

Capítulo 2

Fundamentos

Modelado de procesos químicos

Como se planteó en el capítulo anterior, una parte importante de la simulación es el modelado del sistema en estudio. Los puntos más importantes a tener en cuenta en este proceso son:

- **El modelo matemático sólo es una aproximación del sistema real:** No es necesario que todas las características del sistema real estén incorporadas en el modelo. La complejidad del mismo estará determinada por los objetivos planteados para su desarrollo. El mejor modelo es aquel que sólo tiene la complejidad mínima necesaria para satisfacer las expectativas del ingeniero (exactitud, facilidad de resolución, costo de desarrollo, etc.). Es decir, no debe ser más complejo que lo estrictamente necesario para cubrir los objetivos.
- **El modelado es un proceso continuo:** Se debe comenzar modelando los fenómenos principales y luego ir agregando los restantes si es que son necesarios. Es decir, se va de menor a mayor, de un prototipo al modelo final. Tratar de enfrentar el problema de una sola vez puede traer muchos inconvenientes.
- **El modelado es un arte:** Lamentablemente, no existe una receta para encarar el desarrollo de un nuevo modelo. Cada nuevo sistema a estudiar exige un esfuerzo creativo particular, pero el premio es un profundo conocimiento del funcionamiento del mismo. En varias oportunidades, el problema que se quiere resolver con el simulador se resuelve en la etapa de modelado debido a que durante la misma se llegó a comprender la naturaleza del problema.
- **El modelo debe ser realista y robusto:** Las predicciones del modelo deben estar de acuerdo con las observaciones realizadas en el sistema real, y no deben ser demasiadas sensibles a cambios en los parámetros o variables de entrada si es que el sistema real tampoco lo es.

Este libro está principalmente dirigido a modelar sistemas químicos continuos y determinísticos. En este capítulo se plantearán los fundamentos en los que se basa el modelado de este tipo de sistemas. En capítulos siguientes se utilizarán estos conceptos para construir modelos para equipos frecuentemente presentes en las plantas químicas. Estos modelos serán luego empleados para realizar la simulación, en modo análisis, de los correspondientes equipos. Finalmente, los modelos de equipos se unirán para simular plantas químicas completas.

Los pasos a llevar a cabo durante la construcción de un modelo son:

1. **Definición de los objetivos del modelo:** Es de suma importancia establecer claramente qué información se espera obtener del modelo. Esto implica la definición de las fronteras del sistema a modelar, de la exactitud necesaria, de la necesidad de conocer la evolución en el tiempo, etc.
2. **Formulación de un modelo conceptual:** Se identifican los fenómenos más importantes que se llevan a cabo en el sistema desde el punto de vista de los objetivos planteados: reacciones químicas, transferencia de calor, transferencia de materia, etc.

Por ejemplo, si se estudia un alto horno para determinar la cantidad y calidad de material refractario a colocar en su interior será de suma importancia considerar la erosión producida por la carga en las paredes. Sin embargo, este fenómeno no tendrá tanta importancia si sólo se desea estudiar la producción del reactor.

3. **Formulación del modelo matemático:** El modelo conceptual desarrollado es expresado en un conjunto de ecuaciones matemáticas que describen los fenómenos considerados en el modelo conceptual. El grado de complejidad de este modelo depende de los objetivos planteados.
4. **Estimación de parámetros:** Se obtienen o estiman los valores para los parámetros involucrados en el modelo; por ejemplo: capacidad calorífica, densidad, viscosidad, porosidad, etc.
5. **Simplificación:** Se realizan las simplificaciones posibles en el modelo considerando los objetivos. Por ejemplo, en un reactor tubular, si el flujo de material es elevado, se pueden despreciar los efectos difusivos frente a los convectivos.
6. **Análisis de la consistencia matemática:** El *grado de libertad del modelo* (cantidad de variables menos cantidad de ecuaciones) debe ser nulo. Se debe asegurar que todas las ecuaciones sean independientes y que se conocen todos los datos necesarios para resolverlas. Muchas veces, ecuaciones que son independientes se vuelven dependientes bajo determinadas condiciones. Otro aspecto muy importante a verificar es la consistencia de unidades; debido a la diversidad de sistemas de unidades empleados en ingeniería (inglés, técnico, métrico internacional, etc.), es muy común cometer errores de este tipo. Un ejemplo de esto fueron las fallidas misiones de la NASA a Marte en 1999 donde se perdieron dos costosas sondas espaciales debido a que, sin saberlo, un equipo de ingenieros trabajó en unidades inglesas mientras otro lo hizo en unidades internacionales. Cuando finalmente los trabajos de dichos grupos se unieron, se interpretaron todas las especificaciones como si estuvieran en el sistema internacional. El desastre fue inevitable.
7. **Resolución del modelo:** Se resuelve el modelo utilizando algún método matemático analítico o numérico. En esta etapa se debe tener siempre presente las limitaciones de cada método numérico. Un método que fue útil para un modelo dado puede ser totalmente inadecuado para otro.
8. **Verificación:** Se verifica que no existan errores en la implementación del modelo y de los métodos numéricos. Esto es, se verifica que no se hayan cometido errores al escribir el código del programa de computadora.
9. **Validación:** En base a datos experimentales o registros históricos del sistema real se analizan los resultados para detectar posibles errores en la formulación del modelo; por ejemplo: errores de unidades, fenómenos importantes no tenidos en cuenta, restricciones demasiadas fuertes, etc. Cuando el sistema simulado no existe aún o es imposible obtener algún dato de él, se puede realizar un estudio de sensibilidad para averiguar cuáles son los datos y suposiciones que tienen mayor impacto sobre los resultados del modelo. Identificadas estas fuentes potenciales de errores, se deberá minimizar las incertidumbres asociadas a aquellos valores y suposiciones.
10. **Perfeccionamiento:** Si el modelo no es válido para los objetivos planteados, se repite el ciclo adoptando suposiciones menos restrictivas. En esta etapa se puede sugerir la adquisición de nuevos datos experimentales.

Las etapas de desarrollo de un modelo son parecidas a las seguidas para el desarrollo de un simulador. La diferencia está en los objetivos de cada una de ellas. Por ejemplo, en la etapa de resolución de modelo se puede emplear un programa matemático (Mathcad, Matlab, E-Z Solve, etc.) donde baste con ingresar el modelo sin necesidad de escribir las rutinas

matemáticas porque sólo se quiere analizar el comportamiento del modelo en sí. En cambio, esta etapa en el desarrollo de un simulador puede exigir el desarrollo de un método numérico especial debido a que el objetivo ya no es validar el modelo (éste ya fue validado durante el modelado), el objetivo es ahora evaluar el comportamiento de todos los componentes del simulador: modelo, evaluador, interfaz.

Como se planteó en el capítulo anterior, el modelo puede ser obtenido empíricamente o utilizando los *primeros principios* dando lugar un modelo con base teórica. En el primer caso el tiempo de desarrollo es menor, no hay que pensar mucho, sólo se trata de ajustar parámetros para que las predicciones del modelo coincidan con los datos experimentales. Los polinomios, correlaciones y las redes neuronales son ejemplos de este tipo de modelos. Sin embargo, las dificultades aparecen a la hora de seleccionar los datos experimentales que se utilizarán para realizar el ajuste ya que se necesita una gran cantidad si se quiere que la zona de validez del modelo no sea muy pequeña. Por otra parte, el enfoque teórico ofrece la ventaja de requerir menos datos experimentales, produce modelos más robustos; pero requiere de un gran esfuerzo para su desarrollo. En el capítulo anterior ya se trató el desarrollo de modelos empíricos. El presente capítulo y los posteriores se centrarán en modelos que utilizan los primeros principios o modelos teóricos. La forma matemática que adoptarán estos modelos es la definida para los modelos de espacio de estado que se estudiarán a continuación.

Modelos de espacio de estado

Como ya se anticipó, en este libro se plantearán modelos basados en los primeros principios para sistemas continuos determinísticos ya que a esta categoría pertenecen la mayoría de los sistemas químicos. La forma general a adoptar para estos modelos es la que corresponde a los *modelos de espacio de estado* (*state-space models*). El origen del término “espacio de estado” se remonta al principio de la teoría moderna del control de procesos cuando se planteó el concepto de variables de estado. De acuerdo al concepto original, el estado de un proceso en un momento dado pertenece a un espacio abstracto n -dimensional llamado espacio de estado (Ogunnaike y Ray, 1994).

Cuando el sistema que se está modelando es un sistema con parámetros concentrados en estado dinámico, el correspondiente modelo de espacio de estado tiene la siguiente forma en notación vectorial:

$$\frac{dX}{dt} = F(X, U, D) \quad (1)$$

$$Y = H(X) \quad (2)$$

donde los vectores U , D , X e Y son los vectores de variables manipulables, de perturbaciones, de estado y de variables de salida, respectivamente. Todos ellos son funciones del tiempo. dX/dt es el vector de derivadas de las variables de estado con respecto al tiempo. F es un vector de funciones que relaciona la velocidad de cambio de las variables de estado con las restantes variables. H es un vector de funciones que relaciona las variables de salida con las variables de estado. Entonces, el modelo está compuesto por un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden denominado sistema ODEs (*ordinary differential equations*) y un sistema de ecuaciones algebraicas que deben ser resueltos simultáneamente. Las ecuaciones diferenciales de la ecuación (1) son ordinarias porque tienen una única variable independiente: t , y son de primer orden porque la derivada de mayor orden en el sistema es de orden uno.

Cuando el sistema que se va a modelar es un sistema con parámetros distribuidos en estado dinámico, la ecuación (1) se sustituye por:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = F(X, U, D, \nabla \bullet X, \nabla^2 X, \dots) \quad (3)$$

donde ∇ es el operador Laplaciano definido como:

$$\nabla = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (4)$$

Las variables x , y y z representan las coordenadas espaciales.

De este modo, el modelo para un sistema de parámetros distribuidos involucra un sistema de ecuaciones con derivadas parciales. Ahora t ya no es la única variable independiente, sino que se agregan x , y y z . No es necesario que se agreguen las tres variables espaciales, basta con una para que sea preciso utilizar ecuaciones con derivadas parciales. Como en el caso de sistemas con parámetros concentrados, para resolver el modelo es necesario resolver el sistema de ecuaciones diferenciales dado por la ecuación (3) junto con el sistema de ecuaciones algebraicas definido por la ecuación (2).

Por lo general, para ambos tipos de sistemas (con parámetros concentrados y distribuidos), las ecuaciones diferenciales surgen del planteo de balances dinámicos de materia, energía y cantidad de movimiento; mientras las ecuaciones algebraicas tienen su origen en balances estacionarios y ecuaciones constitutivas. A continuación se analizan estos dos grupos que son la base de los modelos a desarrollar.

Formulación de balances

Un balance expresa el principio de conservación de una determinada propiedad (masa, energía o cantidad de movimiento) en un dado *volumen de control*. El volumen de control puede ser el sistema entero dando origen a un *balance global o macroscópico*; o puede ser un volumen diferencial, dando lugar a un *balance diferencial o microscópico*. En ambos casos, el principio de conservación se puede formular en dos formas bien definidas desde el punto de vista temporal. La primera es a través de un *balance integral*:

$\{\text{acumuló}\} = \{\text{entró}\} + \{\text{generó}\} - \{\text{salió}\}$
--

En este balance se plantea que la cantidad de propiedad que se acumuló en el sistema durante un *periodo* determinado es igual a la cantidad de materia que ingresó, más la que se generó, menos la que egresó del sistema durante dicho periodo. Las unidades de cada término deben ser [propiedad].

Una forma más utilizada para plantear el principio de conservación es a través de un *balance instantáneo*:

$\{\text{velocidad de acumulación}\} =$

$$\{\text{velocidad de entrada}\} + \{\text{velocidad de generación}\} - \{\text{velocidad de salida}\}$$

En este caso el balance se plantea en término de velocidades, y no es necesario especificar un periodo de tiempo porque el balance vale en cualquier instante. Las unidades de cada término del balance deben ser [propiedad]/[tiempo].

Para la correcta formulación de los balances se puede seguir el siguiente procedimiento:

1. Elegir como volumen de control una región donde las variables permanezcan constantes o varíen muy poco en el espacio interno del volumen. De acuerdo a este análisis, definir si el volumen de control será macroscópico o microscópico.
2. Identificar todo ingreso o egreso de propiedad al volumen de control y los mecanismos de generación presentes.
3. Escribir el balance con palabras.
4. Expresar cada término en forma matemática utilizando variables medibles.

Generalmente, para los sistemas con parámetros concentrados se elige un volumen macroscópico, mientras que para los sistemas con parámetros distribuidos se elige un volumen microscópico. Sin embargo, no siempre se mantiene esa relación; por ejemplo, si el perfil interno de temperatura en un intercambiador de calor no es de interés para el problema que se está analizando, el volumen de control puede ser planteado como el intercambiador completo y, de esta forma, se determinará sólo la temperatura de salida en lugar de todo el perfil interno.

De acuerdo al estado del sistema estudiado, los balances pueden ser:

- Estacionario ($\{\text{acumuló}\} = 0$, $\{\text{velocidad de acumulación}\} = 0$).
- Dinámico ($\{\text{acumuló}\} \neq 0$, $\{\text{velocidad de acumulación}\} \neq 0$).

Se puede decir que un sistema en equilibrio tiene un estado estacionario pero no vale la inversa. Por ejemplo, en un reactor tubular funcionando en estado estacionario no existe equilibrio dada la presencia de gradientes de temperatura, presión y composición. Igualmente, un estado estacionario implica que el término $\{\text{acumuló}\}$ de un balance integral se anula; pero no vale lo inverso. En efecto, para que el término $\{\text{acumuló}\}$ sea nulo basta que la cantidad final de propiedad sea igual a la inicial, sin importar su valor durante el periodo de tiempo considerado. Entonces, cualquier estado dinámico que al final del periodo considerado retorne el estado del sistema al estado inicial hará que se anule el término $\{\text{acumuló}\}$.

Como ya se anticipó, en el desarrollo de un modelo se prefieren los balances instantáneos. Si embargo, los balances integrales tienen su propia área de aplicación, y es conveniente que un ingeniero domine los dos conceptos. Por este motivo, a continuación se estudian ambos enfoque para el planteo de balances.

Balances integrales

Un balance integral se desarrolla analizando al sistema en dos instantes dados, a t y a $t + \Delta t$ (Bequette, 1998). El periodo Δt es arbitrario y no necesariamente pequeño, puede ser un segundo, una hora o un año, dependiendo de lo que se quiera estudiar. Este tipo de balance conviene cuando sólo interesa el estado del sistema al final del periodo considerado, sin importar cómo evolucionó durante el mismo.

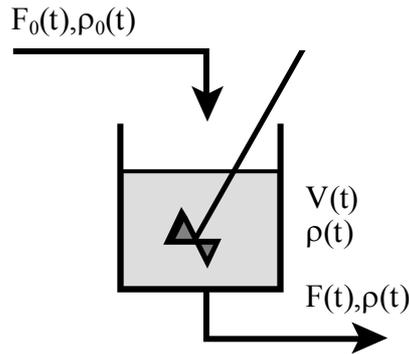


Figura 1: Tanque agitado.

A modo de ejemplo, se planteará un balance de materia global para el sistema mostrado en la Figura 1. Si se supone que el tanque está bien agitado, entonces las propiedades son uniformes en todo el líquido, y el tanque puede ser considerado como un sistema con parámetros concentrados. De acuerdo a esto, conviene tomar un volumen de control macroscópico. Para este caso en particular, el volumen líquido es una buena opción. El balance integral de materia para dicho volumen de control se plantea en los siguientes términos:

$$\{ \text{cantidad de materia en } t + \Delta t \} - \{ \text{cantidad de materia en } t \} = \{ \text{cantidad de materia que ingresó durante } \Delta t \} - \{ \text{cantidad de materia que salió durante } \Delta t \}$$

Es decir, lo que se acumuló de materia durante Δt es igual a lo que ingresó menos lo que salió de materia durante ese mismo periodo. Las unidades de cada término deben ser [masa], por ejemplo kg. El término de generación es nulo para el balance de materia ya que, bajo las condiciones de operación de las plantas químicas, se puede despreciar la conversión entre materia y energía. De este modo, los términos del balance son:

$$\{ \text{cantidad de materia en } t + \Delta t \} = V \rho|_{t+\Delta t}$$

$$\{ \text{cantidad de materia en } t \} = V \rho|_t$$

$$\{ \text{cantidad de materia que ingresó durante } \Delta t \} = \int_t^{t+\Delta t} F_0 \rho_0 dt$$

$$\{ \text{cantidad de materia que salió durante } \Delta t \} = \int_t^{t+\Delta t} F \rho dt$$

donde los F son caudales volumétricos [volumen]/[tiempo], por ejemplo m^3/h , y las ρ son densidades [masa]/[volumen], por ejemplo kg/m^3 . Entonces, la expresión matemática del balance planteado es:

$$V \rho|_{t+\Delta t} - V \rho|_t = \int_t^{t+\Delta t} F_0 \rho_0 dt - \int_t^{t+\Delta t} F \rho dt \quad (5)$$

Debido a que se supone que el tanque está bien agitado, la densidad de la corriente de salida es igual a la densidad presente en el tanque.

Agrupando las integrales, se tiene:

$$V \rho|_{t+\Delta t} - V \rho|_t = \int_t^{t+\Delta t} (F_0 \rho_0 - F \rho) dt \quad (6)$$

Este es el balance integral para el sistema en estudio válido para el periodo Δt . Una forma más conveniente es:

$$V \rho|_{t+\Delta t} = V \rho|_t + \int_t^{t+\Delta t} (F_0 \rho_0 - F \rho) dt \quad (7)$$

donde queda explicitada la intención de calcular el estado final en función del estado inicial y de lo que ocurrió durante el periodo considerado.

Balances instantáneos

Un balance instantáneo se desarrolla analizando al sistema en un instante de tiempo t arbitrario. Este tipo de balance conviene cuando no sólo interesa el estado del sistema al final de un periodo dado, sino que también importa cómo evolucionó durante el mismo. Para el tanque mostrado en la Figura 1, tomando como volumen de control el volumen líquido, el balance instantáneo de materia es:

$$\{\text{velocidad de acumulación de materia}\} = \{\text{velocidad de entrada de materia}\} - \{\text{velocidad de salida de materia}\}$$

donde las unidades de cada término deben ser [masa]/[tiempo], por ejemplo kg/h. Los términos correspondientes son:

$$\{\text{velocidad de acumulación de materia}\} = \frac{d(V \rho)}{dt}$$

$$\{\text{velocidad de entrada de materia}\} = F_0 \rho_0$$

$$\{\text{velocidad de salida de materia}\} = F \rho$$

Por lo tanto, el balance es:

$$\frac{d(V \rho)}{dt} = F_0 \rho_0 - F \rho \quad (8)$$

De esta manera, se obtuvo una ecuación diferencial ordinaria de primer orden tal como se necesita para formular un modelo de espacio de estado. Por este motivo, en el resto del libro se utilizarán sólo este tipo de balances.

Para algunos sistemas es común trabajar con caudales máscicos W en [masa]/[tiempo], por ejemplo kg/h, en lugar de caudales volumétricos. En este caso, el término de acumulación se suele expresar directamente como masa total M en [masa], por ejemplo kg. Entonces, el balance para el sistema de la Figura 1 es:

$$\frac{dM}{dt} = W_0 - W \quad (9)$$

donde M es igual a $V \rho$, y los W son iguales a $F \rho$.

Relación entre balances integrales y diferenciales

Puede demostrarse que el balance integral está estrechamente relacionado con el balance instantáneo. Para ello, por el teorema del valor medio del cálculo integral, se puede escribir el término derecho del balance integral desarrollado para el tanque, ecuación (6), como:

$$\int_t^{t+\Delta t} (F_0 \rho_0 - F \rho) dt = (F_0 \rho_0 - F \rho) \Big|_{t+\alpha\Delta t} \Delta t \quad (10)$$

donde α pertenece al intervalo $[0,1]$. Reemplazando este resultado en el balance, se obtiene:

$$V \rho \Big|_{t+\Delta t} - V \rho \Big|_t = (F_0 \rho_0 - F \rho) \Big|_{t+\alpha\Delta t} \Delta t \quad (11)$$

Dividiendo por Δt , resulta:

$$\frac{V \rho \Big|_{t+\Delta t} - V \rho \Big|_t}{\Delta t} = (F_0 \rho_0 - F \rho) \Big|_{t+\alpha\Delta t} \quad (12)$$

Por el teorema del valor medio del cálculo diferencial, se puede escribir:

$$\frac{V \rho \Big|_{t+\Delta t} - V \rho \Big|_t}{\Delta t} = \frac{d(V \rho)}{dt} \Big|_{t+\beta\Delta t} \quad (13)$$

donde β pertenece al intervalo $[0,1]$. El balance ahora es:

$$\frac{d(V \rho)}{dt} \Big|_{t+\beta\Delta t} = (F_0 \rho_0 - F \rho) \Big|_{t+\alpha\Delta t} \quad (14)$$

Finalmente, tomando el límite para $\Delta t \rightarrow 0$, se obtiene:

$$\frac{d(V \rho)}{dt} = F_0 \rho_0 - F \rho \quad (15)$$

La ecuación obtenida es idéntica a la ecuación (8); es decir, se obtuvo el balance instantáneo a partir del integral.

Es posible también realizar el camino inverso; es decir, obtener el balance integral a partir del instantáneo. En efecto, si se integra miembro a miembro la ecuación (15) de t a $t + \Delta t$, se obtiene:

$$\int_t^{t+\Delta t} \frac{d(V \rho)}{dt} = \int_t^{t+\Delta t} (F_0 \rho_0 - F \rho) dt \quad (16)$$

Desarrollando el término izquierdo se recupera la ecuación (6) correspondiente al balance integral.

Balances para estados estacionarios

Tanto el balance integral como el instantáneo fueron planteados para un estado dinámico. Los correspondientes balances para un estado estacionario se obtienen simplemente haciendo nulo el término de acumulación. De esta manera, el balance integral y el instantáneo estacionarios son respectivamente:

$$0 = \int_t^{t+\Delta t} (F_0 \rho_0 - F \rho) dt \quad (17)$$

$$0 = F_0 \rho_0 - F \rho \quad (18)$$

O también:

$$V \rho \Big|_{t+\Delta t} = V \rho \Big|_t \quad (19)$$

$$\frac{d(V \rho)}{dt} = 0 \quad (20)$$

Ambos balances plantean que al ser la acumulación nula, la cantidad de propiedad que ingresa al sistema debe ser igual a la cantidad que sale. En el tanque, para que el nivel se mantenga constante (estado estacionario), la cantidad de líquido que ingresa debe ser igual a la que sale. La forma de balance más conveniente a adoptar, integral o instantánea, depende del problema que se quiere resolver.

Planteado los principios de los balances integrales e instantáneos, en las siguientes secciones se analizarán sus aplicaciones para distintas propiedades. El énfasis será puesto en los balances instantáneos, y cuando se considere necesario se plantearán los balances integrales. Para comenzar, se volverá a analizar la conservación de materia.

Balance total de materia

El balance total de materia es también denominado *ecuación de continuidad total* o balance de masa. Para este caso, se debe considerar que no existe generación de materia en el campo de aplicación de la ingeniería química; por lo tanto, el balance instantáneo tiene la siguiente forma:

$\{\text{velocidad de acumulación de materia}\} = \{\text{velocidad de entrada de materia}\} - \{\text{velocidad de salida de materia}\}$

Las unidades de cada término deben ser [materia]/[tiempo]. Sólo se puede escribir una única ecuación de este tipo.

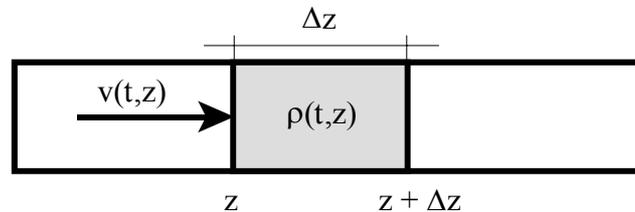


Figura 2: Flujo en un tubo.

El planteo de este balance para un sistema con parámetros concentrados ya fue ejemplificado con el sistema de la Figura 1. Ahora se planteará el balance correspondiente al sistema con parámetros distribuidos mostrado en la Figura 2. Debido a que las propiedades cambian a lo largo de todo el sistema, de acuerdo al primer punto del procedimiento recomendado para plantear un balance, el volumen de control a tomar será el volumen cilíndrico infinitesimal ΔV ; por lo tanto, se planteará un balance microscópico. Para que este volumen de control cilíndrico sea aplicable, se debe suponer flujo pistón (donde no existen gradientes radiales). Como el área transversal A al flujo de materia es constante, el volumen de control se puede escribir como $\Delta V = A \Delta z$. Los términos a considerar en el balance con unidades de [masa]/[tiempo], por ejemplo kg/h, son:

$$\{\text{velocidad de acumulación de materia}\} = \left(\frac{\partial(\rho A \Delta z)}{\partial t} \right) \Bigg|_{z+\frac{1}{2}\Delta z}$$

$$\{\text{velocidad de entrada de materia}\} = v A \rho|_z$$

$$\{\text{velocidad de salida de materia}\} = v A \rho|_{z+\Delta z}$$

donde v en [longitud]/[tiempo], por ejemplo m/h, es la velocidad lineal del fluido. El término de acumulación se expresa con una derivada parcial debido a que existen dos variables independientes, t y z , y la derivada se hace con respecto t manteniendo z constante. Las derivadas parciales a utilizar en este libro siempre se harán con respecto a una variable independiente manteniendo constantes las restantes. La evaluación del término de acumulación se realizará en $z + \frac{1}{2} \Delta z$. En adelante, a fin de simplificar la notación, ambas situaciones no se indicarán explícitamente en las ecuaciones. Con todo esto, el balance es:

$$\frac{\partial(\rho A \Delta z)}{\partial t} = v A \rho|_z - v A \rho|_{z+\Delta z} \quad (21)$$

Como A es constante y Δz no es función del tiempo, la expresión anterior se simplifica a:

$$\Delta z \frac{\partial \rho}{\partial t} = v \rho|_z - v \rho|_{z+\Delta z} \quad (22)$$

Dividiendo ambos miembros por Δz , y reordenando el miembro derecho, se tiene:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{v \rho|_{z+\Delta z} - v \rho|_z}{\Delta z} \quad (23)$$

Aplicando el límite para Δz tendiendo a cero, y utilizando la definición de derivada parcial, resulta el balance final:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial(v \rho)}{\partial z} \quad (24)$$

Balance por componente

El balance por componente químico es también denominado ecuación de continuidad por componente. Al contrario de lo que ocurre con la cantidad total de materia, un componente puede ser generado o consumido en el sistema de acuerdo a las reacciones químicas presentes; por lo tanto, el término de generación no es nulo. En forma general, este balance se puede expresar como:

$$\{\text{velocidad de acumulación del componente}\} =$$

$$\{\text{velocidad de entrada del componente}\} + \{\text{velocidad de generación del componente}\}$$

$$- \{\text{velocidad de salida del componente}\}$$

Las unidades de cada término deben ser [materia]/[tiempo]. Sólo se puede escribir un balance de este tipo por cada componente presente en el sistema. Entonces, si en el sistema están presentes NC componentes, la cantidad de balances de este tipo serán también NC . Sin embargo, si se plantea también la ecuación de continuidad total, sólo se podrán plantear $NC-1$ balances de componentes. Esto es así porque el balance global no es independiente de los balances de componentes como se verá en el siguiente ejemplo.

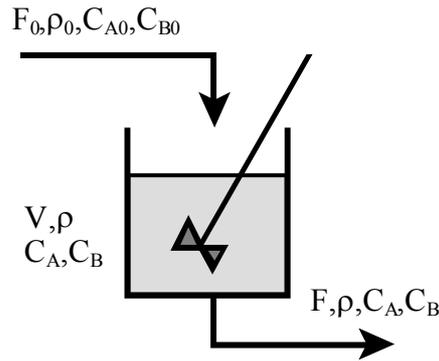


Figura 3: Reactor CSTR.

Considere el reactor agitado continuo CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) mostrado en la Figura 3. En él ocurre la reacción irreversible $A \rightarrow B$. La velocidad de reacción general es r . Debido a que es práctica generalizada trabajar con concentraciones molares en los sistemas que involucran reacciones químicas, la unidad que se utilizará para cuantificar la cantidad de cada componente será el mol. De esta forma, los términos del balance instantáneo para el componente A, expresado en mol/h, planteado para el volumen líquido V son:

$$\{\text{velocidad de acumulación del componente}\} = \frac{d(V C_A)}{dt}$$

$$\{\text{velocidad de entrada del componente}\} = F_0 C_{A0}$$

$$\{\text{velocidad de generación del componente}\} = -V r$$

$$\{\text{velocidad de salida del componente}\} = F C_A$$

donde C_A es la concentración molar del componente A (mol/m^3). Por lo tanto, el balance para el componente A es:

$$\frac{d(V C_A)}{dt} = F_0 C_{A0} - V r - F C_A \quad (25)$$

Como son dos los componentes, es posible plantear un balance adicional para el componente B. Los pasos a seguir son los mismos que se realizaron para A. La única diferencia es el signo del término de generación, esta vez es positivo porque B es generado por la reacción. El correspondiente balance es:

$$\frac{d(V C_B)}{dt} = F_0 C_{B0} + V r - F C_B \quad (26)$$

Si se plantean los dos balances anteriores, ya no es posible incorporar el balance total de materia porque el mismo es combinación lineal de ellos. En efecto, el balance total para este sistema es:

$$\frac{d(V \rho)}{dt} = F_0 \rho_0 - F \rho \quad (27)$$

Si se considera la siguiente relación:

$$PM_A C_A + PM_B C_B = \rho \quad (28)$$

donde PM_A y PM_B son los pesos moleculares de los componentes A y B, respectivamente, es evidente que el balance total de materia se puede obtener multiplicando cada balance de componente por sus respectivos pesos moleculares y sumándolos; es decir:

$$\begin{aligned} PM_A \frac{d(V C_A)}{dt} &= PM_A (F_0 C_{A0} - V r - F C_A) \\ + PM_B \frac{d(V C_B)}{dt} &= PM_B (F_0 C_{B0} + V r - F C_B) \end{aligned} \quad (29)$$

$$\frac{d(V \rho)}{dt} = F_0 \rho_0 - F \rho$$

Para obtener este resultado se consideró que $PM_A = PM_B$ debido a la estequiometría de la reacción y al principio de conservación de materia que debe respetar una reacción química (ley de Lavoisier). De esta manera, se deben seleccionar sólo dos de dichos balances para trabajar. Por lo general, se retiene el global y se elimina un balance de componente (casi siempre el de mayor concentración o el inerte).

Frecuentemente se desea que el balance por componente exprese la variación de la concentración y no de la cantidad total del mismo. Para lograr este cometido se procede a descomponer el miembro izquierdo del balance aplicando la definición de derivada de un producto; para el componente A, el resultado es:

$$C_A \frac{dV}{dt} + V \frac{dC_A}{dt} = F_0 C_{A0} - V r - F C_A \quad (30)$$

Por otra parte, si se aplica la definición de derivada de un producto al miembro izquierdo del balance global, se tiene:

$$V \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{dV}{dt} = F_0 \rho_0 - F \rho \quad (31)$$

Multiplicando este balance por C_A/ρ , y restando el resultado a la ecuación anterior, se obtiene el balance por componente en la forma deseada:

$$V \frac{dC_A}{dt} = F_0 \left(C_{A0} - C_A \frac{\rho_0}{\rho} \right) - V r + V \frac{C_A}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \quad (32)$$

De forma similar, se obtiene el balance correspondiente a B:

$$V \frac{dC_B}{dt} = F_0 \left(C_{B0} - C_B \frac{\rho_0}{\rho} \right) + V r + V \frac{C_B}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \quad (33)$$

Si la densidad de la mezcla se mantiene constante, $\rho_0 = \rho$, ambos balance simplifican a:

$$V \frac{dC_A}{dt} = F_0 (C_{A0} - C_A) - V r \quad (34)$$

$$V \frac{dC_B}{dt} = F_0 (C_{B0} - C_B) + V r \quad (35)$$

Lo interesante de esta forma de plantear el balance es que se plantea en forma explícita que las concentraciones de las especies en el reactor son independientes de la corriente de salida ya que ésta no aparece en ninguna de las dos ecuaciones.

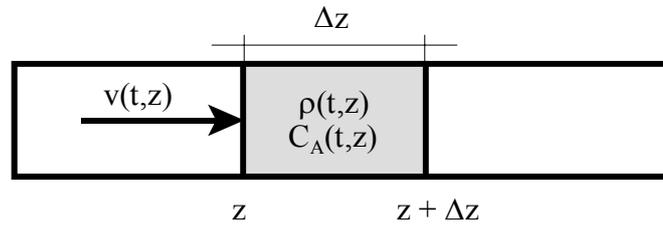


Figura 4: Reactor tubular.

Considere ahora el reactor tubular mostrado en la Figura 4. Es un sistema con parámetros distribuidos. Si se supone nuevamente flujo pistón y se toma la misma reacción química del ejemplo anterior, los términos del balance para el componente A en el volumen de control $A \Delta z$ son:

$$\{\text{velocidad de acumulación del componente}\} = \frac{\partial(C_A A \Delta z)}{\partial t}$$

$$\{\text{velocidad de entrada del componente}\} = v A C_A|_z$$

$$\{\text{velocidad de generación del componente}\} = -r A \Delta z$$

$$\{\text{velocidad de salida del componente}\} = v A C_A|_{z+\Delta z}$$

Por lo tanto, el balance es:

$$\frac{\partial(C_A A \Delta z)}{\partial t} = v A C_A|_z - r A \Delta z - v A C_A|_{z+\Delta z} \quad (36)$$

Dividiendo por $A \Delta z$, y reordenando, se tiene:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{v C_A|_{z+\Delta z} - v C_A|_z}{\Delta z} - r \quad (37)$$

Aplicando el límite para Δz tendiendo a cero, y la definición de derivada parcial, se obtiene el balance final:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial(v C_A)}{\partial z} - r \quad (38)$$

Se deja para el lector demostrar que cuando existe flujo difusivo axial cuya densidad es j_A en $\text{mol}/(\text{h m}^2)$, el balance es:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial(v C_A)}{\partial z} - \frac{\partial j_A}{\partial z} - r \quad (39)$$

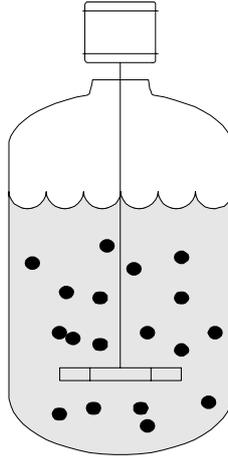


Figura 5: Extractor sólido-líquido.

Otro ejemplo a analizar es la extracción con solvente desde un sólido. En este caso se desea disolver un sólido A contenido en una matriz sólida utilizando un solvente B (Figura 5). El equipo funciona en modo *batch*; esto es, se realiza la carga de sólido y solvente, y se procede a agitar hasta completar la extracción. Por lo tanto, durante la operación no entra ni sale corriente alguna del equipo. Para realizar el balance se tomará como volumen de control la fase líquida V_L . Los términos del balance para el componente A en mol/h son:

$$\{\text{velocidad de acumulación del componente}\} = \frac{d(V_L C_A)}{dt}$$

$$\{\text{velocidad de entrada del componente}\} = J_A$$

$$\{\text{velocidad de generación del componente}\} = 0$$

$$\{\text{velocidad de salida del componente}\} = 0$$

donde J_A es el flujo del componente A desde el sólido hacia el líquido. De todo esto, y considerando que V_L es constante, el balance es:

$$V_L \frac{dC_A}{dt} = J_A \quad (40)$$

Se deja al lector el planteo del balance para el componente B y el planteo del balance total.

Para completar la presentación de balances por componentes, se analizará una aplicación del balance integral. Si durante la operación del extractor líquido se detiene la operación del mismo en el instante t , y se procede a agregar una carga adicional de solvente M_B en kg, la concentración de B resultante después de la carga se puede obtener a partir de un balance integral. Si se selecciona Δt para que abarque la carga, los términos del balance son:

$$\{\text{cantidad de componente en } t + \Delta t\} = V_L C_B \Big|_{t+\Delta t}$$

$$\{\text{cantidad de componente en } t\} = V_L C_B \Big|_t$$

$$\{\text{cantidad de componente que ingresó durante } \Delta t\} = \int_t^{t+\Delta t} \frac{M_B}{PM_B} \delta\left(\xi - \left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right)\right) d\xi$$

$$\{\text{cantidad de componente que salió durante } \Delta t\} = 0$$

Con esto, el balance es:

$$V_L C_B|_{t+\Delta t} = V_L C_B|_t + \int_t^{t+\Delta t} \frac{M_B}{PM_B} \delta(\xi - (t + \frac{1}{2} \Delta t)) d\xi \quad (41)$$

donde PM_B es el peso molecular de B. El aporte de la difusión se desprecia debido a que el agitador está detenido. La integral se realiza para todo el periodo considerado, pero como la carga ocurre en un punto temporal, en este caso $t + \frac{1}{2} \Delta t$, es necesaria la utilización de la función delta Dirac para contemplar esta situación. Considerando la principal propiedad de esta función:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(a) \quad (42)$$

la forma final del balance es:

$$V_L C_B|_{t+\Delta t} = V_L C_B|_t + \frac{M_B}{PM_B} \quad (43)$$

Una alternativa para deducir este balance es considerar que el solvente ingresa con un caudal másico W_B desconocido; entonces, el balance es:

$$V_L C_B|_{t+\Delta t} = V_L C_B|_t + \frac{1}{PM_B} \int_t^{t+\Delta t} W_B dt \quad (44)$$

Aunque se desconoce el caudal, se conoce el resultado de la integral, éste es M_B . Por lo tanto, se vuelve a obtener la ecuación (43).

Aparte de las concentraciones molares, es común utilizar fracciones másicas o fracciones molares en los balances por componentes. Por este motivo, a continuación se plantean algunas definiciones básicas (Bird *et al.*, 1995):

densidad de la solución [masa]/[volumen]: $\rho = \sum_{j=1}^{NC} \rho_j$

concentración de masa del componente j : $\rho_j = C_j PM_j$

fracción másica de j : $w_j = \frac{\rho_j}{\rho}$

densidad molar [mol]/[volumen]: $C = \sum_{j=1}^{NC} C_j$

concentración molar de j : $C_j = \frac{\rho_j}{PM_j}$

fracción molar de j : $x_j = \frac{C_j}{C}$

peso molecular medio: $PM = \frac{\rho}{C}$

Con estas definiciones se pueden plantear las siguientes relaciones:

$$\sum_{j=1}^{NC} x_j = 1 \quad (45)$$

$$\sum_{j=1}^{NC} w_j = 1 \quad (46)$$

$$\sum_{j=1}^{NC} x_j PM_j = PM \quad (47)$$

$$\sum_{j=1}^{NC} \frac{w_j}{PM_j} = \frac{1}{PM} \quad (48)$$

$$x_j = \frac{\frac{w_j}{PM_j}}{\frac{1}{PM}} \quad (49)$$

$$w_j = \frac{x_j PM_j}{PM} \quad (50)$$

Balance de energía

El balance de energía es importante cuando existen cambios de temperatura que deben ser tenidos en cuenta. Por ejemplo, en un reactor la conversión será afectada por la temperatura a través de la constante cinética y de equilibrio; a su vez, la reacción afectará a la temperatura mediante la generación de calor.

La ley de conservación de energía es planteada por el primer principio de la termodinámica. La energía del sistema depende no sólo de la temperatura sino también de la cantidad de materia y de su composición. Por este motivo, el balance de materia siempre está asociado al de energía.

Para un sistema abierto que intercambia energía a través de su frontera, y considerando que bajo las condiciones presentes en las plantas químicas el término de generación de energía es nulo, el balance instantáneo de energía puede ser escrito como:

$\{\text{velocidad de acumulación}\} = \{\text{velocidad de entrada}\} - \{\text{velocidad de salida}\}$
--

Las unidades de cada término deben ser [energía]/[tiempo], por ejemplo J/h. Sólo se puede plantear una ecuación de este tipo para cada volumen de control.

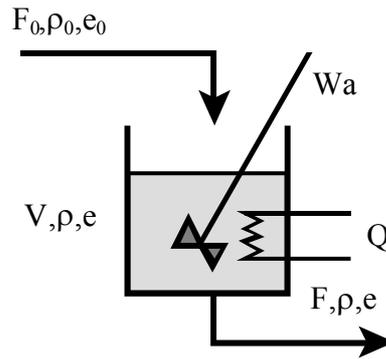


Figura 6: Tanque calefactor.

La Figura 6 muestra un tanque calefactor agitado continuo. Los términos del balance son:

$$\{\text{velocidad de acumulación}\} = \frac{d(V \rho e)}{dt}$$

$$\{\text{velocidad de entrada}\} = F_0 \rho_0 e_0 + Q + Wn$$

$$\{\text{velocidad de salida}\} = F \rho e$$

donde e es la energía total específica [energía]/[masa], Q es el flujo de calor [energía]/[tiempo], y Wn es la potencia neta que recibe el sistema [energía]/[tiempo]. Esta última está compuesta por la potencia que suministra el fluido que ingresa, más la potencia del agitador, más la potencia que destina el sistema para expulsar el líquido que sale; es decir:

$$Wn = F_0 P_0 + Wa - F P \quad (51)$$

donde P_0 y P son las presiones de entrada y de salida respectivamente [fuerza]/[área], y Wa es la potencia del agitador [energía]/[tiempo].

Se puede demostrar que los términos que consideran la potencia debida al fluido tienen la forma adecuada. En efecto, considerando que potencia es igual a fuerza por velocidad, que fuerza es igual a presión por área, y que caudal volumétrico es igual a área por velocidad, se tiene:

$$f v = P A v = P F \quad (52)$$

La energía se define como:

$$e = u + ek + ep \quad (53)$$

donde u es la energía interna específica, ek es la energía cinética específica, y ep es la energía potencial específica. La energía cinética específica se define como:

$$ek = \frac{1}{2} v^2 \quad (54)$$

Cuando sólo se considera el campo gravitatorio, la energía potencial específica es:

$$ek = g y \quad (55)$$

donde g es la aceleración de la gravedad 9.81 m/s^2 , y y es la altura del punto considerado.

Con lo planteado, el balance es:

$$\frac{d(V \rho e)}{dt} = F_0 \rho_0 e_0 + Q + Wn - F \rho e \quad (56)$$

En el sistema considerado, como en la mayoría de los sistemas químicos, se pueden despreciar los cambios de energía cinética y potencial frente a los cambios de energía interna; o si no es así, siempre es posible separar el balance de energía total (utilizando el balance de cantidad de movimiento) en un balance de energía térmica y otro de energía mecánica (la ecuación de Bernoulli). Entonces, el balance de energía se transforma en:

$$\frac{d(V \rho u)}{dt} = F_0 \rho_0 u_0 + Q + Wn - F \rho u \quad (57)$$

Reemplazando la definición de potencia neta, ecuación (51), y reordenando, resulta:

$$\frac{d(V \rho u)}{dt} = F_0 \rho_0 \left(u_0 + \frac{P_0}{\rho_0} \right) + Q + Wa - F \rho \left(u + \frac{P}{\rho} \right) \quad (58)$$

Recordando la definición de entalpía específica:

$$h = u + \frac{P}{\rho} \quad (59)$$

el balance de energía se transforma en:

$$\frac{d(V \rho h)}{dt} - \frac{d(V P)}{dt} = F_0 \rho_0 h_0 + Q + Wa - F \rho h \quad (60)$$

Por último, aplicando la definición de derivada de un producto al segundo término del miembro izquierdo, se tiene:

$$\frac{d(V P)}{dt} = P \frac{dV}{dt} + V \frac{dP}{dt} \quad (61)$$

De esta expresión, se deduce que si los cambios de volumen y de presión son despreciables (una buena suposición para líquidos), el término considerado se anula, y la forma final del balance es:

$$\frac{d(V \rho h)}{dt} = F_0 \rho_0 h_0 + Q + Wa - F \rho h \quad (62)$$

Si dicha suposición no es posible, el balance debe quedar como:

$$\frac{d(V \rho u)}{dt} = F_0 \rho_0 h_0 + Q + Wa - F \rho h \quad (63)$$

Estados de referencia

La última ecuación obtenida permite calcular la velocidad de acumulación de energía para el sistema de la Figura 6. Sin embargo, el verdadero significado de este balance está oculto por la forma de la misma. En efecto, considere la etapa de descarga del tanque calefactor. En ella, el agitador se detiene ($Wa = 0$), se deja de suministrar calor ($Q = 0$), se suspende la alimentación ($F_0 = 0$), mientras la descarga continua ($F > 0$). En estas condiciones, la velocidad de acumulación de energía es negativa; es decir, el sistema pierde energía. Por otra parte, se sabe que si aumenta la temperatura, la velocidad de acumulación de energía debe ser positiva porque la energía aumenta con la temperatura. Entonces, si en este caso se está perdiendo energía ¿eso significa que disminuirá la temperatura del tanque?. Si la respuesta es

afirmativa, se puede formular el heurístico: “Trate de ser siempre el último cuando se sirve champaña porque ésta se enfriará cada vez más a medida que se sirve”. Lamentablemente, de la triste experiencia, se sabe que nunca a nadie se le congeló el champaña mientras lo estaba sirviendo; ergo, el razonamiento seguido falló estrepitosamente en alguna parte.

Ciertamente, el error se cometió al considerar que el descenso de temperatura es el único fenómeno posible que justifica la disminución de energía. En este caso, no es el único mecanismo implicado en el efecto observado; es más, ni siquiera es un fenómeno posible. La verdadera responsable del descenso de energía es la pérdida de materia ya que, al descargar líquido del tanque, la misma se lleva la energía que tiene asociada, causando así una disminución de energía sin alterar la temperatura.

Otro problema originado por la forma de la ecuación (62) y (63) es que necesitan estimaciones de las energías internas y las entalpías absolutas. Los valores absolutos de las mismas son imposibles de medir, y lo mismo ocurre con la energía potencial y cinética. Por ejemplo, ¿cuál es la energía cinética del conductor de un automóvil que se desplaza a velocidad v ? Depende a quién le pregunte. El acompañante estará dispuesto a jurar que es nula; mientras que un peatón estará dispuesto a atestiguar en un juicio que el móvil se desplazaba con una elevada energía cinética. El mismo dilema se presenta a la hora de asignarle un valor de entalpía a 1 kg de agua a 25 °C. Seguramente, el valor que estaría dispuesto a darle una persona que vive en el trópico diferirá del valor que propondría una persona que vive en el polo norte.

Del ejemplo anterior, queda claro que no es posible asignar valores absolutos de energía. Sin embargo, es posible medir la diferencia de energía entre dos estados diferentes. Ese valor sí es independiente del observador. Más aún, recordando la definición de capacidades calorífica, C_p y C_v , se pueden estimar las diferencias de energía interna y de entalpía, Δu y Δh , entre el estado 1 y el 0 como sigue:

$$\Delta u = u_1 - u_0 = \int_{T_0}^{T_1} C_v(T) dT \quad (64)$$

$$\Delta h = h_1 - h_0 = \int_{T_0}^{T_1} C_p(T) dT \quad (65)$$

Es conveniente tener presente que para fluidos incompresibles $C_p = C_v$, mientras que para gases ideales $C_p = C_v + R$, donde R es la constante de los gases ideales.

Para resolver ambos problemas, el significado oscuro y la imposibilidad de medir energías absolutas, la ecuación (62) será modificada para analizar la acumulación de energía específica, excluyendo el efecto de la cantidad de materia, y para referir sólo a variaciones de energía. Por ello, se modifica el miembro izquierdo de dicha ecuación aplicando la definición de derivada de un producto:

$$V \rho \frac{dh}{dt} + h \frac{d(V \rho)}{dt} = F_0 \rho_0 h_0 + Q + Wa - F \rho h \quad (66)$$

Luego, se plantea el balance de materia total:

$$\frac{d(V \rho)}{dt} = F_0 \rho_0 - F \rho \quad (67)$$

A continuación, se elige un *estado de referencia* arbitrario a una temperatura T_r para la cual la entalpía del líquido es hr . Multiplicando el balance de materia total por hr , y restándolo al balance de energía, ecuación (62), se obtiene:

$$V \rho \frac{dh}{dt} + (h - hr) \frac{d(V \rho)}{dt} = F_0 \rho_0 (h_0 - hr) + Q + Wa - F \rho (h - hr) \quad (68)$$

Aplicando la definición de diferencias de entalpía, el balance es:

$$V \rho \frac{dh}{dt} + \Delta h \frac{d(V \rho)}{dt} = F_0 \rho_0 \Delta h_0 + Q + Wa - F \rho \Delta h \quad (69)$$

Si bien el estado de referencia es arbitrario, tomar como estado de referencia el líquido en el tanque, es decir $hr = h$, tiene dos ventajas: simplifica la ecuación al anular dos términos, y si el rango de temperaturas no es amplio permite suponer que las capacidades caloríficas son constantes. Gracias a la primera, el balance se reduce a:

$$V \rho \frac{dh}{dt} = F_0 \rho_0 \Delta h_0 + Q + Wa \quad (70)$$

y gracias a la segunda, el balance se reduce a:

$$V \rho C_p \frac{dT}{dt} = F_0 \rho_0 C_{p_0} (T_0 - T) + Q + Wa \quad (71)$$

donde para el término de acumulación se aplicó la definición de C_p :

$$\frac{dh}{dt} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \frac{dT}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} \quad (72)$$

La condición de P constante, o con variación lenta, se cumple automáticamente porque es la suposición que se realizó para utilizar la entalpía en el término de acumulación de la ecuación (62) en lugar de la energía interna.

En el caso que hubiera quedado el término de acumulación en función de la energía interna, ecuación (63), y seleccionando como estado de referencia el líquido en el tanque, se puede demostrar que el balance es:

$$V \rho \frac{du}{dt} - \frac{P}{\rho} \frac{d(V \rho)}{dt} = F_0 \rho_0 \Delta h_0 + Q + Wa \quad (73)$$

Aplicando la definición de derivada de un producto para el segundo término del miembro izquierdo, se tiene:

$$\frac{P}{\rho} \frac{d(V \rho)}{dt} = \frac{P}{\rho} \left(\rho \frac{dV}{dt} + V \frac{d\rho}{dt} \right) \quad (74)$$

Se puede ver que el término es despreciable si se trata de un líquido (densidad alta y casi constante) y el volumen varía lentamente. Si se supone que V es constante, o que varía lentamente, se puede utilizar la definición de C_v :

$$\frac{du}{dt} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{dt} = C_v \frac{dT}{dt} \quad (75)$$

para obtener:

$$V \rho C_v \frac{dT}{dt} = F_0 \rho_0 C_{p_0} (T_0 - T) + Q + Wa \quad (76)$$

Si la condición de V constante no se cumple, se deberá trabajar con la ecuación (73). Si se combina esta última con el balance de materia, ecuación (67), resulta:

$$V \rho \frac{du}{dt} = F_0 \rho_0 \Delta h_0 + Q + Wa + \frac{P}{\rho} (F_0 \rho_0 - F \rho) \quad (77)$$

Para líquidos, debido a su elevada densidad, se puede despreciar el último término del miembro derecho para dar:

$$V \rho \frac{du}{dt} = F_0 \rho_0 \Delta h_0 + Q + Wa \quad (78)$$

Las expresiones finales obtenidas para el balance de energía, ecuaciones (70), (71), (76), (77) y (78) resolvieron los dos problemas que motivaron sus desarrollos. Por un lado, al no aparecer en dichas ecuaciones la descarga de fluido, es indudable que ella no afecta la entalpía específica del sistema ni su temperatura. Por otro lado, sólo se necesitan estimar diferencias de entalpías o de temperaturas.

Otra forma de evitar la utilización de valores absolutos de energía es a través de los balances integrales. Suponga que en el tiempo t se detiene la carga y la descarga en el tanque calefactor, se detiene también el calentamiento, y en el tiempo $t + \frac{1}{2} \Delta t$ se agrega una masa M_L de líquido a T_L con entalpía h_L . Se desea conocer la energía para el tiempo $t + \Delta t$. El planteo general del balance integral es:

$$\begin{aligned} &\{\text{cantidad de energía en } t + \Delta t\} - \{\text{cantidad de energía en } t\} = \\ &\{\text{cantidad de energía que ingresó durante } \Delta t\} - \{\text{cantidad de energía que salió durante } \Delta t\} \end{aligned}$$

Para el sistema que se está analizando, los términos del balance son:

$$\{\text{cantidad de energía en } t + \Delta t\} = V \rho h|_{t+\Delta t}$$

$$\{\text{cantidad de energía en } t\} = V \rho h|_t$$

$$\{\text{cantidad de energía que ingresó durante } \Delta t\} = \int_t^{t+\Delta t} M_L h_L \delta(\xi - (t + \frac{1}{2} \Delta t)) d\xi$$

$$\{\text{cantidad de energía que salió durante } \Delta t\} = 0$$

Estos términos se obtienen haciendo las mismas consideraciones que se plantearon para desarrollar la ecuación (62). Con ellos, el balance es:

$$V \rho h|_{t+\Delta t} - V \rho h|_t = \int_t^{t+\Delta t} M_L h_L \delta(\xi - (t + \frac{1}{2} \Delta t)) d\xi \quad (79)$$

Aplicando la propiedad de la función delta Dirac, resulta:

$$V \rho h|_{t+\Delta t} = V \rho h|_t + M_L h_L \quad (80)$$

Por otra parte, se tiene que el balance integral de materia es:

$$V \rho|_{t+\Delta t} = V \rho|_t + M_L h_L \quad (81)$$

Multiplicando esta ecuación por $h|_t$ y restándola de la ecuación (80), se tiene:

$$V \rho (h - h|_t)|_{t+\Delta t} = M_L (h_L - h|_t) \quad (82)$$

Suponiendo C_p constante, se obtiene:

$$V \rho (T - T|_t)|_{t+\Delta t} = M_L (T_L - T|_t) \quad (83)$$

El calor de reacción

Considere el reactor refrigerado de la Figura 7, al mismo ingresan NC componentes y ocurre una reacción exotérmica con velocidad general r . Realizando las mismas consideraciones que dieron origen a la ecuación (62), los términos del balance de energía son:

$$\{\text{velocidad de acumulación}\} = \frac{d}{dt} \left(V \sum_{j=1}^{NC} C_j h_j \right)$$

$$\{\text{velocidad de entrada}\} = F_0 \sum_{j=1}^{NC} C_{j0} h_{j0} + Wa$$

$$\{\text{velocidad de salida}\} = F \sum_{j=1}^{NC} C_j h_j - Q$$

donde esta vez las h son entalpías molares en J/mol. En rigor, se debería trabajar con las entalpías molares parciales, pero se considera que para este caso es una buena aproximación utilizar las entalpías molares; es decir, se tiene una solución regular. Entonces, el balance es:

$$\frac{d}{dt} \left(V \sum_{j=1}^{NC} C_j h_j \right) = F_0 \sum_{j=1}^{NC} C_{j0} h_{j0} + Wa - F \sum_{j=1}^{NC} C_j h_j - Q \quad (84)$$

Note que el conocido calor generado por la reacción no figura en esta ecuación y, dado que se ha establecido que no existe generación de energía, no debe ser agregado. Sin embargo, antes de tirar al fuego los libros de reactores, observe que la ecuación así planteada es correcta, pero no es posible usarla porque no es posible evaluar las entalpías absolutas.

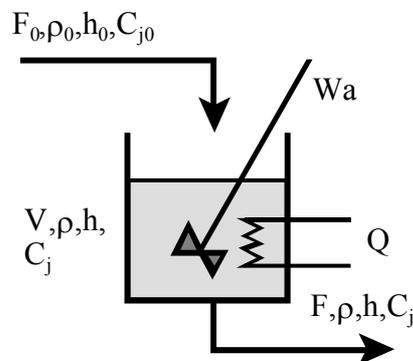


Figura 7: Reactor CSTR refrigerado.

Para que el balance de energía sea útil, se debe expresar en términos de diferencias de entalpías. A fin de lograr esto, se escribe el término de acumulación aplicando la definición de derivada de un producto:

$$\frac{d}{dt} \left(V \sum_{j=1}^{NC} C_j h_j \right) = \sum_{j=1}^{NC} h_j \frac{d(V C_j)}{dt} + V \sum_{j=1}^{NC} C_j \frac{dh_j}{dt} \quad (85)$$

Reemplazando esta expresión en el balance de energía, resulta:

$$\sum_{j=1}^{NC} h_j \frac{d(V C_j)}{dt} + V \sum_{j=1}^{NC} C_j \frac{dh_j}{dt} = F_0 \sum_{j=1}^{NC} C_{j0} h_{j0} + Wa - F \sum_{j=1}^{NC} C_j h_j - Q \quad (86)$$

Por otra parte, el balance para el componente j es:

$$\frac{d(V C_j)}{dt} = F_0 C_{j0} + \alpha_j r V - F C_j \quad (87)$$

donde α_j es el coeficiente estequiométrico del compuesto j , positivo para los productos y negativo para los reactivos.

Multiplicando cada balance de componente por su correspondiente h_j , y sumándolas, resulta:

$$\sum_{j=1}^{NC} h_j \frac{d(V C_j)}{dt} = F_0 \sum_{j=1}^{NC} h_j C_{j0} + V r \sum_{j=1}^{NC} \alpha_j h_j - F \sum_{j=1}^{NC} h_j C_j \quad (88)$$

La sumatoria del segundo término del miembro derecho es la mentada entalpía de reacción general ΔH (sin base) a la temperatura T , esto es:

$$\Delta H = \sum_{j=1}^{NC} \alpha_j h_j \quad (89)$$

Generalmente, se puede obtener la entalpía de reacción ΔHr en bibliografía a una temperatura de referencia Tr , la corrección se realiza utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta H = \Delta Hr + \int_{Tr}^T \Delta Cp dT \quad (90)$$

donde la variación de capacidad calorífica ΔCp se define como:

$$\Delta Cp = \sum_{j=1}^{NC} \alpha_j Cp_j \quad (91)$$

Restando la ecuación (88) a la ecuación (86) considerando la ecuación (89), se tiene:

$$V \sum_{j=1}^{NC} C_j \frac{dh_j}{dt} = F_0 \sum_{j=1}^{NC} C_{j0} (h_{j0} - h_j) + V r (-\Delta H) + Wa - Q \quad (92)$$

Este último balance incorpora el calor de reacción; pero no fue porque se haya considerado un término de generación de energía, sino porque los reactivos entregan (en una reacción exotérmica) la energía que tenían al ingresar al sistema para transformarse en productos. En efecto, el primer término del miembro derecho refleja la energía entregada por los reactivos para alcanzar la temperatura del reactor, descienden su temperatura de T_0 a T entregando calor sensible. El segundo término es la energía que entregan los reactivos para transformarse en productos, es el calor de reacción.

Suponiendo C_p constantes, una buena suposición si las temperaturas T_0 y T no son muy diferentes, se tiene:

$$V \sum_{j=1}^{NC} C_j C_{p_j} \frac{dT}{dt} = F_0 \sum_{j=1}^{NC} C_{j_0} C_{p_j} (T_0 - T) + V r (-\Delta H) + Wa - Q \quad (93)$$

Si se trabaja con la densidad molar, la expresión se transforma en:

$$V C C_p \frac{dT}{dt} = F_0 C_0 C_{p_0} (T_0 - T) + V r (-\Delta H) + Wa - Q \quad (94)$$

donde C_p es la capacidad calorífica molar de la mezcla, y depende de la composición como sigue:

$$C_p = \sum_{j=1}^{NC} x_j C_{p_j} \quad (95)$$

Si el C_p de la mezcla está expresado por unidad de masa, el balance se puede escribir como:

$$V \rho C_p \frac{dT}{dt} = F_0 \rho_0 C_{p_0} (T_0 - T) + V r (-\Delta H) + Wa - Q \quad (96)$$

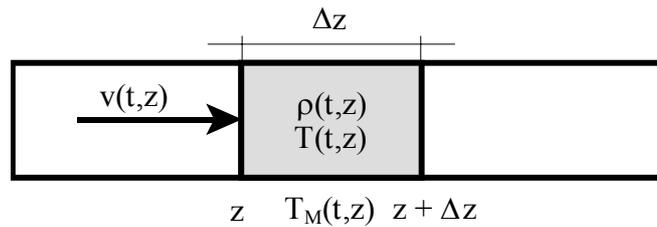


Figura 8: Calentador tubular.

Para terminar, se estudiará un sistema con parámetros distribuidos. El sistema de la Figura 8 es un calentador tubular donde un líquido recorre su interior para ser calentado. La temperatura de la pared T_M es función del tiempo y de la posición. El volumen de control será una rodaja de espesor Δz (se supone flujo pistón). Los términos del balance microscópico son:

$$\{\text{velocidad de acumulación}\} = \frac{\partial(\rho A \Delta z h)}{\partial t}$$

$$\{\text{velocidad de entrada}\} = v A \rho h|_z + A q|_z + \Delta Q$$

$$\{\text{velocidad de salida}\} = v A \rho h|_{z+\Delta z} + A q|_{z+\Delta z}$$

donde q es la densidad de flujo de calor [energía]/([tiempo] [área]), y ΔQ es el flujo de calor que el líquido recibe de la pared. Con esto, el balance es:

$$\frac{\partial(\rho A \Delta z h)}{\partial t} = v A \rho h|_z + A q|_z + \Delta Q - v A \rho h|_{z+\Delta z} - A q|_{z+\Delta z} \quad (97)$$

Como A es constante y Δz es independiente del tiempo, resulta:

$$\Delta z \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} = v \rho h|_z + q|_z + \frac{1}{A} \Delta Q - v \rho h|_{z+\Delta z} - q|_{z+\Delta z} \quad (98)$$

Dividiendo ambos miembros por Δz y reordenando, se tiene:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} = -\frac{v \rho h|_{z+\Delta z} - v \rho h|_z}{\Delta z} - \frac{q|_{z+\Delta z} - q|_z}{\Delta z} + \frac{1}{A} \frac{\Delta Q}{\Delta z} \quad (99)$$

Aplicando el límite para Δz tendiendo a cero, y utilizando la definición de derivada parcial, el balance se transforma en:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} = -\frac{\partial(v \rho h)}{\partial z} - \frac{\partial q}{\partial z} + \frac{1}{A} \frac{\partial Q}{\partial z} \quad (100)$$

Para escribir en una forma más conveniente este balance, se aplica la definición de derivada de un producto al miembro izquierdo y al primero del miembro derecho, esto es:

$$h \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial h}{\partial t} = -h \frac{\partial(v \rho)}{\partial z} - v \rho \frac{\partial h}{\partial z} - \frac{\partial q}{\partial z} + \frac{1}{A} \frac{\partial Q}{\partial z} \quad (101)$$

Por otra parte, el balance de materia es:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(v \rho)}{\partial z} \quad (102)$$

Multiplicando esta ecuación por h y restándola de la anterior, se tiene:

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} = -v \rho \frac{\partial h}{\partial z} - \frac{\partial q}{\partial z} + \frac{1}{A} \frac{\partial Q}{\partial z} \quad (103)$$

Aplicando la definición de C_p , se tiene la forma final:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v \rho C_p \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{\partial q}{\partial z} + \frac{1}{A} \frac{\partial Q}{\partial z} \quad (104)$$

Balance de cantidad de movimiento

El balance de cantidad de movimiento, $M v$, es una generalización de la segunda ley del movimiento de Newton que plantea:

$$M a = f \quad (105)$$

donde a es la aceleración [longitud]/[tiempo²] que adquiere el volumen de control de masa M [masa] debido a la acción de la fuerza f [fuerza]. En forma general, el balance es:

$$\begin{aligned} & \{\text{velocidad de acumulación de cantidad de movimiento}\} = \\ & \quad \{\text{velocidad de entrada de cantidad de movimiento}\} \\ & - \{\text{velocidad de salida de cantidad de movimiento}\} + \{\text{fuerzas}\} \end{aligned}$$

Las unidades de cada término son [masa] [longitud]/[tiempo²] o [fuerza]. Para un volumen de control, se plantea una sola ecuación vectorial, o tres escalares (una por cada coordenada espacial). Su estudio es todo un campo, el de la Mecánica de los Fluidos, que está fuera del alcance de este libro. Sólo se verán algunos ejemplos para dar una idea general.

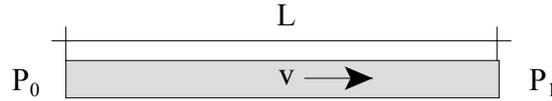


Figura 9: Tubería recta.

Los términos del balance para la tubería recta mostrada en la Figura 9, tomando como volumen de control el líquido contenido en ella, son:

$$\{\text{velocidad de acumulación de cantidad de movimiento}\} = \frac{d(AL \rho v)}{dt}$$

$$\{\text{velocidad de entrada de cantidad de movimiento}\} = Av(\rho v)$$

$$\{\text{velocidad de salida de cantidad de movimiento}\} = Av(\rho v)$$

$$\{\text{fuerzas}\} = AP_0 - AP_1 - fr$$

donde A es la sección transversal del tubo, L su longitud, P_0 la presión a la entrada, P_1 la presión a la salida, y fr es la fuerza de rozamiento. Con esto, el balance es:

$$\frac{d(AL \rho v)}{dt} = Av(\rho v) - Av(\rho v) + AP_0 - AP_1 - fr \quad (106)$$

Debido a que el área, la densidad y la longitud son constantes, se tiene:

$$\rho \frac{dv}{dt} = \frac{P_0 - P_1}{L} - \frac{fr}{AL} \quad (107)$$

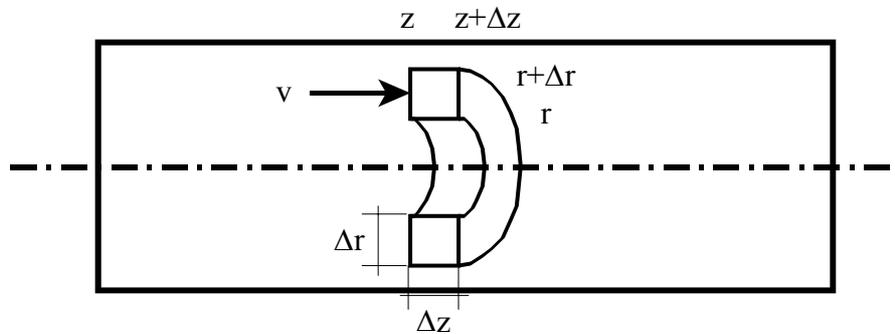


Figura 10: Perfil en la tubería.

Sea la misma tubería, pero ahora se desea analizar el perfil de velocidades. Esta vez, no se supone flujo pistón; por lo tanto, el volumen de control será el anillo mostrado en la Figura 10. Los términos del balance son:

$$\{\text{velocidad de acumulación de cantidad de movimiento}\} = \frac{\partial(2\pi r \Delta z \Delta r \rho v)}{\partial t}$$

$$\{\text{velocidad de entrada de cantidad de movimiento}\} = 2\pi r \Delta r v(\rho v)|_z$$

$$\{\text{velocidad de salida de cantidad de movimiento}\} = 2\pi r \Delta r v(\rho v)|_{z+\Delta z}$$

$$\{\text{fuerzas}\} = 2\pi r \Delta r P|_z + \tau_{rz} 2\pi r \Delta z|_r - 2\pi r \Delta r P|_{z+\Delta z} - \tau_{rz} 2\pi r \Delta z|_{r+\Delta r}$$

donde τ_{rz} es el esfuerzo cortante que se ejerce en la dirección z , sobre la superficie del líquido situada a una distancia r , por el líquido existente en la región donde r es menor (Bird *et al.*, 1995). Entonces, el balance es:

$$\frac{\partial(2\pi r \Delta z \Delta r \rho v)}{\partial t} = 2\pi r \Delta r v(\rho v)|_z - 2\pi r \Delta r v(\rho v)|_{z+\Delta z} + 2\pi r \Delta r P|_z + \tau_{rz} 2\pi r \Delta z|_r - 2\pi r \Delta r P|_{z+\Delta z} - \tau_{rz} 2\pi r \Delta z|_{r+\Delta r} \quad (108)$$

Considerando constante la densidad, la velocidad independiente de z , y operando, se tiene:

$$r \Delta z \Delta r \rho \frac{\partial v}{\partial t} = r \Delta r P|_z + \tau_{rz} r \Delta z|_r - r \Delta r P|_{z+\Delta z} - \tau_{rz} r \Delta z|_{r+\Delta r} \quad (109)$$

Reordenando nuevamente, resulta:

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{P|_{z+\Delta z} - P|_z}{\Delta z} - \frac{1}{r} \frac{\tau_{rz} r|_{r+\Delta r} - \tau_{rz} r|_r}{\Delta r} \quad (110)$$

Aplicando el límite para Δz y Δr tendiendo a cero y la definición de derivadas parciales, el balance se transforma en:

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial(\tau_{rz} r)}{\partial r} \quad (111)$$

Dado que el fluido es incomprensible, la caída de presión se debe distribuir homogéneamente, entonces:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{P_1 - P_0}{L} \quad (112)$$

Entonces, la forma final del balance es:

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{P_0 - P_1}{L} - \frac{1}{r} \frac{\partial(\tau_{rz} r)}{\partial r} \quad (113)$$

Para terminar, se analizará la aplicación del balance integral para la tubería de la Figura 9. El mismo se puede plantear como:

$$\begin{aligned} &\{ \text{cantidad de movimiento en } t + \Delta t \} - \{ \text{cantidad de movimiento en } t \} = \\ &\quad \{ \text{cantidad de movimiento que ingresó durante } \Delta t \} \\ &\quad - \{ \text{cantidad de movimiento que salió durante } \Delta t \} \\ &\quad + \{ \text{impulso durante } \Delta t \} \end{aligned}$$

Las unidades de cada término son [masa] [longitud]/[tiempo] o [fuerza] [tiempo]. En este balance, la fuerza es sustituida por el *impulso* = $\int_t^{t+\Delta t} f(t) dt$.

Retornando a la Figura 9, en el momento t se hace descender P_0 a P_1 . Se desea realizar un balance integral para determinar la velocidad al cabo de un periodo Δt . Los términos del balance son:

$$\{ \text{cantidad de movimiento en } t + \Delta t \} = AL \rho v|_{t+\Delta t}$$

{cantidad de movimiento en t } = $AL \rho v|_t$

{cantidad de movimiento que ingresó durante Δt } = $\int_t^{t+\Delta t} Av(\rho v) dt$

{cantidad de movimiento que salió durante Δt } = $\int_t^{t+\Delta t} Av(\rho v) dt$

{impulso durante Δt } = $-\int_t^{t+\Delta t} fr dt$

Con esto, el balance es:

$$AL \rho v|_{t+\Delta t} - AL \rho v|_t = \int_t^{t+\Delta t} Av(\rho v) dt - \int_t^{t+\Delta t} Av(\rho v) dt - \int_t^{t+\Delta t} fr dt \quad (114)$$

Simplificando y despejando, se tiene el balance final:

$$v|_{t+\Delta t} = v|_t - \frac{1}{AL \rho} \int_t^{t+\Delta t} fr dt \quad (115)$$

Balances para fases

Cuando en el sistema existen NF fases, es posible plantear los balances de materia, componentes, energía y cantidad de movimiento para cada fase. Todos ellos originarán ecuaciones independientes. Por otra parte, siempre será posible utilizar el balance global, considerando todas las fases, en reemplazo del correspondiente balance de alguna fase en particular. Sin embargo, esta opción no es siempre conveniente. Para ejemplificar estos conceptos se plantearán las distintas alternativas posibles para el equipo evaporador de la Figura 11.

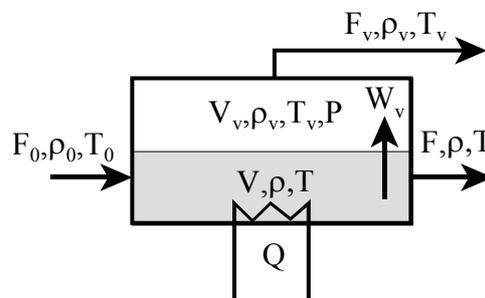


Figura 11: Evaporador de agua.

El sistema contiene dos fases, una fase líquida y una fase vapor. Entonces, es posible plantear un balance para cada fase por separado, y cada uno de estos balances constituirá una ecuación independiente. Es decir, para NF fases es posible plantear NF balances de energía. Uno de esos balances por fase puede ser reemplazado por el global; pero esta opción no es frecuentemente utilizada.

Sólo con el fin de ilustrar las distintas alternativas, se presenta a continuación el desarrollo del balance global, donde el volumen de control es el sistema completo. Los términos de este balance son:

$$\{\text{velocidad de acumulación}\} = \frac{d(\rho_v V_v h_v + \rho V h)}{dt}$$

$$\{\text{velocidad de entrada}\} = F_0 \rho_0 h_0 + Q$$

$$\{\text{velocidad de salida}\} = F \rho h + F_v \rho_v h_v$$

donde se hicieron las mismas consideraciones que originaron la ecuación (62).

$$\frac{d(\rho_v V_v h_v + \rho V h)}{dt} = F_0 \rho_0 h_0 + Q - F \rho h - F_v \rho_v h_v \quad (116)$$

Distribuyendo la derivada en el miembro izquierdo y aplicando la definición de derivada de un producto, resulta:

$$\frac{d(\rho_v V_v h_v + \rho V h)}{dt} = \frac{d(\rho_v V_v h_v)}{dt} + \frac{d(\rho V h)}{dt} \quad (117)$$

$$\frac{d(\rho_v V_v h_v)}{dt} = h_v \frac{d(\rho_v V_v)}{dt} + \rho_v V_v \frac{dh_v}{dt} \quad (118)$$

$$\frac{d(\rho V h)}{dt} = h \frac{d(\rho V)}{dt} + \rho V \frac{dh}{dt} \quad (119)$$

Por otra parte, el balance de materia es:

$$\frac{d(\rho_v V_v + \rho V)}{dt} = F_0 \rho_0 - F \rho - F_v \rho_v \quad (120)$$

Distribuyendo la derivada en el miembro izquierdo, se tiene:

$$\frac{d(\rho_v V_v)}{dt} + \frac{d(\rho V)}{dt} = F_0 \rho_0 - F \rho - F_v \rho_v \quad (121)$$

Si se elige como estado de referencia el líquido en el tanque, se debe multiplicar la última ecuación por h y restarla al balance de energía, ecuación (116), para obtener:

$$(h_v - h) \frac{d(\rho_v V_v)}{dt} + \rho_v V_v \frac{dh_v}{dt} + \rho V \frac{dh}{dt} = F_0 \rho_0 (h_0 - h) + Q - F_v \rho_v (h_v - h) \quad (122)$$

Despreciando el calor sensible del vapor frente al calor latente de evaporación λ_v , y despreciando la velocidad de acumulación y la cantidad de vapor en la campana (lo que anula los dos primeros términos del miembro izquierdo), el balance se reduce a:

$$\rho V \frac{dh}{dt} = F_0 \rho_0 (h_0 - h) + Q - F_v \rho_v \lambda_v \quad (123)$$

Por último, aplicando la definición de C_p y suponiéndolo constante en el rango de trabajo, se tiene:

$$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = F_0 \rho_0 C_{p0} (T_0 - T) + Q - F_v \rho_v \lambda_v \quad (124)$$

Para completar el análisis de las alternativas posibles para el sistema en estudio, a continuación se desarrollarán los balances por fases. Para la fase líquida, los términos del balance son:

$$\{\text{velocidad de acumulación}\} = \frac{d(\rho V h)}{dt}$$

$$\{\text{velocidad de entrada}\} = F_0 \rho_0 h_0 + Q$$

$$\{\text{velocidad de salida}\} = F \rho h + W_v h_v(T)$$

donde W_v es el caudal másico evaporado en kg/h, y $h_v(T)$ es la entalpía del vapor a la temperatura del líquido. De esta manera, el balance para la fase líquida es:

$$\frac{d(\rho V h)}{dt} = F_0 \rho_0 h_0 + Q - F \rho h - W_v h_v(T) \quad (125)$$

Aplicando la definición de derivada de un producto al miembro izquierdo, resulta:

$$h \frac{d(\rho V)}{dt} + \rho V \frac{dh}{dt} = F_0 \rho_0 h_0 + Q - F \rho h - W_v h_v(T) \quad (126)$$

Por otra parte, el balance de materia para la fase líquida es:

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = F_0 \rho_0 - F \rho - W_v \quad (127)$$

Si se elige como estado de referencia el líquido en el tanque, se debe multiplicar la última ecuación por h y restarla al balance de energía, ecuación (126), para obtener:

$$\rho V \frac{dh}{dt} = F_0 \rho_0 (h_0 - h) + Q - W_v (h_v(T) - h) \quad (128)$$

Despreciando el calor sensible del vapor frente al calor latente de evaporación λ_v , el balance para la fase líquida se reduce a:

$$\rho V \frac{dh}{dt} = F_0 \rho_0 (h_0 - h) + Q - W_v \lambda_v \quad (129)$$

Por último, aplicando la definición de C_p y suponiéndolo constante en el rango de trabajo, se tiene:

$$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = F_0 \rho_0 C_{p0} (T_0 - T) + Q - W_v \lambda_v \quad (130)$$

Finalmente, resta analizar el balance para la fase vapor. Los términos de este balance son:

$$\{\text{velocidad de acumulación}\} = \frac{d(\rho_v V_v h_v)}{dt}$$

$$\{\text{velocidad de entrada}\} = W_v h_v(T)$$

$$\{\text{velocidad de salida}\} = W_v h_v(T) + F_v \rho_v h_v$$

donde la entalpía del vapor h_v se evalúa a la temperatura T_v , excepto cuando se indica que es evaluada a T .

$$\frac{d(\rho_v V_v h_v)}{dt} = W_v h_v(T) - F_v \rho_v h_v \quad (131)$$

Aplicando la definición de derivada de un producto al miembro izquierdo, resulta:

$$h_v \frac{d(\rho_v V_v)}{dt} + \rho_v V_v \frac{dh_v}{dt} = W_v h_v(T) - F_v \rho_v h_v \quad (132)$$

Por otra parte, el balance de materia para la fase vapor es:

$$\frac{d(\rho_v V_v)}{dt} = W_v - F_v \rho_v \quad (133)$$

Si se elige como estado de referencia el vapor en la campana, se debe multiplicar la última ecuación por h_v y restarla al balance de energía, ecuación (131), para obtener:

$$\rho_v V_v \frac{dh_v}{dt} = W_v (h_v(T) - h_v) \quad (134)$$

Por último, aplicando la definición de C_p y suponiéndolo constante en el rango de trabajo, se tiene el balance final para la fase vapor:

$$\rho_v V_v C_{p_v} \frac{dT_v}{dt} = W_v C_{p_v} (T - T_v) \quad (135)$$

Se deja al lector demostrar que el balance global de energía puede ser obtenido de los balances planteados para las fases.

Ecuaciones constitutivas

El paso siguiente en la formulación matemática del modelo involucra la introducción de expresiones explícitas para las velocidades que aparecen en los balances. Frecuentemente, esas expresiones están basadas en leyes físicas y químicas, y en mecanismos que tratan de explicar los cambios que ocurren en el proceso. Afortunadamente, las así llamadas leyes constitutivas son bien conocidas para una amplia variedad de casos y son estudiadas en cursos como Fenómeno de Transporte, Cinética y Diseño de Reactores, Termodinámica, etc. A continuación se analizan los grupos más utilizados de ecuaciones constitutivas.

Ecuaciones de propiedades de la materia

En este rubro se incluyen las definiciones básicas de masa, momento y energía en términos de propiedades físicas tales como la densidad, el calor específico, la temperatura, etc. Por ejemplo:

$$M = V \rho \quad (136)$$

Ecuaciones de velocidad de transporte

Este grupo se divide en dos. En el primero se incluyen las leyes que rigen el transporte molecular o microscópico. En ellas se estima la densidad de flujo [propiedad]/([tiempo] [área]) en función del gradiente de la propiedad. La constante de proporcionalidad empleada es una propiedad del sistema.

Para la transferencia de cantidad de movimiento aplica la ley de viscosidad de Newton:

$$\tau_{rz} = -\mu \frac{\partial v_z}{\partial r} \quad (137)$$

donde μ es la viscosidad [fuerza] [tiempo]/[área] o [masa]/([longitud] [tiempo]).

La transferencia de calor se rige por la ley de conducción de Fourier:

$$q = -k \frac{\partial T}{\partial z} \quad (138)$$

donde k es la conductividad calorífica [energía]/([temperatura] [longitud] [tiempo]).

La ley de difusión de Fick gobierna la transferencia de materia:

$$j_A = -\mathcal{D}_A \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (139)$$

donde \mathcal{D}_A es la difusividad del compuesto A [área]/[tiempo].

El segundo grupo está compuesto por las ecuaciones que describen el transporte macroscópico. En ellas se estima el flujo [propiedad]/[tiempo] en función de la diferencia de cantidad de propiedad entre dos lugares distintos. La constante de proporcionalidad utilizada es un coeficiente global de transferencia. Generalmente, se involucran dos fases.

Para la transferencia de cantidad de movimiento:

$$\frac{fr}{AL} = \frac{2f\rho v^2}{D} \quad (140)$$

donde D es el diámetro de la tubería [longitud], y f es el factor de Fanning. Para el flujo laminar, $Re \leq 2100$, dicho factor se calcula como sigue:

$$f(Re) = \frac{16}{Re} \quad (141)$$

donde Re es el número de Reynolds definido como:

$$Re = \frac{Dv\rho}{\mu} \quad (142)$$

Para el flujo turbulento, $Re > 2100$, se puede emplear la ecuación de Chen:

$$f(Re, \varepsilon r) = \frac{1}{\left(-4 \log \left[\frac{\varepsilon r}{3.7065} - \frac{5.0452}{Re} \log \left(\frac{\varepsilon r^{1.1098}}{2.8257} + \frac{5.8506}{Re^{0.8981}} \right) \right] \right)^2} \quad (143)$$

donde εr es la rugosidad relativa de la tubería, y es igual a la rugosidad ε [longitud] dividida el diámetro, esto es:

$$\varepsilon r = \frac{\varepsilon}{D} \quad (144)$$

Por otra parte, el transporte macroscópico de energía se suele describir mediante la ecuación de flujo de calor:

$$Q = U A \Delta T \quad (145)$$

donde ΔT [temperatura] es la diferencia de temperatura, y U [energía]/([área] [temperatura] [tiempo]) es el coeficiente global de transferencia de energía.

En el caso de transporte de materia se trabaja con varias definiciones, la más utilizada es la definición de flujo relativo. Para el compuesto A, se tiene:

$$J_A = K_L A \Delta C_A \quad (146)$$

donde K_L [longitud]/[tiempo] es la constante global de transferencia de masa.

Relaciones termodinámicas

En este grupo se incluyen las ecuaciones de estado y las ecuaciones de equilibrio químico y de fases. Las ecuaciones de estado permiten estimar las propiedades del sistema en función de sus principales variables; por lo general: temperatura, presión y composición. De este modo, por ejemplo, se pueden determinar la densidad y la entalpía. Las ecuaciones más conocidas para los gases son la ecuación de gases ideales:

$$PV = nRT \quad (147)$$

y la ecuación de van der Waal:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (148)$$

donde R es la constante de los gases 0.082 atm litro/(gr mol °K), y n es el número de moles. Las constantes a y b se encuentran en bibliografía para varios gases, o se pueden estimar a partir de experimentos mediante regresión como se estudió en el capítulo anterior.

Una correlación muy utilizada es el polinomio cuadrático para describir la dependencia de la capacidad calorífica a presión constante con la temperatura:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (149)$$

Los coeficientes del polinomio se pueden encontrar en bibliografía para diferentes compuestos, o se pueden correlacionar a partir de datos experimentales.

Para describir la dependencia de la viscosidad con la temperatura se utiliza la correlación de Andrade:

$$\mu = e^{\frac{a}{T+b}+c} \quad (150)$$

Las constantes a , b y c están disponibles en bibliografía para diferentes sustancias, o se pueden correlacionar a partir de datos experimentales.

Las otras relaciones termodinámicas son las ecuaciones de equilibrio químico y de fases. Estas ecuaciones se basan en el segundo principio de la termodinámica, y determinan las condiciones del sistema cuando se encuentra en equilibrio. El equilibrio químico es uno de los más conocidos y empleados. En una reacción química en equilibrio se debe cumplir:

$$\sum_{j=1}^{NC} \alpha_j \mu_j = 0 \quad (151)$$

donde μ_j es el potencial químico [energía]/[mol] de la especie j . A partir de esta ecuación se determina el valor de la constante de equilibrio de la reacción. Esta constante sólo depende de la temperatura de acuerdo a la ecuación de van't Hoff:

$$\frac{d(\ln(K))}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (152)$$

donde K es la constante de equilibrio, y ΔH es la entalpía de reacción general.

En el equilibrio entre fases se debe cumplir:

$$\mu_j^I = \mu_j^{II} \quad (153)$$

donde μ_j^I es el potencial químico de la especie j en la fase I, y μ_j^{II} es el potencial químico de la misma especie en la fase II. Existen varias relaciones que se deducen de esta ecuación. Por ejemplo, la ley de Raoult que describe el comportamiento de las soluciones ideales en equilibrio con su vapor:

$$P = \sum_{j=1}^{NC} x_j P_j^0 \quad (154)$$

$$y_j P = x_j P_j^0 \quad (155)$$

donde la ley de Dalton aplica para la fase vapor ideal (miembro izquierdo) y la ley de Raoult describe la fase líquida ideal (miembro derecho). P es la presión total, P_j^0 es la presión de vapor del componente j puro, y x_j e y_j son las fracciones molares del componente j en la fase líquida y vapor, respectivamente. La presión P_j^0 es función solamente de la temperatura, y frecuentemente esta relación es descrita por la correlación de Antoine:

$$\ln(P_j^0) = a - \frac{b}{T + c} \quad (156)$$

Cuando $c = 0$, se obtiene la ecuación de Clapeyron.

Otro concepto habitualmente utilizado para describir el mismo equilibrio es la relación de evaporación o constante de distribución:

$$K_j = \frac{y_j}{x_j} \quad (157)$$

Estos valores son ampliamente utilizados en la industria del petróleo. Dependen de la temperatura y de la composición, y son casi insensibles a la presión.

La relación de estos valores define a la volatilidad relativa α_{ij} del componente i al componente j :

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} \quad (158)$$

Este parámetro tiene la ventaja de mantenerse casi constante en varios sistemas, motivo por el cual es muy empleado.

Cuando la solución no tiene comportamiento ideal, la constante de distribución se estima con (Reid *et al.*, 1987):

$$K_j = \frac{y_j}{x_j} = \frac{\phi_j^L}{\phi_j^V} \quad (159)$$

donde ϕ_j^L es el coeficiente de fugacidad de la especie j en la fase líquida, y ϕ_j^V es el coeficiente de fugacidad de la especie j en la fase vapor. Estos coeficientes se definen de la siguiente manera:

$$\phi_j^L = \frac{f_j^L}{x_j P} \quad (160)$$

$$\phi_j^V = \frac{f_j^V}{y_j P} \quad (161)$$

donde f_j^L es la fugacidad de la especie j en la fase líquida, y f_j^V es la fugacidad de la especie j en la fase vapor. En el equilibrio, dichas fugacidades deben ser iguales, de aquí se origina la ecuación (159).

Otra manera de expresar este equilibrio es:

$$\phi_j y_j P = \gamma_j x_j f_j^0 \quad (162)$$

donde ϕ_j es el coeficiente de fugacidad de la especie j en la fase vapor, γ_j es el coeficiente de actividad de la especie j , y f_j^0 es la fugacidad de la especie j en el estado de referencia. El coeficiente de actividad se define como:

$$\gamma_j = \frac{f_j^L}{x_j f_j^0} \quad (163)$$

Expresiones de cinéticas

En esta clase se encuentra la ley de acción de masas. Primero se define la velocidad de reacción para el componente j como:

$$r_j = \frac{1}{V} \frac{dn_j}{dt} \quad (164)$$

donde puede verse que la velocidad será negativa para los reactivos y positiva para los productos. Luego, la velocidad de reacción general o global es:

$$r = \frac{r_j}{\alpha_j} \quad (165)$$

Con esto, la ley de acción de masas plantea que la velocidad global de reacción depende de la temperatura y de la concentración de las especies que participan en la reacción. Si la reacción es irreversible y no es autocatalítica, esta ley expresa la velocidad de reacción como:

$$r = k \prod_{j \in \text{reactivos}} C_j^{\beta_j} \quad (166)$$

donde k (las unidades dependen del orden de la reacción) es la constante cinética, y sólo depende de la temperatura.

La dependencia de la constante cinética con respecto a la temperatura es representada por la ecuación de Arrhenius como:

$$k = \alpha e^{-\frac{E}{RT}} \quad (167)$$

donde α es el factor preexponencial, y E [energía]/[mol] es la energía de activación.

Condiciones de frontera

Otra fuente de ecuaciones algebraicas son las condiciones de frontera. Por ejemplo, cuando se plantea que el calor ganado por una fase es igual al perdido por la otra, que el flujo de componente que abandona una fase es igual al que ingresa a la otra, etc. Un caso especial es cuando no se registra difusión a través de una interfaz, por ejemplo en el fondo de un recipiente; en ese caso, el gradiente de concentración debe ser cero en la interfaz:

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial z} \right|_L = 0 \quad (168)$$

Especificaciones de diseño

Las especificaciones de diseño suman ecuaciones algebraicas al modelo. Por ejemplo, cuando se desea que la diferencia de temperatura entre el fluido caliente y el frío a la salida de un intercambiador de calor no sea mayor que 10 °C, o cuando se solicita una relación productos/reactivos dada a la salida de un reactor.

Relaciones funcionales

Cada equipo incorpora sus propias relaciones funcionales. Para un controlador del tipo P+I+D, se tiene:

$$Ac = Ab + Kp \left(e + \frac{1}{\tau i} \int e dt + \tau d \frac{de}{dt} \right) \quad (169)$$

donde Ac es la acción del controlador, Ab es el *bias* del controlador, Kp es la ganancia, τi es el tiempo integral, y τd es el tiempo derivativo.

Por otra parte, una válvula es modelada con la siguiente ecuación:

$$F = C_v f(x) \sqrt{\frac{\Delta P_v}{\rho / \rho_w}} \quad (170)$$

donde C_v es el coeficiente de tamaño de la válvula, x es la apertura de la válvula (vale cero si está totalmente cerrada, y uno si está totalmente abierta), $f(x)$ es la función característica de la válvula, ρ_w es la densidad del agua, y ΔP_v es la caída de presión en la válvula. De acuerdo a la función característica (Figura 12), una válvula puede ser:

- **Lineal:** $f(x) = x$. Es la válvula ideal de control cuando la caída de presión en la línea es despreciable.
- **De apertura rápida:** $f(x) = \sqrt{x}$. Se la utiliza para abrir o cerrar, no para regular.
- **De igual porcentaje:** $f(x) = \alpha^{x-1}$. Se utiliza cuando la caída de presión en la línea no es despreciable. Note que, en teoría, esta válvula nunca cierra del todo.

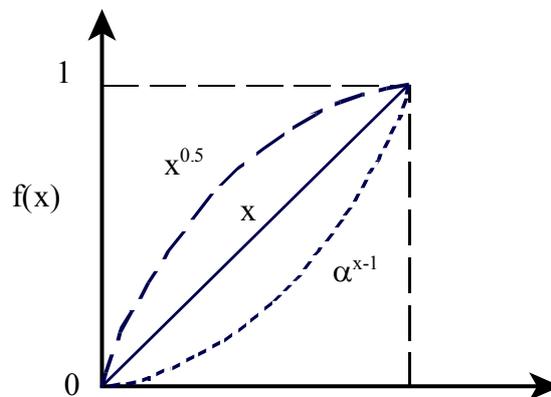


Figura 12: Curvas características de válvulas.

Cuando se selecciona una válvula de control es conveniente tener en cuenta que ellas funcionan mal para aperturas menores al 10 %. Para aperturas menores a ese límite de operación, la válvula se vuelve inestable originando variaciones indeseables en el flujo. Esto trae como consecuencia que exista un caudal mínimo de trabajo F_{\min} , aparte del caudal máximo obtenido para 100 % apertura F_{\max} . Mientras mayor sea la relación F_{\max}/F_{\min} , denominada *turndown*, mejor será la capacidad de la válvula para controlar el proceso. Se puede demostrar que esta relación es mayor para las válvulas pequeñas; es decir, con C_V bajo. Una regla muy utilizada para seleccionar el tamaño de la válvula es elegirlo para que el 50 % de la caída de presión total en la línea se deba a la válvula. Un método más lógico para determinar dicho tamaño consiste en determinar C_V de la válvula y el ΔP de la bomba para que se satisfagan las condiciones de caudal máximo y caudal mínimo requeridos por el proceso en estudio (Luyben, 1990).

Bibliografía

- Bequette B.W., 1998, "Process Dynamics - Modeling, Analysis, and Simulation", Prentice Hall, New Jersey.
- Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., 1995, "Fenómenos de transporte", Reverté, Barcelona.
- Luyben W.L., 1990, "Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers - Second Edition", MacGraw-Hill, New York.
- Ogunnaike B.A., Ray W.H., 1994, "Process dynamics, modeling, and control", Oxford University Press, New York.
- Franks R.G.E., 1972, "Modeling and Simulation in Chemical Engineering", John Wiley & Sons, New York.
- Ingham J., Dunn I.J., Heinzle E., Prenosil J.E., 1995, "Chemical Engineering Dynamics - Modelling with PC Simulation", VCH, New York.
- Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., 1987, "The properties of Gases & Liquids - Fourth Edition", Mc Graw Hill, Boston.