

Integración III

Objetivos:

- ✓ Adquirir habilidad y conocimientos en la resolución de problemas de creciente complejidad y dificultad, así como la capacidad de adquisición de datos confiables y el uso de herramientas robustas y eficientes de cálculo.
- ✓ Lograr balancear las corrientes materiales y de energía que ingresan y egresan de una planta ya que de ello depende si un proceso determinado es de interés ingenieril o no (rentabilidad).
- ✓ Inferir el gasto y calcular el costo preciso de la energía consumida en un proceso, considerando la posibilidad de aplicar integración energética que, como se sabe, es un procedimiento mediante el cual corrientes calientes y frías se aprovechan para ahorrar servicios auxiliares de calefacción y refrigeración respectivamente.
- ✓ Discriminar las necesidades de acondicionamiento térmico de una corriente para llevarla a las condiciones deseadas de proceso (por ejemplo en tareas de secado o enfriadores evaporativos), como resultado del calor de mezclado que se pone en juego en ciertos y determinados sistemas, o producto de reacciones químicas exotérmica o endotérmicas, ya sea en sistemas ideales o reales.
- ✓ Aplicar balances de materia y energía en estado no estacionario en procesos dinámicos.
- ✓ Adquirir destrezas en el uso de métodos numéricos y simuladores que permitan llevar a cabo la resolución de sistemas que involucren modelos complejos de ecuaciones diferenciales (sistemas dinámicos) y sistemas de ecuaciones algebraicas implícitos en estado estacionario.

Contenidos:

Tema 1: Balances de materia y energía sin reacción Química. Conceptos de entalpía. Balances de energía para sistemas cerrados y abiertos. Diferentes formas de energía: calor y trabajo. Ciclos y procesos termodinámicos.

Aplicación: equipos de intercambio térmico. Conceptos de transferencia global de calor y temperatura media logarítmica en intercambiadores de calor.

Tema 2: Presión de vapor y psicrometría. Determinación de presiones de vapor de sustancias puras. Revisión de métodos gráficos (COX, Dühring) y mediante el uso de tablas. Ecuación de Antoine. Empleo de modernas correlaciones y métodos numéricos para el cálculo de propiedades fisicoquímicas y de equilibrio de fases. Conceptos asociados a los Balances de aire húmedo. Temperatura de bulbo seco y bulbo húmedo. Temperatura de rocío. Humedad absoluta y relativa. Grado de saturación. Saturación adiabática. Diferentes tipos de higrómetros. Diagramas psicrométricos. Balances de energía en sistemas de aire húmedo. Transformaciones: Calentamiento a humedad constante, Enfriamiento a humedad constante, Enfriamiento a entalpía constante.

Determinación de la Humedad Relativa utilizando la temperatura de bulbo húmedo y la de bulbo seco.

Aplicación: Equipos de humidificación/ des-humidificación, torres de enfriamiento, secadores.

Tema 3: Balances de materia y energía a través de diagramas entalpía/composición. Aplicación a Sistemas binarios: con dos componentes volátiles, con uno sólo volátil. Procesos asociados: Suma y separación de dos corrientes con y sin intercambio de calor. Ejemplos de utilización de los diagramas de entalpía – composición.

Aplicación: balances en evaporadores/concentradores y mezcladores. Cálculo de servicios auxiliares asociados a los mismos: refrigeración y calefacción.

Tema 4: Balances de materia y energía con reacción Química. Termoquímica. Estados normales. Entalpías normales de reacción. Reacciones exotérmicas y endotérmicas. Entalpía normal de formación. Entalpía de enlace. Determinación de las entalpías normales de formación y de reacción. Calorimetría. La entalpía normal de combustión. La ley de Lavoisier y Laplace. La ley de Hess. Cálculo de calores de transformación: Por sumas y restas de ecuaciones termoquímicas, Mediante los calores de formación, Mediante los calores de combustión, Mediante la entalpía de enlace. Efecto de la temperatura en los calores de reacción. Ley de Kirchhoff. Entropía normal de reacción. Energía libre normal de reacción. Estimación de las propiedades termodinámicas: Calor de neutralización, Temperatura adiabática de llama. Balance de calor a partir de la expresión de diferencias de entalpías.

Aplicación: hornos y reactores que puedan ser resueltos en este nivel, por ejemplo a través de reacciones de conversión.

Tema 5: Aplicaciones a sistemas no ideales: Ecuaciones de estado de gases reales. Coeficiente de compresibilidad en gases reales utilizando ecuaciones de Estado. Comparación con diagramas basados en estados correspondientes. Mezcla de gases ideales y reales.

Equilibrio de fases para mezclas ideales y no ideales. Coeficientes de actividad. Mezclas azeotrópicas.

Aplicación: Obtención de curvas de equilibrio mediante software específico y general.

Tema 6: Balances de materia y energía en estado no estacionario. Mezcla de corrientes puras a diferentes temperaturas: evolución dinámica de la temperatura y nivel. Mezcla de soluciones a diferentes temperaturas y composición: evolución dinámica de la temperatura, composición y nivel. Conceptos de métodos numéricos para la resolución de sistemas dinámicos. Sistemas de ecuaciones diferenciales.

Aplicación: concepto de simulación dinámica de equipos y procesos sencillos que serán profundizado en Integración IV (4º Nivel) y Control Automático (5º Nivel).

Tema 7: Herramientas informáticas. Aplicaciones de softwares específicos y generales incluyendo simuladores de procesos. Introducción al concepto de modelado y simulación de equipos y procesos.

Aplicación: introducción básica y resolución de problemas sencillos mediante simulador, que será profundizado en integración IV, con posibilidades de aplicación a otras cátedras.

Descripción de actividades teóricas y prácticas

Las actividades se dividirán en:

Clases teóricas: del contenido expuesto en los temas 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7

Clases prácticas: de los problemas fijos presentados en las guías correspondientes.

Resolución de Trabajos Prácticos en clases (aula o laboratorio de informática): Estos problemas varían y son independiente de aquellos que figuran en la guía.

Resolución de los parciales obligatorios: estos problemas, de mayor complejidad, también son diferentes y exigen al alumno un mayor manejo y comprensión de los temas requeridos en los Trabajos Prácticos. No obstante, dichos TP's resultan útiles como preparatorios para los Parciales de cuyo resultado dependerá aprobación directa o por examen final de la materia.

Listado de ejercitación en Clases Prácticas:

Tema 1: Problemas entalpía y cambio de unidades.

Tema 2: Problemas presión de vapor mediante variados métodos.

Tema 3: Problemas psicrometría y aire húmedo.

Tema 4: Problemas Entalpía-Composición.

Tema 5: Problemas termoquímica.

Trabajos Prácticos:

Trabajo Práctico nº 1: Cálculos de entalpías, cambio de unidades, cálculo de equipos de intercambio térmico.

Trabajo Práctico nº 2: Problemas de gases y vapores, cálculo de presiones de vapor y problemas de psicrometría (humidificación/des-humidificación, secado, torres de enfriamiento)

Trabajo Práctico nº 3: problemas de entalpía composición para el cálculo de equipos de mezclado, evaporadores, etc., en los que haya calores de mezclado. Cálculo de consumos de servicios auxiliares de calentamiento / enfriamiento en los equipos relacionados.

Trabajo Práctico nº 4: problemas de balance y energía con reacción química, cálculos de calores de reacción en función de la temperatura, temperaturas adiabáticas, cálculo de consumos de servicios auxiliares de calentamiento / enfriamiento en equipos con reacción química.

Trabajo Práctico nº 5: Resolución de los problemas resueltos en los prácticos anteriores pero mediante el uso de simuladores y su comparación en términos de exactitud, y esfuerzo

requerido. Este simulador es el mismo que será utilizado en Integración IV y factible de aplicar Operaciones Unitarias I y II, Energía Térmica e Ingeniería de las Reacciones.

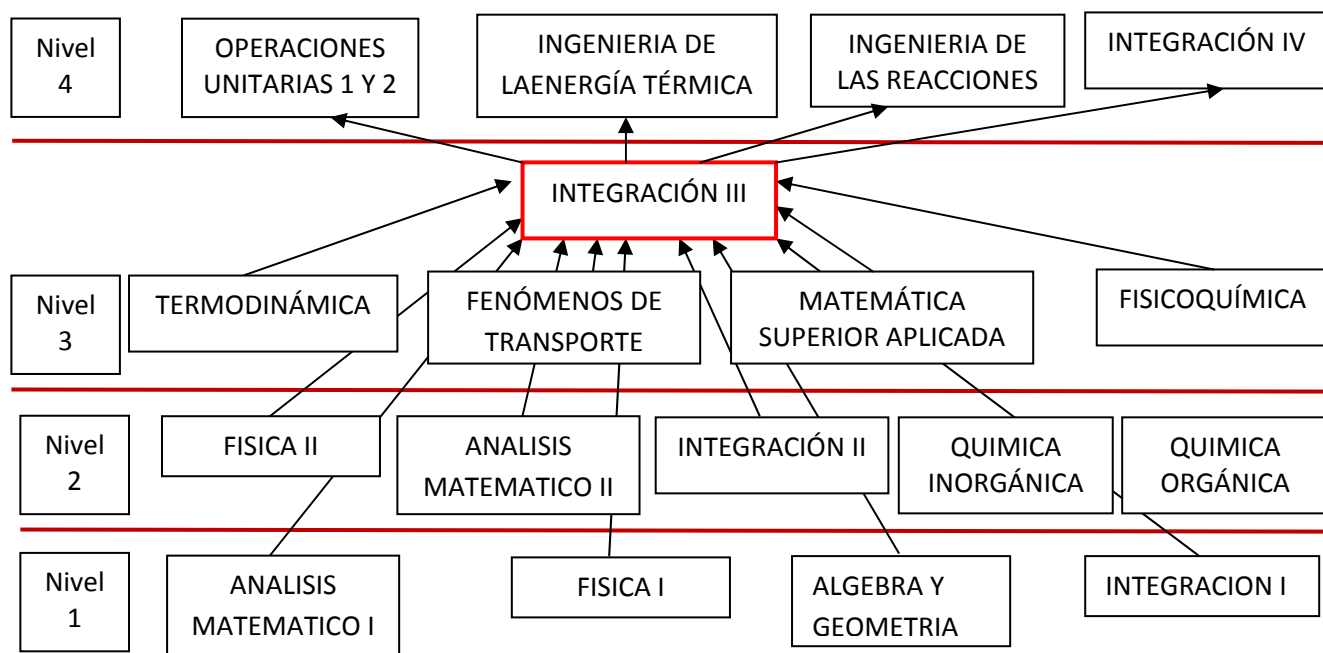
Las herramientas y medios por las que se llevarán a cabo dichas tareas se presentan en el siguiente ítem con mayor profundidad y precisión.

Metodología de evaluación:

Como condición de regularidad se debe satisfacer con un mínimo de asistencias a clases teóricas y especialmente a las clases prácticas. De esta segunda categoría se presentan dos casos, las clases en la cuales el ayudante los guía en la resolución de problemas de balances de materia y energía y en el segundo caso, son los alumnos los que en la propia clase deben resolver problemas de la temática que se está desarrollando. Los Trabajos Prácticos son de presentación individual, pudiendo ser desarrollados algunos en grupos reducidos a los fines de fomentar el trabajo en equipo.

Como requisito de aprobación directa se deberán, además, aprobar 2 parciales entre los que se divide todo el contenido de la materia. Los mismos son de resolución individual.

Ubicación de la cátedra dentro de la carrera Ingeniería Química



Balances de materia y energía.

Sistemas

A la hora de encarar problemas que involucren transformaciones es necesario, en primer lugar, limitar las condiciones de estudio para su correcta formulación y resolución.

Un sistema es una porción limitada del universo que se someterá a estudio. El mismo puede ser abierto o cerrado en cuyo caso una pared lo separa del resto que denominaremos entorno o medio ambiente. Esa frontera a su vez puede ser virtual o real, en el 2º caso se deberá consignar si resulta permeable o impermeable a la materia y/o a la energía.

En Ingeniería Química este sistema puede ser un proceso o parte de él, algún o equipo o una de las partes que lo constituyen pudiendo aplicarse en forma sistemática y genérica a lo que se suele llamar operaciones unitarias.

Balances de Materia:

Este tema fue planteado en la cátedra Integración II. Parte de la premisa de que la materia no se genera ni se pierde, sólo se transforma. Esta hipótesis es válida en las condiciones normalmente usuales en Ingeniería Química. Por un lado se sabe que la masa y la energía de un objeto no son independientes. Así para un objeto en reposo:

$$E = m \times c^2$$

Donde E es energía, m es la masa y c la velocidad de la luz en el vacío. En realidad, dicha ecuación, postulada por primera vez por Albert Einstein se enfocaba el hecho de que un cuerpo que emite energía pierde un equivalente de energía dada por la misma. Este valor que suele tener mucho impacto a nivel de partículas elementales es totalmente despreciable al nivel macroscópico. Esto permite, en principio, segregar los balances de materia y energía y resolverlos en forma independiente. No obstante hay situaciones (ejemplo con reacciones químicas de conversión desconocida) en que ambos deben resolverse juntos.

Como sea, a los efectos prácticos, los balances de materia deben responder al principio de conservación de la materia. Los mismos permiten el dimensionamiento de equipos, el cálculo de la producción, requerimiento de materias primas e insumos etc.

Balances de Energía:

Conforma la “segunda pata” de los problemas a resolver en Integración III. Para ello debe saberse el balance de materia o su planteo. La resolución de los balances de energía están motivados en el cálculo de la temperatura de un reactor, la de una llama, la necesaria en un evaporador, etc. Además dichos acondicionamiento térmicos se logran con el aporte o retiro de energía, así pues, el conocimiento de dichos valores permite calcular los servicios auxiliares correspondientes (refrigeración o calefacción) los cuales pueden cotejarse con aquellos disponibles en planta o sugerir y estimar aquellos que sean necesarios y el costo asociado al mismo parámetro de importancia para la valoración económica de un proceso o proyecto determinado. Este apunte no pretende sustituir los referentes a materias como Termodinámica, en los cuales se exponen en forma más general y detallada, limitándonos nomás a su repaso y aplicación a los problemas de Integración III.

Como norma general veremos dos importantes categorías: los sistemas sin reacción química (tales como intercambiadores de temperatura, condensadores/evaporadores, hornos y calderas del lado de tubos, camisas o serpentinas, etc.) y los sistemas con reacción química (reactores, hornos y calderas en la parte de combustión, etc.). Lo expresado vale cuando nos referimos a energía térmica. Un balance de energía puede incluir términos mecánicos que los hace aplicables a válvulas, bombas, compresores, expansores, etc. Estos temas se estudian con mayor detalle en Operaciones Unitarias 1 en donde se consideran todos los efectos asociados a los mismos.

Formando parte los balances de materia de la cátedra Integración II, en este caso, nos limitaremos solo a los balances de energía. Para ello daremos una introducción conceptual de los términos que a continuación se aplicarán:

| | |
|--------------------|----|
| Energía- Trabajo: | W |
| Calor: | Q |
| Energía cinética: | EC |
| Energía Potencial: | EP |
| Energía interna: | U |
| Entalpía: | H |

CALOR Y TRABAJO:

Actualmente se considera, desde un punto de vista cinético, que el calor viene ligado, por una parte a la vibración mecánica de la materia (fonones), y por otra a un transporte de partículas dotadas de energía (moléculas, electrones, etc.). Se transmite en sólidos por conducción, en líquidos por conducción y convección, en gases por conducción, convección y radiación y en el vacío por radiación en forma de ondas electromagnéticas.

Se sabe por la experiencia, que cuando un cuerpo caliente se pone en contacto con uno frío, el primero se enfría y el segundo se calienta, hasta que ambos igualen sus temperaturas. Se ha producido, pues, una transferencia de energía del cuerpo caliente al frío; esta energía así transferida se llama calor; el cuerpo caliente ha disminuido su energía interna, y el cuerpo frío la ha aumentado. En esta definición viene implícito el hecho de que un cuerpo no contiene calor, sino que denominamos con este término la energía, en tanto cruza los límites, es decir, el calor es un fenómeno transitorio y, por lo tanto, el calor no es una función de estado. Si tenemos un cuerpo caliente como sistema A y un cuerpo frío como sistema B, ni A ni B contienen calor, pero al ponerlos en contacto térmico el calor se transfiere desde A hasta B, (régimen transitorio), hasta lograr el equilibrio de temperaturas, (régimen estacionario); al final del proceso ninguno de los sistemas contiene calor.

Se define el calor sensible como aquel que va asociado a cambios de temperatura, mientras que el calor latente se considera asociado a efectos caloríficos propios de reacciones químicas, cambios de fase, etc, en los que la temperatura permanece constante.

CAPACIDAD CALORÍFICA.- Vamos a considerar un sistema cuyo estado viene especificado por su temperatura T y por un conjunto de parámetros macroscópicos x, como la presión p y el volumen v. Si el sistema está inicialmente a la temperatura T y absorbe una cantidad infinitesimal de calor DQ en tanto permanece constante el parámetro x, la temperatura del sistema variará en una magnitud infinitesimal DT que dependerá de la naturaleza del sistema, y también, en general, de los parámetros T y x que definen el estado macroscópico inicial del mismo.

Se define la capacidad calorífica como la cantidad de calor necesaria para modificar la temperatura del sistema desde T1 a T2, es decir,

$$C_{T1}^{T2} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta Q}{T_2 - T_1}$$

Y en el límite:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) = \frac{dQ}{dT}$$

CALOR ESPECÍFICO.- La cantidad de calor dQ que debe aplicarse a un sistema homogéneo para producir una variación determinada de temperatura dT debe ser lógicamente proporcional a la masa total del sistema. Por tanto es conveniente definir lo que se conoce como calor específico, que es una magnitud que depende sólo de la naturaleza de la sustancia considerada, pero no de la cantidad presente. Para ello basta dividir la capacidad calorífica Cx de la sustancia, por el correspondiente número de gramos o moles.

La capacidad específica por unidad de masa ó calor específico viene dado por,

$$\bar{C} = \frac{\Delta C}{m} = \frac{\overline{dQ}}{dT}$$

La raya superior se utilizará en todas las propiedades específicas pudiendo ser ésta másica o molar. En el segundo caso nos quedaría:

$$\bar{C} = \frac{\Delta C}{n} = \frac{\overline{dQ}}{dT}$$

Dada la falta de consenso al respecto usaremos uno u otro en función de la disponibilidad de los datos debiendo aclarar explícitamente si estamos empleando moles o masa. De otro modo habría que distinguir los C en ambas ecuaciones. Ejemplo Cm (masico) y C (molar, que es más empleada).

La cantidad de calor absorbida por el sistema al aumentar su temperatura de T1 a T2 es, tomando la base en moles:

$$Q = n \times \int_{T1}^{T2} \bar{C} \times dT$$

Como normalmente se trabaja en determinados intervalos térmicos se puede definir el calor específico medio en el intervalo de temperaturas T1 y T2 en la forma,

$$\bar{C} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C \times dT}{\int_{T_1}^{T_2} dT} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C \times dT$$

La capacidad calorífica Cx es función de la temperatura y se puede poner como,

$$C = a + b \times T + cT^2 + \dots$$

por lo que el valor de Q será,

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C} \times dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + b \times T + c \times T^2 + \dots) dT$$

$$Q = \left[a \times T + \frac{b}{2} \times T^2 + \frac{c}{3} \times T^3 + \dots \right]_{T_1}^{T_2} = a \times (T_2 - T_1) + \frac{b}{2} \times (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} \times (T_2^3 - T_1^3) + \dots$$

CALORES ESPECÍFICOS DE LOS GASES

Experimentalmente se puede comprobar que el calor específico correspondiente a las diversas transformaciones que puede experimentar un sistema varía desde el valor 0 que corresponde a una transformación adiabática, hasta el valor ∞ que corresponde a una transformación isoterma. Los calores específicos a presión y volumen constante, son,

$$\text{A presión constante } C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_P$$

$$\text{A volumen constante } C_v = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V$$

Las propiedades cp y cv se conocen como calores específicos ya que bajo ciertas condiciones especiales relacionan el cambio de temperatura en un sistema con la cantidad de energía añadida por transferencia de calor. La diferencia entre los valores de cp y cv para un mismo gas, en el supuesto de que se desee incrementar su temperatura en dT, estriba en que para cp, una parte del calor puesto en juego se transforma en trabajo de dilatación, mientras que para cv se aprovecha íntegramente en aumentar su temperatura. En general, cv es una función de v y T, mientras que cp depende de p y T.

La determinación de los calores específicos del gas ideal es una de las áreas importantes en las que la aproximación microscópica contribuye de manera significativa a las aplicaciones termodinámicas. Por la Teoría Cinética de Gases, el calor específico a volumen constante para un mol de un gas perfecto, viene dado por la expresión:

$$C_v = \frac{v}{2} R$$

y el calor específico a presión constante por,

$$C_p = \frac{v}{2} R + R = C_v + R$$

La ecuación,

$$C_p - C_v = R$$

es la ecuación de Mayer, que dice que la diferencia entre los calores molares a presión y a volumen constante, para un gas ideal, vale aproximadamente 2 calorías.

Los valores de u , número de grados de libertad molecular, son,

- a) En gases monoatómicos, $u = 3$
- b) En gases biatómicos, $u = 5$
- c) En gases poliatómicos, $u = 6$

En la práctica, el valor de c_v es difícil de calcular, por lo que se recurre a determinar c_p y la relación siguiente, que se conoce como coeficiente adiabático γ ,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

que vale, respectivamente,

- a) Gas monoatómico, $\gamma = 1,66$
- b) Gas biatómico, $\gamma = 1,40$
- c) Gas poliatómico, $\gamma = 1,33$

Transformaciones.

- 1) El trabajo implica transferencia de energía entre el sistema y el entorno de una cierta fuerza mecánica. Para que un cierto trabajo pueda realizarse la frontera debe desplazarse respecto del entorno:

$$W = \int_{Est-1}^{Est-2} F \times dS$$

- 2) El calor consiste en la transferencia de energía a través de la frontera del sistema debido a la existencia de una cierta diferencia de temperatura ΔT :

$$Q = U \times A \times \Delta T$$

- 3) La energía cinética es debido a la velocidad relativa del sistema con respecto al entorno:

$$EC = \frac{1}{2} m \times v^2$$

La energía cinética específica:

$$\overline{EC} = \frac{1}{2} v^2$$

- 4) La energía potencial es debido a fuerzas gravitatorias, electromagnéticas o elásticas que se ejerce sobre el sistema respecto de un punto o superficie de referencia. Para el gaso de la energía potencia gravitatoria:

$$EP = m \times g \times h$$

La energía potencial específica:

$$\overline{EP} = g \times h$$

- 5) La energía interna es la medida macroscópica de las energías moleculares, atómicas y subatómicas las cuales obedecen reglas de conservación microscópicas definidas para sistemas dinámicos.

Esta magnitud no puede medirse directamente, se calcula a través de su Volumen, Presión, Temperatura y Composición. En general:

$$\overline{U} = \overline{U}(T, V)$$

$$d\overline{U} = \left(\frac{\partial \overline{U}}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial \overline{U}}{\partial V} \right)_T dV$$

En ocasiones el 2º término puede despreciarse con lo cual la energía interna puede calcularse:

$$\overline{U}_2 - \overline{U}_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V \times dT$$

Al no existir un nivel absoluto de energía interna sólo puede medirse respecto de un cierto nivel de referencia arbitrario. A partir de ahora nos referiremos a la energía interna como ΔU .

- 6) La entalpía es la suma de calor y trabajo del sistema. Al igual que la energía interna no tiene un valor absoluto. $\overline{H} = \overline{U} + p \times V$

$$\overline{H} = \overline{H}(T, P)$$

$$d\overline{H} = \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial P} \right)_T dP$$

En muchos casos el 2º término puede despreciarse lo que queda:

$$\overline{H}_2 - \overline{H}_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p \times dT$$

A partir de ahora nos referiremos a la entalpía como ΔH .

Formulaciones para los balances de Energía.

Como forma general podemos escribir para un régimen cualquiera:

$$\{Acumulación\} = \{Entrada\} - \{Salida\} + \{Generación\} - \{Consumo\}$$

Sistemas cerrados:

$$Q_{1,2} = (U_2 - U_1) + W_{Total}$$

Sistemas abiertos permanentes:

$$Q_{1,2} + \Delta H_1 + EC_1 + EP_1 = W_{1,2} + \Delta H_2 + EC_2 + EP_2$$

Sistemas abiertos no permanentes:

$$Q_{1,2} + m_e \times (\Delta H_e + EC_e + EP_e) = W_{1,2} + m_s \times (\Delta H_s + EC_s + EP_s) + \Delta E$$