

## CLASE XIX

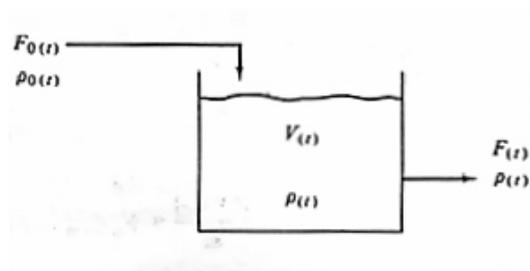
### PROCESOS Y SISTEMAS QUIMICOS

#### Leyes fundamentales

- Leyes fundamentales de la física y la química en su forma general dependiente del tiempo.
- Aplicación a algunos sistemas químicos sencillos.

#### Ejemplo 1

Tanque con líquido perfectamente mezclado.



- Corriente líquida con caudal  $F_0$  [ $m^3/min$ ], densidad  $\rho_0$  [ $kg/m^3$ ].
- Volumen de líquido en el tanque  $V$  [ $m^3$ ], densidad  $\rho$ .
- Caudal de salida del tanque es  $F$ , densidad en la corriente de salida es la misma que la del líquido contenido en el tanque.
- No hay gradientes espaciales de densidad  $\rightarrow$  única variable independiente: tiempo.

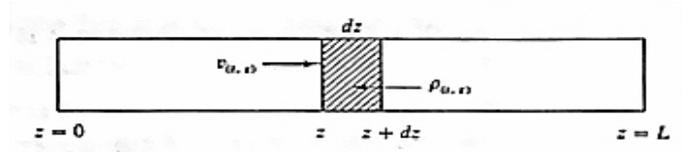
Se obtiene, entonces, el balance macroscópico para la masa total en el tanque.

$$F_0 \rho_0 - F \rho = \frac{d(\rho V)}{dt} \quad (1)$$

Unidades de esta ecuación:  $kg/min$ .

Ejemplo 2

Caño cilíndrico de diámetro constante. Flujo turbulento, condiciones de flujo-tapón



Sin gradientes radiales en la velocidad ni en otras propiedades, pero con gradientes axiales.

Dos variables independientes, la posición y el tiempo.

Balace microscópico, en un elemento diferencial  $dz$ , de área transversal  $A$  (sección transversal del caño).

- Masa que entra al sistema en  $z$ :  $v A \rho$
- Masa que sale del sistema en  $z + dz$ :  $v A \rho + \frac{\partial(v A \rho)}{\partial z} dz$
- Masa acumulada en el sistema:  $\frac{\partial(A \rho dz)}{\partial t}$

Sustituyendo cada término, se obtiene el balace que sigue.

$$\frac{\partial(A \rho dz)}{\partial t} = v A \rho - \left[ v A \rho + \frac{\partial(v A \rho)}{\partial z} dz \right] \tag{2}$$

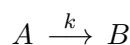
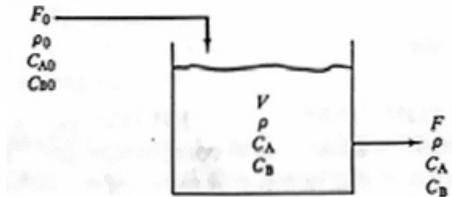
Suponiendo  $A$  constante y cancelando  $dz$  se obtiene

$$\frac{\partial(\rho)}{\partial t} + \frac{\partial(v \rho)}{\partial z} = 0 \tag{3}$$

Ecuaciones de continuidad por componentes

Ejemplo 3

Tanque con líquido perfectamente mezclado, con reacción química irreversible de primer orden.



Balace para el reactivo  $A$

- Flujo de entrada de  $A$  en el sistema:  $F_0 C_{A0}$

- Flujo de salida de A:  $F C_A$
- Velocidad de formación del reactivo A:  $-V k C_A$
- Velocidad de acumulación de A en el tanque:  $\frac{d(V C_A)}{dt}$

Combinando lo anterior se obtiene

$$\frac{d(V C_A)}{dt} = F_0 C_{A0} - F C_A - V k C_A \quad (4)$$

Análogamente, se obtiene el balance para el componente B

$$\frac{d(V C_B)}{dt} = F_0 C_{B0} - F C_B + V k C_A \quad (5)$$

Puede usarse también la ecuación de continuidad total teniendo en cuenta que

$$M_A C_A + M_B C_B = \rho$$

donde  $M_A$  y  $M_B$ : pesos moleculares de A y B

#### Ejemplo 4

Sistema macroscópico, pero con reacciones consecutivas de primer orden.



Las ecuaciones para los componentes A, B y C quedan

$$\begin{aligned} \frac{d(V C_A)}{dt} &= F_0 C_{A0} - F C_A - V k_1 C_A \\ \frac{d(V C_B)}{dt} &= F_0 C_{B0} - F C_B + V k_1 C_A - V k_2 C_B \\ \frac{d(V C_C)}{dt} &= F_0 C_{C0} - F C_C + V k_2 C_B \end{aligned}$$

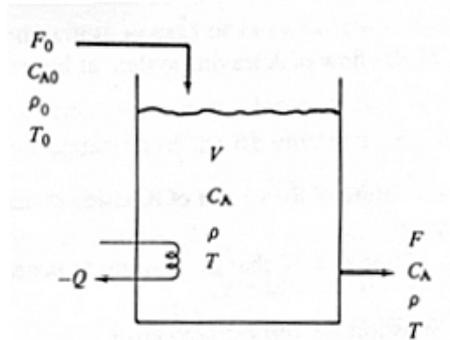
Las concentraciones de los componentes se relacionan con la densidad como sigue

$$\sum_{j=A}^C M_j C_j = \rho$$

### Ecuación de energía

#### Ejemplo 5

Reactor TAC (CSTR), enfriado para remover el calor de reacción.



Velocidad de generación de calor debido a la reacción

$$Q_G = -\lambda V k C_A$$

$$F_0 \rho_0 (U_0 + K_0 + \phi_0) - F \rho (U + K + \phi) + (Q_G + Q) \tag{6}$$

$$-(W + F P - F_0 P_0) = \frac{d}{dt} [(U + K + \phi) V \rho] \tag{7}$$

donde:

U: energía interna

K: energía cinética

$\phi$ : energía potencial

W: trabajo mecánico realizado por el sistema

P: presión del sistema

$P_0$ : presión de la corriente de alimentación

Si  $W = 0$   $K = 0$   $\phi = 0$ , queda

$$F_0 \rho_0 U_0 - F \rho U + (Q_G + Q) \tag{8}$$

$$-F \rho \frac{P}{\rho} + F_0 \rho_0 \frac{P_0}{\rho_0} = \frac{d}{dt} (V \rho U) \tag{9}$$

Si  $\bar{V}$  es el volumen específico, y se define la entalpía:

$$h \text{ o } H = U + P\bar{V}$$

Se obtiene

$$F_0 \rho_0 h_0 - F \rho h + Q - \lambda V k C_A = \frac{d}{dt} (V \rho U) \tag{10}$$

- Sistemas líquidos ( $P\bar{V} \ll U$ )

$$F_0 \rho_0 h_0 - F \rho h + Q - \lambda V k C_A = \frac{d}{dt} (V \rho h)$$

- Sea  $h = C_P T$ , y  $\rho = \text{constante}$

$$\rho C_P (F_0 T_0 - F T) + Q - \lambda V k C_A = \rho C_P \frac{d(VT)}{dt}$$

### Ecuaciones de movimiento

De acuerdo con la segunda Ley de Newton,

$$\frac{1}{g_c} \frac{d(Mv_i)}{dt} = \sum_{j=1}^N F_{ji} \quad (11)$$

donde:

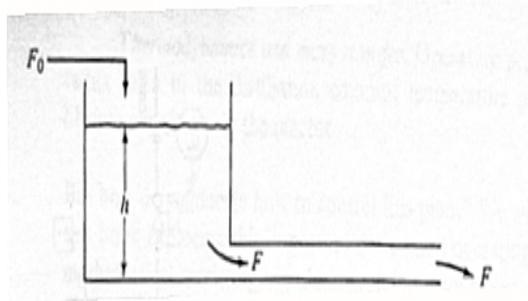
$v_i$  = velocidad en la dirección  $i$

$g_c$ : factor de conversión

$F_{ji}$  = j-ésima fuerza en la dirección  $i$

### Ejemplo 6

Tanque de flujo por gravedad



$$M = A_p L \rho$$

$$v = \frac{Q}{A_p}$$

$$\text{Fuerza hidráulica} = A_p \rho h \frac{g}{g_c}$$

$$\text{Fuerza friccional} = K_f L v^2$$

Sustituyendo en la ecuación (11), se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{g_c} \frac{d(A_p L \rho v)}{dt} &= A_p \rho h \frac{g}{g_c} - K_f L v^2 \\ \frac{dv}{dt} &= \frac{g}{L} h - \frac{K_f g_c}{\rho A_p} v^2 \end{aligned}$$

**Ecuaciones de transporte**

Cantidad	Calor	Masa	Momento
Flujo	$q$	$N_A$	$\tau_{rz}$
<b>Transporte Molecular</b>			
Fuerza impulsora	$\frac{\partial T}{\partial z}$	$\frac{\partial C_A}{\partial z}$	$\frac{\partial v_z}{\partial r}$
Leyes	Fourier	Difusividad de Ficks	Viscosidad de Newton
Propiedad	$k_T$	$D_A$	$\mu$
<b>Transporte Global</b>			
Fuerza impulsora	$\Delta T$	$\Delta C_A^*$	$\Delta P$
Relaciones	$q = h_T \Delta T$	$N_A = k_L \Delta C_A$	**

\* Las fuerzas impulsoras en terminos de la presiones parciales y las fracciones molares son también usadas comunmente.

\*\* El problema más común, determinando los puntos de presion en las tuberias, es usar las correlaciones del factor de friccion,  $f = (g_c D \Delta P / L) / 2\rho v^2$

**Ecuaciones de estado**

Modelos matemáticos → necesidad de conocer la variación de propiedades físicas con la temperatura, presión y composición.

1. Entalpía

- $C_P$  constante.

$$h = C_P T$$

$$H = C_P T + \lambda_v$$

- $C_P$  función de T.

$$h = \int_{T_0}^T C_P(T) dT$$

Si  $C_P(T) = A_1 + A_2 T$

$$h = \left[ A_1 T + A_2 \frac{T^2}{2} \right]_{T_0}^T \tag{12}$$

$$= A_1 (T - T_0) + \frac{A_2}{2} (T^2 - T_0^2) \tag{13}$$

Si hay mezcla de componentes,

$$h = \frac{\sum_{j=1}^{NC} x_j h_j M_j}{\sum_{j=1}^{NC} x_j M_j}$$

donde:

$x_j$  = fracción molar del componente j-ésimo

$M_j$  = peso molecular del componente j-ésimo

$h_j$  = entalpía del componente j-ésimo puro, [energía por unidad de masa]

## 2. Densidad

- Líquidos: cte.

- Gases

Ley de los gases perfectos:

$$PV = nRT$$

o reordenando:

$$\rho_v = \frac{nM}{V} = \frac{MP}{RT}$$

## Equilibrio

### 1. Equilibrio químico

$$\sum_{j=1}^{NC} \nu_j \mu_j = 0$$

donde:

$\nu_j$  = coef. estequiométrico del j-ésimo componente.

$\mu_j$  = potencial químico del j-ésimo componente.

### 2. Equilibrio de fase

$$\mu_j^I = \mu_j^{II}$$

donde:

$\mu_j^I$ : pot. químico del componente j-ésimo en la fase I

$\mu_j^{II}$ : pot. químico del componente j-ésimo en la fase II

- Ley de Dalton (fase vapor, comportamiento ideal)

$$p_j = P y_j$$

- Ley de Raoult (líquidos ideales)

$$P = \sum_{j=1}^{NC} x_j P_j^S$$

$$y_j = \frac{x_j P_j^S}{P}$$

### Dependencia de la presión de vapor con T

$$\ln P_j^S = \frac{A_j}{T} + B_j$$

- Volatilidad relativa

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j}$$

- Valores de  $K$

$$K_j = \frac{y_j}{x_j}$$

$K = f(T, \text{composición})$ : relación de equilibrio de vaporización.

- Coeficientes de actividad

Modif. de Ley de Raoult para líq. no ideales  $\rightarrow$   
factores de corrección (*coef. de actividad*)

$$P = \sum_{j=1}^{NC} x_j P_j^S \gamma_j$$

donde  $\gamma_j = f(T, \text{composición})$ : coef. de actividad del comp. j-ésimo

### Cinética química

1. Ley de Arrhenius

$$k = \alpha e^{-E/RT}$$

donde

$k$ : veloc. específica de reacción

$\alpha$ : factor preexponencial

$E$ : energía de activación

$T$ : temp. absoluta

$R$ : constante de los gases perfectos.

2. Ley de acción de masas

$$R = \frac{1}{\nu_j V} \left( \frac{dn_j}{dt} \right)_R$$