entrada y salida única, y múltiples reacciones químicas	134
Balances de materia con múltiples entradas y salidas, y única reacción química	140
Balances de materia con múltiples entradas y salidas, y múltiples reacciones químicas	141
<b>4.3. BALANCES DE MATERIA EN MÚLTIPLES UNIDADES</b>	<b>148</b>
Relaciones adicionales	148
Análisis de grados de libertad	148
<b>4.4. DEPENDENCIA O INDEPENDENCIA LINEAL DE LAS REACCIONES QUÍMICAS</b>	<b>155</b>
Matriz estequiométrica	155
<b>4.5. PROBLEMAS PROPUESTOS</b>	<b>158</b>

#### Capítulo 5

<b>BALANCES DE MATERIA EN PROCESOS UNITARIOS: BALANCES POR ELEMENTO</b>	<b>173</b>
<b>5.1 ECUACIONES FUNDAMENTALES</b>	<b>174</b>
Ecuación general de balance de materia elemental	174
Ecuaciones fundamentales en balances de materia elemental	174
<b>5.2 INDEPENDENCIA LINEAL DE LOS BALANCES POR ELEMENTO</b>	<b>176</b>
Matriz atómica	177

<b>5.3.</b>	<b>ANÁLISIS DE GRADOS DE LIBERTAD</b>	<b>184</b>
<b>5.4.</b>	<b>PROBLEMAS PROPUESTOS</b>	<b>197</b>
<b>Capítulo 6</b>		
	<b>BALANCE DE ENERGÍA</b>	<b>205</b>
<b>6.1.</b>	<b>BALANCE DE ENERGÍA SIN REACCIÓN QUÍMICA</b>	<b>205</b>
	Deducción de la ecuación de balance de energía sin reacción química	206
	Balance de energía con entrada y salida única, y una sustancia	210
	Balance de energía con entrada y salida única, y múltiples sustancias	210
	Balance de energía con múltiples entradas y salidas, y una sustancia	210
	Balance de energía con múltiples entradas y salidas, y múltiples sustancias	210
	Simplificaciones de la ecuación general del balance de energía	211
	Cálculo de la entalpía	212
	Análisis de grados de libertad	215
<b>6.2.</b>	<b>BALANCE DE ENERGÍA CON REACCIÓN QUÍMICA</b>	<b>224</b>
	Conceptos básicos en balance de energía con reacción química	224
	Deducción de la ecuación de balance de energía con reacción química	228
	Balance de energía con entrada y salida única, y múltiples reacciones químicas	230
	Balance de energía con múltiples entradas y salidas, y una reacción química	230
	Balance de energía con múltiples entradas y salidas, y múltiples reacciones químicas	230
	Análisis de grados de libertad	231
<b>6.3.</b>	<b>PROBLEMAS PROPUESTOS</b>	<b>239</b>
	<b>NOMENCLATURA</b>	<b>249</b>
	<b>GLOSARIO</b>	<b>253</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>261</b>

# Introducción

Los procesos químicos son un conjunto de operaciones y procesos unitarios en los que ocurre una transformación de materia prima y materiales secundarios, en productos de mayor valor agregado, considerando que las transformaciones son económicamente rentables y amigables con el medio ambiente. En general, el estudio de los fundamentos de los procesos químicos puede dividirse en dos partes: la primera corresponde a los balances de materia y energía en operaciones unitarias; mientras que la segunda se dedica a los balances de materia y energía en procesos unitarios. Sin embargo, también es posible dividirlo en balances de materia y en balances de energía por separado, como lo hacían las escuelas de ingeniería, en especial las de Ingeniería Química, en la década de los 80. En este texto se presentan las herramientas necesarias y fundamentales para abordar casos generales y algunos particulares de los procesos químicos industriales, en lo que respecta a los balances de materia y energía, de procesos y operaciones unitarias, en forma conjunta. Estas herramientas se complementan con ejercicios resueltos y propuestos, para que el estudiante de ingeniería (Agroindustrial, Alimentos, Procesos, Petróleo, Ambiental y Química), comprenda los conceptos de forma clara y precisa. Los ejercicios son originales del autor y son el resultado de varios años de enseñanza de la asignatura llamada anteriormente Balances de Materia y Energía.

Este texto se caracteriza porque presenta ejercicios complementarios al libro *Balances de Materia y Energía* de G.V. Reklaitis que data de 1989; amplía la forma de especificar los problemas a través del análisis de grados de libertad; presenta de una forma más clara las ecuaciones de balance de energía de la obra de Re-



klaitis que son confusas para el estudiante, y aborda temas de otros textos como el libro de Felder y Rousseau, Himmelblau y Murphy. También presenta el tema de balances de materia elementales que muy pocos o apenas un par de libros se atreven a abordar. Sin embargo, esta obra no está concebida como un tratado extenso de los fundamentos de los procesos químicos, sino como un texto guía que se espera resulte de utilidad para los estudiantes en cualquier nivel de pregrado. Este trabajo no presenta tablas y gráficos en forma deliberada, con el fin de incentivar a los estudiantes a investigar y consultar otras fuentes bibliográficas especializadas, como libros técnicos y revistas científicas actualizadas.

El objetivo principal de este documento, es ofrecer a los estudiantes de ingeniería una herramienta metodológica más clara, ya que actualmente se encuentran en unos cuantos libros que no son fáciles de comprender y con expresiones matemáticas generales de una gran complejidad. Para alcanzar dicho objetivo, el texto presenta las ecuaciones matemáticas de balances de materia y energía, para los diferentes casos que pueden ocurrir en la industria: desde sistemas con entrada y salida única, única sustancia y sin reacción química, en una sola unidad de proceso, hasta sistemas con múltiples entradas y salidas, múltiples sustancias y múltiples reacciones químicas, en procesos de múltiples unidades. Esto se encuentra acompañado de una minuciosa explicación del análisis de grados de libertad, involucrando la deducción de un orden de solución del problema, llamado por Reklaitis "Orden de Cálculo", y la forma de escoger la ubicación de la base de cálculo.

Los temas se distribuyen en seis capítulos y un glosario que aclara algunos conceptos necesarios en la comprensión de los procesos químicos. El capítulo 1 se dedica a los conceptos básicos de ingeniería relacionados con la representación de los procesos químicos, definiciones de variables de proceso como densidad, volumen, presión, temperatura y concentración, para sustancias puras y mezclas, estequiometría, al igual que procedimientos matemáticos especiales como la conversión de ecuaciones y el análisis dimensional empleado para obtener expresiones matemáticas que representan un fenómeno físico. En el capítulo 2 se trata el proceso de combustión junto con las teorías de vapores, gases y mezclas

gaseosas, y se explica cómo se construye e interpreta la carta psicrométrica. Los capítulos 3, 4 y 5 se dedican a los balances de materia en operaciones y procesos unitarios. Estos tres capítulos muestran la forma de especificar y resolver un problema de balance de materia, ya sea para un proceso conformado por una sola unidad sin reacción química, hasta un proceso en el que intervienen múltiples unidades y múltiples reacciones químicas. El capítulo 6 examina el balance de energía con y sin reacción química en procesos de una unidad o de múltiples unidades, incluido el cambio de fase que pueden experimentar las sustancias. Cada capítulo cuenta con ejemplos resueltos y problemas planteados por cada uno de los temas, mostrando siempre la aplicación del método de Reklaitis, presentado en forma sistemática y secuencial.

# CAPÍTULO 1

# Principios básicos de ingeniería

Este capítulo tiene como objetivo introducir conceptualmente al estudiante de ingeniería en lo que se refiere a procesos físicos y químicos, su representación por diagramas de flujo y variables de operación. De igual manera busca hacer una ligera revisión de conceptos de química e introducirlos en el análisis dimensional, que es muy utilizado en el quehacer diario del ingeniero. Los temas aquí tratados son básicos para abordar sin dificultad los capítulos siguientes del texto.

## 1.1. PROCESOS Y SU REPRESENTACIÓN

### Definición de proceso y su clasificación

Un proceso es una agrupación de transformaciones físicas, químicas, biológicas, o una combinación entre ellas, económicamente rentables, ambientalmente sostenibles y que se realizan sobre materias primas dadas para convertirlas en un producto deseado que generalmente es de mayor valor económico [Fonseca, 1999]. En términos generales, a un proceso entran insumos (vapor, agua, energía), materias primas y materiales secundarios; y salen energía desperdiciada, productos de desecho, productos principales, productos secundarios, materias primas y materiales secundarios que no reaccionaron. Además, en un proceso puede haber recirculación de energía recuperada y recirculación de materiales (materias primas y materiales secundarios recuperados), como se observa en la figura 1.1 [Reif, 1990].

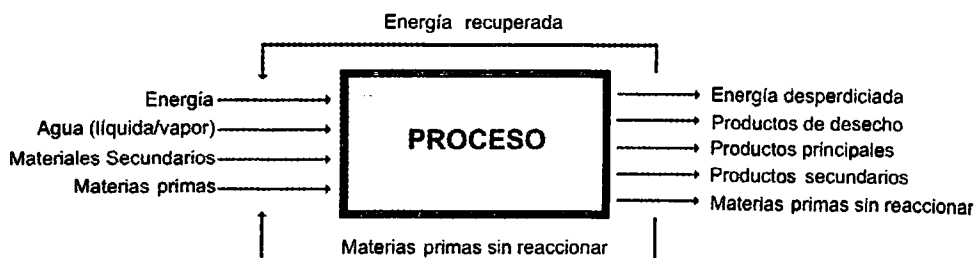


Figura 1.1. Esquema general de un proceso industrial

Los procesos se pueden clasificar de dos maneras: De acuerdo con el tipo de operación y según si ocurre o no reacción química [Fonseca, 1999].

**Clasificación de los procesos de acuerdo con el tipo de operación.** Los procesos se dividen en intermitentes, semi-intermitentes y continuos.

- a. **Procesos Intermitentes:** Llamados también procesos *batch*, por lotes o por cochadas. En este tipo de proceso, una cantidad dada de materia prima se alimenta a un sistema casi instantáneamente, y por medios físicos o químicos se logra algún cambio o reacción; al final del cambio o al culminar la reacción se retiran los productos para iniciar una nueva operación. Se caracteriza porque la masa no atraviesa los límites del sistema entre el momento de la alimentación de los reactivos y el momento del vaciado de los productos. Es decir, no hay entrada ni salida de material al sistema mientras que ocurre el cambio.
- b. **Procesos Semi-intermitentes:** También llamados procesos *semibatch*, semicontinuos o semilotes. Aquí las entradas de materia prima son casi instantáneas, mientras que la salida de los productos es continua, ocurriendo el vaciado o evacuación de materia. También puede ocurrir el proceso contrario, es decir, hay entrada continua de materias primas pero no hay salida de productos, por lo tanto hay acumulación de materia en el proceso.
- c. **Procesos Continuos:** Llamados también procesos no intermitentes. Aquí, tanto las entradas de materias primas como las salidas de los productos

fluyen continuamente durante el transcurso del cambio físico o químico de las materias primas.

**Clasificación de los procesos según si ocurre o no reacción química.** Un proceso involucra principalmente tres etapas: una etapa inicial que es la adecuación de la materia prima, la cual es seguida por una segunda etapa donde ocurre un cambio químico, físico-químico, biológico o bioquímico; la tercera etapa consiste en la separación y concentración de los productos. Tanto la etapa inicial como la etapa final se caracterizan porque hay un cambio físico ya sea de la materia prima o de los productos. Las operaciones que intervienen en estas dos etapas, donde ocurren principalmente la transferencia y los cambios de materia y energía, que se llevan a cabo por medios físicos, se llaman **Operaciones Unitarias**. Las operaciones que intervienen en la segunda etapa donde se presenta una transformación química, físico-química, biológica o bioquímica, son llamadas **Procesos Unitarios**. En la Tabla 1.1 se presenta un listado de las operaciones y los procesos unitarios más frecuentes en la industria [Ocon, 1970; Fonseca, 1999].

### **Representación de procesos por diagramas de flujo**

Un diagrama de flujo es una representación gráfica de las diferentes etapas (operaciones y procesos unitarios) de un proceso, que se ubican de manera secuencial de acuerdo con el orden en el que aparecen en el proceso real. En un diagrama de flujo, cada etapa se representa en general por un símbolo, bloque o rectángulo, al cual llegan y salen los flujos de materiales representados por flechas que unen estos símbolos. Un diagrama de flujo proporciona la siguiente información [Valiente, 1986; Capera, 1992; Murphy, 2007; Fonseca, 1999]:

- Representa la secuencia de equipos, operaciones y procesos unitarios en todo el proceso real.
- Muestra simbólicamente los procesos de manufactura.
- Indica las cantidades transferidas de masa y energía.
- Cada símbolo representa una acción específica.
- Indica todas las actividades que se realizan.
- Muestra las tomas de decisión.

- Señala tiempos de espera.
- Indica cuáles son los resultados.
- Muestra dónde comienza y termina el proceso.

**Tabla 1.1.** Algunas operaciones y procesos unitarios

Operación unitaria		Proceso unitario	
Absorción	Floculación	Aireación	Hidrólisis
Adsorción	Flotación	Alquilación	Isomerización
Agitación	Fluidización	Amonólisis	Neutralización
Almacenamiento	Flujo de Fluidos	Aromatización	Nitración
Aumento de tamaño (Aglomeración)	Homogenización	Calcinación	Nitrificación
Biolixiviación	Humidificación	Caustización	Oxidación
Centrifugación	Liofilización	Cloración	Pasteurizado
Clasificación	Lixiviación	Cocido	Pirólisis
Coagulación	Manejo de materiales	Combustión	Polimerización
	Mezclado		
Congelación	Reducción de tamaño (molienda)	Deshidrogenación	Purificación
Cristalización	Secado	Diasotización y acoplamiento	Reducción
	Sedimentación	Electrólisis	
Decantación	Segmentación	Esterificación	
Desbaste	Sublimación	Fermentación	
Desorción		Formación de silicatos	
Destilación		Fotodegradación	
		Halogenación	
Enfriamiento	Tamizado		
Escaldado	Trnsferencia de calor	Hidroformilación	
	Transporte	Hidrogenación	
Evaporación	Trituración	Hidrogenólisis	
Extracción	Ultrafiltración		
Filtración			

Un diagrama de flujo se utiliza cuando:

- Se requiere conocer o mostrar de forma global un proceso.
- Se necesita una guía que permita un análisis sistemático de un proceso.
- Se necesita tener un conocimiento básico común a un grupo de personas.

Los diagramas de flujo se clasifican en dos tipos [Valiente, 1986; Fonseca, 1999]:

**De acuerdo con la cantidad de información suministrada.**

- Diagrama de flujo cualitativo.** Se caracteriza porque se muestra el flujo de materiales, las operaciones y procesos unitarios involucrados, los equipos

necesarios e información especial sobre temperatura y presión de operación.

- b. **Diagrama de flujo cuantitativo.** Presentan información respecto a las cantidades de materias primas y materiales secundarias, a las cantidades de productos y subproductos elaborados, además de la información suministrada por un diagrama cualitativo.
- c. **Diagrama de flujo combinado.** Incluye, además de la información presentada por un diagrama de cuantitativo, la localización de equipos de medida (registradores y controladores de P, T), la ubicación de válvulas de control e instrumentos especiales, y además, pueden estar acompañados por tablas que dan información adicional sobre los equipos, cantidades y clases de reactivos involucrados y cálculos básicos.

**De acuerdo con la profundidad de la información suministrada.**

- a. **Diagrama Elemental.** Un diagrama elemental es la forma más simple de expresar gráficamente un proceso y comúnmente se conoce como diagrama de flujo de bloques. Está constituido por pequeños bloques rectangulares y flechas, con los nombres de las operaciones o procesos unitarios o pasos particulares del proceso, escrito dentro del bloque. Se caracteriza porque no da información adicional del proceso, no relaciona el número o clase de equipos que representan una misma operación o proceso unitario, y da un conocimiento muy global del proceso.
- b. **Diagrama simbólico general.** Los diagramas simbólicos generales muestran las operaciones y procesos unitarios por medio de símbolos estándares con el propósito de facilitar la interpretación y comunicación entre el ingeniero de diseño y el lector de los diagramas. En estos diagramas no se incluye información sobre el tamaño o capacidad de los equipos, no incluye las cantidades o volúmenes de materias primas, materiales de procesos o servicios empleados, ni las cantidades o volúmenes de los productos o subproductos generados. En la figura 1.2 se presentan algunos símbolos empleados para representar equipos dentro de un proceso en un diagrama simbólico [Ulrich, 1988; Reif, 1990].

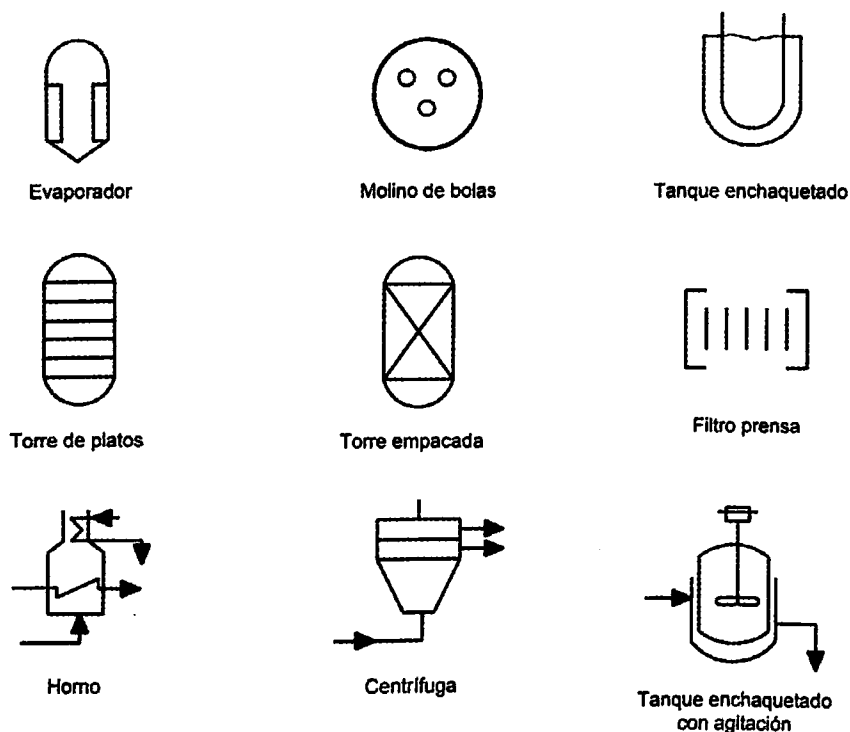


Figura 1.2. Símbolos usados para representar equipos

- c. **Diagrama simbólico específico.** En este tipo de diagrama se incluyen elementos muy significativos como el número de niveles o pisos donde se ubica el equipo, la capacidad de los equipos que realizan una misma operación, el tamaño de cada equipo, el ordenamiento y arreglo de los equipos, las áreas específicamente enfatizadas en la actual producción, las áreas destinadas para mejoras a futuras ampliaciones, y los servicios de proceso como agua, vapor y aire. Estos diagramas se emplean en el campo de diseño y construcción, y en operación y funcionamiento de procesos y plantas.



## 1.2. FUNDAMENTOS EN INGENIERÍA DE PROCESOS

La ingeniería básica de procesos requiere del conocimiento de algunos conceptos como densidad másica y molar, gravedad específica, volumen específico, peso molecular promedio de una mezcla, temperatura, presión, condiciones normales de operación, composición química, composición en base libre de un componente, base de cálculo y estequiometría. Términos que en gran parte tienen que ver con las condiciones de operación de un proceso. A continuación se hace una breve descripción de estos términos [Hougen, 1964; Rodríguez, 1982; Valiente, 1986b; Reif, 1990; González, 1995; Himmelblau, 1997; Felder, 2003; Cuervo, 2008]:

### Densidad ( $\rho$ )

Es una propiedad física definida como la relación entre la masa (dimensión fundamental o magnitud primaria que mide la cantidad de materia contenida en un cuerpo) y su volumen (dimensión o magnitud secundaria que mide el espacio ocupado por un cuerpo) [Rodríguez, 1982; Cuervo, 2008].

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \frac{g}{cm^3}, \frac{lb}{ft^3}, \frac{lb}{gal}, \frac{kg}{m^3}$$

La densidad de los líquidos y sólidos no cambia significativamente con la presión pero si cambian con la T. La densidad del agua a 4°C es:

$$\rho_{H_2O} = 1 \frac{g}{cm^3} = 1000 \frac{kg}{m^3} = 62.43 \frac{lb}{ft^3} = 8.345 \frac{lb}{gal}$$

Para una mezcla de  $n$  componentes la densidad de la mezcla está dada por:

$$\text{Para mezclas gaseosas:} \quad \rho_m = \sum_{s=1}^S \rho_s \quad (1.1)$$

$$\text{Para mezclas líquidas:} \quad \rho_m = \sum_{s=1}^S Z_s \rho_s \quad (1.2)$$

Para volúmenes aditivos y no aditivos la densidad se puede calcular a través de las siguientes expresiones [Murphy, 2007]:

$$\text{Aditivos:} \quad \frac{1}{\rho_m} = \sum_{s=1}^S \frac{w_s}{\rho_s} \quad (1.3)$$

$$\text{No aditivos:} \quad \rho_m = \sum_{s=1}^S w_s \rho_s \quad (1.4)$$

Donde  $w_s$  es la fracción másica y  $z_s$  es la fracción volumétrica.

### Densidad o concentración molar (C)

La densidad molar de una sustancia es el número de moles presentes de esa sustancia por unidad de volumen de la mezcla o de la solución [Rodríguez, 1982; Cuervo, 2008].

$$C_s = \frac{\text{moles de } s}{\text{unidad de volumen de la mezcla}}, \quad C_s = \frac{\rho_s}{M_s} \quad \left\langle \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}, \frac{\text{lbmol}}{\text{ft}^3}, \frac{\text{kgmol}}{\text{m}^3} \right\rangle \quad (1.5)$$

La densidad molar de la mezcla, C, está dada por:

$$C = C_A + C_B + \dots + C_S = \sum_{s=A}^S C_s = \frac{\rho_m}{M} \quad (1.6)$$

### Gravedad específica, G

Llamada también peso específico relativo o densidad relativa. La gravedad específica de la sustancia A es la relación entre la densidad de la sustancia A y la densidad de la sustancia de referencia a condiciones específicas de T y P [Rodríguez, 1982; Cuervo, 2008].

$$G_{T/TR} = \frac{\rho_A}{\rho_R} \quad (1.7)$$

La gravedad específica es un valor adimensional (no tiene unidades), dado que es la relación de dos densidades, las cuales tienen las mismas unidades y se cancelan. Para líquidos y sólidos la sustancia de referencia es el agua a 4°C (60°F). Para gases la sustancia de referencia es el aire, pero también se puede utilizar como sustancia de referencia el H<sub>2</sub>, el N<sub>2</sub>, el CO<sub>2</sub>, o cualquier otro gas, a condicio-

nes normales o a cualquier estado de referencia dado. Para gases:

$$\rho_A = \frac{P^* M_A}{RT_A} \quad (1.8)$$

$$\rho_R = \frac{P^* M_R}{RT_R} \quad (1.9)$$

Donde  $P$  es la presión del sistema,  $M_A$  y  $M_R$  es el peso molecular de la sustancia A y de la sustancia de referencia R,  $R$  es la constante universal de los gases, y  $T_A$  y  $T_R$  son las temperaturas de las sustancia A y R a las que están dadas las densidades. En condiciones iguales de presión  $P$  y temperatura  $T$  del sistema, la gravedad es:

$$G = \frac{M_A}{M_R} \left( \frac{T_R}{T_A} \right) \quad (1.10)$$

**Escalas de gravedad específica.** Son relaciones matemáticas arbitrarias que expresan la gravedad específica en "grados". Estas escalas indican las concentraciones de las sustancias en términos de la gravedad específica [Hougen, 1964; Reif, 1990].

Para la industria de alimentos se tienen principalmente tres escalas:

- **Grados Brix (°Bx).** Utilizada para reportar la gravedad específica de soluciones azucaradas, jarabes y meladuras en la industria del azúcar, que son más livianas que el agua. 1°Bx representa 1% en peso de azúcar en agua.

$$^{\circ}Bé = \frac{140}{G} - 130 \quad (1.11)$$

- **Grados Baumé (°Be).** Utilizada para mediciones de gravedad específica de ácidos y líquidos pesados y livianos respecto al agua. Medida a 60°F.

Para sustancias más ligeras que el agua:  $^{\circ}Bx = \frac{400}{G} - 400 \quad (1.12)$

Para sustancias más pesadas que el agua:  $^{\circ}Bé = 145 - \frac{145}{G} \quad (1.13)$

- **Grados Quevenne (°Qe).** Utilizada en la industria láctea para determinar la gravedad específica de la leche. Como ejemplo, 30° Quevenne equivale a una gravedad específica de 1.03.

$$^{\circ}Qe = 1000(G - 1) \quad (1.14)$$

Para la industria del alcohol

- **Grados Gay-Lussac (°GL).** Escala utilizada para reportar el contenido de alcohol en las bebidas alcohólicas comerciales (ron, aguardiente, tequila, cerveza, piña colada, cocteles, etc.), medida a través de un alcoholímetro. 1°GL equivale a 1% en volumen de alcohol.
- **Grados Twaddle (°Tw).** Se utiliza solamente para líquidos más pesados que el agua. Se emplea en licores industriales en general.

$$^{\circ}Tw = 200(G - 1) \quad (1.15)$$

- **Grados Richter (°Rt).** Empleada para determinar el contenido alcohólico.

Para la industria del petróleo

- **Grados API (°API).** API American Petroleum Institute. Usada para expresar la densidad de los productos petrolíferos. La mayoría de los productos derivados del petróleo son más ligeros que el agua. Con G a 60°F/60°F.

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{G} - 131.5, \quad G = \frac{141.5}{^{\circ}API + 131.5} \quad (1.16)$$

**Volumen específico,  $\bar{V}$**

El volumen específico de un compuesto es el recíproco de la densidad, y se define como la relación del volumen por unidad de masa, o por unidad de mol.

$$ft^3/lb, \quad m^3/kg, \quad lt/kg, \quad cm^3/g, \quad m^3/kgmol, \quad ft^3/lbmol$$

El volumen específico de sólidos y líquidos es independiente de la T y P, mientras que para gases sí depende de la T y P. Su cálculo implica el conocimiento de las relaciones de los estados correspondientes, es decir, a través de ecuaciones de estado, que se estudiarán en el siguiente capítulo [Rodríguez, 1982; Cuervo, 2008].

$$\bar{V} = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}, \quad \bar{V}_m = \sum_{s=1}^S \bar{V}_s, \quad \bar{V} = \frac{1}{C} \quad (1.17)$$

### Peso molecular promedio, $\bar{M}$

Es el peso molecular de una mezcla, formada por S compuestos, que puede considerarse como un único compuesto, cuando su composición no cambia durante un proceso o en una parte de él. El peso molecular promedio es empleado para calcular la densidad de mezclas [Rodríguez, 1982; Murphy, 2007].

$$\bar{M} = \frac{\rho_m}{C} \quad (1.18)$$

donde C es la concentración molar

$$\bar{M} = \frac{\text{masa total de la mezcla}}{\text{número total de moles}} = \frac{m_T}{n_T} = \frac{m_T}{\sum_{s=1}^S n_s} \quad (1.19)$$

$$\bar{M} = M_A x_A + M_B x_B + \dots + M_S x_S = \sum_{s=1}^S M_s x_s \quad (1.20)$$

$$\frac{1}{\bar{M}} = \sum_{s=1}^S \frac{w_s}{M_s} \quad (1.21)$$

Donde  $n_s$  son las moles de la sustancia s,  $x_s$  y  $w_s$  son las fracciones molares y másicas del componente s, respectivamente.

### Ejemplo 1.1

Determine el peso molecular promedio del aire empleando:

- La composición del aire en fracción mol
- La composición de aire en fracción másica

### **Solución**

- a. La composición molar del aire es 21% de oxígeno y 79% de nitrógeno, entonces el peso molecular del aire es:

$$\bar{M} = M_{O_2} x_{O_2} + M_{N_2} x_{N_2} = 32 * 0.21 + 28 * 0.79 = 28.84 \approx 29$$

- b. La composición másica del aire es 23.3% de oxígeno y 76.7% de nitrógeno, entonces el peso molecular del aire es:

$$\frac{1}{\bar{M}} = \frac{w_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{w_{N_2}}{M_{N_2}} = \frac{0.233}{32} + \frac{0.767}{28} = 28.84 \approx 29$$

### **Temperatura y escalas de temperatura**

La temperatura se define como la medida de la energía cinética promedio de las moléculas de una sustancia en su estado de agregación dado [Felder, 2003], aunque Maxwell define la temperatura de un cuerpo como “una medida de su estado térmico considerado como su capacidad para transferir calor a otros cuerpos” [Himmelblau, 1997]. La medición de la temperatura se realiza básicamente empleando un termómetro. En términos generales, la temperatura se determina a partir de la medición de una propiedad física de la sustancia: la resistencia eléctrica de un conductor, empleando un termómetro de resistencia; el voltaje de la unión de dos metales diferentes en un termopar; los espectros de radiación emitida por el cuerpo en un pirómetro; y el volumen de una masa dada de un fluido que tiene la propiedad de dilatarse con el calor, en un termómetro de bulbo. Para la determinación cuantitativa de la temperatura se inventaron las escalas de temperatura, entre las más comunes, la escala Fahrenheit, inventada por el Físico Alemán Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736); la escala Celsius, inventada por el Astrónomo Suizo Anders Celsius (1701-1744); la escala Rankine, inventada por el ingeniero escocés W.J.M. Rankine (1820-1872); y la escala Kelvin, inventada por el Físico Escocés William Kelvin (1824-1907). Las escalas Celsius y Fahrenheit están basadas en una escala relativa respecto al punto de congelación y ebullición del agua a nivel del mar, mientras que Kelvin

y Rankine son escalas absolutas basadas en que la temperatura más baja que se puede alcanzar en la naturaleza es el cero absoluto (0K o 0°R) y no hay temperatura negativas. Existen expresiones matemáticas que relacionan estas escalas de temperatura, así [Reif, 1990; Cuervo, 2008]:

$$T(^{\circ}F) = 1.8 T(^{\circ}C) + 32 \quad (1.22)$$

$$T(^{\circ}R) = T(^{\circ}F) + 459.67 \quad (1.23)$$

$$T(^{\circ}R) = 1.8 T(K) \quad (1.24)$$

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273.15 \quad (1.25)$$

### Presión

La presión es definida como la fuerza que ejerce un objeto, sin importar su estado de agregación, sobre una determinada área. Hay diferentes formas de medir dicha fuerza, las cuales toman diferentes nombres, así [Reif, 1990, Himmelblau, 1997; Cuervo, 2008]:

- a. **Presión atmosférica.** Es la presión ejercida por el peso de la atmósfera que rodea la tierra hasta una altitud aproximada de 500 Km sobre el nivel del mar. La presión a esta altura es cero. La presión atmosférica depende de las condiciones climáticas, por lo cual puede aumentar o disminuir en un 5%.
- b. **Presión absoluta.** Está referida al cero absoluto, el cual corresponde al vacío total. La presión absoluta es la suma de la presión atmosférica y la presión relativa medida en un manómetro.
- c. **Presión relativa.** Llamada presión manométrica. Es la diferencia entre la presión absoluta y la presión atmosférica. Está referida a la presión atmosférica. Puede ser positiva o negativa.
- d. **Presión de vacío.** Diferencia de presiones entre la presión atmosférica y el cero absoluto.
- e. **Presión diferencial.** Diferencia entre dos presiones.

- f. **Presión manométrica.** Es la presión registrada en un manómetro. Es la misma presión relativa.
- g. **Presión barométrica.** La presión barométrica es la misma presión atmosférica. Corresponde al peso de la atmósfera por unidad de superficie. Para la determinación de la presión a cualquier altura sobre el nivel del mar hasta una altura de 10 km, se emplea la siguiente expresión:

$$P = P_{ref} e^{-1.183 \times 10^{-4} h} \quad (1.26)$$

La presión de referencia  $P_{ref}$  es la presión atmosférica a nivel del mar en las unidades que se desea obtener la presión atmosférica a una determinada altura, y  $h$  es la altura en metros, a la que se va a medir la presión atmosférica.

- h. **Presión parcial.** La presión parcial es dada para cada componente dentro de una mezcla, y se define como la presión ejercida por las moléculas de un componente sobre un recipiente si estuviera completamente solo, ocupando todo el volumen de la mezcla, a las mismas condiciones de temperatura a la que está la mezcla. La presión parcial del componente  $s$  está dada por el producto entre la composición molar del componente  $s$  y la presión total del sistema, así:

$$P_s = y_s * P \quad (1.27)$$

Según la Ley de Dalton, la presión total de un sistema compuesto por  $S$  sustancias está dado por:

$$P = \sum_{s=1}^S P_s \quad (1.28)$$

### Condiciones normales

Son estados de referencia fijos, empleados para determinar las propiedades físicas y químicas de las sustancias gaseosas. Existen muchos estados de referencia, pero el más universalmente aceptado es el que corresponde a 0°C y 1 atm. Bajo estas condiciones, en la tabla 1.2 se presentan algunos valores del volumen molar normal. Las condiciones normales de T y P tienen los siguientes valores [Cuervo, 2008]:



Temperatura:

$$0^{\circ}\text{C} = 273.15^{\circ}\text{K} = 32^{\circ}\text{F} = 492^{\circ}\text{R}$$

Presión:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 29.92 \text{ inHg} = 14.70 \text{ lb}_f / \text{in}^2 = 1.033 \text{ kg}_f / \text{cm}^2 = 101.325 \text{ kPa} = 33.9 \text{ ft H}_2\text{O}$$

Tabla 1.2. Valores del volumen molar normal

VOLUMEN	UNIDAD MOLAR
22.414 L o 22414 cm <sup>3</sup>	1 mol
22.414 m <sup>3</sup> o 22414 L	1 kgmol
359.046 ft <sup>3</sup>	1 lbmol

### Ley de los gases ideales

Un gas se considera como ideal si el volumen de sus moléculas es despreciable y la distancia media entre las moléculas de una sustancia es bastante grande como para ignorar los efectos de las fuerzas intermoleculares. Los gases ideales obedecen la siguiente relación [Valiente, 1986b]:

$$PV = nRT \tag{1.29}$$

Donde:

$P$  → presión absoluta del gas

$V$  → volumen total ocupado por el gas

$n$  → número total de moles del gas

$T$  → temperatura absoluta del gas

$R$  → constante universal de los gases ideales

Los valores de  $R$  se obtienen reemplazando los valores de  $P$ ,  $V$ ,  $n$  y  $T$  como condiciones normales en la ecuación.

$$R = \frac{PV}{nT} \quad (1.30)$$

Algunos valores de la constante universal de los gases, R, son:

0.08206 atm L / mol K	10.73 psia ft <sup>3</sup> /lbmol °R
0.08206 atm m <sup>3</sup> / kgmol K	62.36 mmHg L /mol K
82.06 atm cm <sup>3</sup> /mol K	999.90 mmHg ft <sup>3</sup> /lbmol K
8.206x10 <sup>-5</sup> atm m <sup>3</sup> / mol K	37.2 atm L /lbmol K
8.314 kJ / kgmol K	8.314 kPa m <sup>3</sup> /kgmol K
0.08314 bar L / mol K	2.09 kPa m <sup>3</sup> /lbmol °R
0.08314 bar m <sup>3</sup> / kgmol K	0.7302 atm ft <sup>3</sup> / lbmol °R
1545.3 lbf ft / lbmol °R	18540 psia in <sup>3</sup> /lbmol °R
1.986 BTU /lbmol °R	21.9 in Hg ft <sup>3</sup> / lbmol °R
1.986 kcal /kgmol K	62.3656 mmHg m <sup>3</sup> / kgmol K
1.986 cal / mol K	

### Composición química

La composición química de una mezcla de sustancias indica las proporciones en que cada uno de los componentes que conforman la mezcla se encuentra presentes en ella. Hay varias formas de expresar la composición química de una mezcla, que se explican a continuación [Rodríguez, 1982; González, 1985; Cuervo, 2008]:

**Fracción másica (w).** También conocida como fracción en peso o composición másica y es la relación entre la masa de la sustancia de interés y la masa total de todas las sustancias presentes en la mezcla.

$$w_s = \frac{\text{masa de la especie } s}{\text{masa total}} = \frac{m_s}{m_T} = \frac{m_s}{\sum_{s=1}^S m_s} \quad (1.31)$$

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + m_C} \quad w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B + m_C} \quad w_C = \frac{m_C}{m_A + m_B + m_C} \quad (1.32)$$

También está dada como una función de densidades:

$$w_A = \frac{\rho_A}{\rho_m} \quad w_A = \frac{\rho_A}{\sum_{s=1}^S \rho_s} \quad (1.33)$$

La suma de las fracciones másicas de todos los componentes de una mezcla es siempre 1

$$W_A + W_B + W_C = 1 \quad (1.34)$$

**Porcentaje en peso (%P).** Es la fracción másica multiplicada por 100.

$$\%P_s = \frac{m_s}{m_T} * 100 = \frac{m_s}{\sum_{s=1}^S m_s} * 100 = w_s * 100 \quad (1.35)$$

Tanto la fracción másica como el porcentaje en peso se utilizan generalmente para expresar composición de mezclas de sólidos y líquidos.

**Fracción molar ( $x_s$ ).** También conocida como composición molar. Es la relación entre las moles de la sustancia de interés y las moles totales en la mezcla.

$$x_s = \frac{\text{moles de la especie } s}{\text{moles totales de la mezcla}} = \frac{n_s}{n_T} = \frac{\frac{m_s}{M_s}}{\sum_{s=1}^S \frac{m_s}{M_s}} \quad (1.36)$$

$$\sum_{s=1}^S x_s = x_A + x_B + \dots + x_S = 1 \quad (1.37)$$

En términos generales, la fracción molar se emplea para expresar la composición de mezclas gaseosas.

**Porcentaje molar (%m).** El porcentaje molar de cada componente de una mezcla o solución es igual a la fracción molar del componente multiplicado por 100.

$$\%m_s = x_s * 100 \quad (1.38)$$

$$\sum_{s=1}^S (\%m_s) = 100\% \quad (1.39)$$

**Fracción volumétrica ( $Z_s$ ).** Es la relación entre el volumen de cada uno de los componentes dividido por el volumen total de la mezcla o solución, expresadas a las mismas condiciones de presión y temperatura.

$$Z_s = \frac{\text{volumen de la especie } s}{\text{volumen total}} = \frac{V_s}{V_T} = \frac{V_s}{\sum_{s=1}^S V_s} \quad (1.40)$$

Para una mezcla binaria

$$Z_A = \frac{V_A}{V_A + V_B}, \quad Z_B = \frac{V_B}{V_A + V_B} \quad (1.41)$$

$$Z_A + Z_B + Z_C \dots + Z_n = 1 \quad \sum_{s=1}^S Z_s = 1 \quad (1.42)$$

En mezclas gaseosas, la fracción volumétrica o composición en volumen es igual a la composición molar, así como también a la fracción de presiones, siempre y cuando se hable de gases ideales. Esto no se cumple para gases reales, líquidos y sólidos.

**Porcentaje volumétrico (%V).** El porcentaje volumétrico de cada uno de los componentes de una mezcla o solución es la fracción volumétrica de cada componente multiplicado por 100.

$$\%V_s = Z_s * 100 \quad (1.43)$$

$$\sum_{s=1}^S \%V_s = 100 \quad (1.44)$$

El porcentaje volumétrico se utiliza para indicar la composición, principalmente de mezclas gaseosas y en algunas ocasiones para soluciones líquidas, como las soluciones de agua y alcohol.

### Concentración

La concentración se define como la cantidad de un soluto presente en una cantidad específica de disolvente o disolución, en una mezcla de dos o más componentes [Garzón, 1990].

**Molaridad (M).** Es el número de moles de soluto disuelto en un litro de solución.

$$M = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litro de solución}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \quad (1.45)$$

**Molalidad (m).** Es el número de moles de soluto disueltas en un kilogramo de solvente.

$$m = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kilogramos de solvente}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right] \quad (1.46)$$

**Normalidad (N).** Es el número de equivalentes de soluto disueltos en un litro de solución.

$$N = \frac{\text{números equivalentes}}{\text{litro de solución}} \quad (1.47)$$

**Partes por millón (ppm).** Es una forma de expresar la concentración de un componente cuando se trata de soluciones extremadamente diluidas. Las ppm indican las partes del componente *i* presentes en un millón de partes del solvente. Esta relación puede darse en peso, en volumen, o en moles para las mezclas gaseosas.

$$1 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ mg de soluto}}{1 \text{ kg de solvente}} = \frac{1 \text{ gmol de soluto}}{1 \times 10^6 \text{ gmol de solvente}} \quad (1.48)$$

$$1 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ mg de soluto}}{1 \text{ litro de solvente}} = \frac{1 \text{ g de soluto}}{1 \times 10^6 \text{ g de solvente}} \quad (1.49)$$

**Partes por billón (ppb).** Indica las partes del soluto presentes en un billón de partes de solvente. 1ppm=1000 ppb

$$1 \text{ ppb} = \frac{\mu\text{g de soluto}}{\text{kg de solvente}} \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} \right] = \frac{1 \text{ g de soluto}}{1 \times 10^9 \text{ g de solvente}} = \frac{1 \text{ gmol de soluto}}{1 \times 10^9 \text{ gmol de solvente}} \quad (1.50)$$

Otras formas de expresar la concentración son:

- Peso por unidad de volumen

$$\frac{\text{lb soluto}}{\text{ft}^3 \text{ solución}} \quad , \quad \frac{\text{g de soluto}}{\text{L de solución}} \quad , \quad \frac{\text{kg de soluto}}{\text{m}^3 \text{ solución}}$$

Una solución de NaOH al 8% p/v, quiere decir que hay 8 g de NaOH disueltos en 100 ml de solución.

- Moles por unidad de volumen

$$\frac{\text{lbmol soluto}}{\text{ft}^3 \text{ solución}} \quad , \quad \frac{\text{mol de soluto}}{\text{L de solución}} \quad , \quad \frac{\text{kgmol de soluto}}{\text{m}^3 \text{ solución}}$$

### Composición en base libre y base de cálculo

**Composición en base libre de un componente.** Se habla de composición de una mezcla en base libre de uno o varios componentes cuando se reporta la composición de la mezcla sin tener en cuenta uno o varios de sus componentes, es decir, dichos componentes no aparecen en el reporte de composición aunque estén presentes en la mezcla. La base libre de un componente se emplea cuando una sustancia de la mezcla sufre una variación durante la operación o proceso unitario al que es sometida la mezcla. Esta variación ocurre debido a que el componente puede sufrir adsorción, absorción, condensación, evaporación o porque reacciona químicamente con otras sustancias. Cuando el componente es agua, se habla entonces de composición en base seca o en base libre de agua.

**Composición en base húmeda.** Se dice que un material está húmedo cuando el agua es uno de sus constituyentes. Se habla de composición en base humedad cuando se incluye el agua en la composición reportada del material. Por ejemplo, si un lodo tiene 10% de agua en base húmeda significa que hay 10 unidades en peso de agua por cada 100 unidades en peso de lodo húmedo. Esto quiere decir que hay 10 lb de agua por cada 100lb de lodo húmedo. Por lo tanto, la

composición del sólido en base humedad expresa el contenido de agua como un porcentaje del sólido húmedo (relación entre la masa de agua y la masa de sólido húmedo).

**Composición en base seca.** Se habla de composición en base seca cuando en la composición de la mezcla se excluye el agua sin importar que esté presente. Por ejemplo, si un lodo tiene 10% de agua en base seca significa que hay 10 unidades en peso de agua por cada 100 unidades en peso de lodo seco, es decir, hay 10 lb de agua por cada 100 lb de lodo seco. Por lo tanto, la composición en base seca expresa el contenido de agua como un porcentaje del sólido seco (relación entre la masa de agua y la masa de sólido seco).

### **Ejemplo 1.2**

Se mezclan 100kg de harina de Tilapia que contiene 5% en peso de humedad (b.h.), con 50kg de harina de Mojarra que contiene 15% en peso de humedad (b.h.). Determine:

- El porcentaje de agua en la mezcla en base seca
- El porcentaje de agua en la mezcla en base húmeda

### **Solución**

Cantidad de agua presente en la harina de Tilapia,  $m_{H_2O T}$  :

$$m_{H_2O T} = 100 * 0.05 = 5\text{kg de agua}$$

Cantidad de agua presente en la harina de Mojarra,  $m_{H_2O M}$  :

$$m_{H_2O M} = 50 * 0.15 = 7.5\text{kg de agua}$$

Masa total de harina:

$$m_{Harina} = 100 + 50 = 150\text{kg de harina}$$

Masa total de agua:

$$m_{H_2O \text{ Harina}} = 5 + 7.5 = 12.5 \text{ kg de agua}$$

Masa de harina seca:

$$m_{\text{Harina seca}} = 150 - 12.5 = 137.5 \text{ kg de harina seca}$$

a. El porcentaje de agua en la mezcla en base seca es:

$$\% \text{ agua} = \frac{12.5}{137.5} * 100 = 9.09\% \text{ b.s.}$$

b. El porcentaje de agua en la mezcla en base húmeda es:

$$\% \text{ agua} = \frac{12.5}{150} * 100 = 8.33\% \text{ b.h.}$$

### **Ejemplo 1.3**

La composición química de un gas de combustión de una caldera donde se quema bagazo con carbón es la siguiente:

CO <sub>2</sub>	15%	CO	1%
H <sub>2</sub> O	3%	H <sub>2</sub>	2%
NO <sub>2</sub>	1.5%	SO <sub>2</sub>	0.5%
N <sub>2</sub>	77%		

Determine:

- La composición del gas de combustión en base seca
- La composición del gas de combustión en base seca libre de H<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub>

### **Solución**

- Se considera que el gas de combustión tiene una masa molar de 100 kg-mol. Con esta consideración, los porcentajes molares dados por el enunciado del problema se transforman directamente a sus valores molares así:



CO <sub>2</sub>	15 kgmol
CO	1 kgmol
H <sub>2</sub> O	3 kgmol
H <sub>2</sub>	2 kgmol
NO <sub>2</sub>	1.5 kgmol
SO <sub>2</sub>	0.5 kgmol
N <sub>2</sub>	77 kgmol

La composición del gas de combustión en base seca se obtiene determinando las moles totales del gas de chimenea sin las moles del agua. Posteriormente, se dividen las moles de cada uno de los gases por las moles totales del gas de chimenea sin considerar las moles del agua:

$$n_{\text{gas seco}} = 100 - 3 = 97 \text{ kg de gas seco}$$

Para el cálculo del porcentaje molar se tiene:

$$\%molar_{CO_2} = \frac{15}{97} * 100\% = 15.464\%$$

$$\%molar_{CO} = \frac{1}{97} * 100\% = 1.031\%$$

$$\%molar_{H_2} = \frac{2}{97} * 100\% = 2.062\%$$

$$\%molar_{NO_2} = \frac{1.5}{97} * 100\% = 1.546\%$$

$$\%molar_{SO_2} = \frac{0.5}{97} * 100\% = 0.515\%$$

$$\%molar_{N_2} = \frac{77}{97} * 100\% = 79.381\%$$

- b. La composición del gas de combustión en base seca libre de H<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub> se obtiene inicialmente determinando las moles totales del gas de chimenea sin las moles de agua, de H<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub>. Posteriormente, se dividen las moles de cada uno de los gases (diferentes al H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>) por las moles totales del gas de chimenea sin considerar las moles de agua, de H<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub>:

$$n_{\text{gas seco,bl de } H_2 \text{ y } N_2} = 100 - 3 - 2 - 77 = 18 \text{ kg de gas seco}$$

Para el cálculo del porcentaje molar se tiene:

$$\%molar_{CO_2} = \frac{15}{18} * 100\% = 83.33\%$$

$$\%molar_{CO} = \frac{1}{18} * 100\% = 5.55\%$$

$$\%molar_{NO_2} = \frac{1.5}{18} * 100\% = 8.33\%$$

$$\%molar_{SO_2} = \frac{0.5}{18} * 100\% = 2.78\%$$

**Base de cálculo.** La base de cálculo es una cantidad determinada de sustancia, que entra o sale del proceso, la cual se elige para realizar los cálculos necesarios para resolver el problema. Esta cantidad se especifica como primera etapa en la solución de problemas. La base de cálculo puede ser [Hougen, 1964; González, 1985; Reklaitis, 1989; Reif, 1990]:

- Un tiempo
- Una cantidad de masa o moles de material
- Un flujo másico o molar
- Un volumen

La base de cálculo puede seleccionarse tomando una cantidad de:

- a. Una de las corrientes o flujos que entran o salen del proceso.
- b. Uno de los componentes activos que entra o sale del proceso.
- c. Uno de los componentes inertes que entra o sale del proceso.

Las bases de cálculo recomendadas son 1, 100 o 1000, ya sea kg, h, moles, ft<sup>3</sup>, etc.

## Estequiometría

Es la rama de la química que estudia las proporciones en las que se combinan entre sí los elementos o compuestos que intervienen en una reacción química [Hougen, 1964; González, 1985; Garzón, 1990; Murphy, 2007].

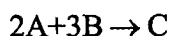
**Ecuación química.** Es una representación simbólica de una reacción química. Tiene dos funciones fundamentales [Garzón, 1990].

1. Indica cuáles son los reactantes y cuáles son los productos.
2. Indica las cantidades y composiciones relativas de reactantes y de productos.

Los números que acompañan cada especie química en una ecuación química son llamados coeficientes estequiométricos.

### ***Ejemplo 1.4***

¿Qué representa la siguiente ecuación química?



### **Solución**

Esta ecuación química indica que 2 moléculas de A reaccionan con 3 moléculas de B, para producir 1 molécula de C. De igual manera se puede decir que 2 moles de A reaccionan con 3 moles de B, para producir 1 mol de C.

**Cantidad estequiométrica.** Se habla de cantidades estequiométricas cuando los reactivos están presentes en cantidades proporcionales indicadas por la ecuación química. En otras palabras, es la cantidad teórica que se requiere de cada uno de los reactivos para que se consuman completamente. La cantidad este-

quiométrica de cada sustancia está dada por sus coeficientes estequiométricos, una vez la ecuación química se encuentre correctamente balanceada.

**Relaciones estequiométricas.** La relación estequiométrica de dos especies moleculares que participan en una reacción química, es el cociente entre sus coeficientes estequiométricos, cuando la ecuación química está correctamente balanceada. Esta relación se emplea como factor de conversión para calcular la cantidad consumida o producida de un reactivo o producto en particular, a partir de las cantidades dadas de otro reactivo o producto que participa en la reacción.

### ***Ejemplo 1.5***

Para la reacción  $2A + 3B \rightarrow C$ , ¿Qué relaciones estequiométricas se tienen?

### **Solución**

Se tienen las siguientes relaciones estequiométricas:

$$\frac{2 \text{ moles de A consumido}}{1 \text{ mol de C producido}}, \frac{1 \text{ mol de C producido}}{3 \text{ moles de B consumido}}$$
$$\frac{2 \text{ moles de A consumido}}{3 \text{ moles de B consumido}}, \frac{3 \text{ moles de B consumido}}{1 \text{ mol de C producido}}, \text{ etc.}$$

**Procedimiento para resolver problemas con relaciones estequiométricas.** Se recomienda el siguiente procedimiento para resolver problemas que implique el uso de las relaciones estequiométricas:

1. Use el peso molecular para calcular el número de moles del reactivo o producto dado. Esto es, se divide la masa del reactivo o producto dado por su peso molecular.
2. Obtenga el número de moles del reactivo o producto de interés a partir del número de moles del reactivo o producto conocido (dado), multiplicando

por la relación estequiométrica correcta que relaciona las dos sustancias.

3. Convierta el número de moles del producto o reactivo de interés a unidades de masa multiplicando por su peso molecular.

**Reactivo límite.** El reactivo límite es aquel que se encuentra presente en una proporción menor que la estequiométrica respecto a los otros reactivos. Es decir, es el reactivo que desaparece o se consume primero si la reacción se completa. Si todos los reactivos se encuentran presentes en proporción estequiométrica, entonces ninguno de los reactivos es el reactivo límite. Las cantidades de los productos dependerán de la cantidad del reactivo límite que ha reaccionado y en estas condiciones los productos obtenidos contendrán parte de los reactivos que no reaccionan químicamente [Reif, 1990; Himmelblau, 1997].

**Determinación del reactivo límite.** Cuando en una reacción química intervienen dos o más reactivos, uno de ellos es el reactivo límite. Para determinar cuál de los reactivos es el reactivo límite se procede de la siguiente forma:

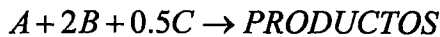
1. Se fija un reactivo como el reactivo de referencia.
2. Se calculan las relaciones molares reales entre cada uno de los reactivos (diferentes al reactivo de referencia) y el reactivo de referencia. Las moles reales son las moles alimentadas al proceso. Se calculan las relaciones molares teóricas (dadas por la estequiometría de la reacción) entre cada uno de los reactivos diferentes al reactivo de referencia y el reactivo de referencia.
3. Se comparan las relaciones molares reales con las relaciones molares teóricas para cada reactivo.
4. Si la relación molar real es menor que la relación molar teórica, el reactivo límite es la sustancia que se localiza en el numerador de la relación molar.
5. Si la relación molar real es mayor que la relación molar teórica, el reactivo límite es la sustancia que se localiza en el denominador de dicha relación molar.

$$\left(\frac{n_i}{n_r}\right)_{real} < \left(\frac{n_i}{n_r}\right)_{teórica} \Rightarrow \text{Reactivo límite} \rightarrow \nearrow \frac{n_i}{n_r} \quad (1.51)$$

$$\left(\frac{n_i}{n_r}\right)_{real} > \left(\frac{n_i}{n_r}\right)_{teórica} \Rightarrow \text{Reactivo límite} \rightarrow \searrow \frac{n_i}{n_r} \quad (1.52)$$

**Ejemplo 1.6**

Sea la reacción química:



Determine el reactor límite de la reacción anterior, si se alimentan 2 moles de A, 3 moles de B y 4 moles de C a un reactor.

**Solución**

- Se toma como reactivo de referencia la sustancia A
- Se calculan las relaciones molares reales y teóricas entre las sustancias B y A, y entre C y A y se comparan

$$\begin{aligned} \left(\frac{n_B}{n_A}\right)_r &= \left(\frac{3}{2}\right)_r = 1.5 < \left(\frac{n_B}{n_A}\right)_T &= \left(\frac{2}{1}\right)_T = 2 \\ \left(\frac{n_C}{n_A}\right)_r &= \left(\frac{4}{2}\right)_r = 2 > \left(\frac{n_C}{n_A}\right)_T &= \left(\frac{0.5}{1}\right)_T = 0.5 \end{aligned}$$

- De la relación entre B y A, se encuentra que B es reactor límite respecto A. De la relación entre C y A, se encuentra que A el reactor límite respecto a C.
- Al comparar estos resultado se tiene:
 

B < A
A < C

Entonces B < C, por lo tanto B < A < C.

**Respuesta:** B es el reactivo límite de los tres; C y A están en exceso

**Reactivo en exceso.** El reactivo en exceso es aquel que se agrega en cantidades mayores a la estequiométrica. Si el reactivo límite se ha consumido totalmente, en los productos está presente la cantidad de reactivo en exceso que se empleó.

**Porcentaje en exceso.** Es la cantidad adicional agregada de un reactivo (expresada como porcentaje) respecto a su ***cantidad teórica*** necesaria para reaccionar con ***todo el reactivo límite***. La cantidad teórica que reacciona se refiere a la cantidad de reactivo que reacciona con todo el reactivo límite [Valiente, 1986b; Himmelblau, 1997].

$$\% \varepsilon = \frac{\text{moles en exceso}}{\text{moles necesarias para reaccionar con todo el reactivo límite}} * 100 \quad (1.53)$$

$$\% \varepsilon = \frac{\text{cantidad agregada} - \text{cantidad teórica que reacciona}}{\text{cantidad teórica que reacciona}} * 100 \quad (1.54)$$

$$\text{Cantidad agregada} = \text{cantidad teórica que reacciona} * \left(1 + \frac{\% \varepsilon}{100}\right) \quad (1.55)$$

**Conversión, X.** Llamada también grado de finalización, es el porcentaje de la cantidad original del reactivo límite que reacciona químicamente. Es el mismo grado de cumplimiento multiplicado por 100 [Reif, 1990].

$$X = \frac{\text{cantidad del reactivo que reacciona}}{\text{cantidad total del reactivo agregado}} * 100 \quad (1.56)$$

**Rendimiento, R.** El rendimiento de un proceso químico establece la relación entre lo producido y lo invertido en dicho proceso, en términos de flujo o materiales [Reif, 1990].

Rendimiento basado en la alimentación  $R_o$

$$R_o = \frac{\text{moles formadas de producto deseado}}{\text{moles alimentadas del reactivo límite}} \quad (1.57)$$

Reactivo basado en el consumo del reactivo

$$R_c = \frac{\text{moles formadas de producto deseado}}{\text{moles consumidas del reactivo límite}} \quad (1.58)$$

Si interviene más de un producto y más de un reactivo, es necesario especificar claramente el reactivo en el que se basa el rendimiento. En general, el rendi-

miento se puede definir como [Felder, 2003]:

$$R = \frac{\text{moles reales obtenidas de producto P}}{\text{moles teóricas obtenidas de P si todo el reactivo límite rxn para formar P}} \quad (1.59)$$

**Selectividad, S.** La selectividad es el cociente entre las moles obtenidas de un producto determinado que usualmente es el deseado y las moles de otro producto, que por lo regular es el producto indeseado o secundario [Felder, 2003].

$$S = \frac{\text{moles formadas de producto deseado}}{\text{moles formadas de producto indeseado}} \quad (1.60)$$

Los valores altos de rendimiento y selectividad significan que se logró suprimir las reacciones secundarias indeseadas en relación con la reacción deseada. Otra forma para determinar la selectividad es por medio de:

$$S = \frac{\text{moles del reactivo A convertido en el producto deseado}}{\text{moles de reactivo A consumido}} \quad (1.61)$$

### 1.3. PROCEDIMIENTOS MATEMÁTICOS ESPECIALES

#### Dimensión

Es una propiedad que puede [Cuervo, 2008; White, 2008]:

1. Medirse, como la longitud (L), el tiempo ( $\Theta$ ), la masa (M), la temperatura (T), la cantidad de materia (mol), la fuerza (F), la energía (H). A estas dimensiones se les llaman dimensiones fundamentales o magnitudes primarias.
2. Calcularse al multiplicar o dividir dimensiones fundamentales tales como: velocidad (L/  $\Theta$ ), aceleración (L/  $\Theta^2$ ), viscosidad (M/L  $\Theta = F \Theta / L^2$ ), volumen (L<sup>3</sup>), rugosidad de la tubería (L), caída de presión (F/L<sup>2</sup>=M/L  $\Theta^2$ ), flujo de calor (H/  $\Theta$ ), constante gravitacional  $g_c$  (ML/F  $\Theta^2$ ), capacidad calorífica (FL/MT=L<sup>2</sup>/  $\Theta^2 T$ ), conductividad térmica (F/  $\Theta T = M / \Theta^3 T$ ). A estas dimensiones se les conocen como dimensiones o magnitudes secundarias.



## Unidades

Las unidades son valores específicos de dimensiones que se han definido por convención, como gramos para masa, horas o minutos para tiempo, centímetros o pies para longitud, grados Kelvin o centígrados para temperatura, etc. Las unidades pueden tomarse como variables algebraicas cuando las cantidades se suman, restan, multiplican o dividen. Para el Sistema Internacional (SI) las unidades básicas son: metro, kilogramo, segundo, ampere, Kelvin, mol y candela [Cuervo, 2008; White, 2008].

## Dimensionalidad

**Cantidad dimensional.** Es simplemente aquella que está definida por una magnitud y el nombre de una unidad de medición, por ejemplo, 26 Lb, aquí 26 es la magnitud y Lb es la unidad de medida. La manipulación de cantidades dimensionales opera bajo las siguientes reglas:

1. La suma o resta de cantidades que están todas expresadas en las mismas unidades, producen un resultado expresado en dichas unidades.
2. La suma o resta de cantidades que están expresadas en unidades diferentes no tiene sentido.
3. La multiplicación o división de cantidades expresadas en unidades arbitrarias, producen un resultado cuyas unidades estarán determinadas por el producto o cociente de las unidades de dichas cantidades.
4. La división de cantidades expresadas en las mismas unidades, produce como resultado una cantidad adimensional, es decir, se obtiene una cantidad sin unidades, dado que se cancelan entre sí.
5. El producto de cantidades expresadas en las mismas unidades da un resultado cuyas unidades corresponden a las unidades originales elevadas a una potencia dada por el número de veces que se multiplica dicha unidad.

**Cantidad adimensional.** Es una cantidad que está definida por una magnitud y no tiene una unidad de medición. También se define una cantidad adimensional como aquella cuya combinación de variables da un número sin unidades. Una cantidad adimensional puede ser un número puro como 3, 9.8, 12/17, Ln 4, sen 30,  $\pi$ , e, o una combinación multiplicativa o divisiva o una mezcla entre éstas, cuyo resultado no tiene unidades. Las cantidades adimensionales son:

- Un exponente, como: 2 en T<sup>2</sup>.
- Funciones trascendentales, como: log, Ln, exp., sen, tan, cosh.
- Argumentos de funciones trascendentales, como: 10<sup>3</sup>, log 25, e<sup>-2</sup>, sen 30

**Grupos o números adimensionales.** Un grupo adimensional es una combinación de variables para la cual todas las dimensiones se anulan [González, 1985; White, 2008]. Por ejemplo:

- El número de Reynolds	$Re = \frac{\rho D v}{\mu}$	$Re = \frac{\frac{M}{L^3} * L * \frac{L}{\theta}}{\frac{M}{L\theta}}$
- El número de Prandtl	$Pr = \frac{C_p \mu}{k}$	$Pr = \frac{\frac{FL}{MT} * \frac{M}{L\theta}}{\frac{F}{T\theta}}$

### Análisis dimensional

El análisis dimensional es un tratamiento algebraico de las dimensiones consideradas en una expresión matemática, independientemente de su valor numérico. El análisis dimensional tiene como objetivos [Perry, 2008; White, 2008]:

- Reducir el número de variables.
- Dar una guía de cómo realizar experimentos sobre modelos a escala.

- Desarrollar relaciones básicas o ecuaciones.
- Establecer los principios matemáticos para el desarrollo de modelos.

El análisis dimensional es empleado para [González, 1985; Gooding, 1996]:

1. *Comprobar la consistencia dimensional de las ecuaciones.* Una ecuación tiene consistencia dimensional cuando cada uno de los términos de la ecuación tiene las mismas dimensiones y unidades netas. La consistencia dimensional ayuda a identificar las dimensiones o unidades de uno o más términos de la ecuación.

### **Ejemplo 1.7**

Compruebe la consistencia dimensional de la ecuación de velocidad de un objeto:

$$v = v_0 + at$$

### **Solución**

Se reemplaza cada parámetro por sus respectivas unidades en la ecuación original:

$$\frac{m}{s} = \frac{m}{s} + \left(\frac{m}{s^2}\right) * s$$

Posteriormente se cancelan unidades y se verifica que cada término de la ecuación, al lado derecho e izquierdo, tengan las mismas unidades, así:

$$(m / s) = (m / s) + (m / s)$$

2. *Convertir unidades.* La conversión de unidades es el proceso mediante el cual se aplican las definiciones de unidades en forma sucesiva para transformar una cantidad expresada en un conjunto de unidades a la cantidad equivalente en otro conjunto de unidades, empleando factores de conversión. Los factores de conversión son cantidades adimensionales que relacionan diferentes unidades del mismo sistema o de un sistema diferente. Un factor de conversión es la relación de dos cantidades equivalentes e iguales a la unidad.

$$\begin{aligned}
 1 \text{ lb} &= 454 \text{ g} & \rightarrow & 1 = \frac{1 \text{ lb}}{454 \text{ g}} \\
 1 \text{ h} &= 60 \text{ min} & \rightarrow & 1 = \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \\
 1 \Delta^{\circ}\text{C} &= 1 \Delta\text{K} & \rightarrow & 1 = \frac{1 \Delta^{\circ}\text{C}}{1 \Delta\text{K}} \\
 1 \Delta^{\circ}\text{F} &= 1 \Delta^{\circ}\text{R} & \rightarrow & 1 = \frac{1 \Delta^{\circ}\text{F}}{1 \Delta^{\circ}\text{R}} \\
 1 \Delta^{\circ}\text{C} &= 1.8 \Delta^{\circ}\text{F} & \rightarrow & 1 = \frac{1.8 \Delta^{\circ}\text{F}}{1 \Delta^{\circ}\text{C}} \\
 1 \Delta\text{K} &= 1.8 \Delta^{\circ}\text{R} & \rightarrow & 1 = \frac{1.8 \Delta^{\circ}\text{R}}{1 \Delta\text{K}}
 \end{aligned}$$

3. *Obtener expresiones matemáticas que relacionan variables para comprender mejor fenómenos físicos o químicos que ocurren en un determinado proceso.* Esto se realiza cuando no es posible un tratamiento matemático del fenómeno para obtener una ecuación matemática. Procedimientos como el teorema PI de Buckingham o el teorema de Rayleigh son empleados para obtener una ecuación adimensional, donde se relacionan una serie de números adimensionales, que ayudan a estudiar y comprender mejor el fenómeno [Perry, 2008]. A continuación se explica paso a paso el procedimiento planteado por el teorema de Rayleigh.

- a. Definir las variables que intervienen en el fenómeno físico.
- b. Definir las unidades básicas o fundamentales de cada variable.
- c. Determinar el número de grupos adimensionales que deben aparecer en

la ecuación adimensional por medio de la siguiente ecuación:

$$g_a = n_p - d_p \quad (1.62)$$

Donde  $g_a$  es el número de grupos adimensionales,  $n_p$  el número de parámetros, y  $d_p$  el número de dimensiones primarias.

- d. Determinar la función del fenómeno físico respecto a las variables que causen el fenómeno físico.
- e. Plantear la ecuación básica que relaciona las variables, para formular un producto entre las variables, donde cada una se eleva a un exponente literal.
- f. En la ecuación anterior, se reemplazan las dimensiones primarias que corresponde a cada variable. Cada dimensión primaria debe estar elevada al exponente literal al que se encuentra elevada la variable de donde proviene.
- g. Se aplica el principio de homogeneidad dimensional.

*El principio de homogeneidad dimensional de Fourier dado en el año de 1822 establece que [White, 2008]: "Si una ecuación expresa correctamente una relación entre variables de un proceso físico, la ecuación debe ser dimensionalmente homogénea; esto es, todos sus sumandos deben tener las mismas dimensiones".*

De tal manera que se igualan los exponentes de cada dimensión primaria del lado izquierdo con los exponentes del lado derecho de la anterior ecuación, obteniéndose una ecuación algebraica para cada dimensión primaria.

- h. Estas ecuaciones algebraicas se resuelven simultáneamente para obtener los valores numéricos de cada exponente literal. En el caso de que haya más incógnitas que ecuaciones, un número de exponentes literales igual al número de ecuaciones se plantearán en función de las otras incógnitas.

- i. Los valores de cada uno de los exponentes literales, que se obtuvieron en el numeral anterior, se reemplazan en la ecuación planteada en el numeral (e).
- j. Agrupar las variables que tienen exponentes semejantes.
- k. La ecuación adimensional se reescribe, considerando que el grupo adimensional que no tiene exponente literal se sitúa al lado izquierdo de la igualdad.

*Nota: Se aconseja involucrar el factor  $g$  o  $g_c$  ( $32.174 \text{ lb ft} / \text{lb}_f \text{ s}^2$ ) en el análisis dimensional cuando la fuerza y la masa están entre las dimensiones de las variables que se estudian, y es de gran importancia para el transporte de fluidos. De igual manera, se aconseja involucrar la constante universal de los gases,  $R$ , cuando hay reacción química o se esté trabajando con mezclas gaseosas.*

### **Ejemplo 1.8**

Un fluido en movimiento transfiere calor hacia una pared. Determine la ecuación adimensional que relacione el flujo de calor por unidad de área ( $q$ ) con la diferencia de temperatura entre la pared y el fluido ( $\Delta T$ ), la velocidad del fluido ( $n$ ), la densidad ( $r$ ), viscosidad ( $m$ ), capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) y la conductividad térmica del fluido ( $k$ ).

### **Solución**

- a. Las variables que intervienen en el fenómeno físico.

$$q, \Delta T, n, r, m, C_p, k$$

- b. Las unidades básicas o fundamentales de cada variable son:

$$q \left\langle \frac{\text{M}}{\Theta^2} \right\rangle \quad \rho \left\langle \frac{\text{M}}{\text{L}^3} \right\rangle \quad k \left\langle \frac{\text{M}}{\Theta^3 \text{T}} \right\rangle$$

$$\Delta T \left\langle \text{T} \right\rangle \quad \mu \left\langle \frac{\text{M}}{\text{L} \Theta} \right\rangle$$

$$\nu \left\langle \frac{\text{L}}{\Theta} \right\rangle \quad C_p \left\langle \frac{\text{L}^2}{\Theta^2 \text{T}} \right\rangle$$

- c. El número de grupos adimensionales que deben aparecer en la ecuación adimensional está dado por la ecuación (1.62), considerando que hay siete parámetros o variables y cuatro dimensiones primarias (M, L,  $\Theta$  y T), así:

$$g_a = 7 - 4 = 3$$

Por lo tanto, la ecuación adimensional estará constituida por tres números adimensionales.

- d. La función del fenómeno físico respecto a las variables que causen el fenómeno físico es:

$$q \propto f(\Delta T, \nu, \rho, \mu, C_p, k)$$

- e. La ecuación básica que relaciona las variables es:

$$q = K \Delta T^a \nu^b \rho^c \mu^d C_p^e k^f$$

Donde K es la constante de proporcionalidad, la cual es adimensional.

- f. La ecuación anterior con las dimensiones primarias que corresponde a cada variable se transforma en:

$$\frac{\text{M}}{\text{E}^2} = \text{T}^a \frac{\text{L}^b}{\text{E}^b} \frac{\text{M}^c}{\text{L}^{3c}} \frac{\text{M}^d}{\text{L}^d \text{E}^d} \frac{\text{L}^{2e}}{\Theta^{2e} \text{T}^e} \frac{\text{M}^f}{\text{E}^{3f} \text{T}^f}$$

- g. Se aplica el principio de homogeneidad dimensional para cada una de las unidades fundamentales de la anterior ecuación para obtener un conjunto de ecuaciones algebraicas, así:

$$\text{Para T:} \quad 0 = a - e - f \quad (1)$$

$$\text{Para M:} \quad 1 = c + d + f \quad (2)$$

$$\text{Para L:} \quad 0 = b - 3c - d + 2e \quad (3)$$

$$\text{Para } \Theta: \quad -2 = -b - d - 2e - 3f \quad (4)$$

- h. Las anteriores ecuaciones algebraicas se resuelven simultáneamente para obtener los valores numéricos de cada exponente literal, considerando que para este caso, cuatro de los seis exponentes literales de la ecuación planteada en el literal e, se deben expresar en función de los otros dos exponentes literales, así:

$$\text{De la ecuación (1):} \quad a = e + f \quad (5)$$

$$\text{De la ecuación (2):} \quad c = 1 - d - f \quad (6)$$

Se sustituye la ecuación (6) en la ecuación (3), para obtener que:

$$b = 1 - 3f - 2e \quad (7)$$

Se sustituye la ecuación (7) en la ecuación (4), para obtener que:

$$d = 1 \quad (8)$$

Se sustituye  $d = 1$  en las ecuaciones (6) y (7), y se obtiene que:

$$c = -f \quad (9)$$

$$b = 1 - 3f - 2e \quad (10)$$

- i. Se reemplazan las ecuaciones (5), (8), (9) y (10) en la ecuación planteada en el literal e, así:

$$q = K \Delta T^{e+f} v^{1-3f-2e} \rho^{-f} \mu C_p^e k^f$$

- j. Se agrupan las variables que tienen exponentes semejantes, tal que:

$$q = K (v \mu) \left( \frac{\Delta T C_p}{v^2} \right)^e \left( \frac{\Delta T k}{v^3 \rho} \right)^f$$



k. La ecuación anterior se reescribe como una ecuación adimensional, así:

$$\frac{q}{v \mu} = K \left( \frac{\Delta T C_p}{v^2} \right)^c \left( \frac{\Delta T k}{v^3 \rho} \right)^f$$

El lector puede comprobar la adimensionalidad de cada término de la ecuación anterior reemplazando para cada variable sus unidades fundamentales.

### Conversión de ecuaciones

La conversión de ecuaciones consiste en que se reescribe la ecuación en términos de nuevas variables que pueden tener las mismas o diferentes dimensiones pero diferentes unidades. El procedimiento para conversión de ecuaciones es el siguiente [Hougen, 1964; Gooding, 1996]:

- a. Definir las nuevas variables.
- b. Encontrar la relación entre las variables antiguas y las nuevas variables.
- c. Sustituir estas relaciones en la ecuación original.

La importancia de la conversión de ecuaciones empíricas radica en que es necesario contar con ellas en cualquier sistema de unidades (inglés, CGS -centímetro, gramo, segundo- o internacional de unidades, SI), dado que en la industria se tienen patrones de medición en diferentes sistemas de unidades.

### Ejemplo 1.9

La capacidad calorífica del ácido sulfúrico en  $J/mol^\circ C$ , está dada por:

$$C_p = 139.1 + 15.59T \quad (1)$$

Donde T está en °C. Desarrolle una ecuación para la capacidad calorífica en unidades de  $BTU/lbmol^{\circ}F$ .

**Solución**

Siguiendo los pasos para conversión de ecuaciones se tiene que:

a. Nuevas variables

$$C_p \left\langle \frac{BTU}{lbmol^{\circ}F} \right\rangle \quad T \langle ^{\circ}F \rangle$$

b. Relación entre las variables antiguas y las nuevas variables

$$C_p \left\langle \frac{J}{mol^{\circ}C} \right\rangle = C_p \left\langle \frac{BTU}{lbmol^{\circ}F} \right\rangle * \frac{1lbmol}{453.6mol} * \frac{1055.056J}{1BTU} * \frac{1.8^{\circ}F}{^{\circ}C} = 4.1867 C_p \quad (2)$$

$$T \langle ^{\circ}C \rangle = \frac{T \langle ^{\circ}F \rangle - 32}{1.8}, = \frac{T - 32}{1.8} \quad (3)$$

c. Se sustituyen las relaciones (2) y (3) en la ecuación (1), así:

$$4.1867 C_p = 139.1 + 15.59 \left( \frac{T - 32}{1.8} \right)$$

$$4.1867 C_p = 139.1 + 8.66(T - 32)$$

$$C_p = 33.22 + 2.07T - 66.18$$

$$C_p = -32.96 + 2.07T$$

**Ejemplo 1.10**

El coeficiente de transferencia de calor para agua en tubos cilíndricos es dado por:

$$h = 160(1 + 0.01T) \frac{V_m^{0.8}}{d_i^{0.2}} \quad (1)$$

Donde:

- $h$ : Coeficiente pelicular, BTU/h ft<sup>2</sup> °F
- $v$ : Velocidad media del agua, ft/s
- $d_i$ : Diámetro interior del tubo, in
- $T$ : Temperatura del agua, °F

Transforme la ecuación anterior para ser utilizada en el Sistema Internacional de Unidades.

**Solución**

Cuando la temperatura no aparece como un incremento sino en términos de temperatura absoluta, se debe realizar la conversión de acuerdo al cambio de unidades de temperatura empleando las ecuaciones de conversión de temperatura. Para este ejemplo es:

$$T(^{\circ}F) = 1.8T(^{\circ}C) + 32 \quad (2)$$

Siguiendo los pasos para conversión de ecuaciones se tiene que:

a. Nuevas variables

$$h' \left\langle \frac{W}{m^2 \cdot ^{\circ}C} \right\rangle, \quad 'T \langle ^{\circ}C \rangle, \quad 'v_m \left\langle \frac{m}{s} \right\rangle, \quad 'd_i \langle m \rangle$$

b. Relación entre las variables antiguas y las nuevas variables

$$h \left\langle \frac{BTU}{h \text{ ft}^2 \cdot ^{\circ}F} \right\rangle = h' \left\langle \frac{W}{m^2 \cdot ^{\circ}C} \right\rangle * \frac{1 \frac{BTU}{h \text{ ft}^2 \cdot ^{\circ}F}}{5.678 \frac{W}{m^2 \cdot ^{\circ}C}} = \frac{h'}{5.678}$$

$$T(^{\circ}F) = 1.8 'T(^{\circ}C) + 32 = 1.8 'T + 32$$

$$v_m \left\langle \frac{ft}{s} \right\rangle = 'v_m \left\langle \frac{m}{s} \right\rangle * \frac{1 \text{ ft}}{0.3048 \text{ m}} = \frac{'v_m}{0.3048}$$

$$d_i \langle in \rangle = 'd_i \langle m \rangle * \frac{12 \text{ in}}{0.3048 \text{ m}} = 39.37 'd_i$$

c. Se sustituyen las relaciones anteriores en la ecuación 1, así:

$$\frac{h'}{5.678} = 160 [1 + 0.01 * (1.8 'T + 32)] \frac{\left(\frac{'v_m}{0.3048}\right)^{0.8}}{(39.37 'd_i)^{0.2}}$$

Se efectúan operaciones matemáticas de eliminación de paréntesis y propiedades de exponente:

$$h' = 908.48 [1 + 0.018 'T + 0.32] \frac{'v_m^{0.8}}{39.37^{0.2} 'd_i^{0.2}}$$

Se efectúan los exponentes, se agrupan términos semejantes y se efectúa el cociente del numerador del último término del lado derecho de la ecuación, así:

$$h' = 908.48 [1.32 + 0.018 'T] \frac{2.5869 'v_m^{0.8}}{2.08465 'd_i^{0.2}}$$

Se efectúan el cociente y el resultado se multiplica por la constante que antecede el paréntesis:

$$h' = 1127.358 [1.32 + 0.018 'T] \frac{'v_m^{0.8}}{'d_i^{0.2}}$$

Se toma factor común 1.32, y sale del paréntesis, quedando:

$$h' = 1488.11 [1 + 0.0136 'T] \frac{'v_m^{0.8}}{'d_i^{0.2}}$$

Esta ecuación tiene la misma forma de la ecuación original (Ec. 1), pero cambian los coeficientes numéricos porque las variables están en unidades del sistema internacional, de tal manera que:

$h$ : Coeficiente pelicular,  $W/m^2 \text{ } ^\circ C$

$d_i$ : Diámetro interior del tubo, m

$v$ : Velocidad media del agua, m/s

$T$ : Temperatura del agua,  $^\circ C$

#### 1.4. PROBLEMAS PROPUESTOS

1.1-1. Para cada proceso que se lista a continuación, identifique si es una operación o proceso unitario, e indique la operación o proceso unitario que ocurre.

- a. Destapar una loción.
- b. Secar la ropa en un alambre.
- c. Preparar agua aromática de Limoncillo.
- d. La formación de una película de agua en la parte externa de una cerveza fría.
- e. Batir una clara de huevo.
- f. Quemar troncos de madera en un fogón de leña.
- g. Poner al Sol un lodo de una planta de tratamiento de aguas residuales.
- h. Separar por tamaño los desperdicios sólidos de una empresa empleando rejillas.
- i. Pasar agua residual que contiene sólidos suspendidos a través de una tela.
- j. Resaltos en un efluente.
- k. Hacer jugo de guanábana en leche.

1.1-2. Hacer el diagrama cualitativo, cuantitativo y simbólico general de los siguientes procesos:

- a. Producción de leche en polvo.
- b. Obtención de cerveza.
- c. Tratamiento de aguas residuales (PTAR).
- d. Generación de vapor a través de la co-combustión de carbón y bagazo, con equipos de reducción de emisiones (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, material particulado).

1.2-1. Para efectos del cálculo se considera que el aire está compuesto por 79%

molar de nitrógeno y 21% molar de oxígeno. Determine:

- a. La composición en peso del aire
- b. El peso molecular promedio del aire
- c. La densidad del aire a 25°C y 670 mmHg (en g/cm<sup>3</sup>)

1.2-2. En un tanque se mezclan 2000 barriles de ACPM (30 °API, M=120) con 1000 barriles de n-octano (68 °API) y 1500 barriles de Kerosene (39 °API, M=170). (1 barril = 42 gal, 1 gal = 3.7854 L). Determine:

- a. La densidad de la mezcla en lb/gal
- b. La gravedad API de la mezcla
- c. El peso molecular promedio de la mezcla

1.2-3. Convierta:

- a. 40% de agua en base seca a base húmeda.
- b. 40% de agua en base húmeda a base seca.

1.2-4. Un lodo de una planta de tratamiento de aguas residuales tiene una humedad de 15% en base seca.

- a. ¿Cuántos Kg. de agua hay en 700 Kg. de lodo húmedo?
- b. ¿Cuál es el contenido porcentual de agua en base húmeda?

1.2-5. Un carbón está constituido por 30% de materia volátil, 60% de carbono fijo, 3% de humedad y 7 % de ceniza.

- a. ¿Cuál es la composición del carbón en base seca?
- b. ¿Cuál es la composición del carbón en base libre de ceniza?

1.2-6. Un gas natural está constituido por metano 91%, etano 2%, CO<sub>2</sub> 2%, propano 1%, N<sub>2</sub> 1%, H<sub>2</sub>O 2% y helio 1%, todos en porcentajes moles. Determine:

- a. La composición del gas natural en base seca

- b. La composición del gas natural en base seca libre de material no combustible ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , y He).

1.2-7. Cierta madera contiene 35% de agua en b.h., y se somete a un proceso de secado con aire caliente obteniendo una humedad de 7% en base seca. Determine:

- a. El porcentaje de agua extraída durante el proceso de secado.
- b. La cantidad de agua extraída por cada 100 kg de madera húmeda.

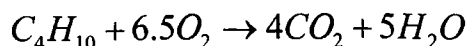
1.2-8. El análisis químico de semillas de trigo reporta la siguiente información en porcentajes en peso: agua 13%, proteína 12%, grasa 2%, hidratos de carbono 61%, fibra 10% y sales minerales 2%. Si se alimentan 100 kg/h de estas semillas a un secador, y durante el secado se evapora el 75% del agua:

- a. ¿Cuál es la composición de las semillas después del secado?
- b. ¿Cuántos kilogramos de agua se retiran en un turno de trabajo de 8 horas?

1.2-9. Ciertas calderas industriales trabajan con cascarilla de arroz como combustible con una humedad del 4% en peso (b.h.). Del proceso de descascarillado del arroz se obtiene una cascarilla con un contenido de agua del 14% (b.h.). Esta cascarilla se somete a secado con aire directa, con el fin de reducir su contenido de humedad a 4%.

- a. ¿Cuánta agua se debe evaporar de la cascarilla de arroz por hora, si se alimenta al secador a razón de 200 kg/min?
- b. ¿Qué porcentaje de agua fue extraída en el secador?

1.2-10 La reacción de oxidación para la combustión completa del butano es:



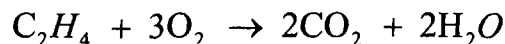
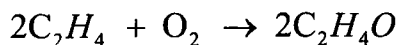
Para la reacción:

- ¿Cuántos gramos de butano se requieren para producir 10 gramos de agua?
- ¿Cuántos gramos de butano se requieren para producir 10 gramos de  $\text{CO}_2$ ?
- ¿Cuántos mililitros de butano se requieren para reaccionar con 10 mol de  $\text{O}_2$ ?
- ¿Cuántas moles de oxígeno se necesitan para producir 10 moles de  $\text{CO}_2$ ?
- ¿Cuántas moles de agua se forman de la combustión de 10 g de butano?
- ¿Cuántos gramos de butano se necesitan para producir 10 moles de  $\text{CO}_2$ ?

1.2-11. En un proceso de combustión incompleta del propano, se encontró que el 85% del carbono se oxidó a  $\text{CO}_2$ , y el 15% restante a  $\text{CO}$ , y que el 95% del hidrógeno se oxidó a  $\text{H}_2\text{O}$  y el resto sale como  $\text{H}_2$ .

- Expresar la información anterior en una ecuación química.
- ¿Cuántos gramos de propano reaccionan con 10 moles de  $\text{O}_2$ ?
- ¿Cuántos moles de  $\text{H}_2$  se producen por la oxidación de 10g de propano?
- ¿Cuántos moles de  $\text{CO}$  se producen cuando se generan 10 g de agua?
- ¿Cuántos gramos de  $\text{O}_2$  se requieren para producir 10 moles de agua?
- ¿Cuántas moles de  $\text{CO}_2$  se producen a partir de 10 gramos de  $\text{O}_2$ ?

1.2-12. El óxido de etileno se produce a partir de la oxidación parcial del etileno en presencia de un catalizador de plata. Durante este proceso ocurren simultáneamente las siguientes reacciones en fase gaseosa:

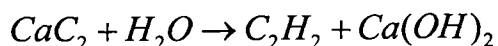


Al reactor se alimentan 50 mol/h de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 63 mol/h de  $\text{O}_2$ , 80 moles de  $\text{CO}_2$  y 273 mol/h de  $\text{N}_2$  a 360 °C; y se producen 10 mol/h de vapor de agua y 40 mol/h de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . Calcule:



- a. Las moles de cada sustancia en la corriente de salida.
- b. El porcentaje molar de la corriente de salida.
- c. La composición porcentual en peso de la corriente de salida.
- d. El peso molecular promedio de la corriente de salida.
- e. El reactivo límite y el reactivo en exceso.
- f. Porcentaje en exceso del reactivo en exceso.
- g. La conversión porcentual.
- h. Selectividad del  $C_2H_4O$  relativa al  $CO_2$ , y al  $H_2O$ .
- i. Kg/h de agua producida por kg/h de  $C_2H_4$  alimentado.
- j. Rendimiento del proceso basado en el reactivo límite alimentado.
- k. Rendimiento del proceso basado en la cantidad consumida de reactivo límite.

1.2-13. El acetileno, combustible empleado en equipos de soldadura, es obtenido a partir de la siguiente reacción:

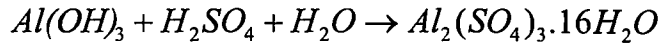


Determine:

- a. Los Kg de  $C_2H_2$  producido a partir de 2kg de  $CaC_2$ .
- b. Los metros cúbicos de  $C_2H_2$  producidos por cada Kg de  $CaC_2$ , a 20°C y 1 atm.
- c. Los kilogramos de  $H_2O$  para producir 10 Kg de  $Ca(OH)_2$ .
- d. Las moles de  $CaC_2$  que se requieren para producir 2 kg de  $C_2H_2$ .
- e. Los kilogramos producidos de  $Ca(OH)_2$  por cada metro cúbico producido de  $C_2H_2$  a condiciones normales.

1.2-14. El sulfato de aluminio es empleado como agente floculante para el tratamiento de aguas (mantenimiento de piscinas), junto con el sulfato de amonio.

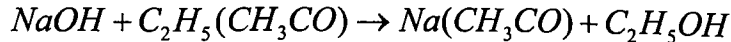
Esta mezcla es conocida como alumbre. La reacción de formación del sulfato de aluminio es:



Para la reacción:

- ¿Cuántos kg de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$  se producen a partir de 2 kmol de  $H_2SO_4$ ?
- ¿Cuántas lb de  $Al(OH)_3$  se requieren para producir 100 lb de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ ?
- ¿Cuántos kg de  $H_2SO_4$  se requieren para reaccionar con 2 kg de  $H_2O$ ?
- ¿Cuántos litros de solución de  $H_2SO_4$  al 95% se requieren para producir 10 kg de sulfato de aluminio ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ )? La densidad del  $H_2SO_4$  es  $1.8 \text{ g/cm}^3$ .

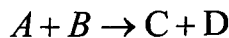
1.2-15. La reacción de producción de jabón (saponificación) está dada por:

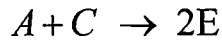


Para una alimentación equimolar de NaOH (0.5N) y acetato de etilo (50% molar de cada uno) y una conversión del 70%, determine:

- Los kilogramos de NaOH necesario para producir 20kg de acetato de sodio (jabón).
- Los kilogramos de acetato de etilo necesario para producir 20kg de etanol.
- La composición en porcentaje másico de la mezcla final, para una alimentación de 200 L/h de NaOH al 0.5N.
- El peso molecular promedio para el producto final con las condiciones de alimentación del numeral anterior.

1.2-16. Considere que en un reactor continuo ocurren las siguientes reacciones en fase gaseosa.

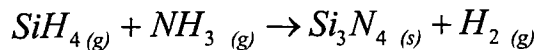




La alimentación del reactor está constituida por 2 moles de A y 1 mol de B, la conversión global de B es del 80% y al final se encuentra que se producen 0.2 moles de E. Calcule:

- Las moles formadas de D
- La conversión de A
- La composición molar del efluente del reactor.
- Si el producto deseado es D y el no deseado es E, determine la selectividad de D respecto a E.

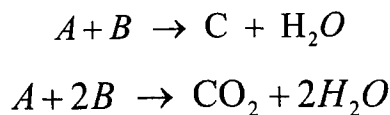
1.2-17. En la industria microelectrónica se depositan láminas delgadas de nitruro de silicio sobre obleas de silicio, de acuerdo con la siguiente reacción.



Al reactor se alimentan 200 kg de  $\text{SiH}_4$  y 300 kg de  $\text{NH}_3$ , a una presión de 1 Pa y 700 °C, al final de la reacción se encuentra que se producen 20 kgmol de  $\text{H}_2$ .

- Determine el reactivo límite.
- El porcentaje en exceso.
- La conversión del reactivo límite.
- La composición porcentual del residuo gaseoso.
- El peso molecular promedio de la fase gaseosa.
- Los kg de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositados.

1.2-18. Se ponen en contacto dos sustancias (A y B) que reaccionan en presencia de un catalizador para producir la sustancia C ( $M_c=30$ ) y  $\text{H}_2\text{O}$ . Ante esta reacción ocurre una reacción paralela como se muestra a continuación:



Al reactor se alimentan en cantidades equimolares los dos reactivos. Los reactivos se alimentan en una corriente de 100 kgmol de mezcla. Considere una conversión fraccional de 0.83 y un rendimiento fraccional de C de 0.70. Determine:

- La composición molar de la corriente de salida del reactor.
- La composición másica de la corriente de salida del reactor ( $M_A=16$ ,  $M_B=32$ ).
- La selectividad de producción de C respecto al  $CO_2$ .
- El peso molecular promedio de la corriente de salida del reactor.

1.3-1. La capacidad calorífica del etileno, el cual es empleado como retardante en la maduración de frutos, está dado por una función polinómica de la temperatura. La ecuación de  $C_p$  para el etileno gaseoso en el rango de 298 K a 1500 K, es:

$$C_p = 2.83 + 28.601 \times 10^{-3} T - 8.726 \times 10^{-6} T^2$$

Donde  $C_p$  está en kcal/kgmol K y la temperatura en K. Transforme esta ecuación de tal manera que  $C_p$  esté en J/mol °C y T en °C.

1.3-2. Uno de los catalizadores empleados en la transesterificación de grasas animales y aceites vegetales para la producción de biodiesel es el ácido sulfúrico. La capacidad calorífica de  $H_2SO_4$  en estado líquido está dada por:

$$C_p \left\langle \frac{KJ}{mol^{\circ}C} \right\rangle = 0.1391 + 15.59 \times 10^{-5} T \langle ^{\circ}K \rangle$$

Convierta la ecuación de modo que T esté en °F y  $C_p$  en BTU/lbmol°R.

1.3-3. La ecuación de estado para sólidos y líquidos en función de los coeficientes de expansión térmico y de compresibilidad está dada por:

$$V = V_0 (1 + \alpha T) [1 - \beta (p - 1)]$$

Donde  $V_0$  es el volumen de la sustancia a 0°C y 1 atm de presión,  $\alpha$  es el coeficiente de expansión térmica,  $\beta$  es el coeficiente de compresibilidad, T es la

temperatura de la sustancia,  $p$  es la presión del sistema. Para el agua, la ecuación de estado está dada por:

$$V = V_0(1 + 2.07 \times 10^{-4}T) [1 - 4.53 \times 10^{-5}(p - 1)]$$

Donde  $V$  y  $V_0$  está en  $\text{cm}^3$ ,  $T$  en  $^{\circ}\text{C}$  y  $p$  en atm. Reescriba la anterior ecuación de modo que  $V$  y  $V_0$  estén en litros,  $T$  en K y  $p$  en kPa.

1.3-4. Eyring propone que la viscosidad del agua líquida se puede determinar mediante:

$$\ln \mu = \frac{1970}{T} - 13.59$$

Donde  $\mu$  es la viscosidad en  $\text{kg/m s}$ , y  $T$  es la temperatura en K. Expresé la anterior ecuación, manteniendo la forma de la ecuación, de tal manera que  $\mu$  esté en  $\text{lbm/ft seg}$  y  $T$  en  $^{\circ}\text{R}$

1.3-5. El coeficiente de difusión,  $D_{AB}$ , para soluciones líquidas diluidas, donde el soluto es una molécula esférica muy grande, está dado por:

$$D_{AB} = \frac{9.96 \times 10^{-16} T}{\mu V_A^{\frac{1}{3}}}$$

Donde:

- $D_{AB}$  = difusividad de A en B,  $\text{m}^2/\text{s}$  ( $\text{ft}^2/\text{s}$ )
- $T$  = Temperatura absoluta, K ( $^{\circ}\text{F}$ )
- $\mu$  = Viscosidad de la solución, Pa.s ( $\text{lbm/ft s}$ )
- $V_A$  = Volumen molar del soluto,  $\text{m}^3/\text{kgmol}$  ( $\text{ft}^3/\text{lbmol}$ )

Obtenga una ecuación para el coeficiente de difusión aplicable a las unidades que están entre paréntesis.

1.3-6. En 1889, Weber propuso una relación para la conductividad térmica de líquidos, dado por:

$$K = 3.59 \times 10^{-9} C_p \rho \left(\frac{\rho}{M}\right)^{1/3}$$

En la que  $K$  es la conductividad térmica en J/s m °C (BTU/h.ft.°F),  $C_p$  es la capacidad calorífica en J/kg°C (BTU/lb.°F),  $\rho$  es la densidad del líquido en kg/m<sup>3</sup> (lb/ft<sup>3</sup>), y  $M$  es el peso molecular kg/mol (lb/mol). Escriba la anterior ecuación para las unidades que están entre paréntesis, conservando la forma original de la ecuación.

1.3-7. La ecuación para obtener el flujo volumétrico en un vertedero rectangular es la siguiente:

$$q = 0.415 (L - 0.2 h_o) h_o^{1.5} \sqrt{2g}$$

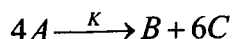
Donde  $q$  está en m<sup>3</sup>/s,  $L$  en m,  $h_o$  en m, y  $g$  vale 9.80665 m/s<sup>2</sup>. Reescriba la ecuación de tal manera que  $q$  esté en ft<sup>3</sup>/s,  $L$  en ft,  $h_o$  en ft, y  $g$  en ft/s<sup>2</sup>.

1.3-8. El coeficiente de transferencia de calor para el agua en una tubería circular en flujo turbulento está dado por:

$$h_L = 150(1 + 0.011T) \times \frac{V_s^{0.8}}{D^{0.2}}$$

En el que  $h_L$  está dado en BTU/h.ft<sup>2</sup>.°F,  $T$  en °F,  $V_s$  en ft/s y  $D$  en in. Obtenga una ecuación para el coeficiente de transferencia de calor de manera que  $h_L$  esté dado en W/m<sup>2</sup> K,  $T$  en °C,  $V_s$  en m/s y  $D$  en m.

1.3-9. La constante de velocidad de reacción en estado gaseoso para la reacción:



Viene dada por:

$$\log K = 1120 - \frac{20}{T} + 2.5 \log T$$

Donde  $K$  esta en s<sup>-1</sup> y  $T$  en K. Reescriba la anterior ecuación de tal manera que  $K$  esté en h<sup>-1</sup> y  $T$  en °C.

1.3-10. Una reacción de polimerización tiene una constante de velocidad específica de reacción dada por la siguiente ecuación:

$$\log K = 8.063 - \frac{5400}{T}$$

Donde  $K$  está en mol/L.h.atm<sup>2</sup>, y  $T$  en K. Transforme la anterior ecuación de tal manera que  $K$  esté en lbmol/m<sup>3</sup>.h.atm<sup>2</sup> y  $T$  en °C.

1.3-11. El coeficiente de transferencia de calor medio,  $h_m$ , a través de una pared plana de longitud  $L$  está dado por:

$$h_m = 0.943 \left[ \frac{g \rho_l^2 h_{fg} k_l^3}{\mu_l (T_v - T_w) L} \right]^{1/4}$$

Donde:

$g$  es la aceleración de la gravedad, ft/h<sup>2</sup> (m/s<sup>2</sup>)

$h_{fg}$  es el calor latente de condensación, BTU/lb (J/kg)

$h_m$  es el coeficiente promedio de transferencia de calor, BTU/h ft<sup>2</sup> °F (W/m<sup>2</sup> °C)

$k_l$  es la conductividad térmica del líquido, BTU/h ft °F (W/m °C)

$L$  es la longitud de la superficie, ft (m)

$T_v$ ,  $T_w$  son las temperaturas del vapor y de la superficie de la pared, °F (°C)

$\mu_l$  es la viscosidad del líquido, lb / ft h (kg/m s)

$\rho_l$  es la densidad del líquido, lb/ft<sup>3</sup> (kg/m<sup>3</sup>)

Escriba la anterior ecuación para las unidades que aparecen entre paréntesis.

1.3-12. Cuando circula un fluido por un tramo recto de tubería se produce una disminución o caída de presión. Obtenga una expresión donde se relacione la caída de presión con las variables que se creen que causen dicha caída de presión. (Diámetro interno, longitud y rugosidad de la tubería, y velocidad lineal, viscosidad absoluta y densidad del fluido).

1.3-13. Una corriente estacionaria de líquido se calienta haciéndola circular a través de una tubería recta caliente. Se supone que la temperatura de la pared de la tubería es superior a la temperatura media del líquido. La conversión de energía mecánica en calor por fricción es despreciable en comparación con el calor transmitido al líquido a través de la pared de la tubería. Se desea encontrar una relación que pueda utilizarse para predecir la velocidad de transmisión de calor desde la pared hacia el líquido, en BTU por pie cuadrado de área de tubo en contacto con el líquido por hora. Determine la ecuación adimensional que explica el comportamiento de este fenómeno.

1.3-14. Un tanque de sección transversal constante que inicialmente está lleno con agua tratada para el consumo humano hasta una altura  $h_0$ , se evacua a través de un orificio situado en la base. Obtenga una relación adimensional para la velocidad de flujo volumétrico en función de:

- a. La caída de presión en el orificio
- b. La altura  $h$  del agua



# Combustión, vapores, gases y mezclas gaseosas

En este capítulo se mostrará en forma didáctica cómo se realizan cálculos de combustión y se simplifican a sustancias gaseosas sin considerar breas, cenizas volátiles y cenizas pesadas. También se busca que el estudiante se familiarice con los cálculos de saturación en sus diferentes versiones y aprenda a manejar la carta psicrométrica para procesos de acondicionamiento de aire. Igualmente se relaciona el proceso de combustión con conceptos de humedad y saturación, mostrando de esta manera una aplicación específica de la carta psicrométrica.

## 2.1. PROCESO DE COMBUSTIÓN

La combustión se define como una reacción química muy rápida, que se produce a temperaturas elevadas entre un combustible y un comburente (oxígeno), cuyo fin es producir energía calorífica. En esta reacción se forman productos sólidos (ceniza) y gaseosos (gases de combustión). La combustión probablemente es la reacción química más importante a nivel industrial, no por sus productos, sino debido a la cantidad de calor desprendido, que se utiliza en la producción de vapor, potencia mecánica y/o energía eléctrica [Hougen, 1964; Valencia, 1988; Cuervo, 2008].

### Tipos de combustión

**Combustión completa o teórica.** Esta combustión conduce a la oxidación total de todos los elementos que constituyen el combustible. En este caso de combus-

ción completa, todo el carbono se oxida a  $\text{CO}_2$ , todo el hidrógeno se oxida a  $\text{H}_2\text{O}$ , el azufre se oxida a  $\text{SO}_2$  y el nitrógeno se transforma en  $\text{N}_2$ .

**Combustión incompleta.** Los componentes del combustible no se oxidan totalmente por lo que aparecen los denominados inquemados, los más importantes son  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ ; otros posibles inquemados son carbono, restos de combustible,  $\text{SO}$ , etc.

**Combustión estequiométrica.** Es la combustión completa realizada con la cantidad estricta de oxígeno, dada por la estequiometría de la reacción. Es decir, el aire empleado en la combustión es el mínimo necesario para contener la cantidad de oxígeno estequiométrico correspondiente a la oxidación completa de todos los componentes del combustible.

**Combustión con defecto de aire.** La cantidad de aire utilizada no contiene el oxígeno necesario para oxidar completamente los componentes del combustible. Además de los productos normales de la combustión ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ), se producen inquemados como el monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ). En algunos casos con un gran defecto de aire, los gases de combustión (gc) pueden contener carbono y combustible sin quemar.

**Combustión con exceso de aire.** En este caso, la cantidad de aire aportada al proceso de combustiones es superior respecto a la combustión estequiométrica. La combustión en estas condiciones puede ser completa o incompleta. Completa si al emplearse más aire que el estrictamente necesario, en los gases de combustión se da la presencia de oxígeno (además de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{N}_2$ ). Incompleta si la cantidad de aire utilizada es superior a la correspondiente a la combustión estequiométrica, pero a pesar de ello, debido fundamentalmente a que no se ha logrado una buena mezcla entre el combustible y el aire, los componentes del combustible no se oxidan totalmente, y como resultado, en los gases de combustión se encuentra  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , hidrocarburos no quemados y partículas de carbono.

### **Gases de combustión**

Independientemente del tipo de combustible, los gases de combustión son CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e hidrocarburos no quemados. Además, salen compuestos sólidos en suspensión como brea, hollín o cenizas volantes.

**Gases de chimenea húmedos.** Son todos los gases que resultan de la combustión incluyendo el vapor de agua. Su composición se expresa, generalmente, en base molar húmeda.

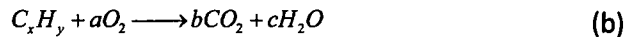
**Gases de chimenea secos** Son todos los gases que resultan de la combustión sin incluir el vapor de agua formado, es decir, en base seca. Su composición se expresa en base molar y se determina mediante el Análisis Orsat.

**Análisis de gases. Análisis Orsat.** Los cálculos de los balances de materia y energía en procesos en los que intervienen mezclas gaseosas dependen, en alto grado, del análisis de las mezclas. El análisis Orsat es el método que más se emplea para el análisis de gases. Fue patentado en 1874 y desarrollado originalmente para hacer una determinación rápida de CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, como productos de la combustión. El análisis Orsat no determina la cantidad de agua presente, por lo tanto se realiza un análisis en base seca. Tampoco reporta directamente el SO<sub>2</sub>. El análisis Orsat consiste en medir un volumen de muestra gaseosa, generalmente 100 ml, la cual se pone en contacto directo con diferentes sustancias que tienen la propiedad de absorber selectivamente uno de los componentes (o varios de la misma familia) de la muestra. Con el cambio de volumen de las sustancias que absorben los gases, se determina la cantidad de cada gas en la mezcla gaseosa.

### **El oxígeno y el aire en el proceso de combustión [Valencia, 1988]**

**Oxígeno teórico.** Es la cantidad de oxígeno, suministrado por el aire, necesario para la combustión completa de todos los componentes oxidables del combustible. El oxígeno teórico de un combustible se puede obtener de dos formas [Valencia, 1998]:

1. **A partir de las reacciones de oxidación:** se debe tener en cuenta que los compuestos susceptibles de quemarse en el combustible son el  $H_2$ ,  $CO$  y todos los hidrocarburos presentes. Para estos compuestos se tienen las siguientes reacciones:



$$n_{O_2}(t) = n_{H_2} * 0.5 + \sum(n_{C,H} * a) + n_{CO} * 0.5 \quad (2.1)$$

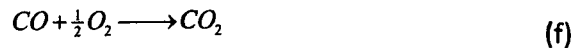
El carbono C del  $CO$  se toma por separado del carbono C del hidrocarburo  $C_xH_y$  debido a que consume cantidades diferentes de oxígeno.

2. **A partir de los elementos combustibles:** Aquí los elementos combustibles en el gas son el C y el  $H_2$ , que se encuentran presentes en los hidrocarburos. No se tiene en cuenta el C del  $CO_2$  porque no se quema y el  $H_2$  del agua.

C que entra en el  $C_xH_y$  = suma de C en cada  $C_xH_y$

$H_2$  que entra =  $H_2$  en el  $H_2$  + suma de  $H_2$  en  $C_xH_y$

Las reacciones son:

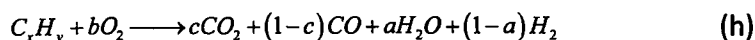
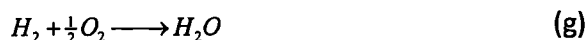


El oxígeno teórico viene dado por:

$$n_{O_2}(t) = \sum(n_{C,H} * \# C \text{ en cada } C_xH_y) * 1 + (n_{H_2} + \sum(n_{C,H} * \# H_2 \text{ en cada } C_xH_y)) * 0.5 + n_{CO} * 0.5 \quad (2.2)$$

**Oxígeno consumido.** Es la cantidad total de oxígeno que reacciona durante el proceso de combustión real. Para calcularlo debe tenerse en cuenta las condiciones reales de reacción y/o los productos obtenidos. El oxígeno consumido (o el que reaccionó) se calcula a partir de las condiciones reales de reacción (combustión incompleta) mediante procedimientos similares a los utilizados en el cálculo del oxígeno teórico [Valencia, 1998].

1. A partir de las reacciones de oxidación reales de los compuestos que forman el combustible y que son susceptibles de quemarse:



$$n_{O_2}(C) = n_{H_2} * a * 0.5 + \sum(n_{C_xH_y} * b) + n_{CO} * c * 0.5 \quad (2.3)$$

Donde:

$a$  = fracción porcentual que reacciona de  $H_2$  para formar  $H_2O$

$b$  = coeficiente estequiométrico del oxígeno en la reacción de oxidación de los hidrocarburos ( $C_xH_y$ )

$c$  = fracción porcentual de C presente en el combustible que reacciona para formar  $CO_2$ .

2. A partir de las reacciones de oxidación reales de los elementos combustibles, que hacen parte del combustible.



$$n_{O_2}(C) = \left( \sum(n_{C_xH_y} * \#C_{C_xH_y}) \right) * b + \left[ n_{H_2} * 1 + \sum(n_{C_xH_y} * \#H_{2C_xH_y}) \right] * 0.5 * a + n_{CO} * c * 0.5 \quad (2.4)$$

Donde:

$a$  = fracción porcentual que reacciona de  $H_2$  para formar  $H_2O$

$c$  = fracción porcentual de C (carbono) presente en el combustible que reacciona para formar  $CO_2$

Es de anotar que las moles de oxígeno teórico son las mismas moles de oxígeno consumido, cuando la reacción real es una reacción de combustión completa.

**Oxígeno usado o suministrado o alimentado.** Es la cantidad total de oxígeno que entra al sistema de combustión que generalmente proviene del aire, ya que es posible suministrar oxígeno por la hidrólisis de agua.

$$n_{O_2}(U) = n_{O_2}(t)_{aire} * (1 + \text{fracción\% aire exceso}) ; \text{ en moles} \quad (2.5)$$

Si se desea conocer el oxígeno y el nitrógeno que entra, se puede hacer por medio de las siguientes ecuaciones:

$$O_2 \text{ entra} = O_2 \text{ del aire} + O_2 \text{ del combustible} \quad ; \text{ en moles}$$

$$N_2 \text{ entra} = N_2 \text{ del aire} + N_2 \text{ del combustible} \quad ; \text{ en moles}$$

**Aire teórico.** Es la cantidad de aire que contiene la cantidad teórica de oxígeno. Esta cantidad también se conoce como aire requerido. El aire teórico se obtiene a partir del oxígeno teórico, así:

$$\text{Aire teórico} = \frac{O_2 \text{ teórico}}{0.21 \frac{\text{moles de oxígeno}}{\text{moles de aire}}} ; \text{ en moles} \quad (2.6)$$

**Aire usado o suministrado o alimentado.** Es la cantidad total de aire que entra al sistema de combustión. Se calcula así:

$$\text{Aire Usado} = \text{Aire teórico} \left( \frac{100 + \% \text{ exceso}}{100} \right) ; \text{ en moles} \quad (2.7)$$

$$\text{Aire usado} = \frac{O_2 \text{ usado}}{0.21 \frac{\text{moles de oxígeno}}{\text{moles de aire}}} ; \text{ en moles} \quad (2.8)$$

**Exceso de aire o exceso de oxígeno.** Para garantizar que todos o una mayor cantidad de los elementos oxidables en el combustible reaccionen de manera completa, mejorándose la eficiencia de la combustión, se adiciona una cantidad de aire suministrada mayor que la teórica necesaria [Reif, 1990]. A esta cantidad suministrada se le conoce como exceso de aire. La cantidad de aire en exceso que debe suministrarse en un proceso de combustión depende del tipo de combustible usado. El exceso de aire evita la formación de inquemados sólidos y gaseosos (CO e hidrocarburos). Sin embargo, el exceso no puede ser grande, puesto que se pierde mucha energía del combustible al calentar el nitrógeno del aire que luego se escapa al medio ambiente sin su aprovechamiento. Los porcentajes de exceso de aire para los combustibles sólidos están entre 25 al 60%, para los combustibles líquidos entre 15 al 35%, y para combustibles gaseosos entre 10 al 20%. El porcentaje en exceso de aire es igual al porcentaje en exceso de oxígeno.

$$\% \text{ Aire en exceso} = \frac{\text{Exceso de aire}}{\text{Aire teórico}} * 100 = \frac{\text{Exceso de oxígeno}}{\text{Oxígeno teórico}} * 100 = \frac{n_{O_2}(U) - n_{O_2}(t)}{n_{O_2}(t)} * 100 \quad (2.9)$$

$$\% \text{ Aire en exceso} = \frac{\text{Aire usado} - \text{Aire teórico}}{\text{Aire teórico}} * 100 \quad (2.10)$$

El aire en exceso también se puede determinar a partir del análisis de los gases del producto de la combustión, y se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Aire en exceso} = \frac{3.76(n_{O_2} - 0.5n_{CO})}{1 - n_{CO_2} - n_{SO_2} - 4.76n_{O_2} + 0.88n_{CO}} * 100 \quad (2.11)$$

Los valores del contenido de cada gas se introducen en la anterior ecuación como fracciones volumétricas en base seca reportadas por el análisis de gases. Si se considera que todo el carbono de los hidrocarburos forma CO<sub>2</sub> y CO, que el contenido de nitrógeno en el hidrocarburo es despreciable, y que el nitrógeno proviene únicamente del aire, el exceso de aire se determina por medio de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Aire en exceso} = \frac{3.762(n_{O_2} - 0.5n_{CO})}{n_{N_2} - 3.762(n_{O_2} - 0.5n_{CO})} * 100 \quad (2.12)$$

**Nitrógeno suministrado (en el aire).** Es el nitrógeno alimentado o suministrado que hace parte del aire, y está dado por:

$$n_{N_2}(S) = n_{O_2}(S) * \frac{79 \text{ mol } N_2}{21 \text{ mol } O_2} = n_{\text{aire}}(S) * \frac{79 \text{ mol } N_2}{100 \text{ mol aire}} \quad (2.13)$$

**Nitrógeno que entra.** El nitrógeno que entra a un sistema es el nitrógeno que entra en el aire (nitrógeno suministrado) y el nitrógeno como  $N_2$  que está presente en el combustible.

$$n_{N_2}(e) = n_{N_2}(S) + n_{N_2}(\text{combustible}) \quad (2.14)$$

## 2.2. VAPORES, GASES Y MEZCLAS GASEOSAS

En esta sección se presentan algunos conceptos que el lector ya debe haber aprendido en su curso previo de termodinámica clásica, por lo tanto, no se profundizará en ellos.

### Gas

**Gas ideal.** Un gas ideal o gas perfecto, es aquel en el que la distancia media entre las moléculas es lo bastante grande como para ignorar los efectos de las fuerzas intermoleculares y donde el volumen de las moléculas es nulo [Valiente, 1986].

**Mezclas de gases ideales.** Una mezcla de gases ideales es aquella donde cada uno de los componentes individuales de la mezcla y la mezcla en forma global, se comportan como un gas ideal.

**Gases reales.** Los gases reales tiene volumen molecular finito (no cero) y la distancia media entre moléculas no es lo bastante grande como para ignorar los efectos de las fuerzas intermoleculares.

### Estado crítico

El estado crítico para la transición gas-líquido son las condiciones físicas en las



que la densidad y otras propiedades del líquido y del vapor se hacen idénticas. Para un componente puro (únicamente), el punto crítico es la temperatura más elevada posible en la que el líquido y el vapor pueden estar en equilibrio (ver figura 2.1). A condiciones críticas, se tienen la temperatura crítica, presión crítica y el volumen molar crítico. Estos valores se encuentran en tablas.

**Parámetros residuales.** Los parámetros residuales son condiciones de temperatura, presión y volumen corregidas o normalizadas mediante la división de sus condiciones actuales por sus condiciones críticas respectivas.

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad P_r = \frac{P}{P_c} \quad V_r = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_c} \quad (2.15)$$

Los parámetros reducidos son valores adimensionales. Tanto la temperatura como la presión, sustituidos en estas ecuaciones, deben ser valores absolutos.

$$\bar{V}_c = \frac{RT_c}{P_c} \quad V_r = \frac{\bar{V}P_c}{RT_c} \quad (2.16)$$

### Propiedades pseudocríticas

Son las equivalencias a propiedades críticas en el punto crítico para mezclas de gases reales. Son propiedades empíricas que se han hallado para correlacionar propiedades físicas de una mezcla. Estas propiedades se pueden determinar a través de la regla de Kay [Felder, 2003].

**Regla de Kay.** Esta regla calcula las propiedades pseudocríticas de las mezclas como promedios simples de las constantes críticas de los componentes puros.

$$\begin{array}{ccc} T'_c = \sum_{i=1}^s y_i T_{ci} & P'_c = \sum_{i=1}^s y_i P_{ci} & \bar{V}'_c = \sum_{i=1}^s \frac{y_i RT_{ci}}{P_{ci}} \\ \text{Temperatura pseudocrítica} & \text{Presión pseudocrítica} & \text{Volumen pseudocrítico} \end{array} \quad (2.17)$$

A partir de estos parámetros y conociendo la temperatura y la presión del sistema, se obtienen las propiedades pseudoreducidas de la mezcla, así:

$$T'_r = \frac{T}{T'_c} \quad P'_r = \frac{P}{P'_c} \quad (2.18)$$

Con estas propiedades se calcula el factor de compresibilidad para una mezcla real gaseosa, a partir de gráficos de compresibilidad. Con este factor se calcula el volumen molar real de la mezcla, así:

$$\hat{V} = \frac{Z^* RT}{P} \quad (2.19)$$

### Ecuaciones de estado

Una ecuación de estado es aquella que relaciona las propiedades termodinámicas que describen el comportamiento de un sistema. También se definen como la relación matemática entre la cantidad de masa o moles y el volumen de un gas a una temperatura y presión dada. Las ecuaciones de estado se formulan a partir de datos experimentales y calculando los coeficientes de las ecuaciones propuestas, mediante un ajuste estadístico. La ecuación de estado más sencilla y de empleo más difundido es la de estado de los gases ideales. Algunas ecuaciones de estado son:

- Ecuación de estado de los gases ideales:

$$P V = n R T \quad (2.20)$$

- Ecuación de estado del factor de compresibilidad o ecuación generalizada:

$$P V = Z n R T \quad (2.21)$$

- Ecuaciones viriales de estado:

$$Z = 1 + BP + CP^2 + DP^3 + \dots \quad (2.22)$$

- Ecuación de estado de Vander Waals:

$$\left( P + \frac{a}{\hat{V}^2} \right) \cdot (\hat{V} - b) = R T$$

$$a = \left( \frac{27}{64} \right) \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \left\langle atm \left( \frac{cm^3}{mol} \right)^2 \right\rangle$$

$$b = \left( \frac{1}{8} \right) \frac{R T_c}{P_c} \quad \left\langle \frac{cm^3}{mol} \right\rangle \quad (2.23)$$

- Ecuación de estado de Redlich-Kwong:

$$P = \frac{RT}{(\hat{V}^2 - b)} - \frac{a}{T^{1/2}\hat{V}(\hat{V} + b)} \quad \begin{aligned} a &= 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \left\langle atm K^{1/2} \left( \frac{cm^3}{mol} \right)^2 \right\rangle \\ b &= 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \left\langle \frac{cm^3}{mol} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.24)$$

Donde  $Z$  es el factor de compresibilidad;  $B$ ,  $C$  y  $D$  son coeficientes viriales;  $a$  y  $b$  son constantes que dependen de la temperatura y presión crítica.

**Aplicación de las ecuaciones de estado.** Las ecuaciones de estado tienen gran importancia debido a que:

- Constituyen una síntesis concisa de una gran cantidad de datos experimentales.
- Hacen posible una interpolación precisa entre puntos de datos experimentales.
- Ofrecen una función continua que facilita el cálculo de las propiedades físicas, cuando este implica diferenciación e integración.
- Proveen un punto de partida para el tratamiento de las propiedades termodinámicas de las mezclas.

## Vapor

**Diferencia entre vapor y gas.** Un vapor es un gas que existe por debajo de su temperatura crítica y se caracteriza porque puede condensarse. Mientras que un gas no es condensable y existe por encima de su temperatura crítica.

**Presión de vapor o presión de saturación.** Es la presión de equilibrio de un componente puro cuando coexiste en su estado vapor y líquido en equilibrio. Esta presión generalmente se determina a través de la ecuación de Antoine para sustancias puras, y depende solo de la temperatura. Para una sustancia en solución depende de la temperatura, de las fracciones molares y presiones de vapor de las otras sustancias presentes en la solución y de la presión total. Por lo tanto, el valor de la presión de vapor depende de si el líquido es puro o está en solución [Cuervo, 2008].

**Ecuación de Antoine.** Expresión empleada para calcular la presión de vapor de una sustancia pura, a partir de la temperatura de saturación o temperatura de ebullición de dicha sustancia, así:

$$\ln P_v = A - \frac{B}{C + T} \quad T = \frac{B}{A - \ln P_v} - C \quad (2.25)$$

Donde A, B y C son constantes únicas para cada sustancia, y T es la temperatura de saturación absoluta (grados Kelvin). Los valores de las constantes de Antoine dependen del tipo de sustancia, de las unidades de temperatura y presión, y del rango de temperatura en el que fueron determinadas. Estos valores se encuentran tabulados en la literatura [Reklaitis, 1989; Perry, 2008].

**Vapor saturado.** Es aquel vapor que está a punto de condensarse en su primera gota de líquido. A esto se le conoce como punto de rocío. Esta condición se presenta en un diagrama de entalpía versus presión o temperatura como la línea de vapor saturado (ver figura 2.1). Cada punto de la línea de vapor saturado, en un diagrama entalpía- temperatura, está calculado a una presión fija.

**Vapor sobrecalentado.** Es aquel vapor que se encuentra a una temperatura mayor a la temperatura de vapor saturado (ver figura 2.1).

**Líquido saturado.** Es aquel líquido que está a punto de vaporizarse en su primera burbuja de vapor. A esto se le conoce como punto de burbuja. Esta condición se presenta en un diagrama de entalpía versus presión o temperatura como la línea de líquido saturado (ver figura 2.1). Cada punto de la línea de líquido saturado, en un diagrama entalpía- temperatura, está calculado a una presión fija.

**Líquido subenfriado.** Es aquel líquido que se encuentra a una temperatura por debajo de la temperatura de líquido saturado (ver figura 2.1).

**Grado de sobrecalentamiento.** Es la diferencia entre la temperatura de un vapor sobrecalentado y la temperatura de saturación del vapor, medido a presión constante.

En la figura 2.1 se presentan el diagrama temperatura – entalpía donde se muestra en forma grafica la definición de punto crítico, vapor y liquido saturado, y las zonas de liquido subenfriado y vapor sobrecalentado.

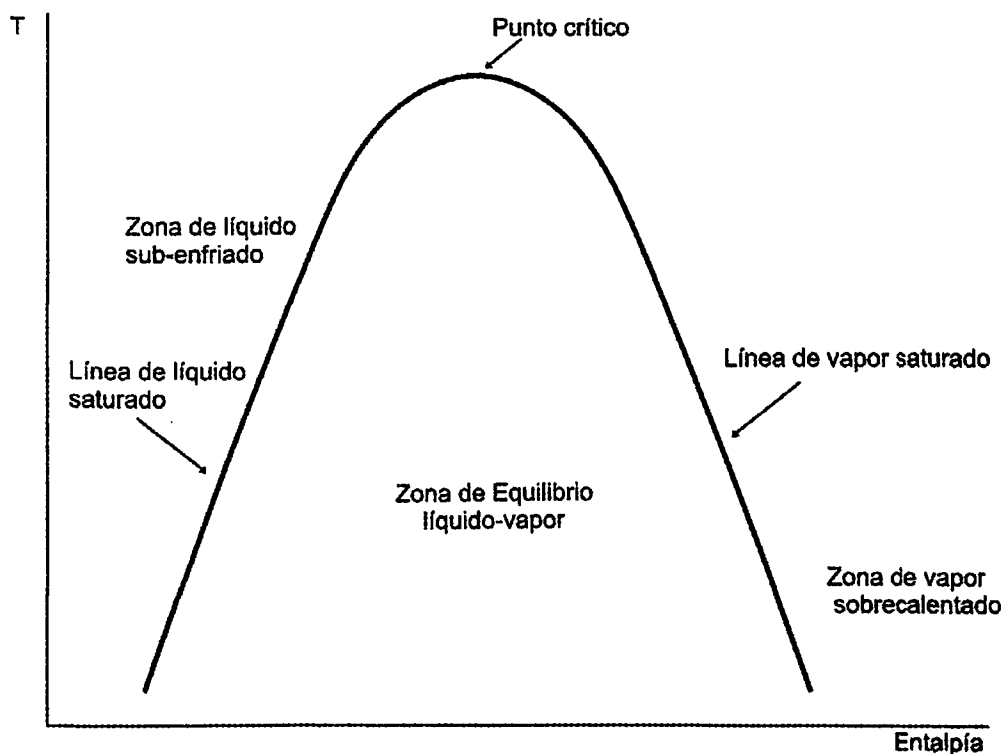


Figura 2.1. Esquema de un diagrama de entalpía- temperatura

### Humedad y saturación [Himmelblau, 1997, Faires, 1997]

**Humedad.** Se define como la presencia de agua en un sólido, líquido o gas, y es la relación entre la masa de agua contenida en un material y la masa de ese material totalmente seco. El aumento del contenido de humedad en la fase gaseosa se conoce como humidificación, la cual es una operación unitaria de transferencia de masa, donde ocurre el transporte de agua de una fase líquida a una mezcla gaseosa de aire y vapor de agua. El proceso contrario a la humidificación donde se disminuye el contenido de agua en la fase gaseosa se llama deshumidificación, que es una operación unitaria donde la transferencia de masa va desde una mezcla gaseosa de aire y vapor de agua a una fase líquida.

**Saturación.** Se dice que un gas está saturado cuando entra en contacto con un líquido y adquiere moléculas del líquido por vaporización hasta el equilibrio. El

equilibrio se alcanza cuando la presión parcial del vapor en el gas iguala la presión de vapor del líquido a la temperatura del sistema.

$$P_A = P_v \quad (2.26)$$

El término saturación es empleado para referirse a cualquier combinación vapor-gas, mientras que el término humedad se refiere específicamente al sistema vapor de agua – aire seco.

**Saturación parcial.** Ocurre cuando el vapor no está en equilibrio con la fase líquida, y la presión parcial del vapor es menor que la presión de vapor del líquido a la temperatura del sistema. Hay varias formas de expresar la concentración de un vapor en una mezcla con un gas no condensable, entre ellas están: saturación relativa, saturación molal, saturación absoluta y saturación porcentual.

$$P_A < P_v \quad (2.27)$$

**Diagrama de humedad.** Llamado también diagrama psicrométrico o carta psicrométrica. Son graficas cruzadas de diversas propiedades de una mezcla de gas-vapor, que proporcionan información de propiedades físicas del gas. Generalmente estas gráficas se construyen para el aire a 1 atm, pero pueden construirse para cualquier otra sustancia a cualquier presión. A partir de este diagrama se puede obtener información de temperatura de bulbo húmedo o de saturación, temperatura de bulbo seco, contenido de humedad relativa y absoluta, entalpía de saturación y volumen específico, como se observa en la figura 2.2. La figura 2.3 muestra la carta psicrométrica para el sistema agua aire a 1 atm [[http://www.valycontrol.com.mx/mt/mt\\_cap\\_13.pdf](http://www.valycontrol.com.mx/mt/mt_cap_13.pdf)].

**Temperatura de bulbo seco.** Es la temperatura del aire medida directamente con un termómetro, termopar o cualquier otro tipo de instrumento. En el diagrama psicrométrico, este parámetro se lee directamente descendiendo en forma vertical hasta la escala horizontal inferior, como se muestra en la figura 2.2a.

**Temperatura de bulbo húmedo.** Es la temperatura de equilibrio cuando la transferencia de calor desde el aire al bulbo del termómetro, cubierto por un algodón

húmedo, se equilibra con el calor cedido por la evaporación del agua que contiene el material que recubre el bulbo. Aquí el contenido de humedad del material que recubre el bulbo y la temperatura que registra el termómetro permanece constante. Esta temperatura depende de la temperatura de bulbo seco y del contenido de humedad del aire. La velocidad con que se alcanza esta temperatura depende de la temperatura inicial, la velocidad de flujo de gas ( $>5$  m/s) que rodea el bulbo, la velocidad de transmisión de calor, la velocidad de difusión del agua evaporada a la corriente de aire y del diseño del termómetro. En el diagrama psicrométrico se lee directamente, ascendiendo en forma diagonal, en la intercepción entre las líneas de temperatura de bulbo húmedo con la curva de 100% de humedad relativa, como se muestra en la figura 2.2b.

**Temperatura del punto de rocío.** Es la temperatura a la que se satura el aire húmedo cuando se enfría a condiciones de presión constante. Aquí, la presión de vapor es igual a la presión parcial.

$$P_v = P_A$$

En el diagrama psicrométrico se lee directamente en la intercepción de la horizontal del contenido de humedad absoluta con la curva de 100% de humedad relativa, como se muestra en la figura 2.2c.

**Temperatura de saturación adiabática.** Es la temperatura de una corriente gaseosa, que generalmente es aire, enriquecida de humedad hasta el punto de alcanzar una saturación o humedad relativa del 100% en forma adiabática. Este proceso se realiza en un saturador adiabático, el cual es un equipo que consiste en hacer pasar un gas a través de un reservorio de agua, de tal manera que el agua se evapora y reduce la temperatura del gas, en forma adiabática.

**Saturación o humedad relativa.** Es la relación entre la presión parcial del vapor en la mezcla vapor/gas y la presión de vapor del líquido. La humedad relativa es empleada en meteorología para determinar la humedad del ambiente. En el diagrama psicrométrico se lee directamente en las curvas marcadas con humedad relativa en porcentaje. Como se observa en la figura 2.2d, un punto ubicado entre dos líneas se obtiene midiendo la distancia entre ellas.

$$\frac{P_A}{P_v} = S_r = \frac{\text{Presión parcial del vapor en la mezcla gaseosa}}{\text{Presión de vapor del líquido}} \quad (2.28)$$

Si  $S_r = 0$ , no hay vapor en el gas; si  $S_r = 1$ , la presión parcial es igual a la presión de vapor, el sistema está saturado.

**Saturación o humedad molar.** También llamada humedad molar, se define como la relación entre las moles de vapor y las moles de gas libre de vapor. Tiene unidades de moles de vapor por unidad de mol de gas.

$$S_m = \frac{P_v}{P - P_A} = \frac{\text{moles de vapor}}{\text{moles de gas (seco) libre de vapor}} = \frac{n_{\text{vapor}}}{n_{\text{gas libre de vapor}}} \quad (2.29)$$

$$P_A = \frac{P S_m}{1 + S_m} \quad (2.30)$$

$$P = P_A + P_{\text{gas}} = \text{Presión parcial del vapor} + \text{presión parcial del gas}$$

**Saturación o humedad absoluta.** Este parámetro está dado por la relación entre la masa de vapor y la masa de gas libre de vapor. Tiene unidades de masa de vapor por unidad de masa de gas. En el diagrama psicrométrico se lee directamente siguiendo las líneas horizontales hasta la escala que se encuentra a la derecha del diagrama, como se muestra en la figura 2.2e.

$$S_a = \frac{\text{masa de vapor}}{\text{masa de gas seco}} = \frac{P_A M_v}{(P - P_A) M_{\text{gas seco}}} = \frac{P_A M_v}{P_g M_{\text{gas seco}}} \quad (2.31)$$

Donde  $M_v$  y  $M_{\text{gas seco}}$  son el peso molecular del vapor y del gas seco, respectivamente.

**Saturación o humedad porcentual.** La saturación porcentual, llamada también porcentaje de saturación absoluta, siempre es menor que la saturación relativa, siempre y cuando el sistema no esté saturado o tenga una saturación de 0%.

$$S_p = \frac{(P - P_v) P_A}{(P - P_A) P_v} * 100\% = S_r \left( \frac{P - P_v}{P - P_A} \right) * 100\% \quad (2.32)$$



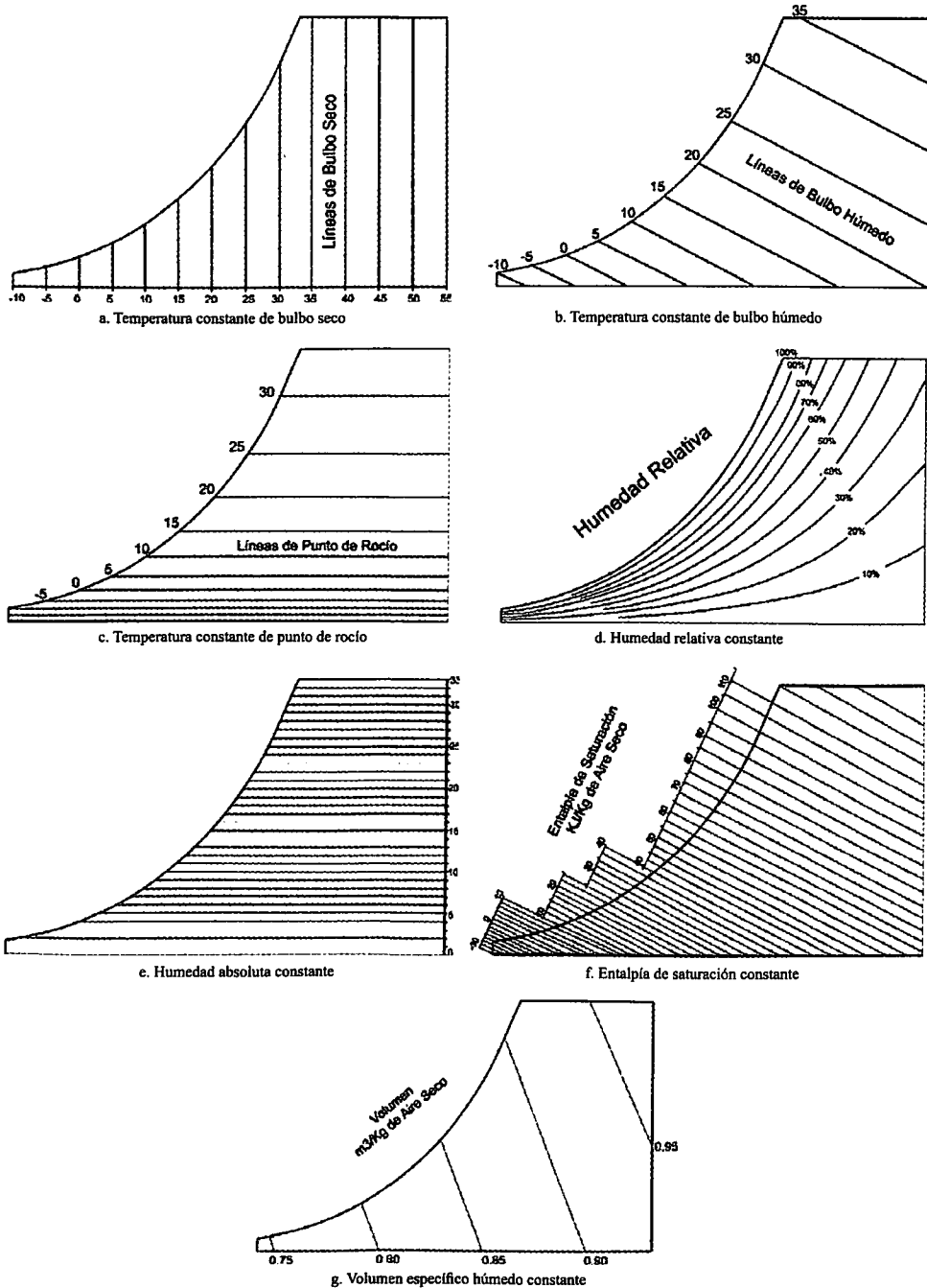


Figura 2.2. Lectura de las propiedades físicas de mezclas gas-vapor en el diagrama Psicrométrico [[http://www.valycontrol.com.mx/mt/mt\\_cap\\_13.pdf](http://www.valycontrol.com.mx/mt/mt_cap_13.pdf)]

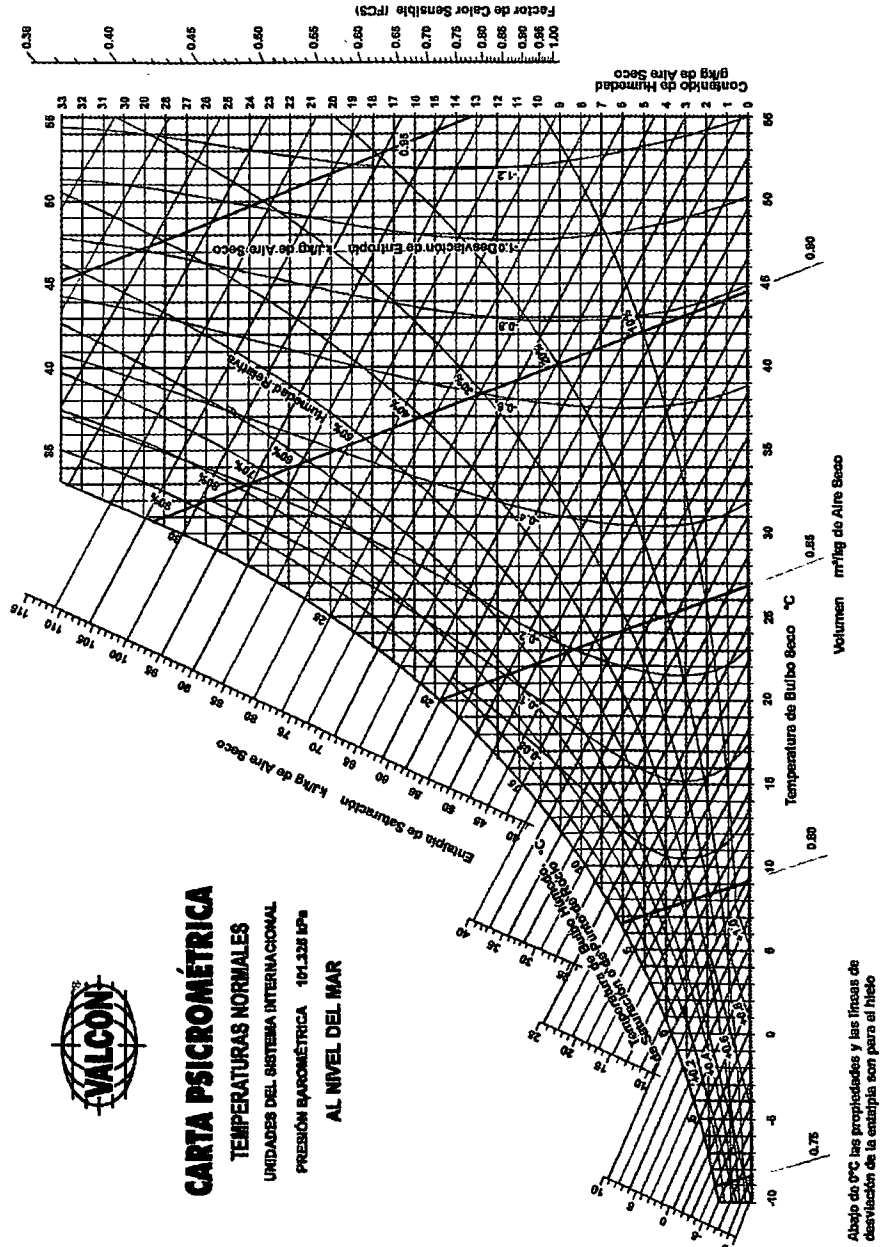


Figura 2.3. Carta Psicrométrica – Sistema internacional de unidades, SI

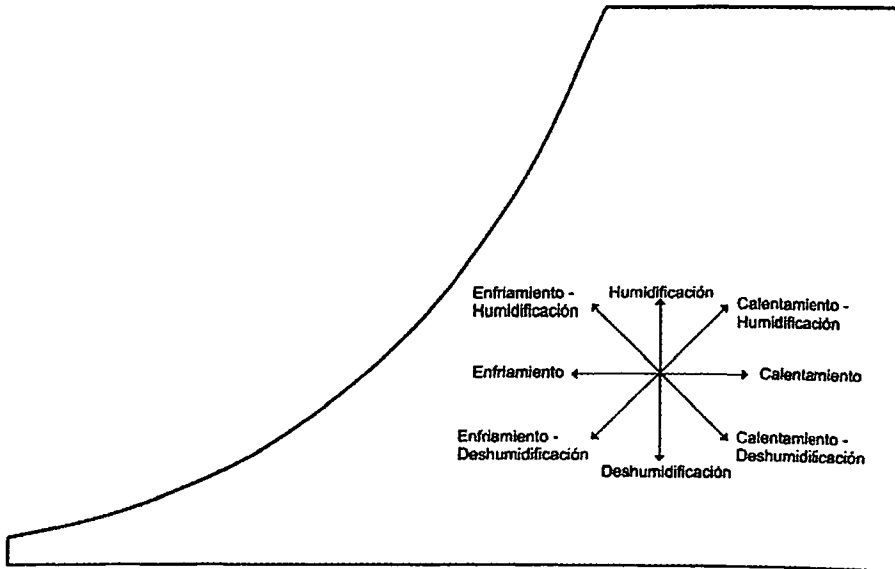


Figura 2.4. Esquema de procesos de acondicionamiento

**Humidificación.** Consiste en aumentar la cantidad de vapor en el gas, manteniendo constante la temperatura del sistema o temperatura de bulbo seco. Se caracteriza por un aumento de la humedad relativa, la humedad absoluta, la temperatura de bulbo húmedo, la temperatura de rocío, la presión de vapor de la mezcla gas-vapor, la entalpía de saturación y el volumen específico. Se obtiene a través de una recta vertical hacia arriba desde un punto de partida en el diagrama.

**Deshumidificación.** Consiste en disminuir la cantidad de vapor en el gas, manteniendo constante la temperatura del sistema o temperatura de bulbo seco. Se caracteriza por una disminución de la humedad relativa, humedad absoluta, temperatura de bulbo húmedo, temperatura de rocío, presión de vapor de la mezcla gas-vapor, entalpía de saturación y volumen específico. Se obtiene a través de una recta vertical hacia abajo, desde un punto de partida en el diagrama.

**Enfriamiento.** Consiste en reducir la temperatura de bulbo seco, desde un punto dado en el diagrama, manteniendo la humedad absoluta constante. Se caracteriza por un aumento de la humedad relativa y disminución de la temperatura de bulbo húmedo, entalpía de saturación y volumen específico.

**Enfriamiento - humidificación.** Llamado también enfriamiento evaporativo. Consiste en poner en contacto un gas con un líquido que se evapora, manteniendo la temperatura de bulbo húmedo constante. Se caracteriza porque la entalpía de saturación permanece constante, disminuye la temperatura de bulbo seco y el volumen específico, pero se aumenta la humedad relativa, la humedad absoluta, la temperatura de rocío y la presión de vapor.

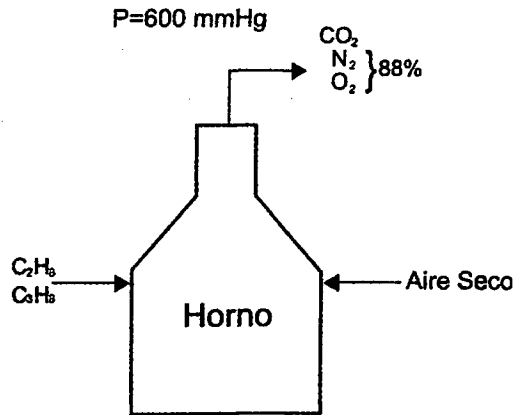
**Calentamiento - deshumidificación.** Consiste en poner en contacto una mezcla gas-vapor con un líquido, provocando la condensación de vapor, manteniendo la temperatura de bulbo húmedo constante. Ocurre todo lo contrario al proceso de enfriamiento – humidificación.

**Calentamiento – humidificación.** Consiste en poner en contacto una mezcla gas-vapor con un líquido que se evapora, aumentando la temperatura de bulbo seco y manteniendo la humedad relativa constante. Se caracteriza por un aumento en la humedad absoluta, la temperatura de bulbo húmedo, la temperatura de rocío, la presión de vapor de la mezcla gas-vapor, la entalpía de saturación y el volumen específico.

**Enfriamiento - deshumidificación.** Consiste en que una mezcla gas-vapor se enfría disminuyendo la temperatura de bulbo seco y manteniendo la humedad relativa constante, provocando la condensación del vapor. Aquí ocurre todo lo contrario al proceso calentamiento – humidificación.

### **Ejemplo 2.1**

Una mezcla gaseosa formada por etano ( $C_2H_6$ ) y propano ( $C_3H_8$ ) se quema en un horno con aire seco con un 12.36% en exceso, como se muestra en la figura. El análisis Orsat de los gases de chimenea dice que tiene 12% de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y el resto es oxígeno ( $O_2$ ) y nitrógeno ( $N_2$ ). Estos gases de chimenea están a una presión de 600 mmHg y a una temperatura de 350°C. Los gases de chimenea tienen un punto de rocío de 48.27°C.



Determine:

- La composición molar de la mezcla gaseosa combustible
- La composición en peso de la mezcla gaseosa combustible
- Las moles del aire usado
- La saturación absoluta y relativa de los gases de chimenea
- Los porcentajes individuales de los gases de chimenea húmedos
- El balance de masa para el proceso

**Solución**

- $\% \text{C}_2\text{H}_6 = ?$   
 $\% \text{C}_3\text{H}_8 = ?$

Datos:

$$P = 600 \text{ mm Hg} = 79.99 \text{ kPa}$$

$$T_{\text{rocío}} = 48.27^\circ\text{C} = 321.42 \text{ K}$$

Con la temperatura de rocío se calcula  $P_v$  utilizando la ecuación de Antoine

ne

$$P_v = e^{\left(\frac{18.3036 - \frac{3816.44}{321.42 - 46.13}}{321.42 - 46.13}\right)}$$

$$P_v = 84.80 \text{ mmHg}$$

Como la temperatura del sistema es la temperatura de rocío  $P_A = P_v$  o sea:

$$P_A = 84.80 \text{ mmHg}$$

Se calcula  $S_m$

$$S_m = \frac{P_A}{P - P_A} = \frac{84.80}{600 - 84.80} = 0.1646 \frac{\text{moles vapor de H}_2\text{O}}{\text{moles de gas combustible seco}}$$

Se asume una base de cálculo:

B. C:  $\Rightarrow$  100 moles de gases de chimenea seco

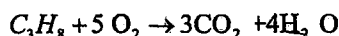
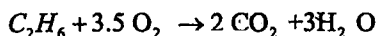
$$n_{H_2O} = S_m \times n = 0.1646 \frac{\text{moles vapor de H}_2\text{O}}{\text{moles gases de combustión seco}} \times 100 \frac{\text{moles gases de combustión seco}}{\text{moles gases de combustión seco}}$$

$$n_{H_2O} = 16.46 \text{ moles de vapor de agua}$$

Estas son las moles de agua que se forman durante la combustión y salen del horno en fase gaseosa. Las moles de  $\text{CO}_2$  formadas y que salen en los gases de chimenea son:

$$n_{\text{CO}_2} = 12 \text{ moles}$$

Se plantea una ecuación para los moles de agua formada y una para los moles  $\text{CO}_2$  formado, empleando las reacciones de combustión completa, así:



-  $\text{H}_2\text{O}$  formado  $n_{\text{H}_2\text{O}}$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{C}_2\text{H}_6} \times \frac{3 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} + n_{\text{C}_3\text{H}_8} \times \frac{4 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}$$

$$16.46 = 3n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 4n_{\text{C}_3\text{H}_8} \quad (1)$$

-  $\text{CO}_2$  formado

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{C}_2\text{H}_6} \times \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_6} + n_{\text{C}_3\text{H}_8} \times \frac{3 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_3\text{H}_8}$$

$$12 = 2n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3n_{\text{C}_3\text{H}_8} \quad (2)$$

De la ecuación (2) se divide por 2 y despejamos  $n_{C_2H_6}$

$$6 = n_{C_2H_6} + 1.5n_{C_3H_8}$$

$$n_{C_2H_6} = 6 - 1.5n_{C_3H_8} \quad (3)$$

Se tiene un sistema de dos ecuaciones (ecuaciones (1) y (3)) y dos incógnitas ( $n_{C_2H_6}$  y  $n_{C_3H_8}$ ). Se sustituye la ecuación (3) en la ecuación (1)

$$16.46 = 3(6 - 1.5 n_{C_3H_8}) + 4n_{C_3H_8}$$

$$16.46 = 18 - 4.5 n_{C_3H_8} + 4n_{C_3H_8}$$

Se despeja  $n_{C_3H_8}$

$$n_{C_3H_8} = \frac{1.54}{0.50} = 3.08 \text{ mol}$$

Ahora se sustituye el valor de  $n_{C_3H_8}$  en la ecuación (3)

$$n_{C_2H_6} = 6 - 1.5 \times 3.08 = 1.38 \text{ mol}$$

Para determinar la composición molar de la mezcla gaseosa combustible se calcula primero las moles totales del gas combustible, así:

$$n_T = n_{C_2H_6} + n_{C_3H_8} = 3.08 + 1.38 = 4.46 \text{ mol}$$

$$\% C_2H_6 = \frac{n_{C_2H_6}}{n_T} \times 100\% = \frac{1.38}{4.46} \times 100\% = 30.94\%$$

$$\% C_3H_8 = \frac{n_{C_3H_8}}{n_T} \times 100\% = \frac{3.08}{4.46} \times 100\% = 69.06\%$$

b. Composición porcentual en peso de la mezcla gaseosa combustible:

$$m_{C_2H_6} = n_{C_2H_6} \times m_{C_2H_6} = 1.38 \text{ mol} \times \frac{30 \text{ g}}{\text{mol}} = 41.4 \text{ g}$$

$$m_{C_3H_8} = n_{C_3H_8} \times m_{C_3H_8} = 3.08 \text{ mol} \times \frac{44 \text{ g}}{\text{mol}} = 135.52 \text{ g}$$

$$m_T = m_{C_2H_6} + m_{C_3H_8} = 176.92 \text{ g}$$

$$\% C_2H_6 = \frac{m_{C_2H_6}}{m_T} \times 100\% = \frac{41.4}{176.92} \times 100\% = 23.4\%$$

$$\% C_3H_8 = \frac{m_{C_3H_8}}{m_T} \times 100\% = \frac{135.52}{176.92} \times 100\% = 76.6\%$$

c. Moles de aire usado

$$n_{O_2}(C) = n_{O_2}(t) \Rightarrow \text{Combustión completa}$$

$$n_{O_2}(t) = n_{C_3H_8} \times 3.5 + n_{C_2H_6} \times 5 = 1.38 \times 3.5 + 3.08 \times 5 = 20.23 \text{ moles}$$

$$n_{O_2}(U) = n_{O_2}(t)(1 + \epsilon) = 20.23 \times (1 + 0.1236) = 22.73 \text{ moles}$$

$$n_{\text{Aire}}(U) = n_{O_2}(U) \frac{1 \text{ mol aire}}{0.21 \text{ mol } O_2} = 22.73 \text{ mol } O_2 \times \frac{1 \text{ mol aire}}{0.21 \text{ mol } O_2} = 108.24 \text{ moles}$$

d. Saturación absoluta y relativa de los gases de chimenea (*g.ch.*).

La saturación absoluta está dada por:

$$S_a = \frac{P_A}{(P - P_A)} \times \frac{M_{\text{Aire}}}{M_{\text{gases de chimenea}}}$$

El peso molecular promedio de los gases de chimenea está dado por:

$$M_{\text{gases de chimenea}} = \sum M_i X_i = M_{CO_2} X_{CO_2} + M_{O_2} X_{O_2} + M_{N_2} X_{N_2}$$

Se conocen las moles del aire usado, el porcentaje de  $CO_2$  y el porcentaje de  $O_2 + N_2$ , por lo tanto es necesario determinar las moles de  $N_2$  para calcular su porcentaje y el porcentaje de  $O_2$ , presentes en los gases de chimenea.

$$n_{N_2} = \text{Aire}(U) \times \frac{0.79 \text{ mol } N_2}{1 \text{ mol Aire}} = 108.24 \text{ mol Aire} \times \frac{0.79 \text{ mol } N_2}{1 \text{ mol Aire}} = 85.5 \text{ mol } N_2$$

$$X_{N_2} = 0.855$$

$$n_{O_2} = 100 - 85.5 - 12 = 2.5 \text{ mol } O_2 \Rightarrow X_{O_2} = 0.025$$

$$M_{\text{gases de chimenea}} = 44 \times 0.12 + 32 \times 0.025 + 28 \times 0.855 = 30.02 \text{ mol g.ch.seco}$$

Entonces:

$$S_a = \frac{84.80}{600 - 84.80} \times \frac{18}{(30.02)} = 0.008 \frac{\text{g de agua}}{\text{g de gas de chimenea seco}}$$

$S_a = 1 \rightarrow$  Los gases de chimenea se encuentran en su punto de rocío.



- e. Las fracciones molares individuales de los gases de chimenea húmedos son:

$$n_T = n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{N_2} + n_{O_2} = 12 + 16.46 + 85.5 + 2.5 = 116.46$$

$$x_{N_2} = \frac{85.5}{116.46} = 0.734$$

$$x_{N_2} = \frac{2.5}{116.46} = 0.022$$

$$x_{N_2} = \frac{16.46}{116.46} = 0.141$$

$$x_{N_2} = \frac{12.0}{116.46} = 0.103$$

- f. Balances de masa para el proceso:

Entra:

Sustancia	Moles	M, g/mol	Masa, g
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.38	30	41.4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.08	44	135.52
Aire	108.24	28.84	3121.64
			3298.56

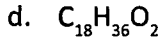
Sale:

Sustancia	Moles	M, g/mol	Masa, g
CO <sub>2</sub>	12.0	44	528.0
H <sub>2</sub> O	16.46	18	296.28
N <sub>2</sub>	85.5	28	2394.0
O <sub>2</sub>	2.5	32	80.0
			3298.28

### 2.3. PROBLEMAS PROPUESTOS

2.1-1. Para una alimentación del 40% en exceso de aire, determine el análisis Orsat y el balance de masa para la combustión completa de:

- Propano
- Biopropanol
- Biobutanol (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O)



2.1-2. Un automóvil opera con bioetanol puro usando 20% de aire en exceso para asegurar combustión completa. Determine el análisis Orsat de los gases producidos a la salida del motor.

2.1-3. Un gas combustible formado por metano y propano se quema completamente con un exceso de aire. El análisis Orsat del gas de chimenea es el siguiente:

$CO_2$	10.52%
$O_2$	8.80%
$N_2$	80.68%

- La composición del gas combustible
  - El porcentaje de aire en exceso
  - La cantidad de agua formada en la combustión del metano (masa)
  - La cantidad de agua formada en la combustión del propano (masa)
  - La composición molar de los gases de chimenea en base húmeda
  - El peso molecular promedio de los gases de chimenea en base húmeda
  - La composición másica de los gases de chimenea en base húmeda
  - El balance de masa para el proceso
- 2.1-4. Un gas natural está constituido por 1.5% de  $N_2$ , 80.3% de  $CH_4$  y 18.2% de  $C_2H_6$ . Determine.
- El oxígeno teórico
    - A partir de las reacciones de oxidación
    - A partir de los elementos combustibles
  - El oxígeno consumido si el 95% del carbono presente se transforma en dióxido de carbono, y el 100% del hidrógeno reacciona para formar agua:
    - A partir de las reacciones de oxidación

- A partir de los elementos combustibles
- c. El oxígeno usado, si el aire se alimenta en un 40% en exceso.
- d. Realice el balance de masa

2.1-5. Un gas empleado para calefacción tiene la siguiente composición:

$C_3H_6$	77%
CO	20%
$O_2$	3%

Determine:

- a. El oxígeno teórico necesario para quemar 100lb mol del gas.
- b. El aire usado si este se alimenta con un 25% de oxígeno en exceso.
- c. Balance de masa para la combustión.

2.1-6. La composición molar de un gas combustible es:

$C_3H_8$	80%
$H_2$	5%
CO	15%

El gas se quema con aire seco en un exceso de 12%. Determine.

- a. El oxígeno teórico
  - A partir de las reacciones de oxidación
  - A partir de los elementos combustibles
- b. El oxígeno consumido
  - A partir de las reacciones de oxidación
  - A partir de los elementos combustibles
- c. El oxígeno usado y el aire teórico

2.1-7. El análisis Orsat de un gas de chimenea es el siguiente:

CO <sub>2</sub>	14%
N <sub>2</sub>	80%
O <sub>2</sub>	6%

El gas que se quema está formado por CO y C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Determine la composición molar del gas combustible, el porcentaje de aire en exceso y realice el balance de masa para el proceso.

2.1-8. Un gas con la siguiente composición:

C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	68%
CH <sub>4</sub>	22%
H <sub>2</sub>	5%
O <sub>2</sub>	5%

Se somete a combustión con un exceso de aire del 90% respecto al teórico necesario, y se encontró que el 94% del carbono se oxidó a CO<sub>2</sub> y el resto a CO. Además, el hidrógeno se oxidó a H<sub>2</sub>O en un 99% y el resto sale como H<sub>2</sub>. Calcule:

- Las moles de O<sub>2</sub> teórico de la reacción y las moles de O<sub>2</sub> teórico del aire.
- Las moles de oxígeno consumido
- El aire usado
- El análisis Orsat de los gases de combustión
- El balance de materia

2.1-9. El C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> se quema con aire en un horno. El análisis Orsat de los gases de chimenea establece que hay:

CO <sub>2</sub>	9%
O <sub>2</sub>	4%
N <sub>2</sub>	86%
CO	1%

Calcule:

- a. Las moles de oxígeno teórico
- b. Las moles de oxígeno consumido
- c. El porcentaje de aire en exceso
- d. Las moles de oxígeno usado
- e. La masa de agua producida
- f. El balance de masa

2.1-10. Una caldera quema un gas combustible que contiene CO y CO<sub>2</sub>. El análisis Orsat del gas de chimenea arroja el siguiente resultado:

CO <sub>2</sub>	30%
O <sub>2</sub>	7%
N <sub>2</sub>	62%
CO	1%

El 95% del CO se reduce a CO<sub>2</sub>, el restante sale como CO. Para el sistema planteado, calcule:

- a. La composición del gas combustible
- b. El porcentaje de aire en exceso
- c. El balance de masa

2.1-11. Un gas combustible está constituido por C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 60%, CO 30%, CO<sub>2</sub> 5% y H<sub>2</sub>O 5%. Este gas se quema con un exceso de aire del 20%. Determine:

- a. Las moles de oxígeno consumido
- b. Las moles de oxígeno teórico
- c. Las moles de aire usado
- d. La composición molar de los gases de combustión
- e. El peso molecular promedio de la mezcla gaseosa combustible y del gas de combustión.

2.2-1. En un tanque se almacena nitrógeno a  $-10^{\circ}\text{C}$  y a una presión de 1.2 atm. ¿Cuál es la presión del tanque si la temperatura aumenta a  $0^{\circ}\text{C}$ ?

2.2-2. Se almacena  $\text{H}_2$  en un tanque de  $20\text{ m}^3$  a una temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  y 2 atm de presión, cuando la temperatura subió a  $30^{\circ}\text{C}$  y la presión del tanque se elevó a 4 atm. Utilice la ecuación de estado de Vander-Waals y determine la masa de  $\text{H}_2$  almacenada en el tanque.

2.2-3. Etanol (75% molar) y agua (25%) en estado gaseoso se almacena en un tanque esférico a  $150^{\circ}\text{C}$  y 1.1 atm de presión. Utilice el método de Kay y determine:

- El volumen molar de la mezcla
- El diámetro del tanque, si se almacenan 100 kgmol de la mezcla

2.2-4. Una caldera se alimenta con un gas combustible constituido por 35% de  $\text{CH}_4$ , 42% de  $\text{C}_2\text{H}_6$  y 23 % de  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Los gases de chimenea están constituidos por:

$\text{CO}_2$	8.87%
$\text{H}_2\text{O}$	13.58%
$\text{O}_2$ y $\text{N}_2$	7.55%

- Calcule el porcentaje de aire en exceso empleado, si la combustión es completa.
- Calcule el porcentaje de aire en exceso considerando que el 95 % de carbono se oxida a  $\text{CO}_2$  y el resto a  $\text{CO}$ , y el 95% del  $\text{H}_2$  se oxida a  $\text{H}_2\text{O}$  y el resto sale como  $\text{H}_2$ .

2.2-5. Una mezcla de aire/ hexano a  $30^{\circ}\text{C}$  y 1 atm tiene una saturación relativa del 65%, determine:

- La presión parcial del hexano en el aire.
- La saturación absoluta y la saturación molar
- La temperatura de rocío

2.2-6. Una corriente de aire a  $35^{\circ}\text{C}$  y 0.92 atm de presión tiene una humedad

de 0.012 kg de vapor de agua por kg de aire seco. El aire se comprime a temperatura constante con el propósito de condensar el 95% del vapor de agua. Determine la presión a la cual se realiza la compresión del aire.

2.2-7. La atmósfera de un cuarto de enfriamiento tiene aire a  $-15^{\circ}\text{C}$  y a 0.98 atm de presión. El cuarto se enfrió a presión constante hasta  $-30^{\circ}\text{C}$ . Inicialmente el cuarto tenía una humedad molar de 0.02. Calcule el agua condensada debido al enfriamiento isobárico.

2.2-8. Se inyecta aire seco a un secador de bandejas, el cual está a  $40^{\circ}\text{C}$  y 680 mmHg de presión. El aire permanece en la cámara hasta alcanzar saturación total, con una humedad molar de 0.07 kgmol de agua por cada kgmol de aire seco. Considerando que la temperatura es constante determine:

- a. La presión de la cámara después de alcanzada la saturación del aire.
- b. La masa de agua presente en la mezcla saturada por cada kg de aire seco.

2.2-9. Una atmósfera corrosiva está constituida por HCl y aire, a  $24^{\circ}\text{C}$  y 735 mmHg presenta una saturación absoluta de 0.035 kg de HCl por kg de aire seco. ¿A qué temperatura se enfría el gas, a P constante, para extraer el 78% del HCl?

2.2-10. Un  $\text{m}^3$  de aire contiene 1000 mmol de agua a  $25^{\circ}\text{C}$  ¿A qué temperatura se debe calentar la mezcla para que la saturación relativa sea del 18%?

2.2-11. Una mezcla de agua y aire seco a  $20^{\circ}\text{C}$  y 680 mmHg tiene un porcentaje de humedad de 70% ¿A qué presión se debe comprimir la mezcla para que se condense al 80% del agua presente en el aire?

2.2-12. Una mezcla de hexano y aire seco a  $25^{\circ}\text{C}$  y 720 mmHg tiene una temperatura de rocío de  $18^{\circ}\text{C}$ . Para el sistema determine:

- a. El porcentaje molar de hexano en la mezcla.
- b. La saturación absoluta y la saturación molar.
- c. El porcentaje de saturación.

- d. La masa de hexano condensado si la mezcla se comprime hasta 12 atm, a temperatura constante.
- e. La masa de hexano extraída si la temperatura se reduce a 12°C a P constante.
- f. La presión a la que se debe comprimir el gas si se desea condensar el 80% del hexano.

2.2-13. Se desea recuperar el 95% de la acetona presente en aire, cuya mezcla se encuentra a 30°C y 740 mmHg, con un porcentaje de saturación del 60%. Para alcanzar dicho propósito la mezcla se somete a un proceso de enfriamiento y compresión. Calcule la presión a la que se debe comprimir la mezcla gaseosa si la temperatura se baja hasta los 5°C.



# Balances de materia en operaciones unitarias

El propósito principal de este capítulo es entrenar al estudiante en la solución de balances de materia en los procesos, o en parte de ellos, donde ocurren transformaciones físicas, aplicando el análisis de grados de libertad y estableciendo el orden de cálculo en los procesos donde se presentan dos o más operaciones unitarias. La importancia de este capítulo radica en que el estudiante como futuro ingeniero podrá realizar balances de materia en la industria de procesamiento de jugos, conservas y toda industria química durante las etapas de adecuación y pretratamiento de las materias primas, y en las etapas de concentración de los productos.

## 3.1. DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS BALANCES DE MATERIA

Un balance de materia es un procedimiento que se realiza para llevar la contabilidad exacta de la materia que entra y sale de un proceso. El balance de materia está basado en la Ley de Conservación de la Masa, que fue enunciada por Mijaíl Lomonósov en 1745 y por Atoine Lavoisier en 1785. Esta ley dice que “Nada puede crearse, y en cada proceso hay exactamente la misma cantidad de sustancia presente antes y después que el proceso haya sucedido. Solamente hay un cambio o modificación de la materia”. Esta ley se resume como: “La masa no se crea ni se destruye, solo se transforma” [Reklaitis, 1989; Reif, 1990]. En la siguiente figura se presentan las imágenes de Mijaíl Vasilyevich Lomonósov (1711-1765) y Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794)



**Figura 3.1** Imágenes de Mijail Vasilyevich Lomonósov (izquierda) y Antoine Laurent Lavoisier (derecha)

Fuente: [<http://tentangbiografi.wordpress.com/2010/01/page/2/>].

Los balances de materia se clasifican en [Valiente, 1986b]:

- Balances simples de masa.
- Balances en equilibrio físico.
- Balances con reacción química.

**Balances en equilibrio físico.** Estos balances son empleados en las llamadas operaciones de transferencia de masa (como destilación, extracción líquido-líquido, absorción, lixiviación, secado, etc.). Están basados no solamente por las corrientes de entrada y salida, sino también por el equilibrio físico que determina la concentración máxima que puede existir de cada componente en cada una de las fases que se ponen en contacto.

**Balances con reacción química.** Son aquellos balances en los que hay transformación química y en los que se requiere establecer las fórmulas moleculares para los componentes químicos, comprender la transformación química en tér-

minos del arreglo de átomos y representar las reacciones químicas mediante las ecuaciones estequiométricas.

**Balances simples de masa.** Son aquellos en los que no hay transformación química, o en los que no se necesita alguna ecuación o gráfica de equilibrio para su solución. El régimen de operación es permanente, esto es, opera en estado estable con flujo continuo. Generalmente, se presentan los siguientes casos de balances simples de masa: mezclado, separación, contacto a contracorriente, contacto en paralelo, balance con recirculación y balance con derivación.

### 3.2. ECUACIONES FUNDAMENTALES

#### Ecuación general

Los balances de materia se refieren a la contabilidad en un sistema para: la masa total, las moles totales, la masa de un compuesto químico, la masa de una especie atómica, las moles de un compuesto químico o las moles de una especie atómica. El balance general de materia con reacción química y con variación de materia, debido a acumulación, vaciado, arranque de un proceso o sistemas batch, se resume a continuación [Reklaitis, 1989; Cuervo, 2008]:

$$\left( \begin{array}{l} \text{rapidez de} \\ \text{entrada de} \\ \text{materia al} \\ \text{sistema} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{rapidez de} \\ \text{salida de} \\ \text{materia del} \\ \text{sistema} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{l} \text{rapidez neta} \\ \text{de aparición de} \\ \text{materia en el} \\ \text{sistema} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{rapidez neta} \\ \text{de desaparición} \\ \text{de materia en el} \\ \text{sistema} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} \text{rapidez neta} \\ \text{de acumulación} \\ \text{de materia en el} \\ \text{sistema} \end{array} \right)$$

En otras palabras, la ecuación general para el balance de materia es:

$$\text{entrada} + \text{generación} - \text{salida} - \text{consumo} = \text{acumulación} \quad (\text{A})$$

En la ecuación general para el balance de masa, los términos de aparición y desaparición de materia se refieren al consumo de un reactivo y formación de una nueva sustancia (producto) por reacción química, respectivamente, y no a la creación o destrucción de materia.

### Simplificaciones de la ecuación general

Los problemas que se formulan con ecuaciones diferenciales respecto al tiempo, representan problemas en estado no estacionario (o transitorio). Esto quiere decir que hay un cambio en la masa o en las moles, con el tiempo, dentro del sistema. Por lo tanto, el término de rapidez de acumulación de materia en el sistema no es despreciable. Cuando no hay cambio de masa o moles dentro del sistema, se habla de problemas en estado estacionario, indicando que no hay acumulación en el sistema.

- Cuando no hay acumulación, la ecuación (A) se transforma en:

$$\textit{entrada} + \textit{generación} = \textit{salida} + \textit{consumo} \quad (\text{B})$$

- Cuando no hay reacción química, es decir, no se genera ni se consume un compuesto, y el sistema está en estado estacionario, la ecuación (A) se transforma en:

$$\textit{entrada} = \textit{salida} \quad (\text{C})$$

- Cuando no hay reacción química, y el sistema está en estado no estacionario, la ecuación (A) se convierte en:

$$\textit{entrada} - \textit{salida} = \textit{acumulación} \quad (\text{D})$$

### Ecuaciones fundamentales en balances de materia sin reacción química

#### Ecuaciones

a. Flujo molar total: 
$$N^j = \sum_s N_s^j \quad (3.1)$$

b. Flujo másico total: 
$$F^j = \sum_s F_s^j \quad (3.2)$$

c. Flujo molar parcial: 
$$N_s^j = x_s N^j \quad (3.3)$$

d. Flujo másico parcial: 
$$F_s^j = w_s F^j \quad (3.4)$$

e. Suma de fracciones másicas, molares y volumétricas:

$$\text{Másica:} \quad \sum_s w_s^j = 1 \quad (3.5)$$

$$\text{Molar:} \quad \sum_s x_s^j = 1 \quad (3.6)$$

$$\text{Volumétrica:} \quad \sum_s z_s^j = 1 \quad (3.7)$$

### Relaciones entre flujos y fracciones másicas y fracciones molares

$$\text{a. Relación entre flujos:} \quad N^j = F^j \sum_s \frac{w_s^j}{M_s} \quad (3.8)$$

$$\text{b. Relación entre fracciones:} \quad x_s^j = \frac{w_s^j}{M_s} \bigg/ \sum_s \frac{w_s^j}{M_s} = \frac{w_s^j F^j}{M_s N^j} \quad (3.9)$$

$$w_s = \frac{x_s M_s}{\sum_s x_s M_s} \quad (3.10)$$

### Conservación de la masa

$$\text{a. Para la masa total:} \quad \sum_j F^j = \sum_k F^k \quad (3.11)$$

$$\sum_j N^j = \sum_k N^k \quad (3.12)$$

$$\text{b. Para cada componente:} \quad \sum_j F^j w_s^j = \sum_k F^k w_s^k \quad (3.13)$$

$$\sum_j N^j x_s^j = \sum_k N^k x_s^k \quad (3.14)$$

Los superíndices  $j$  y  $k$  se refieren a las corrientes de entrada y salida de un proceso, respectivamente.

### Relaciones adicionales

Son especificaciones en composición y flujos que se imponen sobre el sistema. Se manejan como ecuaciones adicionales que pueden utilizarse, junto con los balances de materia independientes, para dar solución al problema. Estas rela-

ciones se emplean para reducir el número de variables desconocidas. La información especificada puede tomar diferentes formas, pero a menudo, consistirá de la asignación directa de valores de las corrientes, o de la imposición de relaciones entre estas variables. Hay cinco tipos de relaciones adicionales en los balances de materia sin reacción química, a saber [Reklaitis, 1989]:

- a. Recuperación fraccional, por ejemplo, se recupera el 77% de un compuesto.
- b. Saturación o humedad en sus diferentes denominaciones, y las ecuaciones de estado.
- c. Relaciones de composición, cuando se relaciona la composición de una sustancia dada  $i$  en dos corrientes diferentes,  $j$  y  $k$ ;  $a$  es una constante.

$$x_i^j = ax_i^k \quad (3.23)$$

- d. Relaciones de flujos, cuando se especifican las proporciones en que deberán manejarse las corrientes de entrada o de salida de un proceso.

$$\frac{F^j}{F^k} = \text{constante} \quad (3.24)$$

- e. Relaciones del divisor. Un divisor es un equipo de proceso donde ocurre una operación unitaria de división de un flujo de entrada en dos o más flujos de salida, que se caracterizan por tener todas las mismas composiciones. El número de relaciones adicionales del divisor se obtiene por la ecuación:

$$(N-1)(S-1) \quad (3.25)$$

Donde  $N$  es el número de flujos que salen del divisor, y  $S$  es el número de sustancias diferentes que entran al divisor.

### **Análisis de grados de libertad**

Los grados de libertad son indicadores sencillos, empleados para identificar los casos en los que probablemente el problema de balance de materia producirá o no una solución. Es simplemente un mecanismo sistemático para contar todas

las variables, ecuaciones de balance y relaciones que intervienen en el problema. Los grados de libertad de un sistema se calculan así [Reklaitis, 1989]:

$$G_L = \begin{aligned} & \text{Número total de variables de corriente independientes} \\ & - \text{número total de ecuaciones de balances de materia independientes} \\ & - \text{número total de composiciones conocidas independientes} \\ & - \text{número de flujos conocidos independientes} \\ & - \text{número total de relaciones adicionales independientes} \end{aligned}$$

Donde:

- El número total de variables de corriente independientes (NVCI) es igual a la suma total de sustancias presentes en todas las corrientes que entran o salen de una unidad, o en todas las corrientes del proceso.
- El número total de ecuaciones de balance de materia independientes (NBMI) es igual al número de sustancias diferentes presentes en una unidad o en el proceso.
- El número total de composiciones conocidas independientes (NCCI) se determina sumando las composiciones conocidas independientes de todas las corrientes. Si un flujo tiene  $S$  sustancias y se conocen  $S$  composiciones, se tienen  $S-1$  composiciones conocidas independientes, pero si se conocen  $S-1$  o menos composiciones, ellas son todas composiciones conocidas independientes.
- El número total de flujos independientes (NFCI) en una unidad o proceso se establece considerando que si conocen  $J$  flujos,  $J-1$  flujos son independientes, pero si se conocen  $J-1$  o menos flujo, ellos son todos flujos conocidos independientes.
- El número total de relaciones adicionales independientes (NRAI) en una unidad o proceso es la suma de las relaciones adicionales independientes que afectan la unidad o el proceso.

En la tabla 3.1 se muestran los diferentes tipos de problemas a los que se puede enfrentar el ingeniero al realizar un análisis de grados de libertad de una unidad o de un proceso, como paso inicial para saber si la información que se tiene de la unidad o del proceso es insuficiente, redundante o la necesaria para realizar los balances de materia o de energía.

**Tabla 3.1.** Resultados posibles de grados de libertad

GL	Tipo de problema	Características	Ejemplo	Acción para especificar un problema
+	Sub - especificado	El problema se caracteriza porque existen más variables desconocidas que ecuaciones independientes. Por lo tanto, el problema tiene infinitas soluciones.	+1	Buscar una ecuación independiente (relación adicional) o especificación de variables (base de cálculo). En caso que se conozca un flujo, no es posible tomar una base de cálculo y el problema no tendría solución.
			+2	Para especificar el problema se debe obtener información del sistema como una composición y un flujo, o dos composiciones, o un flujo y formular una relación adicional de flujos.
-	Sobre - especificado	El problema se caracteriza por que existen más ecuaciones independientes que variables desconocidas. Por lo tanto, el problema no tiene solución.	-1	Hay una ecuación más o una de las ecuaciones es redundante o posiblemente inconsistente, o falta identificar una variable.
0	Especificado correctamente	El número de incógnitas es igual al número de ecuaciones independientes, por lo que en principio puede resolverse.	—	El problema tiene solución siempre y cuando se conozca por lo menos un flujo.

**Importancia de los grados de libertad.** La importancia de realizar el análisis de grados de libertad en el planteamiento y solución de los balances de materia elemental y por componente, y de energía, radica en:

- Determinar si el problema tiene o no solución.
- Determinar si el problema cuenta con suficiente información.



- Proporcionar información acerca de cuantos parámetros adicionales deben especificarse para resolver el problema.
- Establecer cuántas ecuaciones independientes necesitan plantearse para especificar el problema.
- Plantear el orden de cálculo (orden de solución), para sistemas de múltiples unidades, que debe seguirse. Así se ahorra esfuerzo y tiempo para la solución.

### 3.3. BALANCE DE MATERIA EN UNA ÚNICA UNIDAD

#### Balances de materia con entrada y salida única

En la figura 3.2 se muestra el diagrama de flujo con entrada y salida única, sin reacción química.



Figura 3.2. Diagrama de flujo con entrada y salida única

#### Balance general

Balance molar:  $N^1 - N^2 = 0$  (3.15)

Balance másico:  $F^1 - F^2 = 0$  (3.16)

#### Balance por componente

Balance molar:  $N_s^1 - N_s^2 = 0$  (3.17)

Balance másico:  $F_s^1 - F_s^2 = 0$  (3.18)

### Balances de materia con múltiples entradas y salidas

En la figura 3.3 se muestra el diagrama de flujo con múltiples entradas y salidas, sin reacción química.

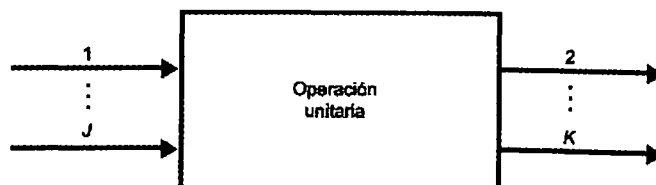


Figura 3.3. Diagrama de flujo con entrada y salida única

#### Balance general

Balance molar:

$$\sum_{j=1}^J N^j - \sum_{k=1}^K N^k = 0 \quad (3.19)$$

Balance másico:

$$\sum_{j=1}^J F^j - \sum_{k=1}^K F^k = 0 \quad (3.20)$$

#### Balance por componente

Balance molar:

$$\sum_{j=1}^J N_s^j - \sum_{k=1}^K N_s^k = 0 \quad (3.21)$$

Balance másico:

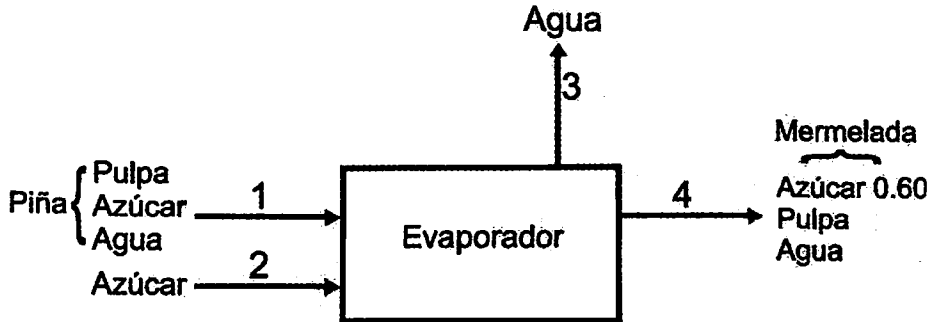
$$\sum_{j=1}^J F_s^j - \sum_{k=1}^K F_s^k = 0 \quad (3.22)$$

#### Ejemplo 3.1

Se desea preparar una mermelada de piña con un contenido de azúcar del 60%. Para ello se alimenta piña fresca y azúcar a un evaporador, en el cual se asegura que solamente se evapora agua, como se muestra en el diagrama de flujo. Para el proceso:

- Realice el análisis de grados de libertad.

- b. Si el problema no está especificado, especifíquelo.
- c. ¿Cuántas de libras de azúcar y piña se requieren para fabricar 10 libras de mermelada?



**Solución**

Para poder simplificar un poco la solución, se considera que:

**A → Agua**

**B → Azúcar**

**C → Pulpa**

- a. Análisis del grado de libertad. Recuerde que NVCI es el número de variables de corriente independientes, NBMI es el número de balances de materia independiente, NCCI es el número de composiciones conocidas independientes, NFCI es el número de flujos conocidos independientes y NRAI es el número de relaciones adicionales independientes.

NVCI	8
NBMI	-3
NFCI	0
NCCI	-1
NRAI	0
GL	4

El problema se encuentra sub-especificado y no tiene solución.

b. Especificar el problema

Para especificar el problema se debe obtener información del sistema como composiciones, un flujo, y/o formular relaciones adicionales de flujos. Como los grados de libertad son 4, es necesario especificar 4 variables del sistema en estudio. La información adicional para especificar el problema es:

- Contenido de azúcar de la piña  $w_B^1 = 0.12$
- Contenido de agua en la piña  $w_A^1 = 0.82$
- Se mezclan piña y azúcar en una proporción en peso de 1:1.

$$F^1 = F^2 \quad (1)$$

Se vuelve a realizar el análisis del grado de libertad para comprobar si el problema queda especificado.

NVCI	8
NBMI	-3
NFCI	0
NCCI	-3
NRAI	-1
	1

De esta manera el problema sigue sub-especificado, pero como no se conoce ningún flujo, es posible tomar una base de cálculo y el problema queda especificado y se puede resolver.

$$\text{B.C.: } F^1 = 5 \text{ libras de piña}$$

c. Libras de azúcar y piña requeridas para fabricar 10 libras de mermelada

$$F^1 = ?$$

$$F^2 = ?$$

Con la base de cálculo del numeral anterior y la ecuación (1) se tiene que:

$$F^2 = 5lb$$

- Balance general

$$F^1 + F^2 = F^3 + F^4$$

$$F^3 + F^4 = 10 \quad (2)$$

- Balance por componente

• Para A (Agua)

$$W_A^1 F^1 = W_A^3 F^3 + W_A^4 F^4 \quad (3)$$

• Para B (Azúcar)

$$W_B^1 F^1 = W_B^2 F^2 + W_B^4 F^4 \quad (4)$$

• Para C (pulpa)

$$W_C^1 F^1 = W_C^4 F^4 \quad (5)$$

Reemplazamos valores

$$\text{Ecuación (3)} \rightarrow 0.82 \times 5 = F^3 + W_A^4 F^4 \quad (6)$$

$$\text{Ecuación (4)} \rightarrow 0.12 \times 5 + 5 = 0.6 F^4 \quad (7)$$

$$\text{Ecuación (5)} \rightarrow 0.06 \times 5 = W_C^4 F^4 \quad (8)$$

$$\text{De (6)} \quad 4.1 = F^3 + W_A^4 F^4 \quad (9)$$

$$\text{De (7)} \quad 0.6 + 5 = 0.6 F^4$$

$$F^4 = \frac{5.6}{0.6} lb = 9.33 lb$$

$$\text{De (8)} \quad 0.3 = 9.33 W_C^4$$

$$W_C^4 = \frac{0.3}{9.33} = 0.0322$$

Se sabe que:

$$\sum_{i=1}^A W_i^j = 1$$

Entonces:

$$W_A^4 + W_B^4 + W_C^4 = 1$$

$$W_A^4 = 1 - W_C^4 - W_B^4$$

$$W_A^4 = 1 - 0.60 - 0.032 = 0.368$$

Reemplazando en (9)

$$4.1 = F^3 + 0.368 + 9.33$$

$$F^3 = 4.1 - 3.43$$

$$F^3 = 0.67 \text{ lb}$$

Los cálculos se realizaron para 5 libras de piña y se obtuvieron 9.33 libras de mermelada, pero la pregunta del problema es cuántas libras de piña se requieren para preparar 10 libras de mermelada, se realiza un simple regla de tres para llegar a la solución así:

5 libras de piña → 9.33 lb de mermelada

X → 10 lb de mermelada

$$X = \frac{10 \text{ libras de mermelada} \times 5 \text{ libras de piña}}{9.33 \text{ lb de mermelada}}$$

$$X \Rightarrow 5.36 \text{ lb piña}$$

Por lo tanto, se requieren 5.36 libras de piña y 5.36 libras de azúcar para preparar 10 libras de mermelada.

**Nota: El problema se podía resolver tomando como base de cálculo 10 libras de mermelada como lo pide el enunciado del problema.**

### 3.4. BALANCES DE MATERIA EN MÚLTIPLES UNIDADES

#### Relaciones adicionales

Las relaciones adicionales que se utilizan en balances de materia para sistemas con única unidad se emplean en balances de materia para sistemas con múltiples unidades. Adicionalmente, las relaciones de flujo y de composición pueden ser entre corrientes que pertenezcan a unidades diferentes.

#### Análisis de grados de libertad, AGL

Para sistemas con múltiples unidades el análisis de grados de libertad se debe hacer por unidad así como se explicó en el numeral anterior. Sin embargo, es necesario adicionar el AGL para el proceso y para el global. En el proceso se consideran todas las corrientes y todas las unidades del sistema, con toda la información de flujos, composiciones y relaciones adicionales. El AGL para el proceso proporciona información respecto a si el problema de múltiples unidades tiene o no solución. Además, indica cuanta información debe eliminarse o cuanta información debe adicionarse, y en que unidad se debe hacer.

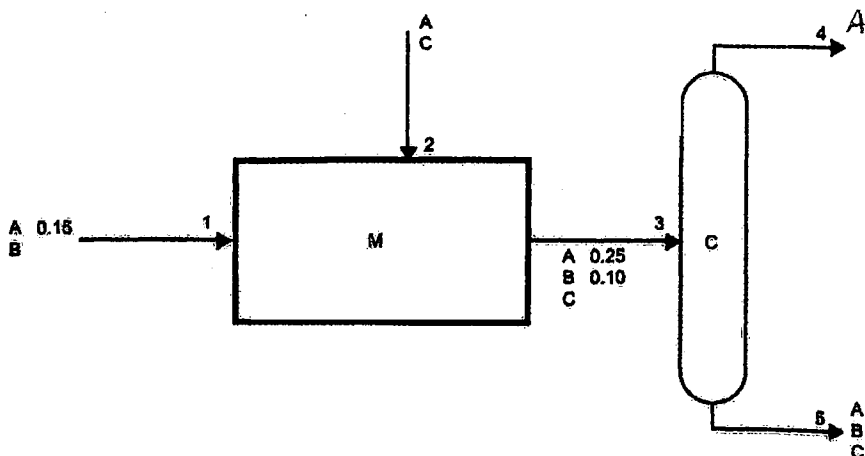
En el global, el proceso es considerado como un solo equipo sin importar si hay dos o más unidades en el proceso. Además, solo se consideran los flujos que entran y salen del proceso, y no los flujos que existen entre unidades (flujo interno), así como la información de composiciones y relaciones adicionales. En el AGL el global representa una unidad más del proceso, al cual se le pueden hacer los balances de materia.

Además de conocer si el problema tiene solución, el AGL de todas las unidades incluido el global, es empleado para determinar el orden de solución del problema, el cual se conoce como orden de cálculo. Esto se explica en el siguiente ejemplo, al igual que el lugar donde debe tomarse la base de cálculo.

**Ejemplo 3.2**

En las corrientes residuales de dos líneas de producción de un proceso industrial se encuentra presente una sustancia tóxica (la sustancia A), la cual debe ser recuperada para una mejor disposición y para cumplir con la normatividad ambiental en el vertimiento de residuos líquidos a fuentes de agua. Para la recuperación de la sustancia A, se mezclan las dos corrientes residuales en un tanque y posteriormente se realiza la separación en una columna de destilación, como se muestra en el siguiente diagrama. Al mezclador entra una corriente con una composición de 15% de A y sale una corriente combinada con una composición de 25% de A y 10% de B (todos en porcentaje molar). Se espera que en la columna se recupere el 97% del A que entra a ella. Para este problema conteste las siguientes preguntas:

- ¿El problema tiene solución?
- ¿Cuál es el porcentaje de A en la corriente residual 2?
- La normatividad ambiental dice que se permite un porcentaje menor al 1.2% de A en las corrientes residuales que se vierten a las fuentes de agua, ¿con este sistema de recuperación se cumple la dicha normatividad?





**Solución**

- a. Determinar si el problema tiene solución. Para ello se realiza el análisis de grados de libertad empleando la información dada en el diagrama anterior, como se muestra en la tabla. De acuerdo con la tabla, el problema se encuentra sub-especificado y no tiene solución, pero como no se conoce ningún flujo y el grado de libertad en el proceso es 1, es posible asumir una base de cálculo y el problema queda completamente especificado, por lo cual se puede resolver.

	M	C	P	G
NVCI	7	7	11	8
NBMI	-3	-3	-6	-3
NCCI	-3	-2	-3	-1
NFCI	0	0	0	0
NRAI	0	-1	-1	0
GL	1	1	1	4

Analizando la información que proporciona el problema, se puede tomar una base de cálculo en la corriente 1 o en la corriente 3, debido a que en estas corrientes se conocen todas las composiciones y se especifica el mezclador y columna. La pregunta que se debe hacer el lector es: ¿Se afectan los resultados y/o el orden de solución del problema si se toma la base de cálculo en una u otra corriente? La respuesta a la primera parte de la pregunta, sin necesidad de hacer cálculos, es la siguiente: no importa donde se tome la base de cálculo, los porcentajes de las sustancias de todas las corrientes no se ven afectadas, pero si se afectan los valores de los flujos parciales y totales de cada corriente. Para dar solución a la segunda parte de la pregunta, es necesario realizar un análisis de grados de libertad respecto al orden de cálculo u orden de solución del problema. A continuación se analizan dos opciones de toma de base de cálculo.

- Para la base de cálculo tomada en la corriente 1 ( $N^1$ )

	M	C	P	G
GL	1	1	1	4
B.C	0	1	0	3
BmM		0		1
BmC				0

De acuerdo con esta tabla, al tomar la base de cálculo en la corriente 1, se deben resolver primero los balances de materia en el mezclador, y posteriormente en la columna de separación. Los balances de materia en el global no son necesarios de realizar puesto que el problema ya está completamente resuelto. Además, se sabe que para un sistema con dos unidades (mezclador y columna de separación) es posible realizar tres balances generales de materia (uno por cada unidad y para el global que se comporta como una unidad), pero dos de ellos son independientes y uno es dependiente. Para este caso ya se resolvieron los dos balances de materia independientes (en el mezclador y en la columna de separación), quedando el balance general para el proceso global como balance dependiente, el cual sirve para verificar la solución de los anteriores balances.

- Para la base de cálculo tomada en la corriente 3 ( $N^3$ )

	M	C	P	G
GL	1	1	1	4
B.C	0	0	0	3
BmM				1
BmC				0

De acuerdo con la tabla, al tomar la base de cálculo en la corriente 3, se pueden resolver los balances de materia en el mezclador y en la columna de destilación indistintamente puesto que los grados de libertad en estas unidades son cero. Por lo tanto, los balances de materia en una de estas unidades no dependen de los balances de materia de la otra unidad, caso contrario ocurre si se toma la base de cálculo en la corriente 1, donde los balances de materia en la columna de destilación dependen de los balan-

ces en el mezclador. Al igual que en el caso analizado anteriormente (base de cálculo corriente 1), en este caso el balance general para el global es dependiente y se utiliza para verificar la solución de los anteriores balances.

- b. y c. Porcentaje de A en la corriente residual 2 y cumplimiento de la normatividad ambiental. Del enunciado del problema se tiene una relación adicional entre flujos, la cual es:

$$N^4 = 0.97N_A^3 \quad (1)$$

La base de cálculo que se va a tomar es:

$$N^3 = 100 \text{ lbmol}$$

De acuerdo con el análisis del numeral anterior, para la base de cálculo que tomamos (corriente 3), se pueden realizar los balances de materia en el mezclador o en la columna de destilación indistintamente. Pero para tener una secuencia en la solución de las preguntas, se van a realizar los balances en el mezclador y posteriormente en la columna de destilación.

#### 1. Balances de materia en el mezclador

- Balance general

$$N^1 + N^2 = 100 \quad (2)$$

- Balance molar por componente

- Para B

$$x_B^1 N^1 - x_B^3 N^3 = 0$$

$$0.85N^1 - 0.10 \times 100 = 0$$

$$N^1 = 11.76 \text{ lbmol}$$

De la ecuación (2)

$$N^2 = 100 - N^1 = 100 - 11.76$$

$$N^2 = 88.24 \text{ lbmol}$$

- Para A

$$x_A^1 N^1 + x_A^2 N^2 - x_A^3 N^3 = 0$$

$$0.15 \times 11.76 + 88.24 x_A^2 - 0.25 \times 100 = 0$$

$$x_A^2 = 0.26$$

- Para C

$$x_C^2 = 1 - x_A^2 = 1 - 0.26$$

$$x_C^2 = 0.74$$

## 2. Balance de materia en la columna de destilación

De la ecuación (1)

$$N^4 = 0.97 x_A^3 \times N^3$$

$$N^4 = 0.97 \times 0.25 \times 100$$

$$N^4 = 24.25 \text{ lbmol}$$

- Balance molar general

$$N^3 - N^4 - N^5 = 0$$

$$N^5 = N^3 - N^4$$

$$N^5 = 100 - 24.25$$

$$N^5 = 75.75 \text{ lbmol}$$

- Balance molar por componente

- Para A

$$x_B^3 N^3 - x_B^4 N^4 - x_B^5 N^5 = 0$$

$$0.10 \times 100 - 0 \times 24.25 - 75.75 x_B^5 = 0$$

$$x_B^5 = 0.132$$

- Para B

$$x_B^3 N^3 - x_B^4 N^4 - x_B^5 N^5 = 0$$

$$0.10 \times 100 - 0 \times 24.25 - 75.75 x_B^5 = 0$$

$$x_B^5 = 0.132$$

- Para C

$$x_C^5 = 1 - 0.010 - 0.132$$

$$x_C^5 = 0.858$$

*Respuestas:*

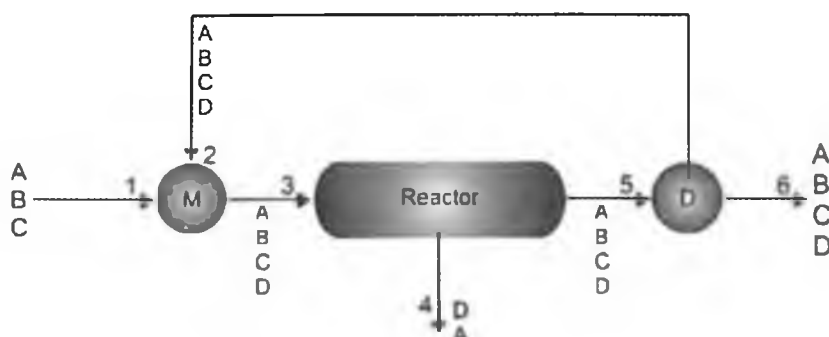
- La composición de A en la corriente residual 2 es 26%
- La composición de A en la corriente 5 (corriente que va a la fuente de agua) es 1.0% la cual es menor que 1.2% que exige la legislación ambiental, por lo tanto se cumple con la normatividad ambiental.

### 3.5. PROBLEMAS PROPUESTOS

3.2-1. Selección múltiple con única respuesta. Encierre con un círculo la letra que corresponda a la respuesta correcta.

- El análisis de grados de libertad no es empleado para:
  - Saber si la información que se tiene de una unidad o proceso es suficiente
  - Determinar el orden de cálculo
  - Dar solución al problema
  - Ninguna de las anteriores
- Balances empleados en las operaciones de transferencia de masa:
  - Balances simples de masa
  - Balances en equilibrio físico
  - Balances con reacción química

- d. Balances con recirculación y/o derivación
3. Si a un divisor entra una corriente constituida por cinco sustancias y salen cuatro corrientes cada una de ellas constituida por las mismas cinco sustancias, para el divisor se tienen:
- a. 20 relaciones adicionales
  - b. 16 relaciones adicionales
  - c. 14 relaciones adicionales
  - d. 12 relaciones adicionales
4. Cuando se especifica que la conversión es del 100% con una alimentación de reactivos no estequiométrica, es falso decir que:
- a. Es una relación adicional dependiente
  - b. Todo el reactivo limite reacciona
  - c. Todo el reactivo en exceso reacciona
  - d. Ninguna de las anteriores
- 3.2-2. Responda F si la afirmación es falso o V si es verdadera, según el caso:
- a. En un proceso en estado estacionario la acumulación es diferente de cero.....(    )
  - b. Las relaciones adicionales se emplean para reducir el número de variables desconocidas.....(    )
  - c. Un balance con recirculación es considerado como un balance en equilibrio físico.....(    )
  - d. Si se especifica la humedad absoluta en un proceso, al realizar el análisis de grados de libertad, este parámetro se toma como una relación adicional.....(    )
- 3.2-3. A partir del diagrama



Formule las ecuaciones de las relaciones adicionales que se presentan a continuación:

- El flujo molar de A en la corriente 3 es 1.2 veces mayor que el flujo molar de B en la corriente 5.
- El B fresco que se alimenta al proceso, está presente en un exceso del 25% sobre la cantidad estequiométrica necesaria para reaccionar con A fresco.
- La alimentación al reactor contiene 3 moles de C por mol de B.
- La alimentación al reactor contiene 2 partes de A por 5 partes de C.
- El rendimiento global de D respecto a A es del 80%.
- La conversión global de B es del 95% (expresarla en flujos).
- La conversión por paso de C es del 40% (expresarla en flujos).
- La relación entre las composiciones de A y C en la corriente 3 es de 2:1.
- Determine el número de relaciones adicionales en el divisor y fórmulas.
- La humedad absoluta de la corriente 1 es 0.1, asuma que A es el vapor y las sustancias B y C constituyen el gas seco (expresarla en flujos).

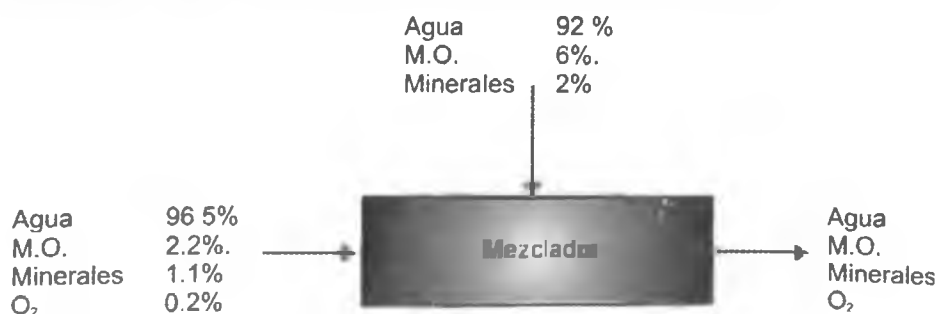
3.3-1. Leche desnatada (0.4% en peso de grasa) se produce por centrifugación de una leche entera que contiene 3.5% en peso de grasa. La crema que se separa de la leche entera tiene 50% en peso de grasa. ¿Cuál es la relación entre la leche desnatada obtenida y la crema que se separa?

3.3-2. Para la combustión de etanol se prepara una mezcla de aire con oxígeno puro con el fin de obtener aire enriquecido que tiene 40% molar de oxígeno. Determine la cantidad de oxígeno puro y aire que se debe mezclar para obtener 500Kgmol de aire enriquecido.

3.3-3. Se alimentan semillas de soya a una prensa mecánica con el fin de extraer el 80% del aceite contenido en ellas. Las semillas están constituidas por un 68% de material sólido, un 12% de agua y el resto aceite. La torta que sale de la prensa contiene un 6% de aceite, mientras que el líquido extraído tiene un 20% de material sólido. Determine:

- Si el problema tiene o no solución.
- La masa de la torta producida para una alimentación de 1000 Kg de semilla/h.
- La cantidad de agua que acompaña el aceite extraído, para una alimentación de 1000 Kg.

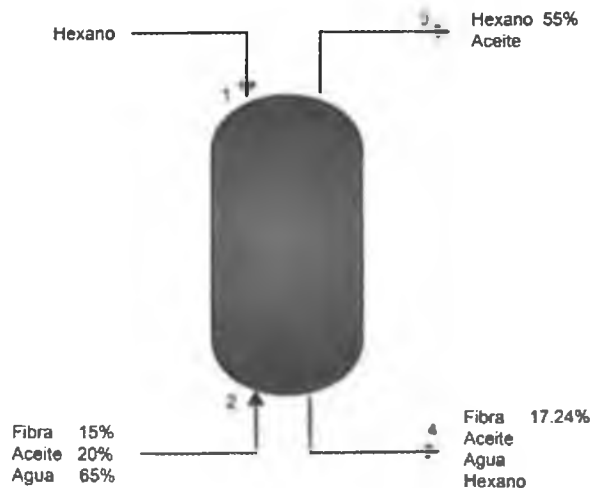
3.3-4. Un riachuelo pasa al lado de una empresa que arroja sus aguas de desecho a dicha fuente de agua. El ingeniero ambiental de la empresa analizó el agua del riachuelo antes de llegar al punto de vertimiento de residuos y encontró que está constituido por agua (96.5%), materia orgánica (2.2%), minerales (1.1%) y oxígeno disuelto (0.2%). El ingeniero conoce que el agua residual que se arroja al riachuelo está constituido por agua (92%), materia orgánica (6%) y minerales (2%). El desea conocer la composición química del riachuelo después del punto de vertimiento. Todas las composiciones son porcentajes máxicos.





3.3-5. Un sólido compuesto por fibra (15%), aceite (20%) y agua, se lixivia con hexano con el fin de extraer el 90% del aceite presente en el sólido. En el sólido lixiviado queda absorbido una parte del hexano con composición desconocida, pero se sabe que contiene 17.24% en peso de la fibra. La corriente del líquido lixiviado está compuesta por hexano 55% y el resto aceite.

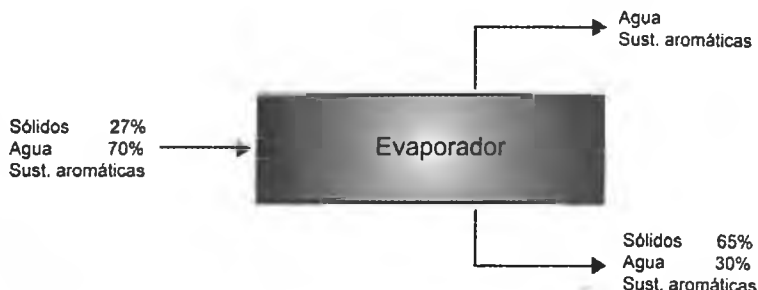
- Realice un análisis de grados de libertad e indique si el problema está o no especificado.
- Si el problema no está especificado y al tomar una base de cálculo, este se especifica, determine los flujos y composiciones desconocidas.
- El diagrama de flujo para la operación, es el siguiente:



3.3-6. Un zumo de mandarina es concentrado en sólidos en un evaporador, de tal manera que se concentra de un 27% en masa a un 65%. Desafortunadamente, parte de las sustancias aromáticas del zumo de mandarina también son evaporadas. Como se muestra en el siguiente diagrama:

- Para este proceso indique si el problema está o no especificado.
- En caso de que este especificado, determine la cantidad de agua evaporada.

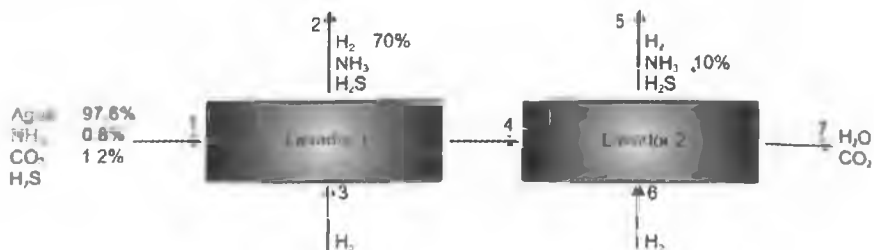
- c. ¿Qué porcentaje de sustancias aromáticas del zumo de mandarina se pierde en la evaporación?



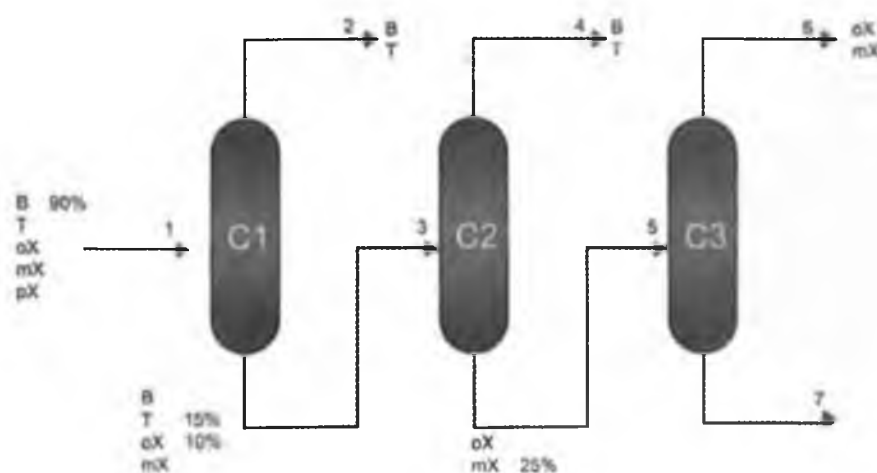
3.4-1. Un sistema de purificación de gases está constituido por dos equipos de lavado en serie (ver diagrama). El lavado se realiza con hidrógeno puro. Al primer equipo se alimentan 1000kg/h de una corriente que contiene 97.6% de agua, 0.8% de  $\text{NH}_3$ , 1.2% de  $\text{CO}_2$ , y el resto  $\text{H}_2\text{S}$ . El sistema de purificación se opera de tal manera que en la corriente de lavado del primer equipo se extrae el 75% del  $\text{NH}_3$  y el 90% del  $\text{H}_2\text{S}$  de la corriente de alimento, quedando con una concentración de 70% de  $\text{H}_2$  y composiciones desconocidas de  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . En el segundo equipo se extrae, por la corriente de lavado, todo el  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$  restante, obteniéndose una concentración de 10% de  $\text{NH}_3$ .

Para el problema:

- Realice un análisis de grados de libertad y determine el orden de cálculo.
- Obtenga todas las composiciones y flujos desconocidos.
- Si el kilogramo de  $\text{H}_2$  le cuesta a la empresa \$3000, ¿Cuál es el costo de lavado de los 1000 kg/h de alimento en un turno de trabajo de ocho horas?



3.4-2. Como resultado de un proceso químico se tiene una corriente líquida que contiene benceno (B) 90%, tolueno (T), orto-xileno (oX), meta-xileno (mX), y para-xileno (pX), la cual se alimenta a un sistema de separación constituido por tres columnas de destilación, como se muestra en el diagrama. Según este sistema de separación, en el destilado de la columna 1 se recupera el 96% de benceno que se alimenta a la columna, y en la columna 3 se obtiene un destilado con el 10% de meta-xileno que se alimenta a esta columna.



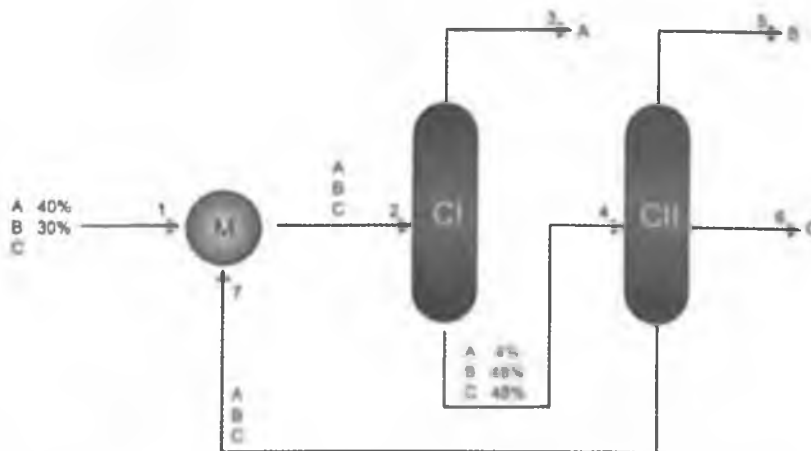
Para el problema:

- Realice un análisis de grados de libertad.
- Establezca si el sistema tiene o no solución. Si es necesario asumir una base de cálculo, tome un flujo de 100 Kgmol. En caso de que el problema no tenga solución, aun considerando una base de cálculo, explique detalladamente por qué no tiene solución. Si tiene solución continúe resolviendo el problema.
- Determine los flujos y composiciones de todos los destilados.
- Determine las composiciones y flujos de las corrientes alimentadas a cada columna.

3.4-3. En un proceso con recirculación se desea separar y recuperar las sustancias A, B y C en forma pura, empleando dos columnas de destilación en serie como se muestra en el diagrama. Al sistema con recirculación entra una corriente

te que contiene 40% en masa de A, 30% en masa de B y el resto en C, la cual se mezcla con una corriente que proviene de la columna 2. El producto de fondo de la columna 1 está constituido por 4% en masa de A, 48% en masa B y el resto C, esta corriente se alimenta a la columna 2 donde se recupera el 91% de B en la corriente de destilado. Para el sistema:

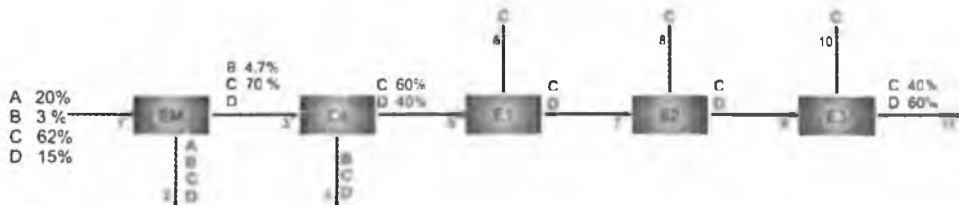
- Realice un análisis de grados de libertad.
- Determine si el problema está especificado. En caso de que el problema no tenga solución, asuma una base de cálculo de 1000Kg/h. y determine si es posible resolver el problema. En caso que no se pueda resolver explique detalladamente esta situación, en caso contrario proceda a resolverlo,
- Obtenga todos los flujos y composiciones desconocidos.
- Calcule la relación de recirculación.



3.4-4. En el proceso de producción de azúcar a partir de caña de azúcar, se tienen dos etapas principales. En la primera etapa se obtiene una solución azucarada con una concentración del 60% en peso de azúcar a partir del tallo de la caña de azúcar. En la segunda etapa, la solución azucarada es alimentada a una serie de cristalizadores y secadores, para obtener azúcar en grano (D). Para la obtención de la solución azucarada se cuenta con un extractor mecánico (EM), un clarificador (Cd) y tres evaporadores (E), como se muestra en el diagrama. El sistema se opera de tal manera que la decima parte de los inertes (B) alimen-

tados al extractor mecánico sale por la corriente residual 2, y el agua (C) que se retira en cada uno de los tres evaporadores es la misma. Toda la fibra (A) alimentada al EM sale por la corriente 2. Para el sistema planteado:

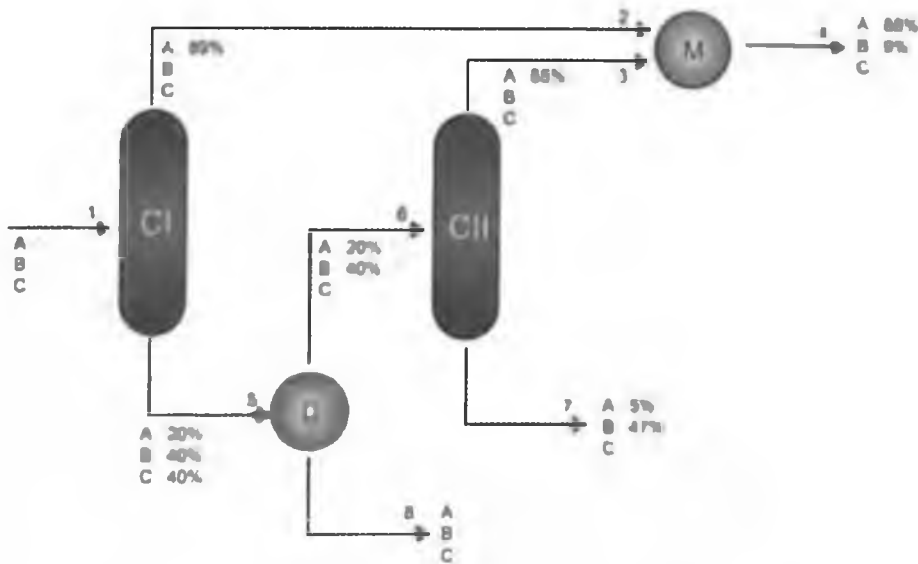
- Realice un análisis de grados de libertad.
- Establezca el orden de cálculo.
- Calcule todos los flujos totales y parciales, y las composiciones desconocidas.



3.4-5. Un sistema de recuperación de un solvente (A), de una corriente líquida residual compuesta principalmente por tres sustancias (A, B y C), está constituido por dos columnas de destilación (CI y CII), un divisor (D) y un mezclador (M), como se muestra en el diagrama. La corriente residual de un proceso químico se alimenta a la columna I, en la cual se recupera el solvente A en el destilado con una concentración del 89%. Parte de la corriente de fondo de esta columna es enviada a una segunda columna (CII) donde se concentra el solvente a 85%. Tanto el destilado de la columna I como el destilado de la columna II se envían a un mezclador para obtener una corriente combinada con una concentración de A del 88%. Este sistema de recuperación opera de tal manera que los flujos 5 y 8 están en relación de 4:1. Los porcentajes mostrados en el diagrama son molares.

- Construya una tabla de grados de libertad.
- ¿Está especificado correctamente el problema, solo con la información dada en el enunciado? Si no está especificado correctamente, y si asumiendo una base de cálculo no queda especificado correctamente, no siga resolviendo el problema, y explique por qué no puede resolverse. En caso contrario, asuma una base de cálculo (100 kgmol/h) para solo uno de los siguientes flujos: 1, 2, o 8, explique por qué el flujo que escoge como base de cálculo es el más adecuado, y continúe resolviendo el ejercicio.

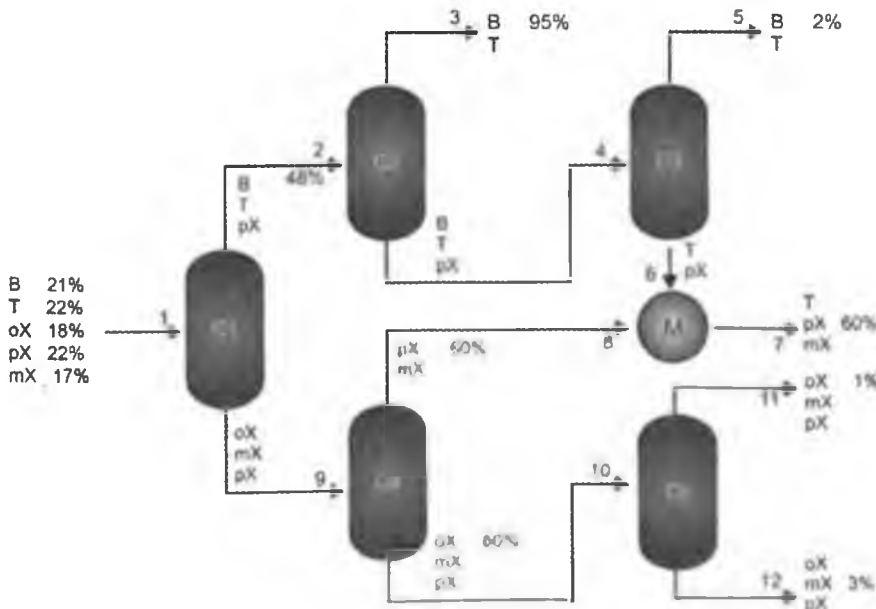
- Determine el orden de cálculo a seguir para conocer todos los flujos y composiciones del proceso.
- Siguiendo el orden de cálculo, obtenga los flujos totales de todas las corrientes.
- Calcule las composiciones de todas las corrientes



3.4-6. De un proceso petroquímico se obtiene un flujo de 100000 kg/h, compuesto de Benceno (B), Tolueno (T), orto-Xileno (oX), para-xileno (pX) y meta-Xileno (mX), en las proporciones que aparecen en el diagrama de flujo. Para separar estos componentes, dicho flujo es alimentado a un sistema de columnas de destilación, que opera de la siguiente manera: La corriente del proceso petroquímico se alimenta a la columna 1 (C1) donde se separa, por la corriente superior todo el benceno y tolueno, con algo de para-xileno, mientras que la corriente inferior está constituida por todo el meta-xileno y orto-xileno, con gran parte del para-xileno que se alimentó a dicha columna. Se conoce que el producto de cabeza de la columna 1 tiene 48% de benceno y cantidades desconocidas de tolueno y para-xileno, el de la columna 2 contiene 95% de benceno y 5% de tolueno, y la columna 3 tiene 2% de benceno y 98% de tolueno. No se conoce la composición de las corrientes de fondo de las columnas 2 y 3. La corriente de

fondo de la columna 1 se alimenta a la columna 4 (C4) donde se tiene un flujo de cabeza de 60% de para-xileno y el resto meta-xileno. Esta corriente y la corriente de fondo de la columna 3 (C3) se mezclan para obtener una corriente combinada de 60% de para-xileno y proporciones desconocidas de tolueno y meta-xileno. La corriente de fondo de la columna 4 se alimenta a la columna 5 (C5), obteniendo un producto de cabeza con 1% de orto-xileno y cantidades desconocidas de meta-xileno y para-xileno (en esta corriente sale el 90% del meta-xileno alimentado a la columna 5), mientras que la corriente de fondo está constituida por 3% de meta-xileno y el resto es orto-xileno y para-xileno.

- Realice un análisis de grados de libertad e indique si el problema tiene solución.
- Si tiene solución, determine el orden de solución del problema, y resuélvalo.
- Calcule las composiciones, los flujos totales y parciales desconocidos.
- Calcule el rendimiento de recuperación de cada columna respecto al componente mayoritario que sale en el flujo de cabeza. Realice los cálculos con base en lo alimentado de cada sustancia al proceso y a la columna.



# Balances de materia en procesos unitarios: balances por componente

El estudio de los balances de materia en sistemas reaccionantes (procesos unitarios) es para lo que generalmente se contrata el ingeniero químico, agroindustrial, ambiental, de procesos, de alimentos y de petróleos, debido a que los procesos unitarios son el centro del proceso productivo, pues es donde ocurren las transformaciones químicas de las materias primas y en los que, en gran medida, se pueden reducir costos de operación al optimizar las condiciones de operación y los balances másicos. El objetivo de este capítulo es entrenar al estudiante en la aplicación de la metodología de grados de libertad y deducción del orden de cálculo en sistemas en los que ocurren transformaciones químicas y se conoce su estequiometría de reacción, por lo cual los balances de materia se realizan por cada componente que entra y sale del proceso productivo.

El balance por componente es un procedimiento empleado para llevar la contabilidad exacta de la masa de cada sustancia que entra y sale de un proceso o parte de este, donde ocurre una transformación química. Este tipo de balance es empleado principalmente cuando se dispone del análisis químico de las corrientes involucradas en el proceso unitario y se tiene conocimiento de la estequiometría de la reacción [Valiente, 1986b; Reklaitis, 1989; Murphy, 2007].

Los balances por componente se caracterizan porque:

- La masa total del sistema permanece constante.
- Las moles totales del sistema no permanecen constantes.
- Aparece un término de velocidad de reacción.



#### 4.1. ECUACIONES FUNDAMENTALES

##### Ecuación general del balance de materia

De acuerdo con el principio de la conservación de la masa, la ecuación general de balance de materia con reacción química y cambio de la masa en el sistema con el tiempo, se puede escribir de la siguiente manera:

$$\left( \begin{array}{c} \text{rapidez de} \\ \text{entrada de} \\ \text{materia al} \\ \text{sistema} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{rapidez de} \\ \text{salida de} \\ \text{materia del} \\ \text{sistema} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{rapidez neta} \\ \text{de reacción de} \\ \text{materia en el} \\ \text{sistema} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{rapidez neta} \\ \text{de acumulación} \\ \text{de materia en el} \\ \text{sistema} \end{array} \right)$$

En otras palabras, la ecuación general para el balance de materia es:

$$\text{entra} - \text{sale} + \text{reacciona} = \text{acumula} \quad (\text{A})$$

Cuando el sistema está en estado estable o estacionario no hay acumulación. En los balances de materia con reacción química consideradas en esta sección, la acumulación es cero.

$$\text{entra} - \text{sale} + \text{reacciona} = 0 \quad (\text{B})$$

Esta expresión representa la ecuación de balance de masa global en un sistema en estado estable con reacción química. El término de reacción química depende de si se realiza el balance molar o el balance másico, así:

Balance molar:  $\sigma_s r$

Balance másico:  $\sigma_s M_s r$

Donde  $\sigma_s$  es el coeficiente estequiométrico de la sustancia  $S$  en la reacción química, el cual es positivo para los productos y negativo para los reactivos;  $M_s$  es el peso molecular de la sustancia  $S$ ; y  $r$  es la velocidad de reacción en unidades de cantidad de materia por unidad de tiempo (mol/h, kgmol/h, lbmol/h).

En términos de flujo, la ecuación (B) se escribe de la siguiente manera:

$$\text{Balance molar:} \quad N_s^{ent} - N_s^{sale} + \sigma_s r = 0 \quad (4.1)$$

$$\text{Balance másico:} \quad F_s^{ent} - F_s^{sale} + \sigma_s M_s r = 0 \quad (4.2)$$

### Ecuaciones fundamentales en balances de materia con reacción química

**Relación entre la conversión y la velocidad de reacción.** La conversión se define comúnmente como la fracción de un reactivo que se consume durante la reacción.

$$X_s = \frac{\text{cantidad de reactivo } S \text{ que reacciona}}{\text{cantidad de reactivo } S \text{ que entra}} = \frac{N_s^{ent} - N_s^{sale}}{N_s^{ent}} = \frac{F_s^{ent} - F_s^{sale}}{F_s^{ent}} \quad (4.3)$$

De la ecuación (4.1)

$$N_s^{ent} X_s = N_s^{ent} - N_s^{sale} \quad (4.4)$$

De la ecuación (4.2)

$$N_s^{ent} - N_s^{sale} = -\sigma_s r \quad (4.5)$$

Igualando las ecuaciones (4.4) y (4.5), se tiene:

$$r = \frac{N_s^{ent} X_s}{-\sigma_s} = \frac{F_s^{ent} X_s}{-\sigma_s M_s} \quad (4.6)$$

**Tipos de conversiones.** En los procesos industriales en los que ocurren cambios químicos se presentan procesos con derivación de reactivos o procesos con recirculación de productos [Reif, 1990; Valiente, 1986b]. En los procesos con derivación, la corriente de alimento a un proceso se divide generalmente en dos corrientes paralelas. Una de ellas se mezcla con la corriente que sale del equipo y la otra se alimenta al equipo. La derivación tiene como propósitos principales mantener una concentración uniforme a la salida del proceso y reducir el tamaño de los equipos. En este tipo de procesos intervienen un divisor al comienzo del proceso y un mezclador al final. Aquí aparece el término **relación de derivación** como el cociente entre la cantidad, en moles o masa, de material derivado y la cantidad de material fresco. En la figura 4.1 se muestra el diagrama

de proceso con derivación de reactivos. Algunos procesos industriales requieren devolver parte de los reactivos al inicio o a una parte de este, con el propósito de enriquecer los productos, reprocesar los reactivos que no reaccionaron, reducir el consumo de reactivos y energía utilizada por unidad de producto elaborado y aumentar el rendimiento. En este tipo de procesos intervienen un separador y un mezclador, y son llamados procesos con recirculación. Se introduce el término **razón o relación de recirculación**, que se define como el cociente entre la cantidad, en moles o masa, de material recirculado y la cantidad de material fresco. En la figura 4.2 se muestra el diagrama de proceso con recirculación de productos.

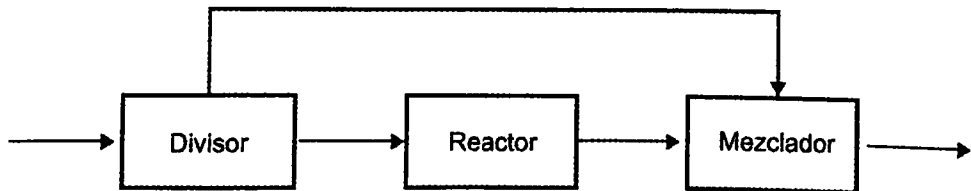


Figura 4.1. Diagrama de un proceso con derivación

Para sistemas con derivación y recirculación se emplean dos definiciones de conversión: global y de un solo paso.

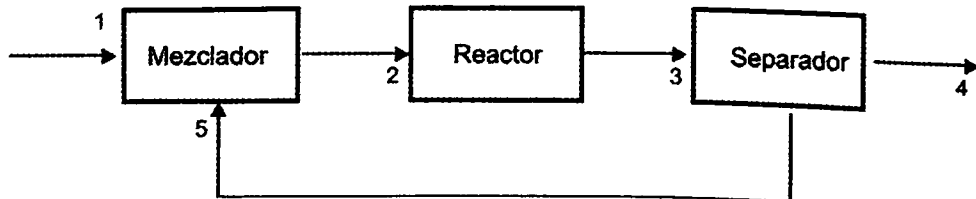


Figura 4.2. Diagrama de un proceso con recirculación

A continuación se define cada una de las conversiones anteriormente nombradas para un proceso con recirculación, el lector puede plantear las mismas relaciones para un sistema con derivación, a partir de la figura 4.2.

**Conversión global.** La conversión global está dada por la siguiente relación:

$$X_s^g = \frac{\text{Entrada de reactivo } S \text{ al proceso} - \text{salida del reactivo } S \text{ del proceso}}{\text{Entrada del reactivo } S \text{ al proceso}} = \frac{N_s^1 - N_s^4}{N_s^1} \quad (4.7)$$

**Conversión de un solo paso.** La conversión por paso está dada por la siguiente relación:

$$X_s^p = \frac{\text{Entrada de reactivo } S \text{ al reactor} - \text{salida del reactivo } S \text{ del reactor}}{\text{Entrada del reactivo } S \text{ al reactor}} = \frac{N_s^2 - N_s^3}{N_s^2} \quad (4.8)$$

**Determinación del reactivo límite.** El reactivo límite es aquel que se consume primero si se permite que la reacción siga su curso. El reactivo límite es aquel que presente la menor relación:

$$\frac{N_s^{ent}}{-\sigma_s} \quad (4.9)$$

**Relaciones adicionales.** Además de las relaciones adicionales anteriormente mencionadas, aparecen relaciones como rendimiento (basado en la alimentación o basado en el consumo), selectividad y conversión (conversión por paso y global si se tiene un sistema con recirculación o derivación). Las ecuaciones de selectividad y rendimiento se presentan en el capítulo 1.

**Grados de libertad.** Cuando hay reacción química, en los grados de libertad se considera que:

- El número de variables de corriente independientes (NVCI) es la suma del número de componentes asociados con cada corriente de entrada y de salida, más una nueva variable que es la velocidad de reacción. Sin embargo, dado que en la mayoría de los sistemas reaccionantes ocurre más de una reacción química, al NVCI se le suma el número de reacciones químicas que ocurren en el sistema reaccionante. Esto se tiene en cuenta para la o las unidades donde ocurren la o las reacciones químicas, en el proceso (se suman las reacciones químicas de todos los equipos de reacción) y en el global. Si una misma reacción química

ocurre en dos o más reactores, para el global solo se considera una vez la reacción química que se repite.

- Aparecen nuevas relaciones adicionales: la conversión (global o por paso), selectividad, y rendimiento. Si en el enunciado del problema se conoce el valor de la velocidad de reacción, esta se cuenta como relación adicional.

## 4.2. BALANCES DE MATERIA EN UNA ÚNICA UNIDAD

### Balances de materia con entrada y salida única, y única reacción química

En la figura 4.3 se presenta el diagrama de un proceso unitario con una entrada y una salida.



Figura 4.3. Diagrama de flujo de una unidad con entrada y salida única, una reacción química

Las ecuaciones del balance general, por componente y para la conversión, tanto para el balance molar como el balance másico, se presentan a continuación.

#### Balance general

Balance molar:

$$N^1 - N^2 + r \sum_{s=1}^S \sigma_s = 0 \quad (4.10)$$

Balance másico:

$$F^1 - F^2 + r \sum_{s=1}^S M_s \sigma_s = 0 \quad (4.11)$$

### Balance por componente

Balance molar:

$$N_s^1 - N_s^2 + r\sigma_s = 0 \quad (4.12)$$

Balance másico:

$$F_s^1 - F_s^2 + rM_s\sigma_s = 0 \quad (4.13)$$

### Conversión

Balance molar:

$$X_s = \frac{(-\sigma_s)r}{N_s^1} \quad (4.14)$$

Balance másico:

$$X_s = \frac{(-\sigma_s)M_s r}{F_s^1} \quad (4.15)$$

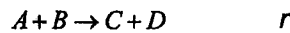
### Ejemplo 4.1

Para el siguiente diagrama, que está constituido por una entrada, una salida y una reacción química, plantee las ecuaciones para:

- El balance molar general para flujos totales y flujos parciales
- El balance molar por componente para determinar flujos parciales
- El balance molar por componente para determinar composiciones (fracciones molares)
- Las composiciones de la corriente de salida en función de los flujos parciales
- La conversión considerando que la sustancia A es el reactivo límite.



La reacción que se lleva a cabo en el reactor es:



### Solución

a. Balance General

- Para flujos totales

$$N^1 - N^2 + r \sum_{s=1}^S \sigma_s = 0$$

$$N^1 - N^2 + r (+1+1-1-1) = 0$$

$$N^1 = N^2$$

- Para flujos parciales

$$(N_A^1 + N_B^1) - (N_A^2 + N_B^2 + N_C^2 + N_D^2) + r \sum_{s=1}^S \sigma_s = 0$$

$$(N_A^1 + N_B^1) - (N_A^2 + N_B^2 + N_C^2 + N_D^2) + r (+1+1-1-1) = 0$$

$$(N_A^1 + N_B^1) = (N_A^2 + N_B^2 + N_C^2 + N_D^2)$$

b. Balance molar por componente para flujos parciales

- Para A

$$N_A^1 - N_A^2 - r = 0$$

- Para B

$$N_B^1 - N_B^2 - r = 0$$

- Para C

$$N_C^1 - N_C^2 + r = 0$$

$$-N_C^2 + r = 0$$

- Para D

$$N_D^1 - N_D^2 + r = 0$$

$$-N_D^2 + r = 0$$

c. Balance molar por componente para composiciones

- Para A

$$x_A^1 N^1 - x_A^2 N^2 - r = 0$$

- Para B

$$x_B^1 N^1 - x_B^2 N^2 - r = 0$$

- Para C

$$x_C^1 N^1 - x_C^2 N^2 + r = 0$$

$$-x_C^2 N^2 + r = 0$$

- Para D

$$x_D^1 N^1 - x_D^2 N^2 + r = 0$$

$$-x_D^2 N^2 + r = 0$$

d. Composiciones de la corriente de salida en función de los flujos parciales

- Para A

$$x_A^2 = \frac{N_A^2}{N^2}$$



- Para B

$$x_B^2 = \frac{N_B^2}{N^2}$$

- Para C

$$x_C^2 = \frac{N_C^2}{N^2}$$

- Para D

$$x_D^2 = \frac{N_D^2}{N^2}$$

También se puede escribir así:

$$x_D^2 = 1 - x_A^2 - x_B^2 - x_C^2$$

Esta última expresión se puede escribir para cualquiera de los compuestos siempre y cuando se conozcan las fracciones de las otras sustancias en la misma corriente.

- e. Ecuación de conversión. A es el reactivo límite.

$$X_A = \frac{r(-\sigma_A)}{N_A^1} = \frac{r}{N_A^1} = \frac{r}{x_A^1 N^1}$$

### Balances de materia con entrada y salida única, y múltiples reacciones químicas

En la figura 4.4 se presenta el diagrama de un proceso unitario con una entrada y una salida.



**Figura 4.4.** Diagrama de flujo de una unidad con entrada y salida única, y múltiples reacciones químicas

Las ecuaciones del balance general, balance por componente y conversión, tanto para el balance molar como el balance másico, se presentan a continuación.

### Balance general

Balance molar:

$$N^1 - N^2 + \sum_{r=1}^R \left( r_r \sum_{s=1}^S \sigma_{sr} \right) = 0 \quad (4.16)$$

Balance másico:

$$F^1 - F^2 + \sum_{r=1}^R \left( r_r \sum_{s=1}^S M_s \sigma_{sr} \right) = 0 \quad (4.17)$$

### Balance por componente

Balance molar:

$$N_s^1 - N_s^2 + \sum_{r=1}^R r_r \sigma_{sr} = 0 \quad (4.18)$$

Balance másico:

$$F_s^1 - F_s^2 + M_s \sum_{r=1}^R r_r \sigma_{sr} = 0 \quad (4.19)$$

### Conversión

Balance molar:

$$X_s = \frac{N_s^1 - N_s^2}{N_s^1} = \frac{\sum_{r=1}^R (-\sigma_{sr}) r_r}{N_s^1} \quad (4.20)$$

Balance másico:

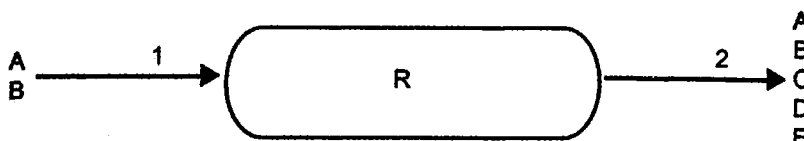
$$X_s = \frac{F_s^1 - F_s^2}{F_s^1} = \frac{M_s \sum_{r=1}^R (-\sigma_{sr}) r_r}{F_s^1} \quad (4.21)$$

### Ejemplo 4.2

Para el siguiente diagrama, que está constituido por una entrada, una salida y múltiples reacciones químicas, plantee las ecuaciones para:

- El balance molar general para flujos totales y flujos parciales
- El balance molar por componente para determinar flujos parciales

- El balance molar por componente para determinar composiciones (fracciones molares)
- Las composiciones de la corriente de salida en función de los flujos parciales
- La conversión considerando que la sustancia A es el reactivo límite.



Las reacciones que se llevan a cabo en el reactor son:



### Solución

#### a. Balance General

- Para flujos totales

$$N^1 - N^2 + \sum_{r=1}^R \left( r_r \sum_{s=1}^S \sigma_{sr} \right) = 0$$

$$N^1 - N^2 + r_1(1-1-1) + r_2(1+2-1-1) + r_3(1+\frac{1}{2}-1-1) = 0$$

$$N^1 - N^2 - r_1 + r_2 - \frac{1}{2}r_3 = 0$$

- Para flujos parciales

$$(N_A^1 + N_B^1) - (N_A^2 + N_B^2 + N_C^2 + N_D^2 + N_E^2) + \sum_{r=1}^R \left( r_r \sum_{s=1}^S \sigma_{sr} \right) = 0$$

$$(N_A^1 + N_B^1) - (N_A^2 + N_B^2 + N_C^2 + N_D^2 + N_E^2) + r_1(1-1-1) + r_2(1+2-1-1) + r_3(1+\frac{1}{2}-1-1) = 0$$

$$(N_A^1 + N_B^1) - (N_A^2 + N_B^2 + N_C^2 + N_D^2 + N_E^2) - r_1 + r_2 - \frac{1}{2}r_3 = 0$$

b. Balance molar por componente para flujos parciales

• Para A

$$N_A^1 - N_A^2 + \sum_{r=1}^R (\sigma_{Ar} r_r) = 0$$

$$N_A^1 - N_A^2 + (\sigma_{A1})r_1 + (\sigma_{A2})r_2 + (\sigma_{A3})r_3 = 0$$

$$N_A^1 - N_A^2 + (-1)r_1 + (-1)r_2 + (+1)r_3 = 0$$

$$N_A^1 - N_A^2 - r_1 - r_2 + r_3 = 0$$

• Para B

$$N_B^1 - N_B^2 + \sum_{r=1}^R (\sigma_{Br} r_r) = 0$$

$$N_B^1 - N_B^2 + (\sigma_{B1})r_1 + (\sigma_{B2})r_2 + (\sigma_{B3})r_3 = 0$$

$$N_B^1 - N_B^2 + (-1)r_1 + (0)r_2 + (-1)r_3 = 0$$

$$N_B^1 - N_B^2 - r_1 - r_3 = 0$$

• Para C

$$N_C^1 - N_C^2 + \sum_{r=1}^R (\sigma_{Cr} r_r) = 0$$

$$N_C^1 - N_C^2 + (\sigma_{C1})r_1 + (\sigma_{C2})r_2 + (\sigma_{C3})r_3 = 0$$

$$0 - N_C^2 + (+1)r_1 + (-1)r_2 + (0)r_3 = 0$$

$$-N_C^2 + r_1 - r_2 = 0$$

• Para D

$$N_D^1 - N_D^2 + \sum_{r=1}^R (\sigma_{Dr} r_r) = 0$$

$$N_D^1 - N_D^2 + (\sigma_{D1})r_1 + (\sigma_{D2})r_2 + (\sigma_{D3})r_3 = 0$$

$$0 - N_D^2 + (0)r_1 + (+1)r_2 + (-1)r_3 = 0$$

$$-N_D^2 + r_2 - r_3 = 0$$

• Para E

$$N_E^1 - N_E^2 + \sum_{r=1}^R (\sigma_{Er} r_r) = 0$$

$$N_E^1 - N_E^2 + (\sigma_{E1})r_1 + (\sigma_{E2})r_2 + (\sigma_{E3})r_3 = 0$$

$$0 - N_E^2 + (0)r_1 + (+2)r_2 + (+\frac{1}{2})r_3 = 0$$

$$-N_E^2 + 2r_2 + \frac{1}{2}r_3 = 0$$

c. Balance molar por componente en función de las composiciones

• Para A

$$x_A^1 N^1 - x_A^2 N^2 + \sum_{r=1}^R (\sigma_{Ar} r_r) = 0$$

$$x_A^1 N^1 - x_A^2 N^2 + (\sigma_{A1})r_1 + (\sigma_{A2})r_2 + (\sigma_{A3})r_3 = 0$$

$$x_A^1 N^1 - x_A^2 N^2 + (-1)r_1 + (-1)r_2 + (+1)r_3 = 0$$

$$x_A^1 N^1 - x_A^2 N^2 - r_1 - r_2 + r_3 = 0$$

• Para B

$$x_B^1 N^1 - x_B^2 N^2 + \sum_{r=1}^R (\sigma_{Br} r_r) = 0$$

$$x_B^1 N^1 - x_B^2 N^2 + (\sigma_{B1})r_1 + (\sigma_{B2})r_2 + (\sigma_{B3})r_3 = 0$$

$$x_B^1 N^1 - x_B^2 N^2 + (-1)r_1 + (0)r_2 + (-1)r_3 = 0$$

$$x_B^1 N^1 - x_B^2 N^2 - r_1 - r_3 = 0$$

• Para C

$$x_C^1 N^1 - x_C^2 N^2 + \sum_{r=1}^R (\sigma_{Cr} r_r) = 0$$

$$x_C^1 N^1 - x_C^2 N^2 + (\sigma_{C1})r_1 + (\sigma_{C2})r_2 + (\sigma_{C3})r_3 = 0$$

$$0N^1 - x_C^2 N^2 + (+1)r_1 + (-1)r_2 + (0)r_3 = 0$$

$$-x_C^2 N^2 + r_1 - r_2 = 0$$

- Para D

$$x_D^1 N^1 - x_D^2 N^2 + \sum_{r=1}^R (\sigma_{Dr} r_r) = 0$$

$$x_D^1 N^1 - x_D^2 N^2 + (\sigma_{D1}) r_1 + (\sigma_{D2}) r_2 + (\sigma_{D3}) r_3 = 0$$

$$0 N^1 - x_D^2 N^2 + (0) r_1 + (+1) r_2 + (-1) r_3 = 0$$

$$-x_D^2 N^2 + r_2 - r_3 = 0$$

- Para E

$$x_E^1 N^1 - x_E^2 N^2 + \sum_{r=1}^R (\sigma_{Er} r_r) = 0$$

$$x_E^1 N^1 - x_E^2 N^2 + (\sigma_{E1}) r_1 + (\sigma_{E2}) r_2 + (\sigma_{E3}) r_3 = 0$$

$$0 N^1 - x_E^2 N^2 + (0) r_1 + (+2) r_2 + (+\frac{1}{2}) r_3 = 0$$

$$-x_E^2 N^2 + 2r_2 + \frac{1}{2} r_3 = 0$$

d. Composiciones de la corriente de salida en función de los flujos parciales

- Para A

$$x_A^2 = \frac{N_A^2}{N^2}$$

- Para B

$$x_B^2 = \frac{N_B^2}{N^2}$$

- Para C

$$x_C^2 = \frac{N_C^2}{N^2}$$

- Para D

$$x_D^2 = \frac{N_D^2}{N^2}$$

- Para E

$$x_E^2 = \frac{N_E^2}{N^2}$$

También se puede escribir así:

$$x_E^2 = 1 - x_A^2 - x_B^2 - x_C^2 - x_D^2$$

Esta última expresión se puede escribir para cualquiera de los compuestos siempre y cuando se conozcan las composiciones fracciones de las otras sustancias.

e. La ecuación de conversión para A es:

$$X_A = \frac{-\sum_{r=1}^R \sigma_{Ar} r_r}{N_A^1} = \frac{-[(\sigma_{A1})r_1 + (\sigma_{A2})r_2 + (\sigma_{A3})r_3]}{N_A^1} = \frac{-[(-1)r_1 + (-1)r_2 + (+1)r_3]}{N_A^1}$$

$$X_A = \frac{r_1 + r_2 - r_3}{N_A^1}$$

### Balances de materia con múltiples entradas y salidas, y única reacción química

En la figura 4.5 se presenta el diagrama de un proceso unitario con múltiples entradas y salidas.



Figura 4.5. Diagrama de flujo de una unidad con múltiples entradas y salidas, y una reacción química

Las ecuaciones del balance general, balance por componente y conversión, tanto para el balance molar como el balance másico, se presentan a continuación:

#### Balance general

Balance molar:

$$\sum_{j=1}^J N^j - \sum_{k=1}^K N^k + r \sum_{s=1}^S \sigma_s = 0 \quad (4.22)$$

Balance másico:

$$\sum_{j=1}^J F^j - \sum_{k=1}^K F^k + r \sum_{s=1}^S M_s \sigma_s = 0 \quad (4.23)$$

**Balance por componente**

Balance molar:

$$\sum_{j=1}^J N_s^j - \sum_{k=1}^K N_s^k + r \sigma_s = 0 \quad (4.24)$$

Balance másico:

$$\sum_{j=1}^J F_s^j - \sum_{k=1}^K F_s^k + r M_s \sigma_s = 0 \quad (4.25)$$

**Conversión**

Balance molar:

$$X_s = \frac{(-\sigma_s)r}{\sum_{j=1}^J N_s^j} \quad (4.26)$$

Balance másico:

$$X_s = \frac{(-\sigma_s)M_s r}{\sum_{j=1}^J F_s^j} \quad (4.27)$$

**Balances de materia con múltiples entradas y salidas, y múltiples reacciones químicas**

En este caso ocurren múltiples reacciones químicas en una misma unidad, de tal manera que una sustancia puede producirse y/o consumirse en una o más reacciones químicas. En la figura 4.6 se presenta el diagrama de un proceso unitario con múltiples entradas y salidas.





Figura 4.6. Diagrama de flujo de una unidad con múltiples entradas y salidas, y múltiples reacciones químicas

Las ecuaciones del balance general, balance por componente y conversión, tanto para el balance molar como el balance másico, se presentan a continuación:

### Balance general

Balance molar:

$$\sum_{j=1}^J N^j - \sum_{k=1}^K N^k + \sum_{r=1}^R \left( r_r \sum_{s=1}^S \sigma_{sr} \right) = 0 \quad (4.28)$$

Balance másico:

$$\sum_{j=1}^J F^j - \sum_{k=1}^K F^k + \sum_{r=1}^R \left( r_r \sum_{s=1}^S M_s \sigma_{sr} \right) = 0 \quad (4.29)$$

### Balance por componente

Balance molar:

$$\sum_{j=1}^J N_s^j - \sum_{k=1}^K N_s^k + \sum_{r=1}^R r_r \sigma_{sr} = 0 \quad (4.30)$$

Balance másico:

$$\sum_{j=1}^J F_s^j - \sum_{k=1}^K F_s^k + M_s \sum_{r=1}^R r_r \sigma_{sr} = 0 \quad (4.31)$$

### Conversión

Balance molar:

$$X_s = \frac{\sum_{r=1}^R [(-\sigma_{sr}) r_r]}{\sum_{j=1}^J N_s^j} \quad (4.32)$$

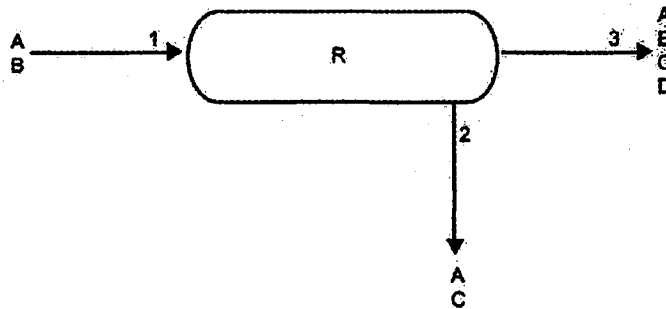
Balance másico:

$$X_s = \frac{M_s \sum_{r=1}^R [(-\sigma_{sr}) r_r]}{\sum_{j=1}^J F_s^j} \quad (4.33)$$

**Ejemplo 4.3**

Para el siguiente sistema de una única unidad y única reacción química realice:

- Especifique el problema indicando que parámetros del sistema se deben conocer. Considere una base de cálculo.
- De valores coherentes a los parámetros del sistema que se deben conocer (especificar), y justifique por qué tomar la base de cálculo en el flujo que escogió.
- Resuelva el problema de tal manera que encuentre el valor de los flujos y composiciones desconocidos de todo el sistema, al igual que la velocidad de reacción.



En el reactor ocurre la siguiente reacción:



**Solución**

- Especificar el problema

Para especificar el sistema es necesario realizar un análisis del grado de libertad. Miremos que se tiene primero respecto al NVCI y NBMI:

NVCI	8 + 1
NBMI	-4
NCCI	
NFCI	
NRAI	
GL	5
B.C.	-1
GL	4

Según la tabla se tiene nueve variables de corriente (ocho sustancias presentes en todas las corrientes y una reacción química) y cuatro balances de materia independientes (cuatro sustancias diferentes en todo el sistema), dando como resultado 5 grados de libertad. Esto indica que el problema está sub-especificado y no tiene solución. Para especificar el problema, conociendo que hay 5 grados de libertad, es necesario especificar o conocer (dar valores a) cinco parámetros del sistema (fracciones, velocidad de reacción, conversión y/o flujos). Ahora bien, como el enunciado del problema dice que considere una base de cálculo, esto es, darle valor a un flujo, los grados de libertad se reducen a 4. Por lo tanto, es necesario conocer solo cuatro parámetros. De igual manera, en el enunciado no se da la conversión, ni la velocidad de reacción, pero como en el numeral c) piden calcular la velocidad de reacción, es necesario especificar la conversión del sistema (esto es una relación adicional independiente). De esta manera los grados de libertad se reducen a 3. Por consiguiente, solo queda especificar tres fracciones o composiciones independientes para todo el sistema.

Resumiendo:

- Base de cálculo
- Conversión
- Tres composiciones

El nuevo análisis de grados de libertad es:

NVCI	8 + 1
NBMI	-4
NCCI	-3
NFCI	0
NRAI	-1
GL	-1
B.C.	-1
GL	0

De esta manera se observa que el problema queda completamente especificado, y por lo tanto tiene solución.

- b. Dar valores coherentes a los parámetros a especificar:

Por el numeral anterior se van a especificar:

- Conversión de A del 90%
- Tres composiciones:

$$x_A^1 = 0.4$$

$$x_A^2 = 0.1$$

$$x_B^3 = 0.3$$

- Base de cálculo:  $N^1 = 100 \text{ lbmol}/h$

La base de cálculo es indiferente si se toma en la corriente 1 o en la corriente 2 porque se conocen todas las composiciones en estas corrientes; caso que no ocurre en la corriente 3, donde solo se conoce una de las cuatro composiciones. Pero para la corriente 1 se conoce una relación adicional.

- c. Encontrar los parámetros desconocidos (Flujos 2 y 3, velocidad de reacción, y composiciones de la corriente 3).

- Balance general

$$100 - N^2 - N^3 = 0 \quad (1)$$

- Ecuación de conversión (relación adicional)

$$X_A = \frac{-r(\sigma_A)}{N_A^1} = \frac{-r(\sigma_A)}{x_A^1 N^1}$$

De donde

$$r = \frac{X_A x_A^1 N^1}{-(\sigma_A)} = \frac{0.90 \times 0.4 \times 100}{-(-1)}$$

$$r = 36 \text{ lbmol/h}$$

- Balance por componente

- Para A

$$x_A^1 N^1 - x_A^2 N^2 - x_A^3 N^3 + r \sigma_A = 0$$

$$0.40 \times 100 - 0.1 N^2 - x_A^3 N^3 + 36(-1) = 0$$

$$40 - 0.1 N^2 - x_A^3 N^3 - 36 = 0$$

$$4 - 0.1 N^2 - x_A^3 N^3 = 0 \quad (2)$$

- Para B

$$x_B^1 N^1 - x_B^2 N^2 - x_B^3 N^3 + r \sigma_B = 0$$

$$0.60 \times 100 - 0 \times N^2 - 0.3 N^3 + 36(-1) = 0$$

$$60 - 0.3 N^3 - 36 = 0$$

De donde:

$$N^3 = 80 \text{ lbmol/h}$$

Con el flujo 3 conocido, de la ecuación (1) se tiene:

$$N^2 = 100 - 80$$

$$N^2 = 20 \text{ lbmol/h}$$

Ahora de la ecuación (2):

$$4 - 0.1 \times 20 - x_A^3 \times 80 = 0$$

$$x_A^3 = 0.025$$

- Para D

A continuación del balance de materia para la sustancia B se debería realizar el balance de materia para la sustancia C, pero como la sustancia D aparece únicamente en la corriente 3 (la sustancia C aparece en dos corrientes) es más fácil realizar su balance de materia. Si se desea realizar el balance de materia para la sustancia C en lugar de la sustancia D, no hay ningún inconveniente en hacerlo y los resultados serán los mismos.

$$x_D^1 N^1 - x_D^2 N^2 - x_D^3 N^3 + r \sigma_D = 0$$

$$0 \times 100 - 0 \times N^2 - N_D^3 + 36(+1) = 0$$

$$-N_D^3 + r = 0$$

$$N_D^3 = 36 \text{ lbmol/h}$$

Como

$$x_D^3 = \frac{N_D^3}{N^3} = \frac{36}{80}$$

$$x_D^3 = 0.45$$

La composición de la sustancia C en la corriente 3 se calcula por diferencia de 1 y las composiciones de las otras sustancias, así:

$$x_C^3 = 1 - x_A^3 - x_B^3 - x_D^3$$

$$x_C^3 = 1 - 0.025 - 0.30 - 0.45$$

$$x_C^3 = 0.225$$

### 4.3. BALANCES DE MATERIA EN MÚLTIPLES UNIDADES

#### Relaciones adicionales

Las relaciones adicionales que se utilizan en balances de materia para sistemas con solo una unidad también son empleadas en balances de materia para sistemas con múltiples unidades, pero además, las relaciones adicionales de flujo y de composición pueden ser entre corrientes que pertenezcan a unidades diferentes.

#### Análisis de grados de libertad, AGL

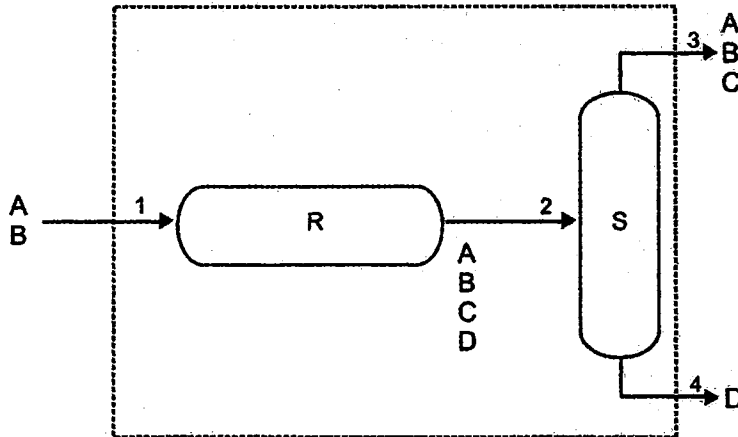
Para sistemas con múltiples unidades el análisis de grados de libertad se debe hacer por unidad, así como se explicó en el numeral anterior. Sin embargo, es necesario adicionar el AGL para el proceso y para el global. En el proceso se consideran todas las corrientes y todas las unidades del sistema, con todas las reacciones químicas, flujos, composiciones y relaciones adicionales. El AGL para el proceso proporciona información respecto a si el problema de múltiples unidades tiene o no solución. Además, indica cuánta información se debe eliminar o cuánta información se debe adicionar, y en qué unidad se debe hacer esto con el fin de especificar el problema.

En el global, el proceso es considerado como un solo equipo sin importar si hay dos o más unidades en el proceso. Además, únicamente se consideran los flujos que entran y salen del proceso, y no los flujos que existen entre unidades (flujo interno), así como la información de composiciones y relaciones adicionales donde interviene los flujos internos. El global representa una unidad más del proceso, al cual se le pueden hacer los balances de materia.

Además de conocer si el problema tiene solución, el AGL de todas las unidades incluido el global, es empleado para determinar el orden de solución del problema (orden de cálculo). Esto se explica en el siguiente ejemplo, al igual que el lugar donde se debe tomar la base de cálculo.

**Ejemplo 4.4**

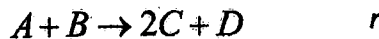
Para el siguiente sistema:



constituido por múltiples unidades y una reacción química:

- Especifique el problema, indicando qué parámetros del sistema deben conocerse. Considere una base de cálculo.
- Dé valores coherentes con los parámetros del sistema que deben conocerse (especificar), y justifique por qué tomar la base de cálculo en el flujo que escogió.
- Resuelva el problema de tal manera que encuentre el valor de los flujos y composiciones desconocidos de todo el sistema, al igual que la velocidad de reacción.

En el reactor ocurre la siguiente reacción:



**Solución**

- Especificar el problema

Para especificar el sistema es necesario realizar un análisis del grado de libertad. En primer lugar se establece que información se tiene respecto al NVCI y NBMI:



	R	S	P	G
NVCI	6 + 1	8	10 + 1	6 + 1
NBMI	-4	-4	-8	-4
NCCI				
NFCI				
NRAI				
GL	3	4	3	3

Según la tabla hay once variables de corriente para el proceso (10 sustancias presentes en todas las corrientes y una reacción química en el reactor) y ocho balances de materia independientes (4 en el reactor y 4 en el separador), dando como resultado 3 grados de libertad para el procesos. Esto indica que el problema está sub-especificado y no tiene solución. Para especificar el problema (0 grados de libertad en el proceso), conociendo que hay 3 grados de libertad, es necesario especificar o conocer tres parámetros del sistema (fracciones, velocidad de reacción, conversión y/o flujos). Ahora bien, como el enunciado del problema dice que considere una base de cálculo, esto es, darle valor a un flujo, los grados de libertad se reducen a 2. Por lo tanto, es necesario conocer solo 2 parámetros.

De igual manera, en el enunciado no se da la conversión, ni la velocidad de reacción, pero como en el numeral c) piden calcular la velocidad de reacción, es necesario especificar la conversión del sistema (esto es una relación adicional independiente). De esta manera los grados de libertad se reducen a 1. Por consiguiente, solo queda especificar una fracción o composición independiente para todo el sistema. Esta composición se debe especificar de tal manera que los grados de libertad en al menos una unidad o en el global, se reduzcan a cero considerando una base de cálculo.

Lo más conveniente es especificar la composición en el flujo 1, ya que este flujo solo tiene dos sustancias, de tal manera que especificando una composición la otra queda definida por ser dependiente de la primera. Por lo

cual, se aconseja tomar la base de cálculo en la corriente 1 puesto que allí se conocen todas las composiciones y una relación adicional.

Resumiendo:

- Base de cálculo un flujo (flujo 1)
- Conversión de A
- Una composición (composición de A en el flujo 1)

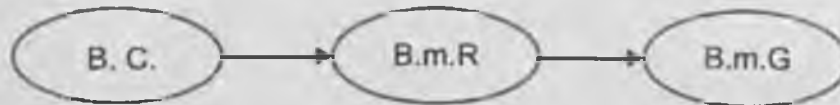
El nuevo análisis de grados de libertad es:

	R	S	P	G
NVCI	7	8	11	7
NBMI	-4	-4	-8	-4
NCCI	-1	0	-1	-1
NFCI	0	0	0	0
NRAI	1	0	-1	-1
GL	1	4	1	1

A partir de este nuevo análisis de grados de libertad se tiene un grado de libertad para el reactor, proceso y global, y 4 grados de libertad para el separador. Si se toma la base de cálculo en la corriente 1, como ya se analizó, los grados de libertad se hacen 0 en el reactor, proceso y global, y los grados de libertad para el separador no cambian. Esto quiere decir que el problema tiene solución y se pueden resolver indistintamente los balances de materia en el reactor y en el global, quedando los balances en el separador como balances dependientes, empleados para comprobar la solución si así se desea.

Orden de cálculo

	R	S	P	G
GL	1	4	1	1
B.C.	0	4	0	0
B.m.R		0		
B.m.G				



b. Dar valores coherentes a los parámetros a especificar:

Por el numeral anterior se van a especificar:

- Conversión de A: 95% (relación adicional)
- Una composición:  $x_A^1 = 0.45$
- Base de cálculo:  $N^1 = 100 \text{ mol/h}$

c. Encontrar los parámetros desconocidos (Flujos 2, 3 y 4, velocidad de reacción, y composiciones de las corrientes 2 y 3).

### 1. Balances molares en el reactor

- Balance general

$$N^1 - N^2 + r \sum_{s=1}^S \sigma_s = 0$$

$$100 - N^2 + r(-1 - 1 + 2 + 1) = 0$$

$$100 - N^2 + r = 0 \quad (1)$$

De la relación adicional de conversión de A

$$X_A = \frac{-(\sigma_A)r}{N_A^1}$$

$$r = \frac{X_A N_A^1}{-(\sigma_A)} = \frac{X_A x_A^1 N^1}{-(\sigma_A)} = \frac{0.95 \times 0.45 \times 100}{-(-1)}$$

$$r = 42.75 \text{ mol/h}$$

De la ecuación (1)

$$N^2 = 100 + 42.75$$

$$N^2 = 142.75 \text{ mol/h}$$

- Balance molar por componente

• Para A

$$x_A^1 N^1 - x_A^2 N^2 + r\sigma_A = 0$$

$$0.45 \times 100 - x_A^2 \times 142.75 + 42.75 \times (-1) = 0$$

$$2.25 - x_A^2 \times 142.75 = 0$$

$$x_A^2 = 0.016$$

• Para B

$$x_B^1 N^1 - x_B^2 N^2 + r\sigma_B = 0$$

$$0.55 \times 100 - x_B^2 \times 142.75 + 42.75 \times (-1) = 0$$

$$12.25 - x_B^2 \times 142.75 = 0$$

$$x_B^2 = 0.086$$

• Para C

$$x_C^1 N^1 - x_C^2 N^2 + r\sigma_C = 0$$

$$0C \times 100 - x_C^2 \times 142.75 + 42.75 \times (+2) = 0$$

$$85.5 - x_C^2 \times 142.75 = 0$$

$$x_C^2 = 0.599$$

• Para D

$$x_D^2 = 1 - x_A^2 - x_B^2 - x_C^2$$

$$x_D^2 = 1 - 0.016 - 0.086 - 0.599$$

$$x_D^2 = 0.299$$

## 2. Balances molares para el proceso global

- Balance general

$$N^1 - N^3 - N^4 + r \sum_{s=1}^K \sigma_s = 0$$

$$100 - N^3 - N^4 + 42.75 \times (-1 - 1 + 2 + 1) = 0$$

$$142.75 - N^3 - N^4 = 0 \quad (2)$$

- Balance molar por componente

• Para A

$$x_A^1 N^1 - x_A^3 N^3 + r\sigma_A = 0$$

$$0.45 \times 100 - x_A^3 N^3 + 42.75(-1) = 0$$

$$2.25 - x_A^3 N^3 = 0 \quad (3)$$

• Para D

$$x_D^1 N^1 - x_D^3 N^3 + r\sigma_D = 0$$

$$0 - 1 \times N^4 + r(+1) = 0$$

$$N^4 = r$$

$$N^4 = 42.75 \text{ mol/h}$$

De la ecuación (2)

$$N^3 = 142.75 - N^4 = 142.75 - 42.75$$

$$N^3 = 100 \text{ mol/h}$$

De la ecuación (3)

$$x_A^3 = \frac{2.25}{N^3} = \frac{2.25}{100}$$

$$x_A^3 = 0.023$$

• Para C

$$x_C^1 N^1 - x_C^3 N^3 + r\sigma_C = 0$$

$$0 - x_C^3 \times 100 + 42.75 \times (+2) = 0$$

$$85.5 - 100x_C^3 = 0$$

$$x_C^3 = 0.855$$

- Para B

$$x_B^2 = 1 - x_A^2 - x_C^2$$

$$x_B^3 = 1 - 0.023 - 0.855$$

$$x_B^3 = 0.122$$

*Nota: En sistemas reaccionantes la base de cálculo también puede tomarse en la velocidad de reacción de una de las reacciones que ocurren en el proceso, de tal manera que con ella se especifique una unidad, el proceso, y se pueda calcular un flujo.*

#### 4.4. DEPENDENCIA O INDEPENDENCIA LINEAL DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

En ciertas circunstancias no todas las reacciones químicas que ocurren en un sistema reaccionante, sean dadas por un problema o formuladas por el químico o el ingeniero de procesos, son linealmente independientes. Por lo tanto, en sistemas reaccionantes donde se conoce la estequiometría de la reacción, es necesario establecer: i) si las reacciones químicas que ocurren en el sistema, son independientes o son dependientes; y ii) cuáles de ellas son independientes, pues esta información es necesaria para hacer el análisis de grados de libertad correctamente. La dependencia o independencia de las reacciones químicas se establece a través de operaciones entre columnas de un arreglo matricial hasta obtener una matriz reducida, como se explica a continuación:

##### **Matriz estequiométrica**

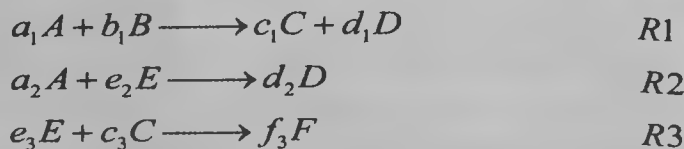
La matriz estequiométrica está conformada por los coeficientes estequiométricos de cada sustancia presente en cada una de las reacciones químicas que ocurren en el sistema. Esta matriz se emplea para determinar el número de reacciones químicas linealmente independientes a partir de un conjunto dado de reacciones, es decir, conocida la estequiometría de la reacción, se determinan las reacciones químicas linealmente independientes. [Henley, 1978; Reklaitis, 1989]. La matriz estequiométrica se construye considerando que:

- En el encabezado de cada columna se ubica el nombre de cada reacción química.
- En el encabezado de cada fila se ubica cada una de las sustancias presentes en las reacciones químicas.
- En la matriz se ubican los coeficientes estequiométricos de cada sustancia en cada reacción química en la que esté presente, considerando que estos valores son positivos para los productos, negativos para los reactivos, y cero para el caso en el que la sustancia no aparece en la reacción química.
- A diferencia de la matriz atómica (como se verá en el capítulo siguiente), en la construcción de la matriz estequiométrica los elementos toman valores positivos, negativos o cero.

Una vez construida la matriz estequiométrica, esta se opera hasta obtener una matriz identidad en su interior, ubicada en la parte superior o superior izquierda (en el caso de que una o varias reacciones químicas sean dependientes).

#### **Ejemplo 4.5**

Construya la matriz estequiométrica del siguiente conjunto de reacciones químicas:



#### **Solución**

La matriz estequiométrica se construye así:

$$\begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} R1 \\ R2 \\ R3 \end{array} \begin{pmatrix} -a_1 & -a_2 & 0 \\ -b_1 & 0 & 0 \\ c_1 & 0 & -c_3 \\ d_1 & d_2 & 0 \\ 0 & -e_2 & -e_3 \\ 0 & 0 & f_3 \end{pmatrix}$$

**Proceso de obtención de la matriz reducida a partir de la matriz estequiométrica.** Para reducir la matriz estequiométrica se pueden realizar las siguientes cuatro operaciones básicas [Henley, 1978; Reklaitis, 1989]:

- Multiplicar una de las columnas por una constante arbitraria.
- Intercambiar filas de la matriz estequiométrica.
- Intercambiar columnas de la matriz.
- Sumar un múltiplo de una columna a otra columna.

El objetivo es obtener una matriz reducida donde, en la parte superior o superior izquierda, se obtenga una matriz identidad.

**Interpretación de la matriz reducida obtenida a partir de la matriz estequiométrica.** La matriz reducida proporciona la siguiente información que se observa a simple vista:

- El orden de la matriz identidad indica el número de reacciones químicas linealmente independientes.
- El número de columnas que no pertenecen a la matriz identidad indican el número de reacciones químicas dependientes. Los elementos de esta columna son todos cero.
- Las filas cuyos elementos son cero, y que están localizadas por debajo de la matriz identidad, indica que la sustancia que encabeza dicha fila no participa en las reacciones químicas que ocurren en el sistema.



En la figura 4.6 se presentan dos posibles modelos de matriz reducida que se pueden obtener a partir de la matriz estequiométrica. El modelo a indica que las tres reacciones químicas son independientes, lo cual se deduce porque la matriz identidad es una matriz de 3x3. Además, todas las sustancias (de A a F) participan en al menos una de las reacciones químicas. El modelo b indica que dos de las tres reacciones químicas son independientes (R1 y R2) y una dependiente (R3), lo que se infiere debido a que los elementos de la última columna son cero. También se concluye que el elemento D no participa en ninguna de las reacciones (inerte), lo que se deduce porque todos los elementos de la fila de la sustancia D son cero.

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} A \\ B \\ C \\ D \\ E \\ F \end{array} \begin{array}{ccc} R1 & R2 & R3 \\ \left( \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ X_1 & X_2 & X_3 \\ X_4 & X_5 & X_6 \\ X_7 & X_8 & X_9 \end{array} \right)
 \end{array}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{c} A \\ B \\ C \\ D \\ E \\ F \end{array} \begin{array}{ccc} R1 & R2 & R3 \\ \left( \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ X_1 & X_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ X_3 & X_4 & 0 \\ X_5 & X_6 & 0 \end{array} \right)
 \end{array}
 \end{array}$$

a. b.

Figura 4.6. Modelos de matriz reducida.

#### 4.5. PROBLEMAS PROPUESTOS

4.1-1. Para el sistema con recirculación se tiene la siguiente información:

- La velocidad de reacción es 12.5 kgmol/h
- El flujo molar parcial de A en la corriente 2 es 50 kgmol/h
- El separador opera de tal manera que se recircula el 66.64% de A
- La reacción química que ocurre en el reactor es:



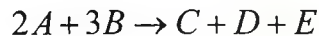
Calcule:

- Los flujos parciales de A en las corrientes 1, 3, 4 y 5.
- La conversión por paso y global considerando que A es el reactivo límite.



4.1-2. Para el mismo sistema con recirculación anterior se tiene la siguiente información:

- La conversión global de A es 1.25 veces la conversión por paso de A
- El flujo parcial de A en la corriente 3 es de 40 lbmol/h y en la corriente 1 es de 80 lbmol/h
- La reacción química que ocurre en el reactor es:



Calcule:

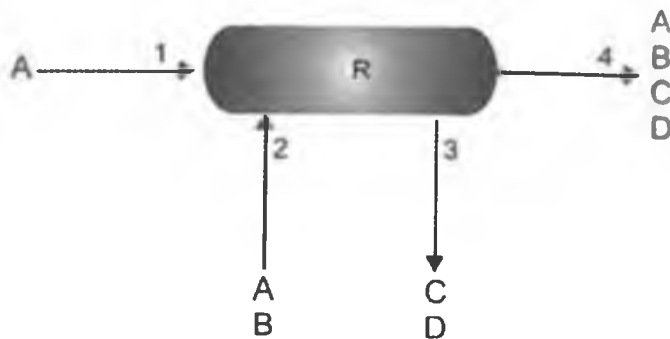
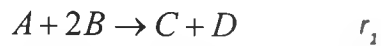
- Los flujos parciales de A en las corrientes 2, 4 y 5
- La velocidad de reacción
- La conversión por paso y global de A
- El porcentaje de recirculación de A de la corriente 3.

4.2-1. Para el siguiente diagrama, que está constituido por múltiples entradas, salidas y reacciones químicas, plantee las ecuaciones para:

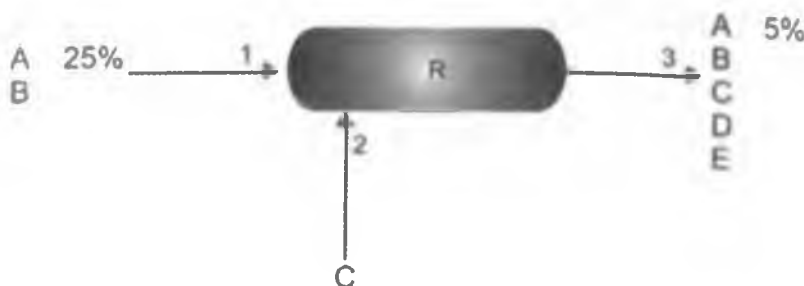
- El balance molar general para flujos totales y flujos parciales
- El balance molar por componente para determinar flujos parciales

- c. El balance molar por componente para determinar composiciones (fracciones molares)
- d. Las composiciones de la corriente de salida en función de los flujos parciales
- e. La conversión considerando que la sustancia A es el reactivo límite

Las reacciones que se llevan a cabo en el reactor son:



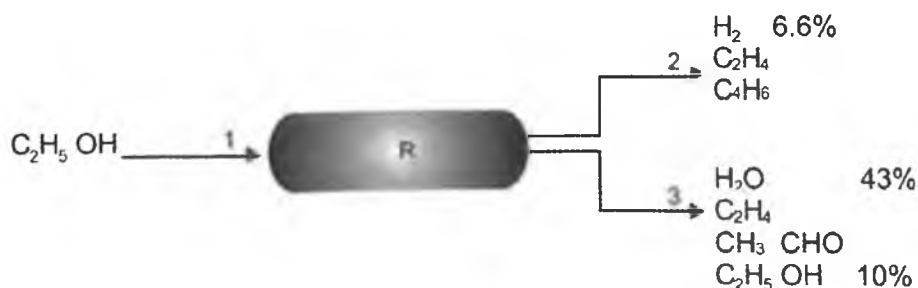
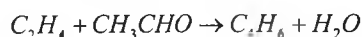
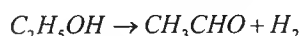
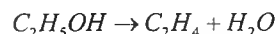
4.2-2. A un biorreactor llegan dos corrientes residuales de un proceso agroindustrial. Una de ellas está compuesta de 25% molar de A y el resto B, y la otra corriente está constituida por C puro, como se muestra en el diagrama. La corriente de salida del reactor contiene 5% de A y cantidades desconocidas de B, C, D y E. La conversión de A en el biorreactor es del 75%. La reacción que se lleva a cabo en el biorreactor es:



Para el problema:

- Realice un análisis de grados de libertad, e indique si el problema tiene o no solución
- Encuentre los flujos y composiciones desconocidas
- Determine el reactivo límite
- Calcule la conversión respecto al reactivo límite

4.2-3. Con el propósito de producir butadieno, el cual es empleado para la obtención de caucho sintético, se alimenta 100kg/h de etanol puro a un reactor catalítico continuo, donde se obtiene una conversión del 94%. Del reactor sale una corriente gaseosa constituida por 6.6% en peso de  $H_2$ , y el resto  $C_2H_4$  y  $C_4H_6$ ; y una corriente líquida compuesta por 43% en peso de  $H_2O$ , 10% de etanol y el resto de  $C_4H_6$  y  $CH_3CHO$ , como se muestra en el diagrama. Las reacciones que ocurren en el reactor son las siguientes:

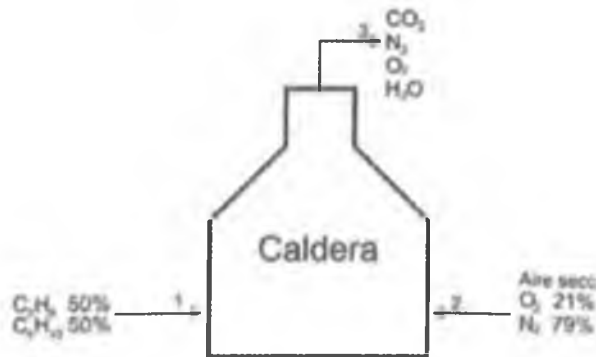


Para el problema:

- Realice un análisis de grados de libertad, e indique si el problema tiene o no solución.
- Encuentre los flujos y composiciones desconocidas

4.2-4. Un combustible constituido por una alimentación equimolar de  $C_2H_6$  y  $C_4H_{10}$ , se quema en una caldera con un exceso de aire para generar vapor, que se emplea en un proceso de producción de leche en polvo. El exceso de aire y las condiciones de temperatura y presión en la caldera, aseguran combustión completa de la mezcla combustible. El combustible y el aire se alimentan a la caldera en una relación molar de 1:30. Para el sistema:

- Determine si el problema está especificado. Si no lo está, especifíquelo y explique por qué adiciona o quita información del problema.
- Calcule el flujo molar de los gases de chimenea, al igual que las fracciones molares.
- Calcule el porcentaje de aire en exceso empleado en la caldera.

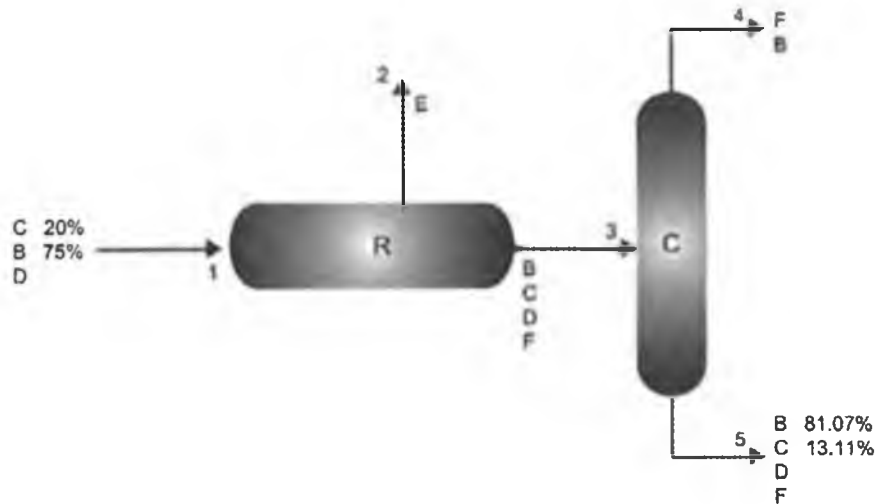


4.3-1. Un proceso industrial constituido por un reactor y una columna de destilación es empleado para obtener etanol a partir de glucosa, con una conversión del 40%, utilizando una levadura (*saccharomyce cereviseae*), que transforma la glucosa en etanol. La corriente de alimento al reactor contiene 20% molar de glucosa (C), y 75% de agua (B) e inertes (D). Como producto de la fermentación se obtiene  $CO_2$  (E), el cual es retirado del reactor como una corriente gaseosa, y etanol (F), como se indica en la reacción.

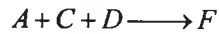


El producto del reactor es enviado a una columna de destilación (separador) para concentrar el etanol. En los productos de cola se obtiene agua (81.07% molar) glucosa que no reaccionó (13.11% molar), los inertes y algo de etanol. Como se muestra en el diagrama. Para el sistema:

- Construya una tabla de grados de libertad.
- ¿Está especificado correctamente el problema? Si no está especificado correctamente, y si asumiendo una base de cálculo aun no queda especificado correctamente no siga resolviendo el problema. Explique por qué no puede resolverse. En caso contrario, asuma una base de cálculo (100 kgmol/h) y explique por qué el flujo que escoge como base de cálculo es el más adecuado, y continúe resolviendo el ejercicio.
- Determine el orden de cálculo a seguir para conocer todos los flujos y composiciones del proceso.
- Calcule los flujos totales, los flujos parciales y las composiciones de todas las corrientes.

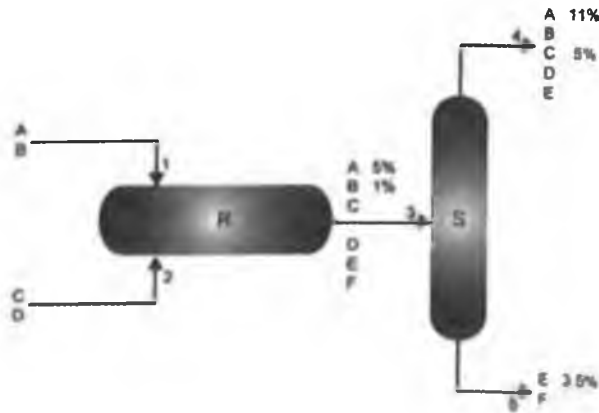


4.3-2. En un proceso industrial se hacen reaccionar varias sustancias en un reactor con el fin de generar dos productos (E y F) de un alto valor agregado, como se muestra en el diagrama. Estos productos se concentran en dos corrientes diferentes empleando un equipo de separación, de tal manera que en la corriente superior del separador se recupera el 95% del E producido en el reactor. Se encontró que a la salida del reactor la concentración de A es del 5% y de B del 1%. Los productos de mayor valor agregado se producen a partir de las siguientes reacciones:

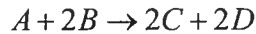


Para el sistema planteado, realice lo siguiente:

- Construya una tabla de grados de libertad.
- ¿Está especificado correctamente el problema? Si no está especificado correctamente, y si asumiendo una base de cálculo aun no queda especificado correctamente no siga resolviendo el problema. Explique por qué no puede resolverse. En caso contrario, asuma una base de cálculo y explique por qué el flujo que escoge como base de cálculo es el más adecuado, y continúe resolviendo el ejercicio.
- Determine el orden de cálculo a seguir para conocer todos los flujos y composiciones del proceso.
- Calcule los flujos y composiciones de las corrientes 1, 2.
- Calcule la conversión de cada uno de los reactivos.

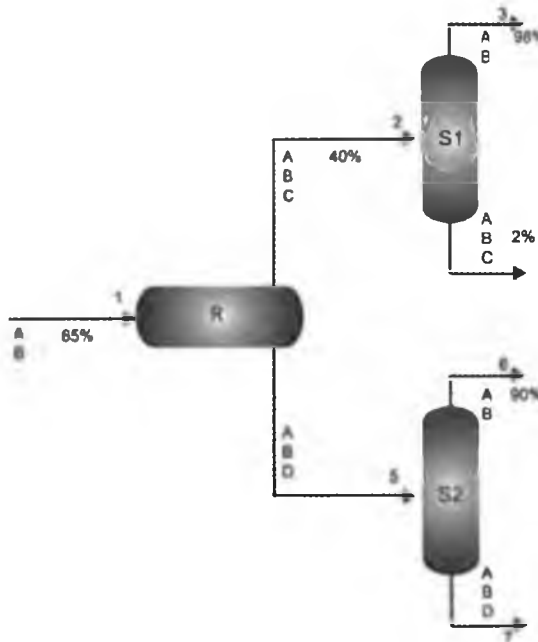


4.3-3. Una corriente residual líquida, de una planta de producción de biofertilizantes, está constituida por 65% de A y 35% de B. Se alimenta a un reactor biológico que tiene una conversión de B del 90%. Del reactor salen dos corrientes, que se envían a dos separadores diferentes, como se muestra en el diagrama. En el separador 1 se alcanza una recuperación de A del 82%, y en el separador 2 una recuperación de B del 82%. En el biorreactor ocurre la siguiente reacción:

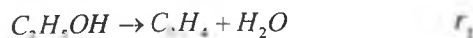


Para el sistema:

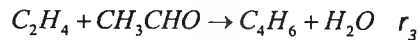
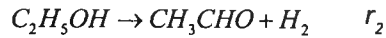
- Realice un análisis de grados de libertad y determine el orden de cálculo para resolver el problema.
- Calcule la velocidad de reacción, los flujos y composiciones desconocidas del proceso.



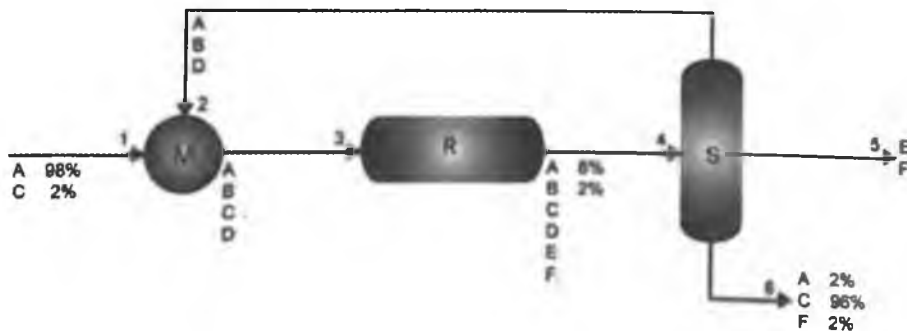
4.3-4. Se desea producir butadieno haciendo pasar etanol por un lecho catalítico a  $427^{\circ}\text{C}$  y 1 atm de presión. El proceso consta de un mezclador, un reactor catalítico y un sistema de separación, como se muestra en el diagrama. Al mezclador llegan dos corrientes, una de  $1000 \text{ Kg/mol/h}$  que contiene 98% de etanol y resto agua, y una corriente de recirculación, proveniente del sistema de separación, constituida por etanol, eteno y etanaldehído en proporciones desconocidas. La corriente combinada del mezclador se alimenta a un reactor donde ocurre las siguientes reacciones:







Del reactor sale una corriente constituida por 8% de etanol, 2% de eteno y cantidades desconocidas de agua, etanaldehído, hidrógeno y butadieno. Esta corriente se lleva a un sistema de separación en el que se recupera el 90% del etanol alimentado a dicho sistema, por la corriente superior (corriente de recirculación). Por la corriente intermedia del sistema de separación se retira todo el hidrógeno y gran parte del butadieno producidos en el reactor. Por la corriente de fondo o corriente inferior, sale etanol al 2%, butadieno al 2% y toda el agua proveniente del reactor.



Donde: A es el etanol, B el eteno, C el agua, D el etanaldehído, E el hidrógeno y F el butadieno. Para el sistema:

- Realice una análisis de grados de libertad y determine si el problema tiene o no solución.
- Determine el orden de cálculo.
- Calcule los flujos y composiciones desconocidas.
- Determine la conversión de A.

4.3-5. La empresa COLCLAN desarrolló una formulación de un concentrado para la alimentación de conejos a partir de residuos industriales (A y D), a los que no se les tenía una adecuada disposición. Para ello la planta cuenta con

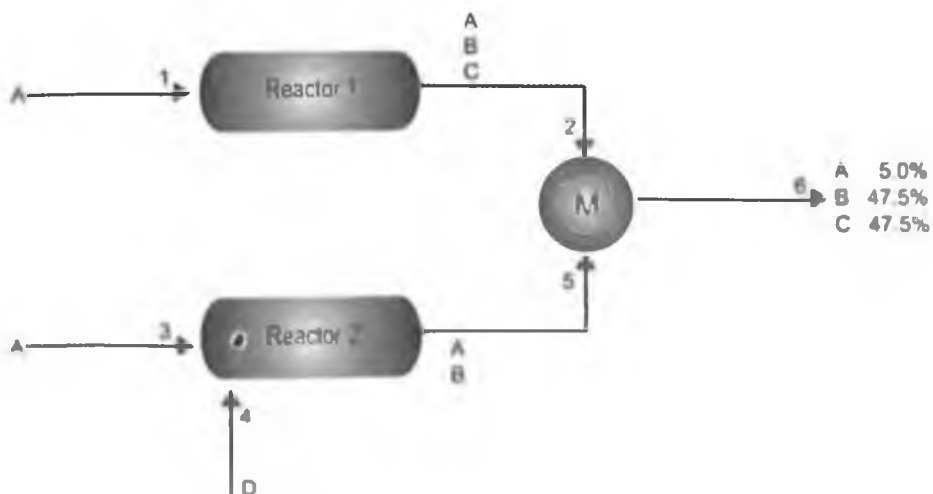
dos reactores que trabajan en paralelo, y un mezclador. En uno de los reactores (reactor 1) se obtiene como producto principal, las sustancias B y C a partir del residuo A, mientras que en el otro reactor se obtiene la sustancia B a partir de los residuos A y D. En este reactor (reactor 2) se tiene una conversión de A del 97%. Las corrientes de los dos reactores se envían a un mezclador para obtener una producto con cantidades iguales de las sustancia B y C, como se muestra en el diagrama. Todos los porcentajes son molares.

La reacción que ocurre en el reactor 1 es:  $A \longrightarrow \frac{1}{4}B + C$

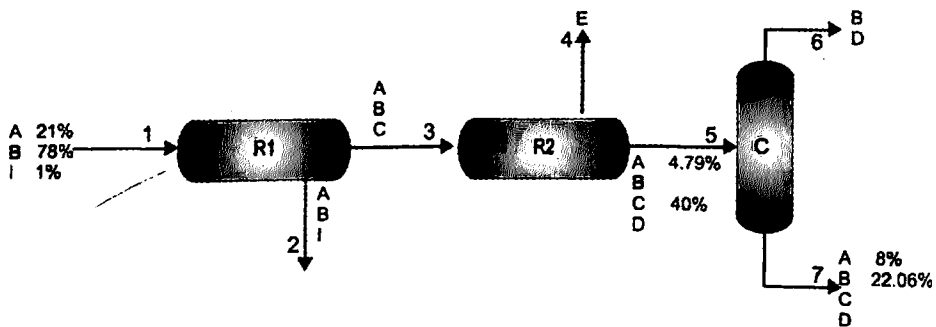
Para el reactor 2, la reacción es:  $A + D \longrightarrow B$

Para el sistema:

- Demuestre que el proceso está especificado correctamente.
- Si es necesario tomar una base de cálculo explique el motivo, y además explique por qué el flujo que selecciona como base de cálculo es el más adecuado. Si requiere la base de cálculo tome un valor de 250 Lbmol/h.
- Determine el orden de cálculo a seguir para conocer todos los flujos y composiciones del proceso.
- Calcule los flujos totales y las composiciones de todas las corrientes.



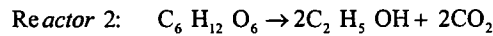
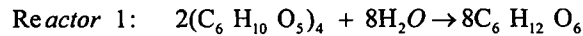
4.3-6. En un proceso de producción de etanol a partir de almidón, se utilizan dos reactores en serie y una torre de destilación donde se recupera el 95.3% del etanol alimentado a la torre. Al primer reactor se alimenta una corriente que contiene almidón (21%), agua (78%) e inertes. La conversión de almidón en el reactor es del 72%. Una de las corrientes del reactor 1, constituida por almidón, agua y glucosa con proporciones desconocidas se alimenta al reactor 2, del cual sale una corriente de  $\text{CO}_2$  y otra que contiene almidón (4.79%), glucosa (40%), agua y etanol. Esta corriente es alimentada a una torre de destilación, donde los productos de cola tienen 8% de almidón, 22.06% de agua y el resto glucosa y etanol. La corriente superior está constituida por etanol y agua. El diagrama de flujo del proceso es el siguiente:



Donde:

- A: Almidón ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )<sub>4</sub>
- B:  $\text{H}_2\text{O}$
- C: Glucosa  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
- D: Etanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- E:  $\text{CO}_2$
- I: Inertes

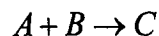
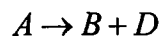
Las reacciones que ocurren son las siguientes:



Para el sistema planteado:

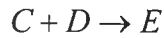
- Construya una tabla de grados de libertad.
- ¿Está especificado correctamente el problema? Si no está especificado correctamente, y si asumiendo una base de cálculo aun no queda especificado correctamente no siga resolviendo el problema, y explique por qué no puede resolverse. En caso contrario, asuma una base de cálculo (100 kgmol/h) y explique por qué el flujo que selecciona como base de cálculo es el más adecuado, y resuelva el ejercicio.
- Determine el orden de cálculo a seguir para conocer todos los flujos y composiciones del proceso.
- Siguiendo el orden de cálculo, obtenga los flujos totales de todas las corrientes.
- Calcule las composiciones desconocidas de todas las corrientes
- Calcule la conversión de la glucosa y el porcentaje de agua en exceso.

4.3-7. El sistema empleado para la producción de la sustancia E, a partir de las sustancias A y B, está constituido por dos reactores conectados por un separador. En el reactor 1 se alimentan las especies A y B en una misma corriente, y se obtiene una conversión de A del 90%. En este reactor ocurren las siguientes reacciones:



El producto del reactor 1 se alimenta a un separador donde se retira por la corriente superior todo el A y B que no reaccionaron, y por la corriente inferior todo el C y D que se formó en el primer reactor. Las sustancias C y D se alimentan el reactor 2 donde se tiene una conversión de C del 90%. La corriente que entra al reactor 2 está constituida por 50% molar de C, con un flujo total de

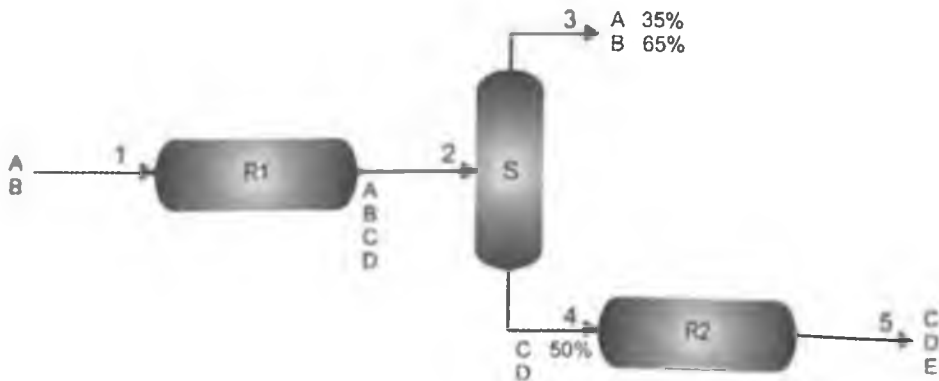
800kgmol/h. La reacción que se lleva a cabo en el reactor 2 es:



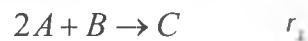
La corriente superior del separador está constituida por 35% de A y 65% de B.

Para el sistema planteado:

- Realice el análisis de grados de libertad y demuestre que el problema está especificado.
- Deduzca un orden de cálculo que pueda ser utilizado para determinar todos los flujos y composiciones desconocidas.
- Calcule todos los flujos y composiciones desconocidas
- Calcule la relación molar entre las moles producidas de E y las moles alimentados de A.
- ¿Se puede hablar de conversión por paso y global para la sustancia A en forma separada?



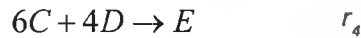
4.3-8. En una planta de producción de D, la alimentación fresca al proceso contiene un 80% en exceso de A sobre el estequiométrico necesario para reaccionar con todo el B fresco. La alimentación combinada al reactor 1 (R1) está constituida por un 48.04% de A y el resto es B y C. Aquí ocurren las siguientes reacciones:



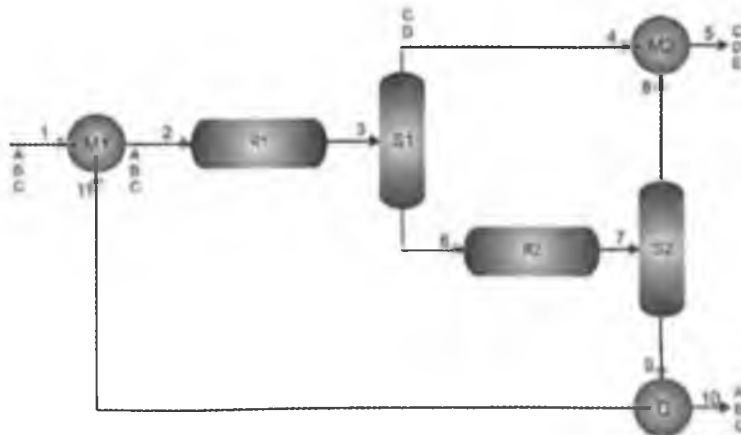
El producto del reactor se envía a un separador (S1) donde todo el D y parte de C sale como producto de cabeza, mientras que por la corriente inferior sale todo el A (30%) y B (5%), y parte del C que no reaccionó. Para hacer más eficiente el proceso, esta corriente se traslada a un reactor catalítico (R2) donde se lleva a cabo la reacción:



Pero debido a las condiciones de presión del sistema se produce la reacción secundaria:



La corriente de salida del segundo reactor, la cual contiene un 10% de A, es separada (S2) en dos fracciones, una fracción superior con todo el D y el E producido, y parte de C que no reaccionó, y una fracción inferior que se divide en dos, una purga para evitar sobrepresiones en la planta y una corriente de recirculación que se mezcla con la alimentación fresca al proceso, como se muestra en el diagrama.



Para este sistema considere:

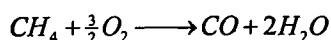
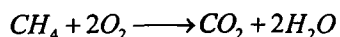
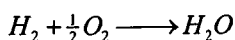
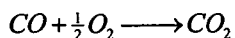
1. Las corrientes de cabeza del separador 1 (S1) y superior del separador 2 (S2), se combinan en un mezclador (M2) para obtener un producto con 1.1% de C.
2. Todas las composiciones están en porcentajes molares.
3. La composición de C en la corriente de cabeza del separador 1 es 1.2 veces la composición de C de la fracción superior del separador 2.

4. La conversión de A en el reactor 2 es del 82%
5. En la fracción inferior del separador 2 se recupera el 72% del C alimentado al equipo.
6. Si considera necesario tomar una base de cálculo, asuma un valor de 500kgmol/h.

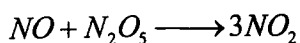
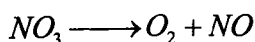
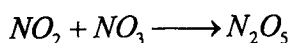
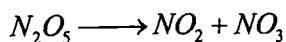
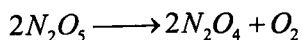
Para el sistema:

- a. Realice un análisis de grados de libertad y establezca si el problema tiene o no solución.
- b. Si el problema tiene solución deduzca un orden de cálculo
- c. Encuentre todos los flujos, velocidades de reacción y composiciones desconocidas. Sugerencia: Realice los cálculos con todos los decimales.

4.4-1. Para el siguiente conjunto de reacciones químicas, determine cuántas son independientes.



4.4-2. Para el siguiente conjunto de reacciones químicas, determine cuántas son independientes.



# Balances de materia en procesos unitarios: balances por elemento

Este capítulo tiene el mismo objetivo del anterior, pero en este en particular, se busca desarrollar en el estudiante las habilidades para realizar los balances de materia para cada elemento químico que constituye los compuestos, en los casos donde no se conoce la estequiometría de la reacción, o se conoce el análisis elemental de algunas de las corrientes del sistema o la estequiometría de la reacción es muy compleja.

El balance por elemento o balance elemental es un procedimiento que se realiza para llevar la contabilidad exacta de la masa o de las moles de un elemento que entra y sale de un proceso o parte de este, donde ocurre una transformación química, siempre y cuando no se lleven a cabo transformaciones nucleares. El balance de materia por elemento es un caso particular del balance de materia con reacción química. Este tipo de balance es empleado principalmente cuando se dispone solo del análisis elemental de los componentes presentes en el proceso unitario, no se tiene conocimiento de la estequiometría de la reacción, o cuando la estequiometría es muy compleja, es decir, se tiene múltiples reacciones y no se sabe con exactitud cuáles de ellas son independientes. Sin embargo, este procedimiento también se puede emplear, así no se cumpla los requisitos anteriormente mencionados.

Los balances por elemento se caracterizan porque:

- El número de moles de cada elemento permanece constante
- La masa de cada elemento permanece constante



- El término de velocidad de reacción presente en los balances por componente no aparece en las ecuaciones de balance por elemento

## 5.1. ECUACIONES FUNDAMENTALES

### Ecuación general de balance de materia elemental

El balance de materia general para la masa o las moles de una especie atómica en procesos unitarios con variación de materia, debido a acumulación, vaciado, arranque de un proceso o un sistema batch, se resume a continuación [Reklaitis, 1989]:

$$\left( \begin{array}{l} \text{La rapidez de} \\ \text{entrada de} \\ \text{un elemento} \\ \text{al sistema} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{La rapidez de} \\ \text{salida del} \\ \text{elemento desde} \\ \text{el sistema} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} \text{La rapidez neta} \\ \text{de acumulación} \\ \text{del elemento} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right)$$

En otras palabras, la ecuación general para el balance de materia por elemento es:

$$\text{entrada} - \text{salida} = \text{acumulación} \quad (\text{A})$$

En este capítulo se tratarán procesos unitarios en estado estable, es decir, el término de acumulación de materia de un elemento en el sistema es cero.

### Ecuaciones fundamentales en balances de materia elemental

**Balance general.** Las ecuaciones de balance general tanto para el balance másico como para el balance molar, están dadas por [Reklaitis, 1989]:

Másico:

$$\sum_{e=1}^E A_e \left[ \sum_{j=1}^J \left( \sum_{s=1}^S \alpha_{es} \frac{F_s^j}{M_s} \right) - \sum_{k=1}^K \left( \sum_{s=1}^S \alpha_{es} \frac{F_s^k}{M_s} \right) \right] = 0 \quad (5.1)$$

**Molar**

$$\sum_{e=1}^E \left[ \sum_{j=1}^J \left( \sum_{s=1}^S \alpha_{es} N_s^j \right) - \sum_{k=1}^K \left( \sum_{s=1}^S \alpha_{es} N_s^k \right) \right] = 0 \quad (5.2)$$

Aquí,  $A_e$  es el peso atómico del elemento  $e$  en unidades de masa del elemento  $e$  por unidad de cantidad de materia del elemento  $e$  (g de  $e$ /gmol de  $e$ , kg de  $e$ /kgmol de  $e$ ); y  $\alpha_{es}$  es el número de átomos del elemento  $e$  en la sustancia  $s$ , en unidades de cantidad de materia del elemento  $e$  por unidad de cantidad de materia de la sustancia  $s$  (mol de  $e$ /mol de  $s$ , kgmol de  $e$ /kgmol de  $s$ ).

Estas ecuaciones no tienen gran utilidad en la solución de problemas de balances por elemento debido a que al formularlas se presentan una gran cantidad de incógnitas, las cuales son iguales al total de las incógnitas del problema. Por lo tanto, esta ecuación es tomada como dependiente y no se emplea para obtener la solución del sistema de ecuaciones.

**Balance por elemento.** Las ecuaciones de balance por elemento, tanto para el balance másico como para el balance molar, están dadas por [Reklaitis, 1989]:

**Másico:**

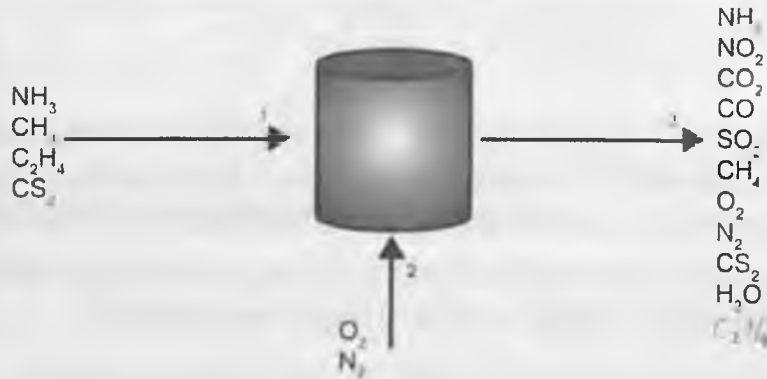
$$A_e \left[ \sum_{j=1}^J \left( \sum_{s=1}^S \alpha_{es} \frac{F_s^j}{M_s} \right) - \sum_{k=1}^K \left( \sum_{s=1}^S \alpha_{es} \frac{F_s^k}{M_s} \right) \right] = 0 \quad (5.3)$$

**Molar:**

$$\sum_{j=1}^J \left( \sum_{s=1}^S \alpha_{es} N_s^j \right) - \sum_{k=1}^K \left( \sum_{s=1}^S \alpha_{es} N_s^k \right) = 0 \quad (5.4)$$

**Ejemplo 5.1**

Para el siguiente proceso unitario formule los balances molares elementales de cada uno de los elementos presentes en el sistema:

**Solución**

Componentes:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

Elementos: C, H, O, S, N

Los balances por elemento son:

$$\text{Para C: } N_{\text{CH}_4}^1 + 2N_{\text{C}_2\text{H}_4}^1 + N_{\text{CS}_2}^1 - N_{\text{CO}_2}^3 - N_{\text{CO}}^3 - N_{\text{CH}_4}^3 - 2N_{\text{C}_2\text{H}_4}^3 - N_{\text{CS}_2}^3 = 0$$

$$\text{Para H: } 3N_{\text{NH}_3}^1 + 4N_{\text{CH}_4}^1 + 4N_{\text{C}_2\text{H}_4}^1 - 3N_{\text{NH}_3}^3 - 4N_{\text{CH}_4}^3 - 4N_{\text{C}_2\text{H}_4}^3 - 2N_{\text{H}_2\text{O}}^3 = 0$$

$$\text{Para O: } 2N_{\text{O}_2}^2 - 2N_{\text{NO}_2}^3 - 2N_{\text{CO}_2}^3 - N_{\text{CO}}^3 - 2N_{\text{SO}_2}^3 - 2N_{\text{O}_2}^3 - N_{\text{H}_2\text{O}}^3 = 0$$

$$\text{Para S: } 2N_{\text{CS}_2}^1 - N_{\text{SO}_2}^3 - 2N_{\text{CS}_2}^3 = 0$$

$$\text{Para N: } N_{\text{NH}_3}^1 + 2N_{\text{N}_2}^2 - N_{\text{NH}_3}^3 - N_{\text{NO}_2}^3 - 2N_{\text{N}_2}^3 = 0$$

**5.2. INDEPENDENCIA LINEAL DE LOS BALANCES POR ELEMENTO**

La dependencia o independencia lineal de los balances elementales, se determina a través de operaciones entre filas de un arreglo matricial, hasta obtener una matriz reducida, como se explica a continuación:

### Matriz atómica

Esta matriz está conformada por el número de átomos de cada elemento en cada una de las sustancias que están presentes en el sistema reaccionante. Es empleada para determinar el número de balances de materia por elemento que son linealmente independientes [Reklaitis, 1989], y se construye considerando que:

- En el encabezado de cada columna se ubica cada una de las sustancias presentes en el sistema.
- En el encabezado de cada fila se ubica cada uno de los elementos presentes en las sustancias.
- En cada casilla de la matriz se pone el número de átomos presentes de cada elemento en cada una de las sustancias.
- Cuando un elemento no está presente en una sustancia, se pone cero en la casilla correspondiente a dicha sustancia.
- Los elementos de la matriz atómica, durante su construcción, pueden ser iguales o mayores a cero, pero nunca toman valores negativos.

Una vez construida la matriz atómica, esta se opera hasta obtener una matriz identidad en el interior, ubicada al lado izquierdo de la misma. La matriz que resulta de operar la matriz atómica se le llama matriz reducida. En la figura 5.1 se presenta los modelos de matriz atómica y matriz reducida, y la localización de la matriz identidad.

$$\begin{array}{c}
 \left( \begin{array}{cccccc}
 X_{11} & X_{12} & X_{13} & X_{14} & X_{15} & X_{16} \\
 X_{21} & X_{22} & X_{23} & X_{24} & X_{25} & X_{26} \\
 X_{31} & X_{32} & X_{33} & X_{34} & X_{35} & X_{36} \\
 X_{41} & X_{42} & X_{43} & X_{44} & X_{45} & X_{46}
 \end{array} \right) \\
 \text{a}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c}
 \left( \begin{array}{cccccc}
 1 & 0 & 0 & 0 & X_1 & X_2 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & X_3 & X_4 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & X_5 & X_6 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & X_7 & X_8
 \end{array} \right) \\
 \text{b.}
 \end{array}$$

Figura 5.1. Modelos de matriz: a. atómica, b. reducida

**Proceso de obtención de la matriz reducida.** Para reducir la matriz atómica Reklaitis propone utilizar el método de Eliminación de Gauss de la siguiente manera [Reklaitis, 1989]:

1. Dividir los elementos de la fila  $i$  por el elemento  $j$  de dicha fila, de tal manera que el elemento  $j$  tome el valor de 1. El elemento  $j$  corresponde al elemento 1 de la primera fila, al elemento 2 de la segunda fila, y así sucesivamente hasta completar las  $i$  filas de la matriz. Si el elemento  $j$  es cero, pasar al cuarto paso de este procedimiento.
2. Sumar múltiplos apropiados de la fila  $i$  a cada una de las filas restantes, de tal manera que se hacen cero los elementos que están por debajo del elemento  $j$  (el cual ya tiene el valor de 1) que pertenece a la fila  $i$ .
3. Repita los pasos uno y dos para las filas siguientes a la fila  $i$ .
4. Si el elemento  $j$  de la fila  $i$  es cero, intercambie la fila  $i$  por cualquier fila que esté por debajo de ella y que tenga un elemento diferente de cero en la posición  $j$ . Si ninguna de las filas restantes no tiene el elemento  $j$  diferente de cero, intercambie la columna  $k$  con cualquier columna a su derecha que tenga un elemento diferente de cero en la posición  $j$ .
5. Este proceso se repite hasta obtener la matriz identidad ubicada al lado derecho en la matriz reducida.

Cuando se intercambian filas o columnas, se debe realizar también el intercambio de los encabezados de las respectivas filas y columnas, dado que esto se requiere para el planteamiento o construcción de las reacciones químicas independientes, como se verá más adelante.

**Interpretación de la matriz reducida obtenida a partir de la matriz atómica.** La matriz reducida proporciona la siguiente información que se observa a simple vista:

- El orden de la matriz identidad indica el número de balances de materia elemental que son linealmente independientes.
- El número de columnas que no pertenecen a la matriz identidad indica el número de reacciones químicas que se pueden formular y que son linealmente independientes.
- Las filas cuyos elementos son cero y están localizadas por debajo de la matriz identidad, representan el número de balances de materia elementales dependientes.

En la figura 5.2 se presentan dos posibles modelos de matriz reducida que pueden obtenerse. El modelo a indica que los cuatro balances elementales son independientes, lo cual se deduce porque la matriz identidad es una matriz de 4x4; y hay dos reacciones químicas independientes, lo que se observa porque hay dos columnas de la matriz reducida que no pertenecen a la matriz identidad. El modelo b indica que de los cuatro balances hay tres independientes y uno dependiente, esto se deduce debido a que los elementos de la última fila son cero y hay tres reacciones químicas independientes.

$$\begin{array}{cc}
 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & X_1 & X_2 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & X_3 & X_4 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & X_5 & X_6 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & X_7 & X_8 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & X_1 & X_2 & X_3 \\ 0 & 1 & 0 & X_4 & X_5 & X_6 \\ 0 & 0 & 1 & X_7 & X_8 & X_9 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 \text{a.} & \text{b.}
 \end{array}$$

Figura 5.2. Modelos de matriz reducida

**Planteamiento de las reacciones químicas independientes.** A partir de la matriz reducida se obtiene un grupo de reacciones químicas independientes empleando el siguiente procedimiento [Henley, 1978; Reklaitis, 1989]:

- Se listan en una columna, las sustancias en el orden que quedaron después de reducir la matriz atómica.

- b. Se trasladan los elementos de la matriz reducida, que no hacen parte de la matriz identidad, al frente de la lista de sustancias, con signo contrario y sin cambiar el orden de los elementos de dicha submatriz.
- c. Para completar la información de la nueva matriz, en la parte de abajo se escribe una matriz identidad.
- d. En la nueva matriz, cada columna representa una reacción química independiente, donde los elementos de las columnas corresponden al coeficiente estequiométrico de cada una de las sustancias que interviene en la reacción química. Tenga en cuenta que el signo menos de los coeficientes indica que la sustancia es un reactivo, el signo más indica que la sustancia es un producto y un valor de cero indica que la sustancia no interviene en la reacción química.

En el siguiente ejemplo se muestra como construir la matriz atómica, como obtener la matriz reducida, y como formular un conjunto posible de reacciones químicas linealmente independientes que pueden ocurrir en el sistema reaccionante planteado.

### **Ejemplo 5.2**

Un sistema reaccionante está constituido por las siguientes sustancias: metano, etano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua, oxígeno y nitrógeno. Para el sistema:

- a. Construya la matriz atómica
- b. Opere la matriz atómica hasta obtener la matriz reducida
- c. ¿Cuántos balances por elemento son independientes?
- d. ¿Cuántas reacciones químicas son independientes?
- e. ¿Cuáles son las posibles reacciones químicas que ocurren en dicho sistema reaccionante?

**Solución**

Se especifican las fórmulas moleculares de las sustancias y el símbolo químico de los elementos que las constituyen, así:

Componentes:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$ .

Elementos: C, H, O y N

a. Se construye la matriz atómica:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_4 \quad \text{C}_2\text{H}_6 \quad \text{CO}_2 \quad \text{CO} \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{O}_2 \quad \text{N}_2 \\ \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{H} \\ \text{O} \\ \text{N} \end{array} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 6 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 1 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \end{array}$$

b. Se obtiene la matriz reducida. La columna 7 se divide entre 2 y se intercambia con la columna 4

$$\begin{array}{c} \text{CH}_4 \quad \text{C}_2\text{H}_6 \quad \text{CO}_2 \quad \text{CO} \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{O}_2 \quad \text{N}_2 \\ \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{H} \\ \text{O} \\ \text{N} \end{array} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 4 & 6 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array}$$

Se suma -4 veces la fila 1 a la fila 2

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & -4 & 0 & 2 & 0 & -4 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Se divide la columna 2 por -2



$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 0 & -1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Se suma -2 veces la fila 2 a la fila 1

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -3 & 0 & 2 & 0 & -3 \\ 0 & 1 & 2 & 0 & -1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Se divide la fila 3 entre 2

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -3 & 0 & 2 & 3 & -3/2 \\ 0 & 1 & 2 & 0 & -1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1/2 & 1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Se suma 3 veces la fila 3 a la fila 1

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 7/2 & 3 & -3/2 \\ 0 & 1 & 2 & 0 & -1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1/2 & 1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

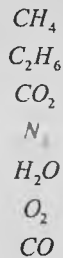
Se suma -2 veces la fila 3 a la fila 2

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 7/2 & 3 & -3/2 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1/2 & 1 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Esta es la matriz reducida, que con los encabezados queda de la siguiente manera:

$$\begin{array}{c}
 \\
 \\
 \\
 \\
 \end{array}
 \begin{array}{ccccccc}
 & \text{CH}_4 & \text{C}_2\text{H}_6 & \text{CO}_2 & \text{CO} & \text{H}_2\text{O} & \text{O}_2 & \text{N}_2 \\
 \text{C} & \left( \begin{array}{ccccccc}
 1 & 0 & 0 & 0 & 7/2 & 3 & -3/2 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & -2 & 1 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & 1/2 & 1 & 1/2 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0
 \end{array} \right)
 \end{array}$$

- c. Balances por elemento independientes. De acuerdo con la matriz reducida, los cuatro balances elementales son independientes, debido a que ninguna de las filas tiene todos los elementos iguales a cero.
- d. Reacciones químicas independientes. A partir de la matriz reducida se deduce que en el sistema ocurren tres reacciones químicas independientes, esto debido a que la submatriz que acompaña la submatriz identidad está constituida por tres columnas. También se observa que el nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), no participa en ninguna de las reacciones químicas que ocurren en el sistema, porque los elementos de la última fila de la submatriz que acompaña la submatriz identidad son cero.
- e. Reacciones químicas. Un conjunto posible de reacciones químicas independientes que se llevan a cabo en el sistema reaccionante son:  
Listado en una columna de las sustancia de acuerdo con la matriz reducida



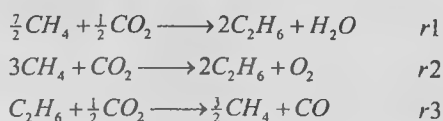
Se traslada la submatriz diferente a la submatriz identidad a la anterior lista, con el signo contrario.

$CH_4$	$-7/2$	$-3$	$+3/2$
$C_2H_6$	$2$	$2$	$-1$
$CO_2$	$-1/2$	$-1$	$-1/2$
$N_2$	$0$	$0$	$0$
$H_2O$			
$O_2$			
$CO$			

Este nuevo arreglo se completa con la matriz identidad de 3x3

$CH_4$	$-7/2$	$-3$	$+3/2$
$C_2H_6$	$2$	$2$	$-1$
$CO_2$	$-1/2$	$-1$	$-1/2$
$N_2$	$0$	$0$	$0$
$H_2O$	$1$	$0$	$0$
$O_2$	$0$	$1$	$0$
$CO$	$0$	$0$	$1$

A partir de este arreglo se plantean las reacciones químicas.



### 5.3. ANÁLISIS DE GRADOS DE LIBERTAD

El análisis de grados de libertad empleando balances por elemento se realiza de la misma manera que para el caso de los balances por componente, con las siguientes dos diferencias: que en el número de variables de corriente independientes no se consideran las reacciones químicas independientes, y que en el número de balances de materia independiente ahora son por elemento y no por componentes. El número de balances de materia elementales independientes

se obtiene al reducir la matriz atómica, como se mencionó anteriormente.

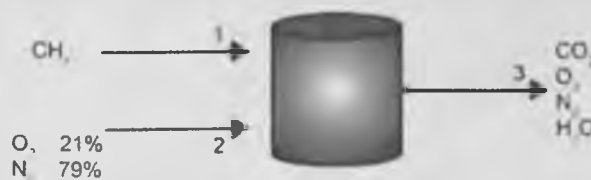
Cuando se tiene un sistema de múltiples unidades y entre las unidades hay equipos donde se llevan a cabo operaciones unitarias, en ellos se realizan balances por componentes y solo se realizan balances elementales en las unidades donde ocurren procesos unitarios y en el global. En el análisis de grados de libertad para el proceso, el número de variables de corriente independientes no considera las reacciones químicas independientes, y en el número de balances de materia independientes se suman los balances de materia independientes tanto los balances por componente, como por elemento.

### Ejemplo 5.3

Se van a quemar 250 lbmol/h de metano en un horno, con 35% en exceso de aire. Determinar la composición de los gases de chimenea o gases de combustión ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , y  $\text{N}_2$ ) en base seca.

### Solución

- a. El diagrama de flujo del proceso es:



- b. Para realizar el análisis de grados de libertad es necesario determinar cuántos de los balances por elemento son independientes. Para ello se construye la matriz atómica y se obtiene la matriz reducida, así:

Componentes:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$ .

Elementos: C, H, O y N

La matriz atómica es:

$$\begin{array}{c} CH_4 \\ H_2O \\ O_2 \\ N_2 \\ CO_2 \end{array} \begin{array}{c} C \\ H \\ O \\ N \end{array} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 4 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

Se suma -4 veces la fila 1 a la fila 2

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & -4 \\ 0 & 1 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

Se divide entre 2 la fila 2

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

Se suma -1 veces la fila 2 a la fila 3

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

Se dividen entre 2 las filas 3 y 4

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Esta es la matriz reducida, la cual indica que los 4 balances por elemento son linealmente independientes.

c. Se realiza el análisis de grados de libertad:

NVCI	7
NBMEI	-4
NCCI	-1
NFCI	-1
NRAI	-1
	0

Esto indica que el problema está especificado y tiene solución.

d. Información dada por el enunciado del problema:

- Un 35% de aire en exceso

-  $N_{CH_4}^1 = 250 \text{ lbmol} / h$

-  $x_{O_2}^2 = 0.21$  ,  $x_{N_2}^2 = 0.79$

e. Se plantea la relación adicional para un 35% de aire en exceso. La reacción química para combustión completa es:



Entonces:

$$N_{O_2}^2 = \frac{2 \text{ lbmol } O_2}{1 \text{ lbmol } CH_4} * N_{CH_4}^1 * (1 + 0.35) = 2.70 * N_{CH_4}^1 = 2.70 * 250$$

$$N_{O_2}^2 = 675 \text{ lbmol} / h$$

f. Se plantean los balances elementales, para cada elemento:

Para C:

$$250 - N_{CO_2}^1 = 0$$

$$N_{CO_2}^1 = 250 \text{ lbmol} / h$$

Para H:

$$4 * 250 - N_{H_2O}^3 = 0$$

$$N_{H_2O}^3 = 500 \text{ lbmol} / h$$

Para O:

$$2N_{O_2}^2 - 2N_{CO_2}^3 - N_{H_2O}^3 - 2N_{O_2}^3 = 0$$

$$2 * 675 - 2 * 250 - 500 - 2N_{O_2}^3 = 0$$

$$N_{O_2}^3 = 175 \text{ lbmol} / h$$

Para N:

$$2N_{N_2}^2 - 2N_{N_2}^3 = 0$$

$$N_{N_2}^2 = N_{N_2}^3 \quad (1)$$

Para la corriente 2 se tiene que:

$$N^2 = \frac{N_{CO_2}^2}{x_{CO_2}^2} = \frac{675}{0.21} = 3214.29 \text{ lbmol} / h$$

Para el nitrógeno en la corriente 2

$$N_{N_2}^2 = x_{N_2}^2 N^2 = 0.79 * 3214.29 = 2539.29 \text{ lbmol} / h$$

Por la ecuación (1), el nitrógeno que sale es:

$$N_{N_2}^3 = 2539.29 \text{ lbmol} / h$$

- g. Composición en base seca corriente de salida. Se determina el flujo de la corriente 3 sin considerar el agua, así.

$$N^3(bs) = N_{CO_2}^3 + N_{O_2}^3 + N_{N_2}^3$$

$$N^3(bs) = 250 + 175 + 2539.29$$

$$N^3(bs) = 2964.29 \text{ lbmol} / h$$

La composición para la corriente 3 en base seca es:

$$x_{CO_2}^3 = \frac{N_{CO_2}^3}{N^3(bs)} = \frac{250}{2964.29} = 0.0843$$

$$x_{O_2}^3 = \frac{N_{O_2}^3}{N^3(bs)} = \frac{175}{2964.29} = 0.0590$$

$$x_{N_2}^3 = 1 - x_{CO}^3 - x_{O_2}^3 = 1 - 0.0843 - 0.0590 = 0.8567$$

h. Resumen del balance de materia del proceso

Entra:

	Moles (lbmol)	Peso molecular	Masa (lb)
CH <sub>4</sub>	250	16	4000
N <sub>2</sub>	2539.29	28	71100.12
O <sub>2</sub>	675	32	21600
			96700.12

Sale:

	Moles (lbmol)	Peso molecular	Masa (lb)
CO <sub>2</sub>	250	44	11000
H <sub>2</sub> O	500	18	9000
N <sub>2</sub>	2539.29	28	71100.12
O <sub>2</sub>	175	32	5600
			96700.12

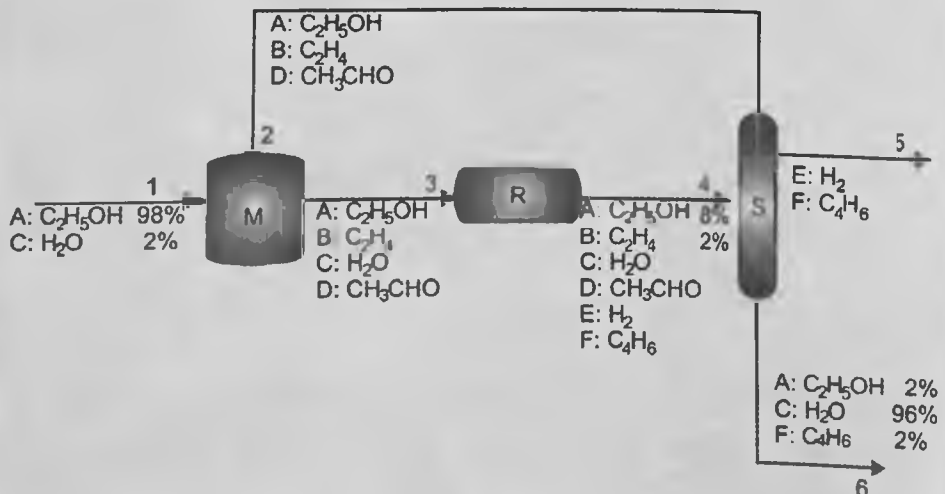
**Ejemplo 5.4**

Se desea producir butadieno haciendo pasar etanol por un lecho catalítico a 427°C y 1 atm de presión. El proceso consta de un mezclador, un reactor catalítico, y un sistema de separación, como se muestra en el diagrama. Al mezclador llegan dos corrientes, una que contiene 98% de etanol y el resto agua con un flujo total de 1000 kgmol/h, y una corriente de recirculación que proviene del sistema de separación, constituida por etanol, eteno, etanaldehído en proporciones desconocidas. La corriente combinada del mezclador se alimenta a un reactor donde ocurren una serie de reacciones químicas no determinadas. Del



reactor sale una corriente compuesta de 8% de etanol, 2% de eteno y cantidades desconocidas de agua, etanaldehído, hidrógeno y butadieno. Esta corriente se alimenta a un sistema de separación en el que se recupera, por la corriente superior, el 90% del etanol alimentado a dicho sistema, el cual es recirculado al proceso. En la corriente intermedia que sale del sistema de separación se obtiene todo el hidrógeno y gran parte del butadieno producidos en el reactor. Por la corriente de fondo sale toda el agua que proviene del reactor, 2% de etanol, y 2% de butadieno. Para dicho sistema:

- Realice un análisis de grados de libertad
- Determine el orden de cálculo
- Resuelva el problema empleando balances por elemento
- Calcule la conversión global y por paso del etanol.



### Solución

Para realizar el análisis de grados de libertad es necesario determinar el número de balances de materia elementales independientes. Se procede a construir la matriz atómica.

Componentes:  $C_2H_5OH$ ,  $C_2H_4$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3CHO$ ,  $H_2$  y  $C_4H_6$ .

Elementos: C, H y O

La matriz atómica es:

$$\begin{array}{c} C,H,OH \\ C \\ H \\ O \end{array} \begin{array}{cccccc} C_2H_5OH & C_2H_4 & H_2O & CH_3CHO & H_2 & C_4H_6 \\ \left( \begin{array}{cccccc} 2 & 2 & 0 & 2 & 0 & 4 \\ 6 & 4 & 2 & 4 & 2 & 6 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{array} \right) \end{array}$$

Para obtener la matriz reducida se realiza el siguiente conjunto de operaciones entre filas:

La fila 1 se divide entre 2.

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 2 \\ 6 & 4 & 2 & 4 & 2 & 6 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Se suma -6 veces la fila 1 a la fila 2, y se suma -1 veces la fila 1 a la fila 3.

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & -2 & 2 & -2 & 2 & -6 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}$$

La fila 2 se divide entre -2.

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 3 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}$$

Se suma -1 veces la fila 2 a la fila 1, y se suma 1 vez la fila 2 a la fila 3.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

Se intercambian las columnas 3 y 4.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 & 3 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

Se suma -1 veces la fila 3 a la fila 2.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

Esta es la matriz reducida, la cual indica que los tres balances elementales son linealmente independientes.

a. Análisis de grados de libertad.

	M	R	S	P	G
NVCI	9	10	14	20	7
NBMI					
C	-4		-6	-10	
E		-3		-3	-3
NCCI	-1	-2	-4	-5	-3
NFCI	-1	0	0	-1	-1
NRAI	0	0	-1	-1	0
G.L.	3	5	3	0	0

b. Orden de cálculo.

	M	R	S	P	G
G.L.	3	5	3	0	0
BmEG	3	5	0		
BmS	0	1			
BmM		0			

El orden de cálculo es el siguiente:



c. Solución de los balances

Se plantea la relación adicional

$$N_{C_2H_5OH}^2 = 0.90 N_{C_2H_5OH}^4 \quad (1)$$

1. Balances elementales en el global

Para O:

$$0.98 * 1000 + 0.02 * 1000 - 0.02 N^6 - 0.96 N^6 = 0$$

$$N^6 = 1020.41 \text{ kgmol} / h$$

Para C:

$$2 * 0.98 * 1000 - 4 x_{C_2H_6}^5 N^5 - 4 * 0.02 * 1020.41 - 2 * 0.02 * 1020.41 = 0$$

$$x_{C_2H_6}^5 N^5 = 459.39 \text{ kgmol} / h \quad (2)$$

Para H:

$$6 * 0.98 * 1000 + 2 * 0.02 * 1000 - 2 (1 - x_{C_2H_6}^5) N^5 - 6 x_{C_2H_6}^5 N^5 - 2 * 0.96 * 1020.41 - 6 * 0.02 * 1020.41 - 6 * 0.02 * 1020.41 = 0$$

$$4 x_{C_2H_6}^5 N^5 + 2 N^5 = 3715.91 \text{ kgmol} / h \quad (3)$$

Se sustituye la ecuación 2 en la ecuación 3 y se despeja  $N^5$

$$N^5 = 939.18 \text{ kgmol} / h$$

De la ecuación 2 se tiene:

$$x_{C_2H_6}^5 = 0.4891$$

$$x_{H_2}^5 = 1 - 0.4891 = 0.5109$$

2. Balances por componente en el separador

Balance general:

$$\begin{aligned}
 N^4 - N^2 - N^5 - N^6 &= 0 \\
 N^4 - N^2 - 939.18 - 1020.41 &= 0 \\
 N^4 - N^2 &= 1959.59 \quad (4)
 \end{aligned}$$

Balance por componente:

Para  $H_2O$  (C)

$$\begin{aligned}
 N_C^4 - 0.96 * 1020.41 &= 0 \\
 N_C^4 &= 979.59 \text{ kgmol} / h
 \end{aligned}$$

Para  $H_2$  (E)

$$\begin{aligned}
 N_E^4 - 0.5109 * 939.18 &= 0 \\
 N_E^4 &= 479.82 \text{ kgmol} / h
 \end{aligned}$$

Para  $C_4H_6$  (F)

$$\begin{aligned}
 N_F^4 - 0.4891 * 939.18 - 0.02 * 1020.41 &= 0 \\
 N_F^4 &= 479.80 \text{ kgmol} / h
 \end{aligned}$$

Para  $C_2H_5OH$  (A)

$$N_A^4 - 0.02 * 1020.41 - N_A^2 = 0 \quad (5)$$

Se sustituye la ecuación (1) en la ecuación (5)

$$\begin{aligned}
 N_A^4 - 0.02 * 1020.41 - 0.90 N_A^4 &= 0 \\
 N_A^4 &= 204.08 \text{ kgmol} / h
 \end{aligned}$$

Además,

$$\begin{aligned}
 N_A^4 &= x_A^4 N^4 \\
 N^4 &= \frac{204.08}{0.08} = 2551 \text{ kgmol} / h
 \end{aligned}$$

De la ecuación (1)

$$\begin{aligned}
 N_A^2 &= 0.90 * 2551 * 0.08 \\
 N_A^2 &= 183.67 \text{ kgmol} / h
 \end{aligned}$$

De la ecuación (4)

$$N^2 = -1959.59 + 2551$$

$$N^2 = 591.41 \text{ kgmol} / h$$

Para  $C_2H_4$  (B)

$$0.02 * 2551 - N_B^2 = 0$$

$$N_B^2 = 51.02 \text{ kgmol} / h$$

Para  $CH_3CHO$  (D)

$$N_D^2 = N^2 - N_A^2 - N_B^2$$

$$N_D^2 = 591.41 - 183.67 - 51.02$$

$$N_D^2 = 356.72 \text{ kgmol} / h$$

Para la corriente 2 se tiene que las fracciones molares son:

$$x_A^2 = \frac{N_A^2}{N^2} = \frac{183.67}{591.41} = 0.3106$$

$$x_B^2 = \frac{N_B^2}{N^2} = \frac{51.02}{591.41} = 0.0863$$

$$x_D^2 = 1 - x_A^2 - x_B^2 = 1 - 0.3106 - 0.0863 = 0.6031$$

Según la información del ejercicio

$$N_D^4 = N_D^2 = 356.72 \text{ kgmol} / h$$

Para la corriente 4 se tiene que las fracciones molares son:

$$x_C^4 = \frac{N_C^4}{N^4} = \frac{979.59}{2551} = 0.3840$$

$$x_D^4 = \frac{N_D^4}{N^4} = \frac{356.72}{2551} = 0.1398$$

$$x_E^4 = \frac{N_E^4}{N^4} = \frac{479.82}{2551} = 0.1881$$

$$x_F^4 = 1 - x_A^4 - x_B^4 - x_C^4 - x_D^4 - x_E^4$$

$$x_F^4 = 1 - 0.08 - 0.02 - 0.3840 - 0.1398 - 0.1881 = 0.1881$$

### 3. Balances por componente en el mezclador

Balance general:

$$N^3 = 1000 + 591.41$$

$$N^3 = 1591.41 \text{ kgmol} / h$$

Balance por componente:

Para  $C_2H_5OH$  (A)

$$N_A^3 = N_A^1 + N_A^2 = 0.98 * 1000 + 0.3106 * 591.41$$

$$N_A^3 = 1163.69 \text{ kgmol} / h$$

Para  $C_2H_4$  (B)

$$N_B^3 = N_B^2 = 0.0863 * 591.41$$

$$N_B^3 = 51.02 \text{ kgmol} / h$$

Para  $H_2O$  (C)

$$N_C^1 = N_C^1 = 0.02 * 1000$$

$$N_C^1 = 20 \text{ kgmol} / h$$

Para  $CH_3CHO$  (D)

$$N_D^1 = N_D^2 = 0.6031 * 591.41$$

$$N_D^1 = 356.68 \text{ kgmol} / h$$

El flujo total de la corriente 3 es:

$$N^3 = N_A^3 + N_B^3 + N_C^3 + N_D^3$$

$$N^3 = 1163.69 + 51.02 + 20 + 356.68 = 1591.39 \text{ kgmol} / h$$

Para la corriente 3 se tiene que las fracciones molares son:

$$x_A^3 = \frac{N_A^3}{N^3} = \frac{1163.69}{1591.39} = 0.7312$$

$$x_B^3 = \frac{N_B^3}{N^3} = \frac{51.02}{1591.39} = 0.0321$$

$$x_C^3 = \frac{N_C^3}{N^3} = \frac{20}{1591.39} = 0.0126$$

$$x_D^3 = 1 - x_A^3 - x_B^3 - x_C^3 = 1 - 0.7312 - 0.0321 - 0.0126 = 0.2241$$

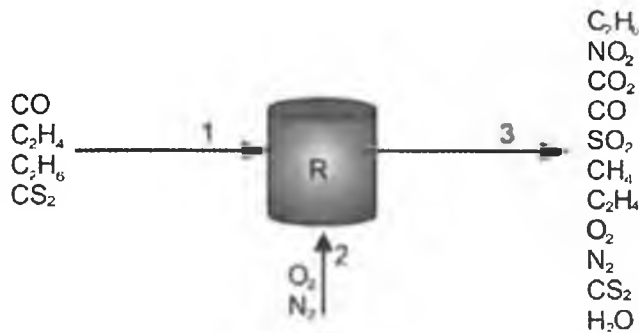
d. Conversión por paso y global.

$$X_A^P = \frac{N_A^3 - N_A^4}{N_A^3} = \frac{1163.67 - 204.08}{1163.67} = 0.8246$$

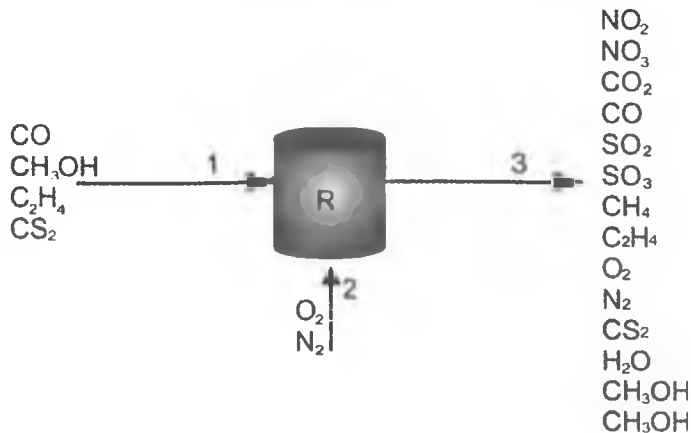
$$X_A^R = \frac{N_A^1 - N_A^6}{N_A^1} = \frac{980 - 20.41}{980} = 0.9792$$

#### 5.4. PROBLEMAS PROPUESTOS

5.1-1. Para el siguiente proceso unitario formule los balances másicos y molares por elemento, de cada uno de los elementos presentes en el sistema.



5.1-2. Para el siguiente proceso unitario formule los balances molares elementales, de cada uno de los elementos presentes en el sistema.





5.2-1. En un sistema de combustión (caldera), entre las corrientes de entrada y salida, intervienen las siguientes sustancias:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$ . Determine:

- El número de balances elementales independientes.
- El número de reacciones químicas independientes.
- Un posible conjunto de reacciones químicas independientes que ocurren en la caldera.

5.2-2. En la síntesis de metanol en un proceso catalítico intervienen las siguientes sustancias:  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ . Obtenga:

- La matriz atómica
- La matriz reducida
- Cuántos balances elementales y número de reacciones químicas son independientes

5.3-1. En un reactor de lecho catalítico se hace pasar propano con el propósito de deshidrogenarlo. Al reactor se alimentan 200 lbmol/h de propano. La corriente de salida del reactor está constituida por hidrógeno, propano y propileno. El flujo de hidrógeno a la salida del reactor es de 80 lbmol/h. Determine:

- Realice un análisis de grados de libertad e indique si el problema tiene o no solución. Recuerde que es un problema de balances elementales.
- Si el problema tiene solución, obtenga la composición de la corriente de salida del reactor.
- Calcule la conversión del propano.
- Haga un cuadro resumen del balance de masa del proceso.

5.3-2. A un proceso de combustión se alimentan 30 lbmol/h de un combustible constituido por 30% de  $\text{CO}$  y cantidades desconocidas de  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ . A la caldera se alimenta una corriente de aire nueve veces mayor al flujo de combustible. La corriente de salida contiene nitrógeno (75,85% molar), oxígeno, agua y dióxido de carbono. Determine:

- El número de balances elementales y reacciones químicas independientes

- b. El flujo y composición de los gases de combustión
- c. Compruebe los resultados mediante el balance másico del proceso

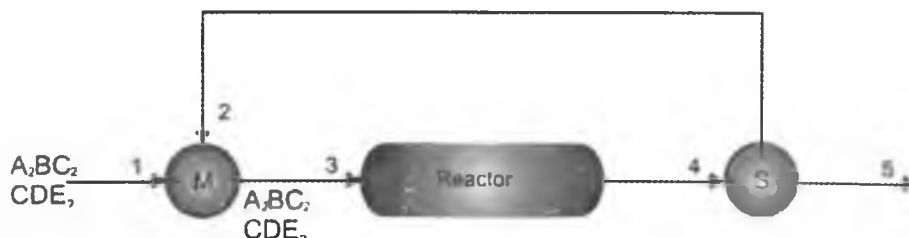
5.3-3. Se ponen en contacto una corriente constituida por  $C_{10}H_{14}$  (49.6%) y  $C_4H_6O_3$  (50.4%) con una corriente formada por CO (41%) y  $H_2$  (59%) en un reactor adiabático con el propósito de sintetizar una serie de hidrocarburos oxigenados. La corriente de salida del reactor contiene  $H_2$  (6%), CO (1.5%),  $C_{10}H_{14}$  (9.5%),  $C_{12}H_{16}O$  (7.3%),  $C_2H_4O_2$ ,  $C_{12}H_{18}O$ ,  $C_{13}H_{18}O_2$  y  $C_4H_6O_3$ . Se sabe que:

- Todos los porcentajes son molares
- El flujo total de la corriente constituida por  $C_{10}H_{14}$  y  $C_4H_6O_3$  es de 500 lbmol/h.
- La conversión del  $C_{10}H_{14}$  es del 70%.
- Se alimentan dos moles de la corriente que contiene  $C_{10}H_{14}$  y  $C_4H_6O_3$  por cada mol que se alimenta de la corriente que contiene CO y  $H_2$ .

Determine:

- a. Si el problema tiene o no solución
- b. Formule un grupo de reacciones químicas que pueden ocurrir en el reactor
- c. Los flujos totales, flujos parciales y composiciones desconocidas
- d. Compruebe los resultados mediante el balance másico del proceso

5.3-4. En un proceso en el que intervienen un mezclador, un reactor y un separador, se hacen reaccionar las sustancias  $A_2BC_2$  y  $CDE_2$ , como se muestra en el diagrama. Se sabe que la composición de la corriente que entra al reactor es de 40% de  $CDE_2$  y 60% de  $A_2BC_2$ , mientras que la corriente de producto contiene un 5% de  $CDE_2$  y 8.56% de BCD. El flujo de salida del proceso contiene  $A_2E_2$ ,  $BC_3D$ , BCD y ACE, en proporciones desconocidas.



Para el proceso:

- Obtenga la matriz reducida y determine cuántos balances elementales y reacciones químicas son independientes. Formule las posibles reacciones que ocurren en el reactor. Sugerencia: tome el siguiente orden para la matriz

Compuestos:  $A_2BC_2$ ,  $BCD$ ,  $CDE_2$ ,  $BC_3D$ ,  $A_2E_2$ ,  $ACE$ .

Elementos: A, B, C, D, E

Realice la reducción de la atómica mostrando paso a paso el desarrollo.

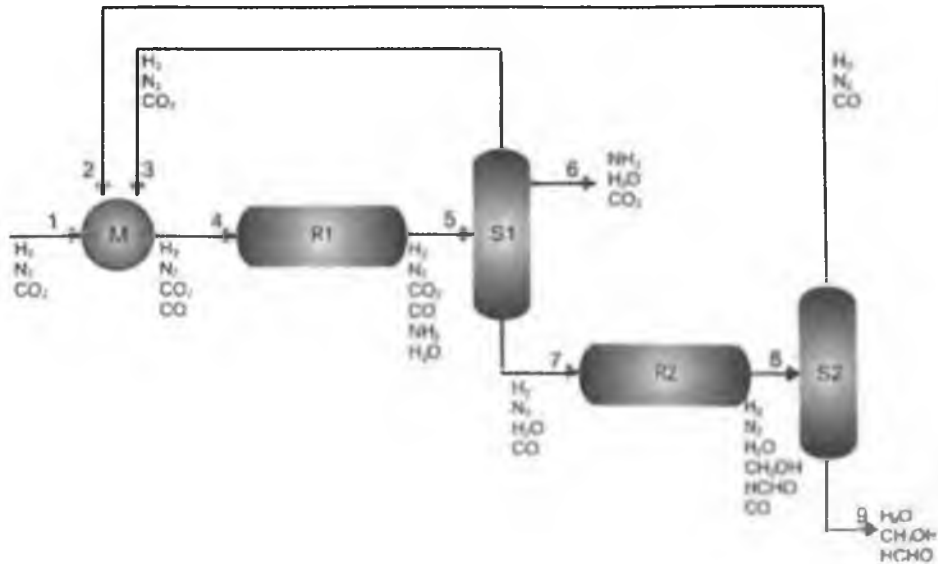
- Realice un análisis de grados de libertad y determine si el problema tiene o no solución por balances elementales. Si no tiene solución, y si asumiendo una base de cálculo aun no queda especificado correctamente, no siga resolviendo el problema. Explique por qué no puede resolverse y plantee una alternativa para especificar el problema pero no lo resuelva. En caso contrario, asuma una base de cálculo (1000 lbmol/h) y explique por qué el flujo que escoge como base de cálculo es el más adecuado, y continúe resolviendo el ejercicio.
- Obtenga los flujos parciales, totales y las composiciones desconocidas. Utilice balances elementales en los procesos unitarios, y balances por componente en las operaciones unitarias.
- Calcule la conversión de  $CDE_2$  y  $A_2BC_2$ .
- Compruebe los balances del proceso por medio del balance másico. Considere que los pesos atómicos de los elementos son los siguientes: A: 10, B:15, C:20, D:25, y E:30.

5.3-5. Para el proceso de producción de formol (metanaldehído) se tiene la siguiente información:

1. El agua que sale del proceso en el separador 1 es el 81% del agua que entra a dicha unidad.
2. La relación entre el flujo molar de nitrógeno de la corriente de recirculación y la corriente alimentada al separador 1 es de 0.81:1.0.
3. Del CO alimentado al reactor 2, el 62.34% se transforma en productos.
4. Se conocen las siguientes composiciones:

$x_{H_2}^4$	0.67	$x_{N_2}^5$	0.03
$x_{N_2}^4$	0.11	$x_{NH_3}^6$	0.70
$x_{CO_2}^4$	0.17	$x_{CO}^7$	0.50
$x_{CO}^4$	0.05	$x_{CH_3OH}^8$	0.07
$x_{H_2}^5$	0.40		

El siguiente diagrama muestra el proceso para la producción de formol (metanaldehído).



**Nota: Se recomienda trabajar con todos los decimales para todas las variables.**

Para el sistema planteado:

- a. Determine los balances elementales independientes para cada reactor
- b. Realice un análisis de grados de libertad e indique si el problema tiene o no solución. Tome una base de cálculo de  $1000\text{Kgmol/h}$ , si lo requiere para especificar el problema, diga que flujo específica con dicha base de cálculo y explique por qué selecciona dicho flujo.
- c. Si el problema tiene solución, establezca un orden de cálculo y resuélvalo
- d. Calcule los flujos totales y flujos parciales de cada corriente
- e. Calcule las composiciones desconocidas
- f. Obtenga la conversión de las sustancias en cada reactor
- g. Determine la conversión global de dichas sustancias
- h. Haga un cuadro resumen del balance de masa del proceso

5.3-6. Formule un problema para resolver con balances por elemento considerando los siguientes criterios:

1. El sistema debe tener dos unidades, y al menos una de ellas debe ser un reactor.
2. En el reactor deben ocurrir al menos dos reacciones independientes.
3. Las dos unidades deben tener dos o más corrientes de entrada y de salida.
4. Las sustancias deben contener al menos tres elementos diferentes.
5. Se debe conocer un flujo (sugerencia:  $100\text{ lbmol/h}$ )
6. Proponer algunas composiciones y al menos una relación adicional, de tal manera que al realizar el análisis de grados de libertad el problema quede especificado.

Con esta información trate de resolver el problema. Es probable que le den flujos y/o composiciones negativas. Para evitar esto, cambie los datos que consideró hasta que el problema arroje resultados coherentes. Se sugiere que realice la

primera solución a mano para plantear las ecuaciones de balance y posteriormente realícelas en cualquier programa de su dominio o incluso en su calculadora, para facilitar cambiar los valores de los flujos y/o composiciones.

## CAPÍTULO 6

# Balance de energía

Gran parte de los procesos industriales requieren de energía para realizar sea la separación o la transformación química de la materia, es por ello que es necesario instruir al estudiante en la realización de los balances de energía junto con el balance materia en sistemas de múltiples unidades conformados por procesos y operaciones unitarias. De igual manera que en los capítulos 3 a 5, se enseña abordar los balances combinados con el análisis de grados de libertad, buscando la mejor ubicación de la base de cálculo y estableciendo el orden de solución que proporciona el ahorro de tiempo en los cálculos. Este capítulo es de suma importancia en el análisis de costos causados por el consumo de energía, dado que a través de los balances combinados es posible mejorar el proceso, estableciendo condiciones óptimas de presión y temperatura para reducir las impurezas en los productos, aumentar la conversión al producto deseado, mejorar de recuperación de una sustancia y establecer la ubicación y reducción de las pérdidas de energía del proceso.

### 6.1. BALANCE DE ENERGÍA SIN REACCIÓN QUÍMICA

La energía es la capacidad que tiene un objeto para producir un trabajo. Esta capacidad del objeto sigue la Ley de la Conservación de la Energía, que dice: “La energía no se crea ni se destruye, simplemente se transforma”.

El balance de energía o balance energético de un sistema se define como la contabilidad exacta de la energía que entra y sale de un proceso o de una parte de

éste. Todo el inventario de energía del sistema, entre los estados inicial y final, se explica mediante intercambios de energía entre el sistema y los alrededores. El balance de energía se puede representar en palabras de la siguiente manera [Hougen, 1964; Reklaitis, 1989; Murphy, 2007]:

$$\left( \begin{array}{l} \text{Entrada de Energía} \\ \text{al sistema desde} \\ \text{los alrededores} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{Salida de Energía} \\ \text{del sistema hacia} \\ \text{los alrededores} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} \text{Acumulación de} \\ \text{Energía dentro} \\ \text{del sistema} \end{array} \right) \quad (6.1)$$

Esta expresión se conoce como la Ecuación General del Balance de Energía, donde el término del lado derecho se llama Término de Acumulación, mientras que todo el término del lado izquierdo es el Término de Intercambio de Energía.

#### Deducción de la ecuación de balance de energía sin reacción química

Se va a deducir la ecuación general para el balance de energía en un sistema donde no hay reacción química. Para ello se obtendrán las formas matemáticas de cada uno de los términos de la ecuación (6.1), así [Valiente, 1986a; Reklaitis, 1989; Valencia, 1996]:

**Término de acumulación.** Este término de acumulación está constituido por las energías: potencial, cinética, magnética, eléctrica, interna, química, geotérmica, nuclear, eólica, solar, etc. Los sistemas industriales consideran principalmente las energías potencial, cinética, interna y química [Reklaitis, 1989; Reif, 1990; Fonseca, 1999].

**Energía potencial.** Es aquella que un objeto posee debido a su posición relativa dentro de un campo gravitacional uniforme.

$$E_p = mgh \quad (6.2)$$

**Energía cinética.** Es aquella que un objeto o sistema posee debido a su movimiento global a una velocidad constante.

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad (6.3)$$



**Energía de campo magnético y eléctrico.** Es aquella que un objeto o sistema posee, debido a un campo eléctrico o magnético. Estas energías no son importantes en las aplicaciones de ingeniería química, agrícola, agroindustrial, de alimentos o ambiental.

$$Ep_e, Ep_m \quad (6.4)$$

**Energía interna.** Es aquella que posee un sistema debido a la energía atómica y molecular de la materia que lo constituye. La energía interna en unidades de energía por unidad de masa se representa por medio del símbolo  $\hat{U}$ , mientras que la energía interna en unidades de energía por unidad de mol se representa por medio del símbolo  $\tilde{U}$ . El cambio de la energía interna se simboliza como  $\Delta\hat{U}$  o  $\Delta\tilde{U}$ .

Por lo tanto, el término de acumulación de energía dentro de un sistema, que pasa de un estado a otro, es:

$$\left( \begin{array}{l} \text{Acumulación de Energía} \\ \text{dentro del sistema} \end{array} \right) = \Delta U + \Delta Ec + \Delta Ep + \Delta Epe + \Delta Epm \quad (6.5)$$

Para los sistemas que se presentan a nivel industrial, las energías potencial, eléctrica y magnética se consideran despreciables, de tal manera que la ecuación anterior se transforma en:

$$\left( \begin{array}{l} \text{Acumulación de Energía} \\ \text{dentro del sistema} \end{array} \right) = \Delta U + \Delta Ec + \Delta Ep \quad (6.6)$$

**Término de intercambio de energía.** El intercambio de energía entre un sistema y sus alrededores se puede realizar de tres maneras fundamentales:

- *Mediante Transferencia de masa*

$$\text{Entrada:} \quad \left( \hat{U}^j + gh_j + \frac{1}{2}v_j^2 \right) \frac{dm_j}{dt} \quad (6.7)$$

$$\text{Salida} \quad \left( \hat{U}^k + gh_k + \frac{1}{2}v_k^2 \right) \frac{dm_k}{dt} \quad (6.8)$$

- Mediante el desempeño de trabajo

$$\frac{dw}{dt} \quad (6.9)$$

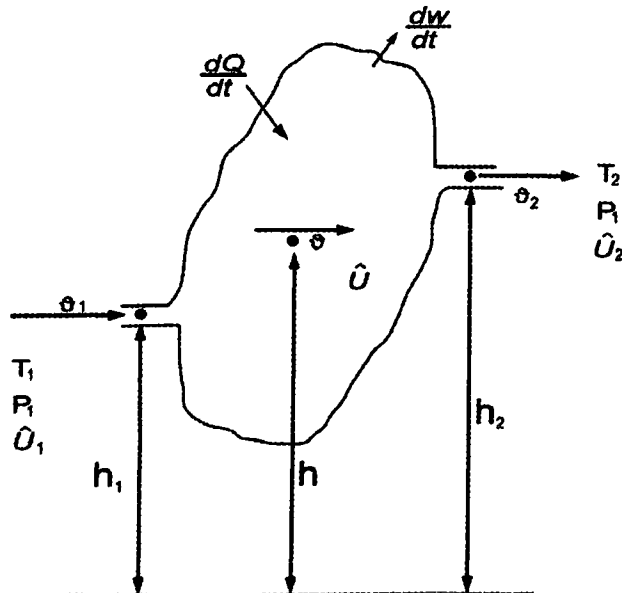
- Mediante transferencia de calor

$$\frac{dQ}{dt} \quad (6.10)$$

**Proceso de deducción.** A partir de la ecuación (6.1) y por las definiciones de los términos de dicha ecuación, la ecuación (6.1) se puede escribir de la siguiente manera:

$$E_{\text{por transferencia de masa}}^{\text{Entra}} - E_{\text{por transferencia de masa}}^{\text{Sale}} + E_{\text{por transferencia de calor}}^{\text{Entra}} - E_{\text{por desempeño de trabajo}}^{\text{Sale}} = E^{\text{Acumulada}} \quad (6.11)$$

Para la deducción de la ecuación del balance de energía se parte de la figura 6.1 [Reklaitis, 1989], donde se presenta un esquema de un proceso con entrada y salida única, sin reacción química.



**Figura 6.1.** Esquema de un proceso con entrada y salida única

Considerando el sistema de la figura 6.1, y las ecuaciones (6.7) a (6.10), que se reemplazan en la ecuación (6.11), se obtiene la ecuación general del balance de energía [Reklaitis, 1989]:

$$\left(\hat{U}^1 + gh_1 + \frac{1}{2}v_1^2\right) \frac{dm_1}{dt} - \left(\hat{U}^2 + gh_2 + \frac{1}{2}v_2^2\right) \frac{dm_2}{dt} + \frac{dQ}{dt} - \frac{dw}{dt} = \frac{d}{dt} \left[ \left(\hat{U} + gh + \frac{1}{2}v^2\right) m \right] \quad (6.12)$$

Esta ecuación es la **Ecuación de balance de energía** o llamada también ecuación de conservación de la energía. Es válida para entrada y salida única, sin reacción química. Esta ecuación no puede utilizarse debido a que la energía interna no se puede medir directamente. Por lo tanto, a continuación se va a desarrollar la ecuación del balance de energía, a partir de la ecuación (6.12), empleada en cálculos de ingeniería. Se establece que el trabajo realizado por un sistema hacia los alrededores tiene dos componentes, que son:

1. El trabajo de eje  $W$  (*trabajo mecánico y eléctrico*).
2. El trabajo debido al flujo del fluido  $P V m$  (*trabajo para introducir o retirar masa*).

Por lo tanto, el trabajo realizado por un sistema hacia los alrededores viene dado por:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{dW}{dt} + P\hat{V} \frac{dm}{dt} \quad (6.13)$$

Para el caso de un sistema con entrada y salida única, como el de la figura 6.1, se tiene que:

$$\frac{dw}{dt} = P_2\hat{V}_2 \frac{dm_2}{dt} - P_1\hat{V}_1 \frac{dm_1}{dt} + \frac{dW}{dt} \quad (6.14)$$

Se sustituye (6.14) en la ecuación (6.12), y se tiene que:

$$\left(\hat{U}^1 + gh_1 + \frac{1}{2}v_1^2\right) \frac{dm_1}{dt} - \left(\hat{U}^2 + gh_2 + \frac{1}{2}v_2^2\right) \frac{dm_2}{dt} + \frac{dQ}{dt} - \left(P_2\hat{V}_2 \frac{dm_2}{dt} - P_1\hat{V}_1 \frac{dm_1}{dt}\right) - \frac{dW}{dt} = \frac{d}{dt} \left[ \left(\hat{U} + gh + \frac{1}{2}v^2\right) m \right] \quad (6.15)$$

Factorizando términos semejantes

$$\left(\hat{U}^1 + P_1\hat{V}_1 + gh_1 + \frac{1}{2}v_1^2\right) \frac{dm_1}{dt} - \left(\hat{U}^2 + P_2\hat{V}_2 + gh_2 + \frac{1}{2}v_2^2\right) \frac{dm_2}{dt} + \frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} = \frac{d}{dt} \left[ \left(\hat{U} + gh + \frac{1}{2}v^2\right) m \right] \quad (6.16)$$

Los términos  $\hat{U} + P\hat{V}$  se conocen como entalpía. La entalpía se define como el calor intercambiado entre el sistema y sus alrededores a presión constante [Ayuso, 1995]. Esta entalpía para un sistema de una entrada y salida única, está definida por:

$$\hat{H}^1 = \hat{U}_1 + P_1 \hat{V}_1 \quad \hat{H}^2 = \hat{U}_2 + P_2 \hat{V}_2 \quad (6.17)$$

Se sustituyen las ecuaciones anteriores en la ecuación (6.16), y se obtiene la ecuación del balance de energía para el sistema de entrada y salida única, sin reacción química:

$$\left( \hat{H}^1 + gh_1 + \frac{1}{2}v_1^2 \right) \frac{dm_1}{dt} - \left( \hat{H}^2 + gh_2 + \frac{1}{2}v_2^2 \right) \frac{dm_2}{dt} + \frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} = \frac{d}{dt} \left[ \left( \hat{U} + gh + \frac{1}{2}v^2 \right) m \right] \quad (6.18)$$

A partir de esta ecuación se obtienen las ecuaciones del balance de energía en **estado estable** para entrada y salida única, con una sustancia; entrada y salida única con múltiples sustancias; múltiples entradas y salidas, con una sustancia; y múltiples entradas y salidas, con múltiples sustancias, como se presenta a continuación:

#### **Balance de energía con entrada y salida única, y una sustancia**

Para un sistema en estado estable con entrada y salida única, y una sustancia, la ecuación (6.18) se transforma en:

$$\left( \hat{H}^1 + gh_1 + \frac{1}{2}v_1^2 \right) F^1 - \left( \hat{H}^2 + gh_2 + \frac{1}{2}v_2^2 \right) F^2 + Q - W = 0 \quad (6.19)$$

#### **Balance de energía con entrada y salida única, y múltiples sustancias**

Para un sistema en estado estable con única entrada y salida, y múltiples sustancias, la ecuación (6.18) se transforma en:

$$\sum_{s=1}^S \left[ \left( \hat{H}_s^2 + gh_2 + \frac{1}{2}v_2^2 \right) F_s^2 - \left( \hat{H}_s^1 + gh_1 + \frac{1}{2}v_1^2 \right) F_s^1 \right] = Q - W \quad (6.20)$$

#### **Balance de energía con múltiples entradas y salidas, y una sustancia**

Para un sistema en estado estable con múltiples entradas y salidas, y una sustancia, la ecuación (6.18) se transforma en:

$$\sum_{k=1}^K \left( \hat{H}^k + gh_k + \frac{1}{2}v_k^2 \right) F^k - \sum_{j=1}^J \left( \hat{H}^j + gh_j + \frac{1}{2}v_j^2 \right) F^j = Q - W \quad (6.21)$$

#### **Balance de energía con múltiples entradas y salidas, y múltiples sustancias**

Para un sistema en estado estable con múltiples entradas y salidas, y múltiples sustancias, la ecuación (6.18) se transforma en:

$$\sum_{s=1}^S \left[ \sum_{k=1}^K (\hat{H}_s^k + gh_k + \frac{1}{2}v_k^2) F_s^k - \sum_{j=1}^J (\hat{H}_s^j + gh_j + \frac{1}{2}v_j^2) F_s^j \right] = Q - W \quad (6.22)$$

Las ecuaciones (6.19) a (6.22) están escritas para flujos másicos, pero ellas también se pueden escribir para flujos morales simplemente cambiando  $F$  por  $N$ , y la entalpía másica por la entalpía molar. La ecuación (6.22) se llama **Ecuación General del Balance de Energía** en estado estable, sin acumulación ni reacción química.

### Simplificaciones de la ecuación general del balance de energía

**Sistema cerrado.** Para un sistema cerrado no hay flujos de entrada ni de salida, por lo tanto el cambio de la masa con el tiempo debido al transporte de masa es cero:

$$F^j = F^k = 0 \quad (6.23)$$

Considerando esta simplificación, la ecuación (6.22) se reescribe de la siguiente manera:

$$Q - W = 0 \quad (6.24)$$

Esto indica que el calor que ingresa al sistema es igual al trabajo que el sistema hace a los alrededores:

$$Q = W \quad (6.25)$$

**Sistema aislado.** En un sistema aislado no hay intercambio de calor ni trabajo entre el sistema y los alrededores.

$$Q = W = 0 \quad (6.26)$$

Con esta simplificación en la ecuación (6.22), el balance de energía para un sistema en estado estable, cerrado y aislado se convierte en:

$$\sum_{s=1}^S \left[ \sum_{k=1}^K (\hat{H}_s^k + gh_k + \frac{1}{2}v_k^2) F_s^k - \sum_{j=1}^J (\hat{H}_s^j + gh_j + \frac{1}{2}v_j^2) F_s^j \right] = 0 \quad (6.27)$$

**Sistema de cambio de energía potencial y cinética despreciable.** Aquí el sistema está en estado estable, sin acumulación y  $\Delta E_C \approx \Delta E_P \cong 0$ .

$$\Delta E_C = \frac{1}{2}(F^k v_k^2 - F^j v_j^2) \cong 0 \quad (6.28)$$

$$\Delta E_P = g(F^k h_k - F^j h_j) \cong 0 \quad (6.29)$$

Por lo anterior, la ecuación (6.22) se transforma en:

$$\sum_{s=1}^S \left[ \sum_{k=1}^K F_s^k \hat{H}_s^k - \sum_{j=1}^J F_s^j \hat{H}_s^j \right] = Q - W \quad (6.30)$$

$$\sum_{s=1}^S \left[ \sum_{k=1}^K N_s^k \tilde{H}_s^k - \sum_{j=1}^J N_s^j \tilde{H}_s^j \right] = Q - W \quad (6.31)$$

Donde  $\hat{H}$  es la entalpía másica dada en unidades de energía por unidad de masa, y  $\tilde{H}$  es la entalpía molar dada en unidades de energía por unidad de mol.

### Cálculo de la entalpía

La entalpía es una magnitud termodinámica que representa la cantidad exacta de energía que intercambia un sistema con los alrededores. Es una función de estado que establece la cantidad de calor que gana o libera un sistema cuando la presión permanece constante. Este parámetro puede determinarse a partir de gráficas, tablas o correlaciones matemáticas en función de la capacidad calorífica a presión constante [Reklaitis, 1989; Valencia, 1996, 1997]. La variación de la entalpía ( $\Delta H$ ) depende solamente de los estados inicial y final del sistema y no de la trayectoria o de las etapas seguidas durante el proceso. También depende de las condiciones de referencia establecidas para su cálculo, del estado de agregación de las sustancias y de las condiciones físicas de la mezcla (si ocurre o no cambio de fase entre el estado inicial y final del proceso) [Ayuso, 1995].

$$\left( \begin{array}{c} \text{Cálculo de} \\ \text{entalpía} \\ \text{neta} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Entalpía del} \\ \text{Estado final} \\ \text{del sistema} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{Entalpía del} \\ \text{Estado inicial} \\ \text{del sistema} \end{array} \right)$$

$$\Delta \hat{H} = (\hat{H}_2 - \hat{H}_1) \quad (6.32)$$

$$\Delta \hat{H} = (\hat{H}_2 - \hat{H}_{ref}) - (\hat{H}_1 - \hat{H}_{ref}) \quad (6.33)$$

El cambio de entalpía neto está definido por:

$$\Delta \hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (6.34)$$



La capacidad calorífica a presión constante se define como la energía necesaria para elevar la temperatura de un gramo de sustancia en un grado centígrado. Este parámetro se encuentra tabulado para unas sustancias o se puede determinar como una función polinómica de la temperatura [Reklaitis, 1989; Perry, 2008].

**Ecuaciones de capacidad calorífica ( $C_p$ ).** La capacidad calorífica para sustancias puras está dada por la siguiente ecuación [Reklaitis, 1989; Himmelblau, 1997]:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (6.35)$$

Donde a, b, c, d y e son constantes que dependen de la sustancia, de las unidades de temperatura y de las unidades de la capacidad calorífica.

Para una mezcla de gases ideales, la capacidad calorífica para la mezcla está dada por:

$$C_{pm} = \sum_{s=1}^s w_s \widetilde{C}_{ps} \quad , \quad C_{pm} = \sum_{s=1}^s x_s \widetilde{C}_{ps} \quad (6.36)$$

**Capacidad calorífica constante.** La capacidad calorífica se considera constante cuando:

- No se conoce más información a cerca de  $C_p$
- La variación de  $C_p$  con la temperatura es despreciable
- Se tienen intervalos pequeños de temperatura.

$$\Delta \hat{H} = m \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (6.37)$$

$$\Delta \hat{H} = mC_p \int_{T_1}^{T_2} dT \quad (6.38)$$

$$\Delta \hat{H} = m C_p \Delta T = m C_p (T_2 - T_1) \quad (6.39)$$

**Capacidad calorífica media aritmética,  $\bar{C}_p$ .** Se puede obtener de dos maneras, así:

1. Como promedio aritmético entre las capacidades caloríficas:

$$\bar{C}_p = \frac{C_{p1} + C_{p2}}{2} \quad (6.40)$$

2. Se determina la temperatura promedio  $\bar{T}$  y se obtiene  $C_p$  a esta temperatura:

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (6.41)$$

$$\Delta \hat{H} = m \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_p dt \quad (6.42)$$

$$\Delta \hat{H} = m \bar{C}_p (T_2 - T_1) \quad (6.43)$$

$$\Delta \hat{H} = m \bar{C}_p \Delta T \quad (6.44)$$

**Cálculo de la entalpía con cambio de fase.** En la mayoría de los procesos industriales, las sustancias experimentan cambios de fase o cambios en su estado de agregación, por lo tanto es necesario determinar la energía adsorbida por la sustancia cuando pasa de un estado de menor energía a un estado de mayor energía, o la energía liberada por la sustancia cuando pasa de un estado de mayor energía a un estado de menor energía. Esto se realiza utilizando una de estas ecuaciones [Valiente, 1986a; Reklaitis, 1989; Valencia, 1996]:

**Adsorción de energía:**

$$\Delta \hat{H} = \hat{H}_{2(\text{vap.sobrecalentado})} - \hat{H}_{1(\text{liq.subenfriado})} = \int_{T_a}^{T^0} C_{P(\text{liq})} + \lambda_{\text{vap}} + \int_{T^0}^{T_b} C_{P(\text{vap})} \quad (6.45)$$

**Liberación de energía:**

$$\Delta \hat{H} = \hat{H}_{2(\text{liq.subenfriado})} - \hat{H}_{1(\text{vap.sobrecalentado})} = \int_{T_b}^{T^0} C_{P(\text{vap})} + \lambda_{\text{cond.}} + \int_{T^0}^{T_a} C_{P(\text{liq})} \quad (6.46)$$



Donde  $T_a$  es la temperatura del líquido sub-enfriado,  $T^o$  es la temperatura de ebullición normal de la sustancia,  $T_b$  es la temperatura del vapor sobrecalentado,  $\lambda_{vap.}$  es el calor latente de vaporización normal de la sustancia, y  $\lambda_{cond.}$  es el calor latente de condensación normal de la sustancia. Estos calores latentes son numéricamente iguales, pero de signo contrario, es decir, si se toma como referencia el calor que entra a un sistema o el calor adsorbido por una sustancia como positivo, el valor de  $\lambda_{vap.}$  es positivo y el valor de  $\lambda_{cond.}$  es negativo.

Para determinar el  $\lambda_{vap.}$  a una temperatura diferente a las condiciones normales de 1 atm de presión, se emplea la ecuación de Watson, dada por:

$$\lambda_{vap(T \neq T^o)} = \lambda_{vap(T^o)} \left( \frac{T_c - T}{T_c - T^o} \right)^n \quad (6.47)$$

Donde  $T_c$  es la temperatura crítica de la sustancia y  $n$  es un parámetro empírico que para la mayoría de las sustancias vale 0.38 [Reklaitis, 1989].

### Análisis de grados de libertad

Para el análisis de grados de libertad en un sistema donde ocurre transferencia de energía sin reacción química, se consideran los siguientes parámetros:

- **Número de Variables Independientes, NVI**
  - Variables de corriente, VC.
  - Temperaturas, T.
  - Variables de unidad (Q, W), VU.
- **Número de Balances Independientes, NBI**
  - Balances de materia, BM.
  - Balances de energía, BE.
- **Número de Especificaciones Independientes, NEI**
  - Composiciones conocidas, CC.
  - Flujos conocidos, FC.

- Relaciones adicionales, RA.
- Temperaturas conocidas, TC.
- Variables de unidad conocidas (Q, W), VUC.

Según si se resuelven los balances de materia y energía simultáneamente o no, el problema se denomina [Reklaitis, 1989]:

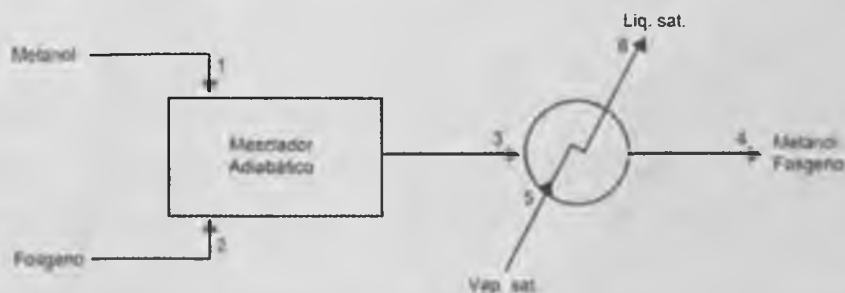
- **Problema Acoplado.** Un problema se considera acoplado cuando los balances de materia y energía se resuelven simultáneamente, por lo tanto, la solución del balance de materia está implícita dentro de la solución del balance de energía. Esto ocurre cuando los grados de libertad para el balance combinado es cero y uno para el balance de masa.
- **Problema Desacoplado.** Un problema se considera desacoplado cuando se pueden resolver los balances de materia en forma separada de los balances de energía. Esto ocurre cuando los grados de libertad del combinado y masa resultan ser cero.

### **Ejemplo 6.1**

En un proceso de producción de carbono de dimetilo (el cual es empleado como un aditivo para combustibles, como un electrolito en baterías de iones de litio o como materia prima para la producción de policarbonatos empleados para fabricar biberones de bebe, discos compactos o lentes de contacto) se requiere que al reactor catalítico entre una mezcla de fosgeno y metanol a una temperatura de 210°C. Para ello se mezcla en un tanque adiabático metanol (A) al 80°C y fosgeno (B) a 30°C en una proporción de dos moles de metanol por un mol de fosgeno. Esta mezcla posteriormente se introduce a un intercambiador con el fin de elevar la temperatura hasta 210°C, empleando vapor saturado a 7 bares de presión, el cual sale como líquido saturado a la misma presión. Para el proceso:

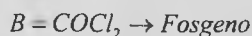
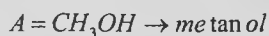
- a. Construya una tabla de grados de libertad.

- ¿Está especificado correctamente el problema? Si no está especificado correctamente, y si asumiendo una base de cálculo aun no queda especificado correctamente, no siga resolviendo el problema. Explique por qué no puede resolverse. En caso contrario, asuma una base de cálculo y explique por qué el flujo que seleccionó como base de cálculo es el más adecuado, y continúe resolviendo el ejercicio.
- Determine un orden de cálculo para dar solución al problema.
- Calcule la temperatura de salida del mezclador.
- Determine la cantidad de vapor que se consume en el proceso.
- Calcule la cantidad de calor entregado por el vapor.



### Solución

Para una mayor facilidad de la solución del problema se considera que:



Además,

$$N^1 = N_A^1 \quad N^2 = N_B^2$$

Datos del problema

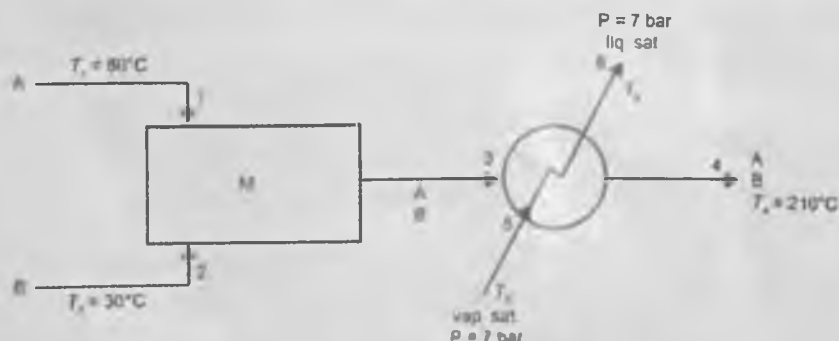
$$T_1 = 80^\circ C = 353.15K \quad T_2 = 30^\circ C = 303.15K$$

$$T_4 = 210^\circ C = 483.15K$$

De tablas de Reklaitis, el calor latente de condensación del agua a 7 bar es:

$$\lambda_{cond,7bar} = -2064.9 \frac{J}{g} \times \frac{18g}{mol} = -37168.2 J/mol$$

Se ubica toda la información que se tiene del proceso en el diagrama de flujo, para facilitar el análisis de grados de libertad, como se muestra a continuación:



- a. Análisis de grado de libertad. En la tabla se presenta el análisis de grados de libertad para cada una de las unidades, para el global y para el proceso como tal.

	Mezclador		Intercambiador		Proceso		Global	
	m	c	M	c	m	c	m	c
NVI								
NVC	4	4	4	6		8	4	6
NT		3		4		6		5
NVU		2		2		4		2
	4	9	4	12		18	4	13
NBI								
BM	-2	-2	-2	-3		-5	-2	-3
BE		-1		-1		-2		-1
	-2	-3	-2	-4		-7	-2	-4
NEI								
NCC	0	0	0	0		0	0	0
NFC	0	0	0	0		0	0	0
NRA	-1	-1	0	0		-1	-1	-1
NTC		-2		-3		-5		-5
NVUC		-2		-2		-4		-2
	-1	-5	0	-5		-10	-1	-8
G. de L.	1	1	2	3		1	1	1

- b. Especificación del problema y base de cálculo. El análisis de grados de libertad para el proceso es 1, según la tabla anterior, lo cual indica que el proceso está sub-especificado y no se puede resolver, a menos que se asuma una base de cálculo. Se aconseja tomar la base de cálculo en el flujo 2, ya que el enunciado del problema da una relación adicional entre los flujos 1 y 2 (se alimenta al mezclador una proporción de dos moles de metanol por un mol de fosgeno), y de esta manera dándole un valor a uno de ellos queda especificado el otro.
- c. El orden del cálculo. A partir del análisis de grados de libertad de la tabla anterior se determina el orden de cálculo, como se muestra en la siguiente tabla:

	Mezclador		Intercambiador		Proceso	Global	
	M	c	m	C	C	m	c
G. de L.	1	1	2	3	1	1	1
B.C.	0	0	2	3	0	0	0
BmM			0	1			
BcM				0			
Bml							
Bcl							



- d. e. y f. Temperatura de salida del mezclador, cantidad de vapor que se consume en el proceso y cantidad de calor entregado por el vapor. De acuerdo con el orden de cálculo se tiene que:

### 1. Base de cálculo

$$N^2 = 100 \text{ mol/h}$$

Relación adicional

$$N^1 = 2N^2 \tag{1}$$

**2. Balance de masa en el mezclador.**

- Balance general

$$N^1 + N^2 - N^3 = 0 \quad (2)$$

Reemplazando la ecuación (1) en la (2)

$$\begin{aligned} 2N^2 + N^2 - N^3 &= 0 \\ 2 \times 100 + 100 - N^3 &= 0 \\ N^3 &= 300 \text{ mol/h} \end{aligned}$$

De la ecuación (1)

$$\begin{aligned} N^1 &= 2 \times 100 \\ N^1 &= 200 \text{ mol/h} \end{aligned}$$

- Balance por componente

• Para A

$$\begin{aligned} x_A^1 N^1 - x_A^3 N^3 &= 0 \\ x_A^3 &= \frac{x_A^1 N^1}{N^3} = \frac{1 \times 200}{300} \\ x_A^3 &= 0.667 \end{aligned}$$

• Para B

$$\begin{aligned} x_B^2 N^2 - x_B^3 N^3 &= 0 \\ x_B^3 &= \frac{x_B^2 N^2}{N^3} = \frac{1 \times 100}{300} \\ x_B^3 &= 0.333 \end{aligned}$$

**3. Balance combinado en el mezclador.**

$$\begin{aligned} \bar{H}_A^1 N_A^1 - \bar{H}_A^3 N_A^3 + \bar{H}_B^2 N_B^2 - \bar{H}_B^3 N_B^3 &= 0 \\ N_A^1 (\bar{H}_A^1 - \bar{H}_A^3) + N_B^2 (\bar{H}_B^2 - \bar{H}_B^3) &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

Donde los cambios de entalpía están dados por:

$$(\dot{H}_1 - \dot{H}_2) = \int_{353.15}^{\dot{T}_1} C_{p_A} dT$$

$$(\dot{H}_3 - \dot{H}_4) = \int_{303.15}^{\dot{T}_3} C_{p_B} dT$$

De las tablas del libro de Balance de Materia y Energía de Reklaitis se obtiene la capacidad calorífica a presión constante en función de la temperatura para A y B.

$$(\dot{H}_1 - \dot{H}_2) = \int_{353.15}^{\dot{T}_1} (34.4925 - 2.91887 \times 10^{-2} T + 2.86844 \times 10^{-4} T^2 - 3.12501 \times 10^{-7} T^3 + 1.09833 \times 10^{-7} T^4) dT \quad (4)$$

$$(\dot{H}_3 - \dot{H}_4) = \int_{303.15}^{\dot{T}_3} (22.1276 + 2.11087 \times 10^{-1} T - 3.49699 \times 10^{-4} T^2 + 2.86091 \times 10^{-7} T^3 - 9.13495 \times 10^{-11} T^4) dT \quad (5)$$

Se sustituyen las ecuaciones (4) y (5) en la ecuación (3)

$$200 \times \int_{353.15}^{\dot{T}_1} (34.4925 - 2.91887 \times 10^{-2} T + 2.86844 \times 10^{-4} T^2 - 3.12501 \times 10^{-7} T^3 + 1.09833 \times 10^{-7} T^4) dT$$

$$+ 100 \times \int_{303.15}^{\dot{T}_3} (22.1276 + 2.11087 \times 10^{-1} T - 3.49699 \times 10^{-4} T^2 + 2.86091 \times 10^{-7} T^3 - 9.13495 \times 10^{-11} T^4) dT = 0$$

Como se puede ver, para calcular el valor de la temperatura 3 se resuelven las dos integrales en forma analítica y se obtiene un polinomio de grado 5, que indica que hay cinco raíces, de las cuales solo una es la correcta. Pero este procedimiento analítico se puede reemplazar por un procedimiento iterativo, empleando una calculadora o un computador. Este procedimiento es más rápido y no introduce mucho error en la solución. El proceso iterativo para calcular  $T_3$  es el siguiente, después de haber programado la ecuación en la calculadora:

- Se asume  $T_3$  y se calculan las dos integrales
- Se suman los términos de la última ecuación. Esta suma debe de dar cero
- Si suma es diferente de cero, se asume otro  $T_3$  y se repiten los cálculos

En la siguiente tabla se presentan los resultados del proceso iterativo para el cálculo de la temperatura de salida del mezclador (corriente 3):

$T_3(K)$ asumido	Suma
330	-255.69
335	133.72
332	-100.24
335.5	16.16
333.3	1.03
333.29	0.25
333.285	-0.141
333.2865	-0.024
333.2867	-0.0081

Por lo tanto  $T_3 = 333.29K = 60.14^\circ C$

#### 4. Balance de materia en el intercambiador

- Balance general

$$N^3 - N^4 = 0$$

$$N^3 = N^4 = 300 \text{ mol / h}$$

- Balance por componente

• Para A

$$N_A^3 - N_A^4 = 0$$

$$N_A^3 = N_A^4 = 200 \text{ mol / h}$$

• Para B

$$N_B^3 - N_B^4 = 0$$

$$N_B^3 = N_B^4 = 100 \text{ mol / h}$$

#### 5. Balance combinado para el intercambiador

$$N_A^3 (H_A^4 - H_A^3) + N_B^3 (H_B^4 - H_B^3) + N^5 \lambda_{\text{cond } 1 \text{ bar}} = 0 \quad (6)$$

Donde los cambios de entalpía están dados por:



$$\bar{H}_A^4 - \bar{H}_A^3 = \int_{333.29}^{483.15} (C_{p_A})_v dT$$

$$\bar{H}_B^4 - \bar{H}_B^3 = \int_{333.29}^{483.15} (C_{p_B})_v dT$$

De las tablas del libro *Balance de Materia y Energía* de Reklaitis se obtiene la capacidad calorífica a presión constante en función de la temperatura para A y B.

$$(\bar{H}_A^4 - \bar{H}_A^3) = \int_{333.15}^{483.15} (34.4925 - 2.91887 \times 10^{-2} T + 2.86844 \times 10^{-4} T^2 - 3.12501 \times 10^{-7} T^3 + 1.09833 \times 10^{-7} T^4) dT$$

$$(\bar{H}_B^4 - \bar{H}_B^3) = \int_{303.15}^{483.15} (22.1276 + 2.11087 \times 10^{-1} T - 3.49699 \times 10^{-4} T^2 + 2.86091 \times 10^{-7} T^3 - 9.13495 \times 10^{-11} T^4) dT$$

Resolviendo las integrales se tiene

$$\bar{H}_A^4 - \bar{H}_A^3 = \int_{333.29}^{483.15} (C_{p_A})_v dT = 7822.11 \text{ J/mol}$$

$$\bar{H}_B^4 - \bar{H}_B^3 = \int_{333.29}^{483.15} (C_{p_B})_v dT = 10007.26 \text{ J/mol}$$

Además, sabiendo que

$$\lambda_{cond,7bar} = -37168.2 \text{ J/mol}$$

Se remplazan valores en (6)

$$200 \text{ mol} \times 7822.11 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 100 \times 10007.26 - N^S \times 37168.2 \text{ J/mol} = 0$$

$$N^S = 69.01 \text{ mol}$$

Respuestas.

d)  $T_3 = 60.14 \text{ }^\circ\text{C}$

e)  $N^S = 69.01 \text{ mol}$

f)  $Q = H_{Agua}^6 - \bar{H}_{Agua}^5 = \lambda_{cond,7bar} = -37168.2 \text{ J/mol}$

## 6.2. BALANCE DE ENERGÍA CON REACCIÓN QUÍMICA

A continuación se presentan algunos conceptos básicos en balance de energía con reacción química, como calor de formación estándar, calor de reacción estándar, calor de combustión estándar, calor de reacción, ley de Lavoisier y ley de Hess [Valiente, 1986a; Valencia, 1987, 1996; Reklaitis, 1989; Fonseca, 1999].

### Conceptos básicos en balance de energía con reacción química

**Calor de formación estándar o calor normal de formación.** Es el cambio entálpico que ocurre cuando se forma una mol de un compuesto a partir de los elementos que lo constituyen, estando reactivos y productos a 1 atmósfera, 25°C y en los estados de agregación más estables a esas condiciones. Se simboliza por

$$\Delta\tilde{H}_f^\circ.$$

$$\Delta\tilde{H}_{f(H_2O)liq.}^\circ = -68.3174 \quad \text{Kcal/mol}$$

Es de anotar que el calor de formación estándar de todos los elementos en su estado normal de agregación a 25°C y una atmósfera es **cero**. Los valores del calor de formación estándar para algunas sustancias en estado gaseoso se encuentran tabulados en la **tabla 7** de los Apéndices de *Balances de Materia y Energía* de G.V. Reklaitis [1989].

Si se conoce el calor de formación estándar de una sustancia *s* en su estado líquido, pero se requiere el calor de formación estándar de la sustancia en estado gaseoso se utiliza la siguiente expresión:

$$\Delta\tilde{H}_{fs(g)}^\circ = \Delta\tilde{H}_{fs(l)}^\circ + \Delta\tilde{H}_{VL}(25^\circ\text{C}) \quad (6.48)$$

Donde  $\Delta\tilde{H}_{VL}(25^\circ\text{C})$  es el calor de vaporización a 25°C, el cual está dado por:

$$\Delta\tilde{H}_{VL}(25^\circ\text{C}) = \Delta\tilde{H}_{VL}(T_{eb} \text{ a } P) + \int_{25^\circ\text{C}}^{T_{eb}} (C_{pL} - C_{pV}) dT \quad (6.49)$$

Aquí  $\Delta\tilde{H}_{VL}(T_{eb} \text{ a } P)$  es el calor de vaporización de la sustancia *s* a su temperatura de ebullición dada a la presión *P* del sistema.

**Calor de reacción estándar o calor normal de reacción.** Es el cambio entálpico que ocurre en una reacción en la cual todos los reactivos y productos se encuentran a 25°C, 1 atmósfera y en sus fases estándar o estados de agregación más estables. Se simboliza por  $\Delta\tilde{H}_r^o$ . El calor de reacción estándar está dada por [Valiente, 1986a; Valencia, 1987, 1996; Reklaitis, 1989]:

$$\Delta\tilde{H}_r^o = \sum_{s=1}^S \sigma_s \Delta\tilde{H}_{fs}^o \quad (6.50)$$

**Calor de reacción.** Es el calor desprendido o absorbido para que una reacción se complete de izquierda a derecha bajo condiciones estequiométricas. El calor de reacción no solo depende de la estequiometría de la reacción, de la temperatura y de la presión, sino también de las fases en las que se encuentren los reactivos y los productos. El calor de reacción se simboliza por  $\Delta\tilde{H}_r$ .

$\Delta\tilde{H}_r > 0$  Reacción endotérmica → El calor entra al sistema

$\Delta\tilde{H}_r < 0$  Reacción exotérmica → El calor sale del sistema

El calor de reacción,  $\Delta\tilde{H}_r$ , está dado por:

$$\Delta\tilde{H}_r = \Delta\tilde{H}_r^o + \sum_{s=1}^S \sigma_s \int_{T^o}^T C_{p_s} dT \quad (6.51)$$

Donde  $T^o$  es 298K o 25°C, y  $T$  es la temperatura de reacción.

Si todos los componentes en el estado de referencia son líquidos y todos los componentes en un estado diferente son vapores, se incorpora la entalpía de transición de fase  $\Delta\tilde{H}_{vl} = \lambda_{vl}$  para cada componente  $S$ , así:

$$\Delta\tilde{H}_r = \Delta\tilde{H}_r^o + \sum_{s=1}^S \sigma_s \left( \int_{T^o}^{T_{eb}(P)} C_{p_{sl}} dt + \lambda_{vl} + \int_{T_{eb}(P)}^T C_{p_{sv}} dt \right) \quad (6.52)$$

**Calor de combustión estándar o calor normal de combustión.** Es el cambio entálpico que acompaña la reacción de un mol de un compuesto con oxígeno molecular, estando reactivos y productos a 1 atm, 25°C y en el estado de agregación más estable a estas condiciones de presión y temperatura. Se simboliza por  $\Delta\tilde{H}_c^o$ .

Estos valores están tabulados [Reklaitis, 1989; Valencia, 1987]. Como la combustión es un tipo especial de reacción, los cambios entálpicos de la combustión puede expresarse por medio de la ecuación:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_c^{\circ} = \sum_{s=1}^S \sigma_s \Delta H_{fs}^{\circ} \quad (6.53)$$

Como la combustión ocurre siempre con una reducción en la entalpía del sistema, todas las reacciones de combustión son exotérmicas, y por lo tanto, los calores de combustión son negativos, indicando que el calor sale del sistema.

Para el caso en el que se conoce el calor de combustión a una temperatura por debajo de la temperatura del calor de combustión estándar (la cual normalmente es de 25°C), el calor de combustión estándar se puede obtener a partir de la siguiente expresión matemática:

$$\Delta H_c^{\circ}(T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}) = \Delta H_c(T < T^{\circ}) + \sum_{s=1}^S \sigma_s \int_T^{T^{\circ}} C_{ps} dT \quad (6.54)$$

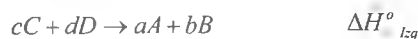
**Ley de Lavoisier.** Enunciada por Lavoisier y Laplace en 1780, dice; "A una temperatura y una presión dadas, la cantidad de energía necesaria para descomponer un compuesto químico, en sus elementos, es exactamente igual a la desprendida en su formación a partir de los mismos". La demostración de este enunciado se presenta a continuación [Valencia, 1987]. Considérese la reacción:



Donde el subíndice **Der** indica que el calor de reacción estándar es para la reacción directa, de izquierda a derecha. Por simplicidad se suprimen las fases, por lo tanto el calor de reacción esta dado por:

$$\Delta H_{r, Der}^{\circ} = d\Delta H_{fD}^{\circ} + c\Delta H_{fC}^{\circ} - a\Delta H_{fA}^{\circ} - b\Delta H_{fB}^{\circ} \quad (i)$$

Ahora se tiene la reacción inversa



El calor de la reacción estándar está dado por:

$$\Delta\bar{H}_{r, l:q}^0 = a\Delta\bar{H}_{fA}^0 + b\Delta\bar{H}_{fB}^0 - c\Delta\bar{H}_{fC}^0 - d\Delta\bar{H}_{fD}^0 \quad (\text{ii})$$

Si se multiplica la ecuación (ii) por (-1) se tiene:

$$-\Delta\bar{H}_{r, l:q}^0 = -a\Delta\bar{H}_{fA}^0 - b\Delta\bar{H}_{fB}^0 + c\Delta\bar{H}_{fC}^0 + d\Delta\bar{H}_{fD}^0 \quad (\text{iii})$$

Se igualan las ecuaciones (i) e (iii), para obtener que:

$$\Delta\bar{H}_{r, Der}^0 = -\Delta\bar{H}_{r, l:q}^0 \quad (6.55)$$

**Ley de Hess.** La Ley de Hess, llamada también “Ley de suma constante de calor” (1840), dice que: “El calor neto desprendido o absorbido en un cambio químico es el mismo, independientemente que la reacción tenga lugar en una o en varias etapas”. Por tanto, siempre y cuando los reactivos y productos sean los mismos, en las mismas fases y bajo iguales condiciones de presión y temperatura, el cambio entálpico será el mismo, ocurra la reacción en uno o más pasos. Esto quiere decir que, si se conservan las fases de las sustancias y las condiciones de operación, el calor neto que intervienen en un cambio químico es el mismo, así este cambio químico se realice en una o más reacciones químicas. Por lo tanto, el cambio entálpico neto de la reacción química neta es igual a la suma de los cambios entálpicos de las reacciones químicas que intervienen en el mecanismo de reacción [Valencia, 1987].

A continuación se presentan las imágenes de Pierre Simón de Laplace (1749-1827) y Hermain Henri Hess (1802-1850).



**Figura 6.2** Imágenes de Pierre Simón de Laplace (izquierda) y Hermain Henri Hess (derecha)  
Fuente: [<http://www.educa.madrid.org/web/ies.becquer.algete/enseñanzas/fq/historia/laplace.jpg>].

### Deducción de la ecuación de balance de energía con reacción química

Considere el diagrama mostrado en la figura 6.3, que se caracteriza por tener una entrada y una salida, además teniendo en cuenta que ocurre una reacción química. Este es el caso más sencillo que se puede encontrar a nivel industrial, y a partir del cual se va a deducir la ecuación de balance de energía para el caso general de múltiples entradas y salidas, y múltiples reacciones químicas.

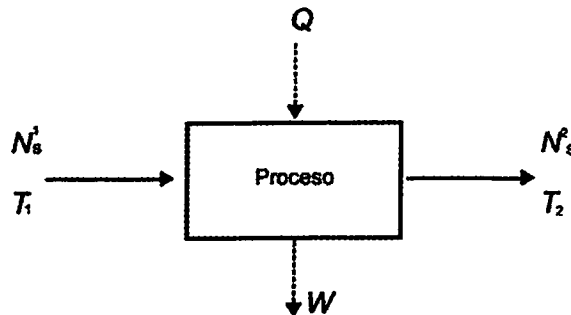


Figura 6.3. Diagrama de una unidad con entrada, salida y reacción química única

Considerando que el sistema se encuentra en estado estable, sin acumulación y con cambios de energía cinética o potencial despreciables, se tiene que:

$$Q - W = \sum_{s=1}^S N_s^2 \tilde{H}_s^2 - \sum_{s=1}^S N_s^1 \tilde{H}_s^1 \quad (6.56)$$

Para los sistemas reaccionantes es necesario considerar un estado de referencia con el fin de simplificar la solución de los balances de energía.

Se toma un estado de referencia en  $T^r$  y  $P^r$  para cada componente, y a la ecuación (6.56) se suman y se restan los términos:

$$\sum_s N_s^2 \tilde{H}_s^r \quad \sum_s N_s^1 \tilde{H}_s^r$$

Entonces

$$Q - W = \sum_{s=1}^S N_s^2 \tilde{H}_s^2 - \sum_{s=1}^S N_s^2 \tilde{H}_s^r + \sum_{s=1}^S N_s^2 \tilde{H}_s^r - \sum_{s=1}^S N_s^1 \tilde{H}_s^1 + \sum_{s=1}^S N_s^1 \tilde{H}_s^r - \sum_{s=1}^S N_s^1 \tilde{H}_s^r \quad (6.57)$$

Agrupando términos semejantes

$$Q - W = \sum_{s=1}^S N_s^2 (\tilde{H}_s^2 - \tilde{H}_s^r) - \sum_{s=1}^S N_s^1 (\tilde{H}_s^1 - \tilde{H}_s^r) + \sum_{s=1}^S \tilde{H}_s^r (N_s^2 - N_s^1) \quad (6.58)$$

Si en el sistema se presenta una reacción química, se tiene

$$N_s^1 - N_s^2 + \sigma_s r = 0 \quad (6.59)$$

$$N_s^2 - N_s^1 = \sigma_s r \quad (6.60)$$

Considerando la ecuación (6.60), el último término de la ecuación (6.58) se transforma en:

$$\sum_{s=1}^S \tilde{H}_s^r (N_s^2 - N_s^1) = r \sum_{s=1}^S \sigma_s \tilde{H}_s^r \quad (6.61)$$

El término  $\sum_{s=1}^S \sigma_s \tilde{H}_s^r$  por definición es el cambio entálpico de reacción a  $T^r$  y  $P^r$  (temperatura y presión de referencia, respectivamente):

$$\sum_{s=1}^S \sigma_s \tilde{H}_s^r = \Delta \tilde{H}_r(T^r) \quad (6.62)$$

Al sustituir la ecuación (6.62) en la ecuación (6.61), se tiene:

$$\sum_{s=1}^S \tilde{H}_s^r (N_s^2 - N_s^1) = r \Delta \tilde{H}_r(T_r) \quad (6.63)$$

Ahora se sustituye la ecuación (6.63) en la ecuación (6.58), así:

$$Q - W = \sum_{s=1}^S N_s^2 (\tilde{H}_s^2 - \tilde{H}_s^r) - \sum_{s=1}^S N_s^1 (\tilde{H}_s^1 - \tilde{H}_s^r) + r \Delta \tilde{H}_r(T^r) \quad (6.64)$$

Esta expresión es la ecuación de balance de energía en estado estable con salida y entrada única, y única reacción química. A partir de esta ecuación se deducen las ecuaciones de balance de energía para sistemas con múltiples entradas y salidas, y reacción química única; y múltiples entradas y salidas, con múltiples reacciones químicas.

El estado de referencia puede ser:

- El estado de los reactivos (a T y P).
- El estado de los productos (a T y P).
- T= 25°C y 1atm.

Se recomienda como estado de referencia el estado de uno de las corrientes, preferiblemente aquella que tienen el mayor número de sustancias, que entra o que sale de la unidad a la que se le va a realizar el balance de energía.

### Balance de energía con entrada y salida única, y múltiples reacciones químicas

Como se tienen múltiples reacciones químicas, el último término de la ecuación (6.64) se convierte en una sumatoria para establecer el calor de reacción total de las  $R$  reacciones químicas que ocurren en el sistema, así:

$$Q-W = \sum_{s=1}^S N_s^2 (\tilde{H}_s^2 - \tilde{H}_s^r) - \sum_{s=1}^S N_s^1 (\tilde{H}_s^1 - \tilde{H}_s^r) + \sum_{r=1}^R r \Delta \tilde{H}_r(T^r) \quad (6.65)$$

### Balance de energía con múltiples entradas y salidas, y una reacción química

Como se tienen múltiples entradas y salidas, los dos primeros términos del lado derecho de la ecuación (6.64) se convierten en sumatorias para establecer la energía total debido al flujo de una sustancia en las  $K$  y  $J$  corrientes de salida y de entrada del sistema respectivamente, en las que se encuentra presente la sustancia  $s$ , así:

$$Q-W = \sum_{s=1}^S \left[ \sum_{k=1}^K N_s^k (\tilde{H}_s^k - \tilde{H}_s^r) - \sum_{j=1}^J N_s^j (\tilde{H}_s^j - \tilde{H}_s^r) \right] + r \Delta \tilde{H}_r(T^r) \quad (6.66)$$

### Balance de energía con múltiples entradas y salidas, y múltiples reacciones químicas

Para múltiples entradas, salidas y reacciones químicas, se combinan las últimas dos ecuaciones para obtener:



$$Q - W = \sum_{s=1}^S \left[ \sum_{k=1}^K N_s^k (\tilde{H}_s^k - \tilde{H}_s^r) - \sum_{j=1}^J N_s^j (\tilde{H}_s^j - \tilde{H}_s^r) \right] + \sum_{l=1}^R r_l \Delta \tilde{H}_r(T^r) \quad (6.67)$$

Esta expresión es la **Ecuación General del Balance de Energía** para sistemas en estado estable, sin acumulación, con cambios de energía potencial y cinética despreciables, múltiples entradas y salidas, y múltiples reacciones químicas.

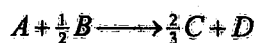
### Análisis de grados de libertad, AGL

Para sistemas con múltiples entradas y salidas, y múltiples reacciones químicas en sistemas de una unidad o múltiples unidades, el AGL se debe hacer por unidad, para el proceso y para el global, considerando lo siguiente:

- El AGL se realiza para el balance combinado y para el balance de materia en cada unidad y en el global. Para el proceso solo se hace el balance combinado.
- En el balance combinado se considera el número de temperaturas como una variable independiente, y este es igual al número de flujos de la unidad. También se considera como variables independientes las variables de unidad, que son siempre dos, el trabajo y el flujo de calor.
- En el número de especificaciones independientes se consideran las temperaturas conocidas y las variables de unidad conocidas.

### Ejemplo 6.2

En un proceso industrial se hace reaccionar la sustancia A con la sustancia B, que entran a un reactor a una temperatura de 100°C y 200°C, respectivamente. Los reactivos se alimentan en fase gaseosa y en proporción estequiométrica al reactor. Dentro del reactor ocurren las siguientes reacciones:



Con una conversión de B del 85%. La corriente de salida del reactor sale a una temperatura de 300°C, con una composición de 5% de B. Datos adicionales:

$$C_{p_A} = 14 + 0.087T, \quad \text{cal/mol K} \quad \Delta H_{f_A}^{\circ} = -22.0 \quad \text{cal/mol}$$

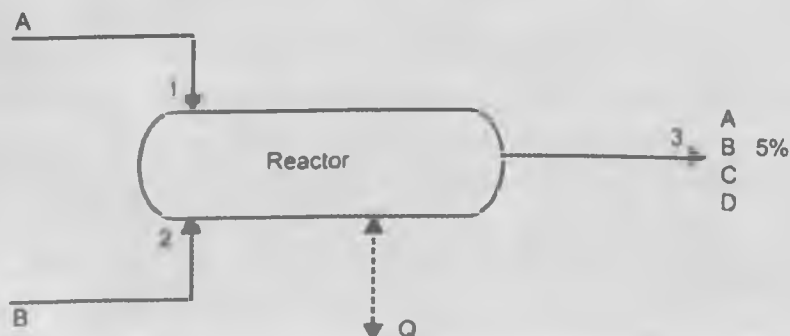
$$C_{p_B} = 27 + 0.077T, \quad \text{cal/mol K} \quad \Delta H_{f_B}^{\circ} = -30.5 \quad \text{cal/mol}$$

$$C_{p_C} = 10 + 0.0027T, \quad \text{cal/mol K} \quad \Delta H_{f_C}^{\circ} = -15.5 \quad \text{cal/mol}$$

$$C_{p_D} = 17 + 0.025T, \quad \text{cal/mol K} \quad \Delta H_{f_D}^{\circ} = -8.0 \quad \text{cal/mol}$$

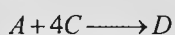
Para el sistema planteado, realice lo siguiente:

- Construya una tabla de grados de libertad.
- ¿Está especificado correctamente el problema? Si no está especificado correctamente, y si asumiendo una base de cálculo aun no queda especificado correctamente, no siga resolviendo el problema. Explique por qué no puede resolverse. En caso contrario, asuma una base de cálculo y explique por qué el flujo que escoge como base de cálculo es el más adecuado, y continúe resolviendo el ejercicio.
- Formule las ecuaciones para las relaciones adicionales.
- Calcule los flujos y composiciones de cada sustancia en la corriente 3.
- Calcule el calor necesario que se debe retirar o agregar al reactor para que la corriente 3 salga a una temperatura de 300°C.
- ¿El calor se adiciona o se retira del reactor? Explique la respuesta.

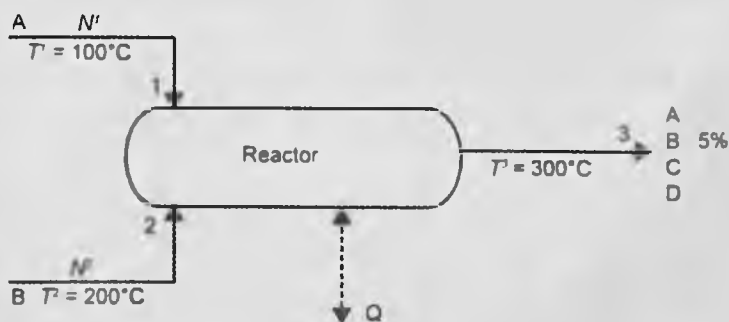


**Solución**

Las reacciones químicas que se llevan a cabo en el reactor son:



La información dada en el enunciado del problema se presenta a través de un diagrama de flujo cuantitativo, así:



a. Análisis de grados de libertad

A partir del diagrama de flujo se realiza el análisis de grado de libertad que se presenta en la siguiente tabla.

	Reactor	
	M	c
NVI		
NVC	8	8
NT		3
NVU		2
	8	13
NBI		
BM	-4	-4
BE		-1
	-4	-5
NEI		
NCC	-1	-1
NFC	0	0
NRA	-2	-2
NTC		-3
NVUC		-1
	-3	-7
GL	1	1

- b. Especificación del problema y base de cálculo. De la tabla se concluye que el problema se encuentra sub-especificado (no tiene solución), puesto que los grados de libertad para el balance combinado en el proceso es 1. Para este caso, el problema se especifica tomando una base de cálculo en uno de los flujos del sistema, quedando con 0 GL para el balance de masa y balance combinado. Esto indica que el problema está desacoplado. La base de cálculo se puede tomar en el flujo 1 o en el flujo 2, debido a que existe una relación entre ellos (dicha relación es: los reactivos A y B se alimentan en forma estequiométrica), de tal manera que especificando uno de ellos, queda también especificado el otro. Como es indiferente de donde tomar la base de cálculo, para hacer la solución del problema se toma en el flujo 1.

$$B.C.: N^1 = N_A^1 = 1 \text{ gmol/h}$$

- c. Ecuaciones para las relaciones adicionales, RA.

$$RA1: \text{alimentación estequiométrica al reactor } N_B^2 = 0.5N_A^1$$

$$RA2: X_B^1 = 0.85$$

$$X_B^1 = \frac{r_1(-\sigma_B)}{N_A^1}$$

- d., e. y f. Cálculo de los flujos y las composiciones de las corrientes del proceso y el calor involucrado en el reactor

Para la R1:

$$\text{Si } N_A^1 = 1 \text{ gmol/h}$$

$$\text{Entonces } N_B^2 = 0.5 \text{ gmol/h}$$

Para la R2:

$$r_1 = \frac{X_B^1 N_A^1}{-\sigma_B} = \frac{0.85 \times 0.5}{-(-0.5)}$$

$$r_1 = 0.85 \text{ gmol/h}$$

• **Balances de materia**

• Para A

$$\begin{aligned} N_A^1 - N^3 x_A^3 + \sigma_{A1} r_1 + \sigma_{A2} r_2 &= 0 \\ 1 - x_A^3 N^3 - 0.85 - r_2 &= 0 \\ 0.15 - x_A^3 N^3 - r_2 &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

▪ Para B

$$\begin{aligned} N_B^2 - x_B^3 N^3 + \sigma_B r_1 &= 0 \\ 0.5 - 0.05 N^3 + 0.5 \times 0.85 &= 0 \\ N^3 &= 1.5 \text{ gmol/h} \end{aligned}$$

La ecuación (1) se reduce a:

$$0.15 - 1.5 x_A^3 - r_2 = 0 \quad (2)$$

• Para C

$$\begin{aligned} N_C^1 + N_C^2 - N_C^3 + \sigma_{C1} r_1 + \sigma_{C2} r_2 &= 0 \\ -x_C^3 N^3 + \frac{2}{3} \times 0.85 - 4r_2 &= 0 \\ 0.567 - 1.5 x_C^3 - 4r_2 &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

• Para D

$$\begin{aligned} N_D^1 + N_D^2 - N_D^3 + \sigma_{D1} r_1 + \sigma_{D2} r_2 &= 0 \\ -x_D^3 N^3 + 0.85 + r_2 &= 0 \\ 0.85 - 1.5 x_D^3 + r_2 &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Para la corriente (3) se cumple que

$$x_A^3 + x_B^3 + x_C^3 + x_D^3 = 1 \quad (5)$$

De la ecuación (2)

$$x_A^3 = \frac{0.15 - r_2}{1.5} \quad (6)$$

De la ecuación (3)

$$x_C^3 = \frac{0.567 - 4r_2}{1.5} \quad (7)$$

De la ecuación (4)

$$x_D^3 = \frac{0.85 + r_2}{1.5} \quad (8)$$

Se sustituyen las ecuaciones (6), (7) y (8) y el valor de  $x_B^3$  en la ecuación (5):

$$\begin{aligned} \frac{0.15 - r_2}{1.5} + 0.05 + \frac{0.567 - 4r_2}{1.5} + \frac{0.85 + r_2}{1.5} &= 1 \\ 0.15 - r_2 + 0.075 + 0.567 - 4r_2 + 0.85 + r_2 &= 1.5 \\ -4r_2 &= 1.5 - 1.642 \\ r_2 &= 0.0355 \text{ gmol/h} \end{aligned}$$

De la ecuación (6)

$$x_A^3 = \frac{0.15 - 0.0355}{1.5} = 0.076$$

De la ecuación (7)

$$x_C^3 = \frac{0.567 - 4 \times 0.0355}{1.5} = 0.283$$

De la ecuación (5)

$$\begin{aligned} x_D^3 &= 1 - x_A^3 + x_B^3 + x_C^3 \\ x_D^3 &= 1 - 0.076 + 0.05 + 0.283 \\ x_D^3 &= 0.591 \end{aligned}$$

Con estos valores se calculan los flujos de cada componente en la corriente (3)

$$\begin{aligned} N_A^3 &= x_A^3 N^3 = 0.076 \times 1.5 = 0.114 \text{ gmol/h} \\ N_B^3 &= x_B^3 N^3 = 0.050 \times 1.5 = 0.075 \text{ gmol/h} \end{aligned}$$

$$N_C^3 = x_C^3 N^3 = 0.283 \times 1.5 = 0.4245 \text{ gmol/h}$$

$$N_D^3 = x_D^3 N^3 = 0.591 \times 1.5 = 0.8865 \text{ gmol/h}$$

El flujo total de la corriente 3 es:

$$N^3 = N_A^3 + N_B^3 + N_C^3 + N_D^3 = 0.114 + 0.075 + 0.4245 + 0.8865$$

$$N^3 = 1.5 \text{ gmol/h}$$

- Balance combinado

$$Q = N_A^3 (\bar{H}_A^3 - \bar{H}'_A) + N_B^3 (\bar{H}_B^3 - \bar{H}'_B) + N_C^3 (\bar{H}_C^3 - \bar{H}'_C) + N_D^3 (\bar{H}_D^3 - \bar{H}'_D) - N_A^1 (\bar{H}_A^1 - \bar{H}'_A) - N_B^2 (\bar{H}_B^2 - \bar{H}'_B) + \sum_{r=1}^R r_i \Delta \bar{H}_r \quad (9)$$

Expandiendo la sumatoria de la ecuación (9) para dos reacciones y tomando condiciones de referencia la corriente (3) ( $T = 300^\circ\text{C}$ ), la ecuación (9) se reduce a:

$$Q = r_1 \Delta \bar{H}_{r_1} + r_2 \Delta \bar{H}_{r_2} - N_A^1 (\bar{H}_A^1 - \bar{H}'_A) - N_B^2 (\bar{H}_B^2 - \bar{H}'_B) \quad (10)$$

Para el cambio de entalpía (Salida-Entrada) la ecuación (10) se transforma en:

$$Q = r_1 \Delta \bar{H}_{r_1} + r_2 \Delta \bar{H}_{r_2} + N_A^1 (\bar{H}_A^3 - \bar{H}'_A) + N_B^2 (\bar{H}_B^3 - \bar{H}'_B) \quad (11)$$

Inicialmente obtenemos los  $\Delta \bar{H}_{r_i}$ :

$$\Delta \bar{H}_{r_i} = \Delta \bar{H}_{r_i}^o + \sum_{s=1}^S \sigma_{s,i} \int_{298.15}^{573.15} C_{p,s} dT \quad (12)$$

Se calcula el  $\Delta \bar{H}_{r_1}^o$

$$\Delta \bar{H}_{r_1}^o = \sum_{s=1}^S \sigma_{s,1} \Delta \bar{H}_{f,s}^o = \frac{2}{3} \Delta \bar{H}_{f,C}^o + \Delta \bar{H}_{f,D}^o - \Delta \bar{H}_{f,A}^o - 0.5 \Delta \bar{H}_{f,B}^o$$

$$\Delta \bar{H}_{r_1}^o = \frac{2}{3} \times (-15.5 \text{ cal/mol}) + (-8.0 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}) - (-22.0 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}) - 0.5 \times (-30.5 \frac{\text{cal}}{\text{mol}})$$

$$\Delta \bar{H}_\gamma^\circ = 18.92 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta \bar{H}_{r_2}^\circ = \sum_{s=1}^5 \sigma_{s2} \Delta \bar{H}_{fs}^\circ = \Delta \bar{H}_{fD}^\circ - 4\Delta \bar{H}_{fC}^\circ - \Delta \bar{H}_{fB}^\circ$$

$$\Delta \bar{H}_\gamma^\circ = (-8.0) - 4 \times (-15.5) - (-22.0)$$

$$\Delta \bar{H}_\gamma^\circ = 76.0 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Para la reacción (1)

$$\sum_{s=1}^5 \sigma_{s1} \int_{298.15}^{573.15} C_{p_s} dT = \int_{298.15}^{573.15} C_{p_D} dT + \frac{2}{3} \int_{298.15}^{573.15} C_{p_C} dT - \frac{1}{2} \int_{298.15}^{573.15} C_{p_B} dT - \int_{298.15}^{573.15} C_{p_A} dT$$

$$\sum_{s=1}^5 \sigma_{s1} \int_{298.15}^{573.15} C_{p_s} dT = -11676.77 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Para la reacción (2)

$$\sum_{s=1}^5 \sigma_{s2} \int_{298.15}^{573.15} C_{p_s} dT = \int_{298.15}^{573.15} C_{p_D} dT - 4 \int_{298.15}^{573.15} C_{p_C} dT - \int_{298.15}^{573.15} C_{p_A} dT$$

$$\sum_{s=1}^5 \sigma_{s2} \int_{298.15}^{573.15} C_{p_s} dT = -17722.64 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Se sustituyen valores en la ecuación (12) para la reacción (1)

$$\Delta \bar{H}_\gamma = 18.92 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} - 11676.77 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta \bar{H}_\gamma = -11657.85 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Para la reacción (2)

$$\Delta \bar{H}_\gamma = \Delta \bar{H}_\gamma^\circ + \sum_{s=1}^5 \sigma_{s2} \int_{298.15}^{573.15} C_{p_s} dT \quad (13)$$

Reemplazando valores en la ecuación (13)

$$\Delta \bar{H}_\gamma = 76.0 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} - 17722.64 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta \bar{H}_\gamma (300^\circ\text{C}) = -17646.64 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$



Falta determinar los cambios entálpicos de la ecuación (11)

$$\bar{H}_A^3 - \bar{H}_A^1 = \int_{T_1}^{T_3} C_{p_A} dT = \int_{373.15}^{573.15} (14 + 0.08T) dT$$

$$\bar{H}_A^3 - \bar{H}_A^1 = 1.0370.4 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\bar{H}_B^3 - \bar{H}_B^2 = \int_{T_1}^{T_3} C_{p_B} dT = \int_{373.15}^{573.15} (27 + 0.07T) dT$$

$$\bar{H}_B^3 - \bar{H}_B^2 = 6362.05 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Se sustituye valores en la ecuación (11)

$$Q = 0.85 \times (-11657.85) + 0.0355 \times (-17646.64) + 1 \times 10370.4 + 0.5 \times 6362.03$$

$$Q = 3015.39 \frac{\text{cal}}{\text{h}}$$

Como el signo de Q es positivo, indica que es el calor se debe adicionar al reactor para que la corriente (3) salga a 300°C.

### 6.3. PROBLEMAS PROPUESTOS

6.1-1. Encuentre la capacidad calorífica a 150°C de los siguientes gases:

- O<sub>2</sub>
- CO
- CH<sub>4</sub>
- CO<sub>2</sub>
- C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

6.1-2. Encuentre la capacidad calorífica a 50°C de los siguientes líquidos:

- H<sub>2</sub>O
- CH<sub>3</sub>OH

c.  $C_2H_5OH$

d.  $C_6H_6$

6.1-3. Encuentre la capacidad calorífica a  $150^\circ C$  de las siguientes mezclas gaseosas (los porcentajes son molares):

a.  $CH_4$  40%,  $CO_2$  40%,  $N_2$  20%

b.  $CO$  45%,  $CO_2$  5%,  $CH_4$  25%,  $H_2O$  5%,  $N_2$  17% y  $O_2$  3%

c.  $H_2O$  15%,  $O_2$  5%,  $CO_2$  10% y  $N_2$  70%

6.1-4. En un proceso de destilación de un fermento de harina de yuca hidrolizada, se obtiene alcohol hidratado al 94%. Determine la capacidad calorífica a  $60^\circ C$  de:

a. El etanol y el agua

b. La mezcla etanol/agua

6.1-5. A un intercambiador se alimentan 500 kg/h de n-butanol a  $300^\circ C$ , el cual se enfría a  $30^\circ C$ . Calcule la cantidad de calor que se debe retirar para lograr dicho enfriamiento.

6.1-6. 1000 kg/h de ácido acético a  $115^\circ C$  y 1 bar de presión se enfría al mezclarse con una corriente de ácido acético a  $20^\circ C$  y 1 bar. Se busca que la temperatura final de la corriente combinada sea de  $50^\circ C$ . Considere que el mezclador es adiabático. ¿Cuánto ácido acético a  $20^\circ C$  se debe adicionar?

6.1-7. Se alimentan 1000 gal/h de aceite de oliva a  $25^\circ C$  a un intercambiador de calor de coraza y tubos. El intercambio de energía se realiza con vapor saturado a 2 bar. El condensado de descarga del intercambiador sale como líquido saturado a la misma presión. La densidad del aceite es de  $865 \text{ kg/m}^3$ , y su capacidad calorífica es constante e igual a  $0.48 \text{ Kcal/kg } ^\circ C$ . El intercambiador es adiabático. Calcule la temperatura a la cual debe salir el aceite, si se utilizan 100 kg/h de vapor saturado.

6.1-8. Se desea calentar 200kg de etanol desde 10 a 100°C, a 1 atm de presión. ¿Cuánto calor se debe adicionar para alcanzar dicho objetivo?

6.1-9. Para reducir los costos de proceso una corriente líquida de bioetanol (1000 kg/h) se precalienta desde 25°C a 75°C indirectamente a través de un serpentín con vapor saturado a 5 bar de presión. El condensado de descarga sale como líquido saturado a la misma presión. Calcule la masa requerida de vapor saturado.

6.1-10. Un flujo de metano de 250 lbmol/h a 1 bar y 30°C se calienta en un intercambiador de calor aislado térmicamente, por condensación de vapor saturado disponible a 20 bar.

- Calcule el flujo de vapor necesario para calentar el metano a una temperatura de 500K.
- Si el flujo de vapor saturado es de 500 kgmol/h, calcule la temperatura de salida del metano.

6.1-11. 800kg/h de leche se calientan en un intercambiador desde 20 a 65°C utilizando agua a 90°C. El capacidad calorífica promedio de la leche entre 0 y 100°C es de 0.92 Kcal/kg °C.

- ¿Cuánta masa de agua se requiere si el agua sale del intercambiador a 40°C?
- ¿Cuál es la temperatura de salida del agua si se utilizan 2000 kg/h de agua a 90°C?
- ¿A qué temperatura sale la leche si el agua entrega 12000 Kcal?
- ¿A qué temperatura sale la leche si se utilizan 1000kg/h de agua, la cual sale a 40°C, y se reporta una pérdida de calor al exterior de 10kcal/kg?

$$C_{PH_2O}(25-125^\circ C) = 7.256 + 2.298 \times 10^{-3} T + 0.283 \times 10^{-6} T^2 \quad \left\langle \frac{kcal}{kgmol \cdot K} \right\rangle$$

6.1-12. Un residuo líquido A que proviene de una planta química a una razón de 1000 kg/h con una temperatura de 35°C se mezcla con otro residuo líquido B que trae un flujo de 2000 kg/h a 95°C ¿Cuál es la temperatura final de la mezcla?

$$C_{p,A} = 14.95 + 0.0558 T; \quad C_{p,B} = 29.9 + 0.081 T \quad \left( \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) \quad M_A = 100 \quad M_B = 100$$

6.1-13. Un zumo de naranja entra a un intercambiador de calor a 12°C con un caudal de 500 kg/h. El zumo es calentado utilizando agua (0.11Kg/s) a 80°C, la que sale del intercambiador de calor a 30°C ¿Cuál es la temperatura final del zumo de naranja?. Datos:

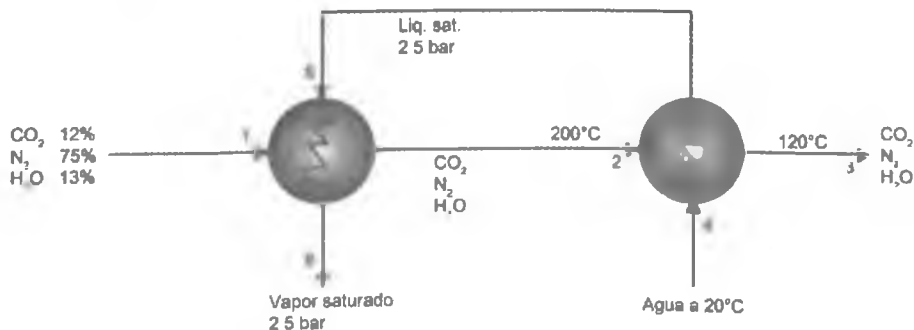
$$C_{p,H_2O} = 4.18 \text{ KJ} / \text{kg}^\circ\text{C} \quad C_{p, \text{ zumo de naranja}} = 3.80 \text{ KJ} / \text{kg}^\circ\text{C}$$

6.1-14. Debido a que los gases de combustión de una caldera salen a alta temperatura, estos se emplean para producir vapor saturado a 2.5 bar utilizando agua a 20°C a través de dos intercambiadores como se muestra en el diagrama. Los intercambiadores se consideran adiabáticos. Tome los siguientes valores promedio de las capacidades caloríficas, en KJ/Kgmol °C:

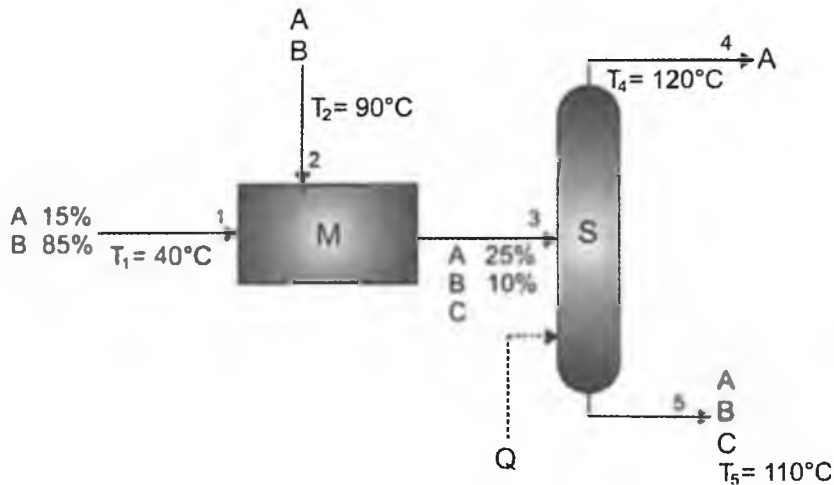
$$\begin{aligned} C_{p, H_2O(l)} &= 75.4 & C_{p, H_2O(g)} &= 33.6 \\ C_{p, CO_2(g)} &= 37.0 & C_{p, N_2(g)} &= 29.1 \end{aligned}$$

Calcule:

- El flujo requerido de agua a 20°C.
- La temperatura de entrada de los gases de combustión al primer intercambiador.



6.1-15. Para el sistema que se muestra en el diagrama



se tiene:

- La corriente 1 está constituida por 15% molar de A y el resto B, a 40°C.
- La corriente combinada 3 está constituida por 25% de A, 10% de B y 65% de C.
- El mezclador es adiabático
- La corriente 2 está constituida por A y C en proporciones desconocidas, a una temperatura de 90°C.
- El separador no es adiabático. Se le introduce energía en forma de calor.
- En el separador se recupera el 97% del A presente en la corriente 3.
- Las corrientes superior e inferior del separador se encuentran a 120 y 110°C, respectivamente.
- Las capacidades caloríficas (Kcal/Kgmol °C) de las sustancias A, B y C en estado líquido son:

$$C_{pA} = 8.0 + 0.01T$$

$$C_{pB} = 11.0 + 0.02T$$

$$C_{pC} = 18.0 + 0.03T$$

- El flujo 1 es de 200 kgmol/h

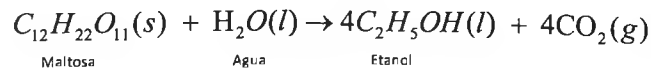
Para el sistema planteado:

- Construya una tabla de grados de libertad
- Establezca el orden de cálculo
- ¿A qué temperatura sale la corriente del mezclador?
- ¿Cuánta energía en forma de calor se alimenta al separador?
- ¿Cuál es la composición porcentual del flujo 5?

6.2-1. Calcule los calores de formación estándar a partir de los calores de combustión estándar de los siguientes compuestos, considerando como productos finales  $\text{CO}_2$  (g) y  $\text{H}_2\text{O}$  (l):

- d-Glucosa (dextrosa) en estado sólido,  $\Delta H^\circ_c = -673 \text{ Kcal / mol}$
- l-Fructosa en estado sólido,  $\Delta H^\circ_c = -675 \text{ Kcal / mol}$
- Lactosa (anhidro) en estado sólido,  $\Delta H^\circ_c = -1350.1 \text{ Kcal / mol}$
- Sacarosa en estado sólido,  $\Delta H^\circ_c = -1348.9 \text{ Kcal / mol}$

6.2-2. El etanol es producido por fermentación a partir de azúcares de ciertos productos agrícolas. Los azúcares en solución son alimentados a un fermentador junto con un cultivo de *saccharomyce cerevisiae*. Durante un proceso de fermentación ocurre la siguiente reacción.



Se conoce que el calor estándar de combustión de la maltosa para obtener como productos finales  $\text{CO}_2$  (g) y  $\text{H}_2\text{O}$  (l) es de  $-5649.1 \text{ KJ/mol}$ .

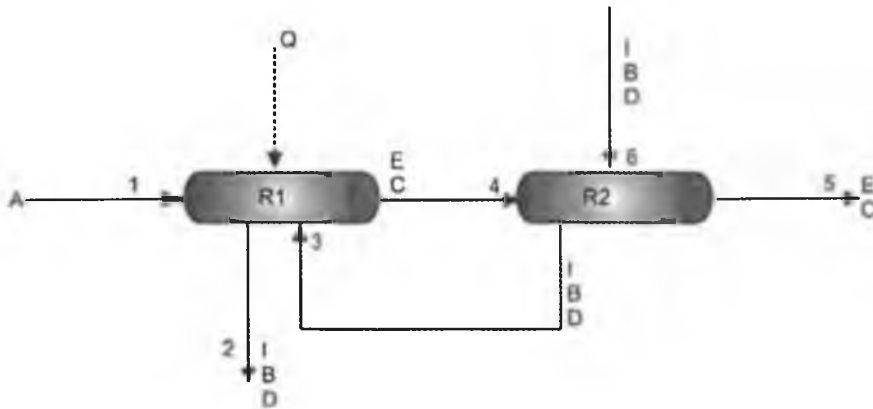
- Calcule el calor de reacción estándar de la reacción de fermentación.
- Calcule el calor de reacción a  $35^\circ\text{C}$  para la reacción de fermentación.

6.2-3. Se quema CO con aire seco en un horno, del cual sale un gas de chimenea a  $300^\circ\text{C}$  compuesto por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  y CO en cantidades desconocidas. El aire entra al horno a  $30^\circ\text{C}$  y el CO a  $70^\circ\text{C}$ . La conversión del CO en el horno es del 97%.

Calcule:

- La composición del gas de chimenea, considerando que el horno es adiabático.
- Realice un resumen del balance de masa del horno.

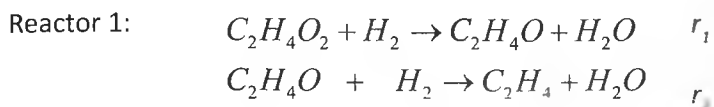
6.2-4. Para un sistema de dos reactores se tiene que el flujo de entrada al reactor 2 (corriente 6) y el flujo de salida del reactor 2 que abandona el proceso están en una relación de 5:1. Considere que el flujo de la corriente 5 es 100mol/h.



Donde:

- |                   |             |
|-------------------|-------------|
| A: Ácido Acético: | $C_2H_4O_2$ |
| B: Hidrógeno:     | $H_2$       |
| C: Acetaldehído:  | $C_2H_4O$   |
| D: Agua:          | $H_2O$      |
| E: Etileno:       | $C_2H_4$    |
| I: Nitrógeno:     | $N_2$       |

Las reacciones que ocurren en cada uno de los reactores son las siguientes:





Se tiene la siguiente información de entrada:

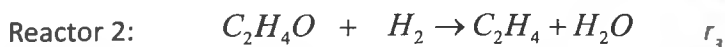
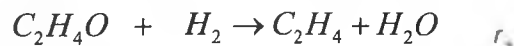
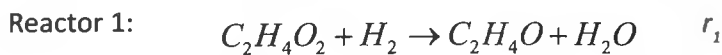
$x_E^4$	0.03	$T_2$ (°C)	130
$x_I^6$	0.58	$T_3$ (°C)	130
$x_B^6$	0.40	$T_5$ (°C)	130
$x_E^5$	0.99	$T_6$ (°C)	130
$T_1$ (°C)	30		

Para el proceso:

- Realice una análisis de grados de libertad e indique si el problema tiene o no solución.
- Si tiene solución, establezca un orden de cálculo y continúe resolviendo el problema.
- Calcule flujos totales y parciales, y las composiciones desconocidas.
- Encuentre la temperatura de la corriente 4
- Calcule el calor adicionado al reactor 1
- Calcule la conversión de B en el reactor 1 y 2, y de C en el reactor 2.

6.2-5. Para un sistema de dos reactores y un intercambiador se tiene que el flujo de entrada al reactor 2 (corriente 6) y el flujo de salida del reactor 2 que abandona el proceso están en una relación de 5:1.

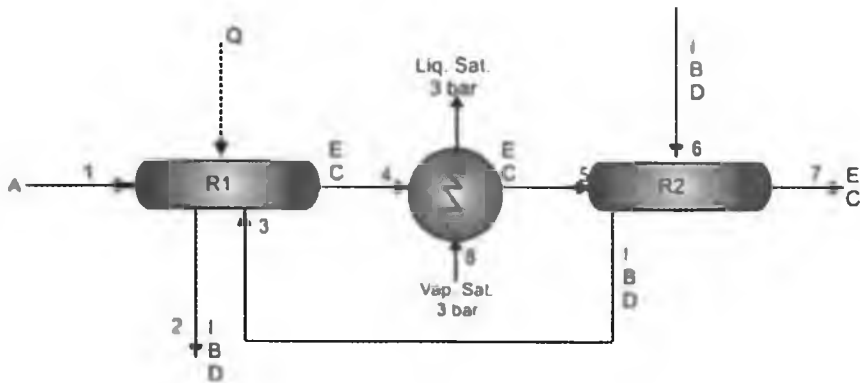
Las reacciones que ocurren en cada uno de los reactores son las siguientes:



Considere la siguiente nomenclatura para simplificar los cálculos:



- A: Ácido Acético:  $C_2H_4O_2$   
 B: Hidrógeno:  $H_2$   
 C: Acetaldehído:  $C_2H_4O$   
 D: Agua:  $H_2O$   
 E: Etileno:  $C_2H_4$   
 I: Nitrógeno:  $N_2$



Se tiene la siguiente información de entrada.

$x_E^4$	0.15	$T_1$ (°C)	20
$x_C^4$	0.85	$T_2$ (°C)	150
$x_I^6$	0.45	$T_3$ (°C)	150
$x_B^6$	0.45	$T_6$ (°C)	30
$x_D^6$	0.10	$T_7$ (°C)	150
$x_E^7$	0.95	$N^7$ (mol/h)	100
$x_C^7$	0.05	$N^8$ (mol/h)	1500

Para el proceso:

- a. Realice una análisis de grados de libertad e indique si el problema tiene o no solución.

- b. Si tiene solución, establezca un orden de cálculo y continúe resolviendo el problema.
- c. Calcule flujos totales y parciales, y las composiciones desconocidas.
- d. Encuentre la temperatura de la corriente 4.
- e. Calcule el calor adicionado al reactor 1.
- f. Calcule la conversión de B en el reactor 1 y 2, y de C en el reactor 2.

# Nomenclatura

$A_e$	<i>Peso atómico del elemento e</i>
$C$	<i>Densidad o concentración molar de la mezcla</i>
$C_s$	<i>Densidad o concentración molar de la sustancia s</i>
$C_p$	<i>Capacidad calorífica a presión constante</i>
$d_p$	<i>Número de dimensiones primarias</i>
$D$	<i>Diámetro</i>
$F$	<i>Unidad fundamental de fuerza</i>
$F_s^j$	<i>Flujo másico de la sustancia s en la corriente j</i>
$F^j$	<i>Flujo másico total de la corriente j</i>
$g$	<i>Gravedad</i>
$g_a$	<i>Número de grupos adimensionales con exponente literal</i>
$G$	<i>Densidad o gravedad específica</i>
$h$	<i>Altura</i>
$H$	<i>Entalpía, o unidad fundamental de energía</i>
$H_s$	<i>Entalpía de saturación</i>
$L$	<i>Unidad fundamental de longitud</i>

$m$	<i>masa</i>
$M$	<i>Molaridad, o unidad fundamental de masa</i>
$M_s$	<i>Peso molecular de la sustancia s</i>
$\bar{M}$	<i>Peso molecular promedio de la mezcla</i>
$N$	<i>Normalidad</i>
$n_s$	<i>Moles de la sustancia s</i>
$n_p$	<i>Número de parámetros o variables en el análisis dimensional</i>
$N^j$	<i>Flujo molar total de la corriente j</i>
$N_s^j$	<i>Flujo parcial de la sustancia s en la corriente j</i>
$P$	<i>Presión total del sistema</i>
$P_A$	<i>Presión parcial de la sustancia A</i>
$P_v$	<i>Presión de vapor o presión de saturación</i>
$Q$	<i>Flujo de calor</i>
$r$	<i>Velocidad de reacción</i>
$R$	<i>Constante universal de los gases</i>
$S_o$	<i>Saturación absoluta</i>
$S_m$	<i>Saturación molar</i>
$S_p$	<i>Saturación porcentual</i>
$T$	<i>Temperatura del sistema o unidad fundamental de temperatura</i>
$T^o$	<i>Temperatura de referencia (25°C o 298.15K)</i>
$T_c$	<i>Temperatura crítica</i>
$T_{eb}$	<i>Temperatura de ebullición</i>

$U$	<i>Energía interna</i>
$v$	<i>Velocidad</i>
$V$	<i>Volumen</i>
$W_s^j$	<i>Fracción másica de la especie <math>s</math> en la corriente <math>j</math></i>
$W$	<i>Trabajo</i>
$x_s^j$	<i>Fracción molar de la especie <math>s</math> en la corriente <math>j</math></i>
$X_s$	<i>Conversión fraccional de la especie <math>s</math></i>
$X_s^g$	<i>Conversión global de la sustancia <math>s</math></i>
$X_s^p$	<i>Conversión por paso de la sustancia <math>s</math></i>
$z_s$	<i>Fracción volumétrica de la sustancia <math>s</math></i>
$\Delta\tilde{H}_c^o$	<i>Entalpía de combustión estándar</i>
$\Delta\tilde{H}_f^o$	<i>Entalpía de formación estándar</i>
$\Delta\tilde{H}_r^o$	<i>Entalpía de reacción estándar</i>
$\Delta\tilde{H}_r$	<i>Entalpía de reacción</i>
$\epsilon$	<i>Fracción en exceso del reactivo en exceso</i>
$\mu$	<i>Viscosidad</i>
$\alpha_{es}$	<i>Número de átomos del elemento <math>e</math> en la sustancia <math>s</math></i>
$\Theta$	<i>Unidad fundamental de tiempo</i>
$\lambda_{cond}$	<i>Calor latente de condensación</i>
$\lambda_{vap}$	<i>Calor latente de vaporización</i>

$\rho_s$  *Densidad másica de la sustancia s*

$\rho_m$  *Densidad másica de la mezcla*

$\sigma_s$  *Coefficiente estequiométrico de la sustancia s*

## Glosario

**Alimentación.** Corriente o flujo de entrada a un proceso o a una planta.

**Análisis de Grados de Libertad.** Es un mecanismo sistemático empleado para contar todas las variables, ecuaciones de balance y relaciones que intervienen en un problema dado, con el propósito de saber si está especificado, subespecificado o sobreespecificado. De esta manera, se identifica si el problema de balance de materia, balance de energía o balance combinado, tiene o no solución.

**Balance de materia general.** Este tipo de balance se realiza a la materia total que entra a una unidad o proceso, ya sea que se produzca o no una transformación química. Se plantea como la suma de los flujos totales de entrada menos la suma de los flujos totales de salida cuando ocurre una transformación física, esta diferencia se iguala a cero, para los procesos en estado estable.

**Balance de materia parcial.** Llamado también balance por componente. Se realiza a la cantidad de materia de cada uno de los componentes individualmente, de tal manera que se obtengan ecuaciones independientes para cada sustancia, en cada una de las unidades de un proceso o para el proceso global.

**Bulbo.** Es la parte inferior de un termómetro, que generalmente es de vidrio, y donde está almacenado el fluido dilatante. Se han empleado como fluidos dilatantes agua, alcohol, pero principalmente el mercurio.

**Caída de presión.** Es la variación (reducción) de la presión de un fluido que viaja a través de una tubería, debido a fuerzas de rozamiento causadas por la rugosidad de las paredes de la tubería. La caída de presión también se produce por

cambio en la dirección del fluido (un codo, una te, una ye, etc.). Este parámetro depende de la rugosidad y la longitud de la tubería, de tal manera que entre mayor rugosidad presente la superficie interna de una tubería, mayor es la caída de presión; y a mayor distancia a recorrer por un fluido mayor es la caída de presión experimentada por dicho fluido.

**Cambio físico.** Transformación que experimenta una sustancia o un conjunto de sustancias de tal manera que no se alteran sus propiedades químicas. Los cambios físicos (Por ejemplo la fusión, ebullición, disolución, mezclado, etc.) son relativamente fáciles de revertir.

**Catalizador.** Sustancia que modifica la velocidad de reacción química sin involucrarse en ella y sin experimentar cambios químicos durante de la reacción. Sin embargo, el catalizador sí puede presentar cambios físicos, por ejemplo, grandes grumos de catalizador se pueden convertir en polvo sin perder masa. Dependiendo del tipo de modificación de la velocidad de reacción, los catalizadores se clasifican en catalizadores positivos, si aumentan la velocidad de reacción, y catalizadores negativos si reducen, retardan o inhiben la reacción.

**Coefficientes estequiométricos.** Son los números que acompañan a los símbolos químicos (o especies químicas) en las ecuaciones químicas. Estos números son positivos para los productos y negativos para los reactivos.

**Compresibilidad.** El factor de compresibilidad ( $z$ ) de una especie gaseosa se define como la relación entre el producto de la presión total del sistema y el volumen molar, y el producto de la constante universal de los gases y la temperatura absoluta del sistema. Si la especie gaseosa se comporta como un gas ideal, el factor de compresibilidad vale 1. Un valor del factor de compresibilidad diferente de 1, indica la desviación del comportamiento ideal de una especie gaseosa.

$$z = \frac{P\hat{V}}{RT}$$

**Contacto a contra corriente.** Este contacto ocurre cuando las corrientes fluyen en dirección opuesta. Como resultado es posible alcanzar una transferencia de materia o energía en mayores proporciones.



**Contacto en paralelo.** Este contacto ocurre cuando dos corrientes fluyendo en la misma dirección. Como resultado se obtiene que la cantidad que puede transferirse de una corriente a otra está limitada por las condiciones de equilibrio que se alcanzarán entre las dos corrientes.

**Ecuaciones de estado.** Una ecuación de estado es una expresión matemática que relaciona las propiedades termodinámicas que describen el comportamiento de un sistema. También se define como la relación matemática entre la cantidad de masa o moles y el volumen de un gas a una temperatura y presión dada. La ecuación de estado más sencilla y de empleo más difundido, es la ecuación de estado de los gases ideales. Algunas de las ecuaciones de estado son ecuación de estado del factor de compresibilidad o ecuación generalizada, viriales, de Vander Waals y de Redlich-Kwong, entre otros.

**Electrolito.** Un electrolito es un líquido que contiene iones positivos y negativos, y conduce la electricidad mediante el flujo de dichas cargas. Los electrolitos son soluciones ácidas o sales metálicas (compuestos iónicos) generalmente disueltos en agua.

**Energía interna.** Se simboliza con la letra U. La energía interna es la energía microscópica contenida en los átomos y moléculas de una sustancia, manifestada como la energía cinética aleatoria de traslación, rotación o vibración y la energía potencial de interacción intermolecular debida a las fuerzas de tipo gravitatorio, electromagnético y nuclear. Se determina como la suma de las energías cinética y potencial de sus partículas constitutivas (átomos y moléculas). Este parámetro termodinámico es una función de estado empleada para determinar el equilibrio de un sistema. La energía interna de una sustancia aumenta, al incrementarse la temperatura del sistema.

**Entalpía.** Es una magnitud termodinámica que representa la cantidad exacta de energía que intercambia un sistema con los alrededores. La entalpía es una función de estado que establece la cantidad de calor que gana o libera un sistema cuando la presión permanece constante.

**Escala de temperatura.** Son patrones cuantitativos para la determinación de

la temperatura, que están basados en una escala relativa respecto al punto de congelación y ebullición del agua a nivel del mar (escalas Celsius y Fahrenheit), o una escala absoluta basada en el cero absoluto (0 K o 0 °R), que es la temperatura más baja que se puede alcanzar en la naturaleza (escalas Kelvin y Rankine), y por lo tanto no considera temperaturas negativas.

**Ecuación química.** Una ecuación química es la representación simbólica de una reacción química. La ecuación química tiene como funciones principales indicar cuáles son los reactantes y cuáles son los productos, e indica las cantidades y composiciones relativas de los reactantes y productos.

**Flujo másico.** Es la cantidad de sustancia medida en unidades de masa por unidad de tiempo. Este flujo másico puede ser parcial o total.

**Flujo molar.** Es la cantidad de sustancia medida en unidades de moles por unidad de tiempo. Este flujo molar puede ser parcial o total.

**Flujo parcial.** Es el flujo, ya sea másico, volumétrico o molar, de una de las sustancias, que va acompañado de otras sustancias que hacen parte del flujo total. El flujo parcial se determina por el producto entre la composición másica, volumétrica o molar de una sustancia y el flujo másico, volumétrico o molar total, respectivamente. La suma de todos los flujos parciales de una corriente es igual al flujo total de dicha corriente. El flujo parcial es igual al flujo total cuando se tiene una sustancia pura.

**Flujo volumétrico.** Es la cantidad de sustancia medida en unidades de volumen por unidad de tiempo. Este flujo volumétrico puede ser parcial o total.

**Grado de cumplimiento.** Es la relación entre la cantidad de reactivo límite que reacciona y la cantidad total del reactivo límite agregado. Es la misma conversión pero porcentual.

**Manómetro.** Es un instrumento empleado para medir la presión que ejerce un gas o un líquido contenido en un recipiente cerrado. Basa su lectura en la comparación entre las condiciones externas (presión atmosférica) y las condiciones internas (presión atmosférica y presión del fluido).

**Materia prima.** Son materiales que entran al proceso, los cuales se convierten en productos deseados al cambiar sus propiedades químicas y/o físicas mediante procesos físicos, químicos o biológicos.

**Materiales secundarios.** Son materiales que entran al proceso en menor cantidad que las materias primas y son necesarios para obtener el producto deseado.

**Molécula.** Partícula neutra formada por átomos iguales o diferentes, combinados en proporciones enteras, por ejemplo, una molécula de hidrógeno,  $H_2$ , está constituida por dos átomos de hidrógeno; mientras que una molécula de agua,  $H_2O$ , está conformada por dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno.

**Peso molecular.** Llamado también masa molecular relativa, es la masa de una molécula determinada como la suma de los pesos atómicos relativos de cada uno de los elementos que constituyen la molécula. Cuando un elemento está presente más de una vez en la molécula, su peso atómico se multiplica por el número de átomos de dicho elemento.

**Presión crítica.** Es la presión de vapor de una sustancia a la temperatura crítica. Este parámetro es característico de cada sustancia y se encuentra tabulada en la literatura.

**Presión parcial.** La presión parcial de un componente en una mezcla de gases ideales contenida en un volumen determinado, es la presión que ejerce dicho componente si fuera el único gas que se encuentra presente en el mismo volumen ocupado por la mezcla.

**Problema acoplado.** Se habla de que un problema está acoplado cuando son necesarios los balances de materia y energía simultáneamente, por lo cual, la solución del balance de materia está implícita dentro de la solución del balance de energía.

**Problema desacoplado.** Se habla de que un problema está desacoplado cuando los balances de materia y energía, se pueden resolver en forma separada.

**Purga.** Es una corriente de salida que se instala para eliminar los contenidos de sustancias inertes o subproductos que se acumulan en un sistema y pueden inhibir la reacción; o para mantener la presión casi constante en el sistema cuando se presenta sobrepresiones.

**Reacción exotérmica.** Es cualquier reacción química cuya energía neta de reacción es menor de cero. La energía neta de reacción es la diferencia entre la energía requerida para romper los enlaces químicos, y la energía liberada al formarse nuevas sustancias. Esta diferencia de energía se conoce como energía de reacción o entalpía de reacción, la cual representa la cantidad de energía liberada al medio, y físicamente se manifiesta con calentamiento de la mezcla de reacción. Entre mayor (más negativo) es la energía de reacción, más exotérmica es la reacción química. Las reacciones exotérmicas se inhiben cuando se incrementa la temperatura del sistema. Como ejemplo se tiene que las reacciones de oxidación (adición de  $O_2$ ), hidrogenación (adición de  $H_2$ ) e hidrólisis (adición de  $H_2O$ ) son casi siempre exotérmicas; mientras que las reacción de combustión, la cual es un tipo de reacción de oxidación, es siempre exotérmica, con una entalpía de reacción muy negativa.

**Reacción química.** Llamada también cambio químico. Se define como el proceso de rompimiento de enlaces existentes (debido a cambios energéticos), entre átomos que hacen parte de una o varias sustancias químicas llamadas reactivos, y de formación de nuevos enlaces, entre átomos para formar sustancias llamadas productos.

**Reacción secundaria.** Generalmente son reacciones químicas no deseadas, debido a que producen sustancias que contaminan el producto principal y reducen la eficiencia del proceso. Estas reacciones se producen por un cambio en las condiciones de temperatura, presión o composición de los reactivos, o por presencia de impurezas, o por el tipo de catalizador que posiblemente presenta baja selectividad hacia el producto principal.

**Reactantes.** Llamados también reactivos. Son las sustancia que se alimentan a un proceso determinado para ser transformados en sustancia con mayor valor económico. Los reactantes se consumen durante una reacción química.

**Relaciones adicionales.** Son ecuaciones adicionales a las ecuaciones de balance de materia, que ayudan a dar solución al problema. Esta información generalmente es dada como un enunciado, el cual se debe transformar en una expresión matemática.

**Sustancia de referencia.** Es un compuesto inerte o que no reacciona, que se hace pasar por un sistema reaccionante o en el que ocurre una transformación física. Esta sustancia sirve como enlace entre una corriente de entrada y una corriente de salida para determinar ya sea la composición de otras sustancias o el flujo total de salida en la que está presente la sustancia de referencia. Es necesario conocer su masa y composición en la corriente de entrada al sistema.

**Temperatura de saturación adiabática.** Temperatura a la cual una masa de gas se satura completamente (saturación 100%) con una sustancia en su estado vapor a presión constante, al ponerse en contacto con dicha sustancia en estado líquido.

**Unidad de proceso.** Es un equipo o conjunto de equipos donde se ejecuta una operación determinada, por ejemplo, una torre de destilación, una caldera, un mezclador, un divisor, un fermentador, torres de destilación en serie o un sistema de evaporación de triple efecto.

**Vapor sobrecalentado.** Estado físico del vapor que se encuentra a una temperatura mayor que la temperatura de saturación del vapor, esto medido a presión constante. La diferencia entre la temperatura de un vapor sobrecalentado y la temperatura de saturación del vapor, se conoce como grado de sobrecalentamiento.

**Volumen molar.** Es el volumen ocupado por un mol de una determinada sustancia no importa su estado de agregación. Sus unidades son volumen por unidad de mol, como por ejemplo  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $\text{m}^3/\text{kgmol}$ ,  $\text{ft}^3/\text{lbmol}$ , etc.

## Bibliografía

- Ayuso L.E.** Termodinámica. Universidad a Distancia. Facultad de Ciencias Básicas e Ingeniería. Primera edición. Editorial UNISUR. Colombia. 1995.
- Capera A. y Ospina G.** Guía de laboratorio de balance de materia y energía. Universidad a Distancia. Bogotá. 1992.
- Cuervo F.A.** Fundamentos de materia y energía para ingenierías. I parte: materia. Pontificia Universidad Javeriana. Primera edición. Cali. 2008.
- Faires V., Simmang C y Brewer A.** Problemas de termodinámica. Quinta edición. Unión Tipográfica Editorial Hispanoamericana. México. 1997.
- Felder R. y Rousseau.** Principios elementales de los procesos químicos. Tercera edición. Editorial Limusa Wiley. 2003.
- Fonseca V.J, López M.D.F., Leal J.A. y Kerneur S.** Balances de materia y energía. Universidad Nacional Abierta y a Distancia, UNAD. Editorial UNAD. 1999.
- Garzón G.** Química general. Serie Schaum. Segunda edición. McGraw Hill. 1990.
- González C. y Álvarez M.** Estequiometría. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Colombia. 1985.
- Gooding N.** Balance de materia. Universidad Nacional de Colombia. 1996.
- Henley E.J. y Rosen E.M.** Cálculo de balances de material y energía. Editorial reverté. España. 1978.
- Himmelblau D.** Principios básicos y cálculos en ingeniería química. Sexta edición. Pearson - Prentice Hall. 1997.
- Hougen O., Watson K.M. y Ragatz R.A.** Principios de los procesos químicos. Parte I. Editorial Reverte. 1964.

- Manual técnico valycontrol.** [http://www.valycontrol.com.mx/mt/mt\\_cap\\_13.pdf](http://www.valycontrol.com.mx/mt/mt_cap_13.pdf). Consultado en Marzo de 2010.
- Murphy R.** Introducción a los procesos químicos. Principios, análisis y síntesis. Editorial McGraw-Hill. Serie Ingeniería Química. 2007.
- Ocon J. y G. Tojo.** Problemas de ingeniería química. Editorial Aguilar. Madrid. 1970.
- Perry R. H. y Green W.** Perry's manual del ingeniero químico. Mc Graw Hill. Book. Co, 8 Ed. 2008.
- Reif S. y Jaramillo J.** Elementos de procesos. Universidad del Valle. Cali. Colombia. 1990.
- Reklaitis G.V.** Balance de materia y energía. Primera Edición. McGraw Hill. 1989.
- Rodríguez C.** Principios para los balances de materiales. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. 1982.
- Thompson E.V. y Cekler W.H.** Introducción a la ingeniería química. Bogotá. 1979.
- Ulrich G.D.** Diseño y economía de los procesos de ingeniería química. Editorial Interamericana. México. 1988.
- Valencia B.** Balances de energía en procesos de combustión. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. 1988.
- Valencia B.** Balance de energía. Dos tomos. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. 1996.
- Valencia B.** Cambio entálpico normal de reacción. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. 1987.
- Valiente A.** Problemas de balances de energía. Primera edición. Editorial Alambra. 1986a.
- Valiente A.** Problemas de balances de materia. Primera edición. Editorial Alambra. 1986b.
- Valiente A.** Problemas de balance de materia y energía en la industria alimentaria. Editorial Limusa – Noriega Editores. 2006.
- White F.M.** Mecánica de fluidos. Octava edición. Editorial McGraw Hill. España. 2008.
- <http://tentangbiografi.wordpress.com/2010/01/page/2/>
- [http://www.valycontrol.com.mx/mt/mt\\_cap\\_13.pdf](http://www.valycontrol.com.mx/mt/mt_cap_13.pdf)
- <http://www.educa.madrid.org/web/ies.becquer.algete/enseanzas/fq/historia/laplace.jpg>