

BALANCES DE ENERGÍA (2horas)

DÍA 4b: 3 de abril de 2017

Conceptos teóricos

-La **base teórica** para la realización de este tipo de problemas la proporciona el **Primer Principio de la Termodinámica**: $\Delta U = Q + W$. Como estudiantes de Ingeniería de la Energía, consideraremos el siguiente **convenio de signos**:



-Vamos a encontrar **dos tipos de problemas** en este bloque, que estarán determinados por el **tipo de reactor** y que exigirán determinar **incógnitas diferentes**:

- 1) **Reactores isotermos**: Habrá que determinar el calor que hay que proporcionar o quitar al reactor; es decir: $\Delta H_{\text{reactor}} = \text{Heat duty}$
- 2) **Reactores adiabáticos**: Como su Heat Duty es igual a 0, habrá que determinar la temperatura de salida de los gases: T_s

-Hay que tener en cuenta que, *como muchos procesos son a presión constante, se cumplirá: $\Delta H = q_p$.*

-Hay **dos métodos** para la realización de estos problemas. A continuación, introduciremos el primero, mientras que el segundo lo consideraremos a partir de un ejemplo práctico (P-32) más adelante:

$$\Delta H_{\text{reactor}} = \frac{\Delta H_r^o * n_A}{C_A} + \sum_{\text{Salida}} n_i * H_i - \sum_{\text{Entrada}} n_i * H_i$$

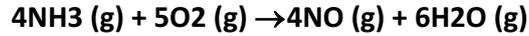
Siendo:

- ✓ $\Delta H_{\text{reacción}}^o = \sum_{\text{Productos}} \Delta H_f^o - \sum_{\text{Reactivos}} \Delta H_f^o$, a partir de las entalpías de formación.
- ✓ C_A : el coeficiente estequiométrico del reactivo A ($C_A * A \rightarrow C_B * B + C_C * C$).
- ✓ n_A : los moles **que reaccionan realmente** del reactivo A.
- ✓ n_i : los **moles de entrada y de salida** de los diferentes compuestos.
- ✓ H_i : la **entalpía latente** de cada compuesto, la cual es conocida a la temperatura de 25°C, y se calcula: $H_i = \int_{298}^{T_i} \overline{C_p} * dT = \overline{C_{p_i}} * (T - 298)$ en numerosos problemas, ya que **se aproxima la expresión del calor específico** a presión constante: $\overline{C_{p_i}} = a + b * T + c * T^2 + \dots \approx a$

-Para la resolución de los problemas, se recomienda la **realización de una tabla** que sintetice las sustancias y sus parámetros (se requiere un pequeño balance de masa al principio de cada problema).

 Problema 31 (Heat Duty)

31.- El calor normal de reacción a 25 °C y 1 atm para la oxidación de amoníaco:



es $\Delta H_r^\circ = -904,6 \text{ kJ}$. Cien moles de NH_3/h y 200 moles de O_2/h a 25 °C se alimentan a un reactor en el cual se consume completamente el amoníaco. La corriente de producto emerge como un gas a 300 °C. Calcular el calor transferido desde o hacia el reactor, suponiendo que la operación se realiza a 1 atm. aproximadamente.

Dato: Capacidades caloríficas

$$\begin{array}{cccc} \text{O}_2 & \text{H}_2\text{O} & \text{NO} & (\text{J/mol}^\circ\text{C}) \\ (30,8) & (34,8) & f(t) & \\ \text{Cp}_{\text{NO}} = & (29,50 + 0,8188 \times 10^{-2} t - 0,2925 \times 10^{-5} t^2 + 0,3652 \times 10^{-9} t^3) & & \end{array}$$

Solución: $\Delta H = -19699 \text{ kJ/h}$.

-Buscamos hallar el Heat Duty, por lo que debemos determinar los siguientes parámetros (empleando 1 hora como base de cálculo):

$$\Delta H_{\text{reactor}} = \frac{\Delta H_r^\circ * n_A}{C_A} + \sum_{\text{Salida}} n_i * H_i - \sum_{\text{Entrada}} n_i * H_i$$

-Donde, de acuerdo con la estequiometría de la reacción: $C_A = 4$. Y, como reacciona todo el amoníaco: $n_A = 100$; quedando el primer término perfectamente definido:

$$= \frac{\Delta H_r^\circ * n_A}{C_A} = \frac{-904,6 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} * 100}{4} = -22615 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}$$

-Por otro lado, para los otros dos términos, nos servimos de la tabla. En este problema concreto, el término de las entradas será igual a 0 ya que se producen a 25°C, siendo las entalpías latentes igual a 0:

SUSTANCIA	nE (mol)	HE (kJ/mol°C)	nS (mol)	HS (kJ/mol°C)
NH3	100	0	0	-
O2	200	0	75	8,47
NO	0	-	100	8,1125
H2O	0	-	150	9,57

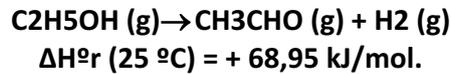
Donde los coeficientes de las salidas se hallan por estequiometría de la reacción a partir del reactivo limitante y las entalpías latentes a partir de los respectivos calores específicos (Para el NO, consideramos: $\overline{C_{pNO}} = \frac{29,5\text{J}}{\text{mol}^\circ\text{C}}$)

-Quedando: $\Delta H_{\text{reactor}} = -19700 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}$

Problema 33 (Temperatura de salida adiabática)

DÍA 5: 4 de abril de 2017

33.- Se lleva a cabo la deshidrogenación de etanol, para formar acetaldehído,



en un reactor adiabático. Se alimenta vapor de etanol al reactor, a 300°C , obteniéndose una conversión del 30%. Calcular la temperatura del producto, utilizando las siguientes capacidades caloríficas:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (g): } C_p = 0,110 \text{ kJ/mol }^\circ\text{C.}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4\text{O (g): } C_p = 0,080 \text{ kJ/mol }^\circ\text{C.}$$

$$\text{H}_2 \text{ (g): } C_p = 0,029 \text{ kJ/mol }^\circ\text{C.}$$

Solución: $T_s = 112^\circ\text{C}$.

-Partiremos de una base de cálculo de 100 moles de etanol .

-Como se trata de un reactor adiabático, el Heat Duty: $\Delta H_{reactor} = \frac{\Delta H_r^\circ * n_A}{C_A} + \sum_{Salida} n_i * H_i - \sum_{Entrada} n_i * H_i = 0$.

-Donde, de acuerdo con la **estequiometría de la reacción**: $C_A = 1$. Y, como reacciona un 30% del etanol de entrada, según la conversión: $n_A = 30$; quedando el primer término perfectamente definido:

$$= \frac{\Delta H_r^\circ * n_A}{C_A} = \frac{+68,95 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} * 30}{1} = +2068,5 \text{ kJ}$$

-Por otro lado, para los otros dos términos, nos servimos de la tabla:

SUSTANCIA	nE (mol)	HE (kJ/mol $^\circ\text{C}$)	nS (mol)	HS (kJ/mol $^\circ\text{C}$)
C₂H₅OH	100	30,25	70	(T _s -25)*0,11
CH₃CHO	0	-	30	(T _s -25)*0,08
H₂	0	-	30	(T _s -25)*0,029

-Luego, en la expresión inicial:

$$\Delta H_{reactor} = 2068,5 \text{ kJ} + [(T_s - 25) * (0,11 * 70 + 0,08 * 30 + 0,029 * 30)] \text{ kJ} - [100 * 30,25] \text{ kJ} = 0$$

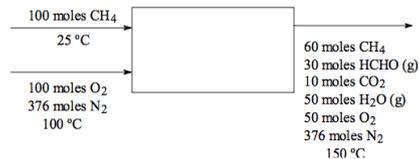
-Quedando: $T_s = 112^\circ\text{C}$

Problema 32 (Heat Duty, más de una reacción química)

32.- Se oxida metano con aire a fin de producir formaldehído en un reactor continuo. Una reacción competitiva es la combustión de metano para formar CO₂.

- 1) CH₄ (g) + O₂ → HCHO (g) + H₂O (g); Conv. molar = 30%
- 2) CH₄ + 2O₂ → CO₂ + 2H₂O (g); Conv. molar = 10%

A continuación, se incluye un diagrama de flujo del proceso para una base supuesta de 100 moles de metano de alimentación.



La presión es lo suficientemente baja como para que pueda suponerse comportamiento de gas ideal. Si el metano entra en el reactor a 25 °C y el aire entra a 100 °C. ¿Cuánto calor debe eliminarse para que la corriente de producto salga a 150 °C?

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	$\overline{C_p}$ (J/mol °C):	100 °C	150 °C
O ₂	----		29,80	30,00
N ₂	----		29,16	29,24
CH ₄	-74,85		----	39,20
HCHO	-115,90		----	9,12
CO ₂	-393,5		----	39,52
H ₂ O (g)	-241,83		----	34,16

Solución: $\Delta H = -15400$ kJ.

-Considerando una simplificación del primer método, en la que la entalpía latente engloba: $H_i = \Delta H_{fi}^\circ + \int_{298}^{T_i} \overline{C_p} * dT$; es decir, **incluimos las entalpías de formación**. De esta forma, la expresión del Heat Duty queda: $\Delta H_{reactor} = \sum_{Salida} n_i * H_i - \sum_{Entrada} n_i * H_i$

-OJO: No se pueden tachar los compuestos inertes de la tabla, ya que entran y salen a distintas temperaturas.

-Una vez hechas estas consideraciones, procedemos a la realización de la tabla:

SUSTANCIA	nE (mol)	HE (kJ/mol°C)	nS (mol)	HS (kJ/mol°C)
CH4	100	(-74,85)+0	60	(-74,85)+(39,2*10 ⁻³ *(150-25))
O2	100	0+(29,8*10 ⁻³ *(100-25))	50	(30*10 ⁻³ *(150-25))
N2	376	0+(29,16*10 ⁻³ *(100-25))	376	(29,24*10 ⁻³ *(150-25))
HCHO	0	-	30	(-115,9)+(9,12*10 ⁻³ *(150-25))
CO2	0	-	10	(-393,5)+(39,52*10 ⁻³ *(150-25))
H2O	0	-	50	(-241,83)+(34,16*10 ⁻³ *(150-25))

-Quedando: $\Delta H_r = -15400$ kJ

 Problema 43 (Heat Duty)

43.- El heptano normal se deshidrocicliza catalíticamente a tolueno, en un proceso de hidroformación en fase vapor:



La reacción se lleva a cabo en un reactor isotérmico a 400 °C y 1 atm. El reactor se alimenta con heptano puro, y se alcanza una conversión del 35%.

1º Calcular el calor de reacción a 400 °C, usando las entalpías estándar de formación y las capacidades caloríficas tabuladas para reactivos y productos.

2º Calcular la velocidad (kJ/h) a la que se debe transferirse calor desde o hacia el reactor (indicar el sentido) para una velocidad de producción de tolueno de 200 kg/h ("Heat duty" del reactor).

Datos:

Formula	Compuesto	ΔH_f° (kJ/mol)	C_p (J/mol°C)
C_7H_{16} (g)	n-Heptano (g)	- 187,8	$150 + 0,60 t$ (°C)
C_7H_8 (g)	Tolueno (g)	+ 50,0	$94,18 + 0,38 t$ (°C)
H_2 (g)	Hidrógeno	0	28,84

Solución: a) $\Delta H_{r400\text{ °C}} = + 242,6$ kJ/mol C_7H_8 producido; b) $\Delta H = 527,4$ MJ/h

-En el primer apartado, tenemos que considerar la **entalpía de reacción a 400°C**. Para ello, debemos hallar la **entalpía de formación de los diferentes compuestos a dicha temperatura** (con las correspondientes expresiones de los calores específicos):

$$\Delta H_{f_{C_7H_{16}(g)}}^{400\text{ °C}} = \Delta H_{f_{C_7H_{16}(g)}}^o + \left[\int_{25}^{400} C_{p_{C_7H_{16}(g)}} * dT \right] * 10^{-3} = -83,74 \frac{kJ}{mol}$$

$\Delta H_{f_{C_7H_8(g)}}^{400\text{ °C}} = -115,6 \frac{kJ}{mol}$; $\Delta H_{f_{H_2(g)}}^{400\text{ °C}} = 10,82 \frac{kJ}{mol}$ **OJO: Aunque la entalpía de formación estándar del $H_2(g)$ es 0, no lo es a 400°C.**

-Quedando: $\Delta H_{reacción}^o = 242,58$ kJ/mol

Para la realización del segundo apartado, nos valdremos del **segundo método**, que se rige por la expresión: $\Delta H_{reactor} = \frac{\Delta H_r^{Tr} * n_A}{C_A}$; **en la que se han simplificado los demás términos, ya que habría que comparar las entalpías latentes con T_r**

-Luego, hallando los **moles que reaccionan de heptano** (en este caso, iguales a los moles que se obtienen de tolueno): $n_{C_7H_8} = \frac{200 * 10^3 \frac{g}{h}}{92 \frac{g}{mol}} = 2174$ mol/h

-Quedando: $\Delta H_{reactor} = \frac{242,58 \frac{kJ}{mol} * 2174 \frac{mol}{h}}{1} = 527,4 * \frac{10^3 kJ}{h} = 527,4 \frac{MJ}{h}$