

2 ECUACIONES DE BALANCE

Balance integral y balance diferencial

Los balances de masa y/o energía son en general las ecuaciones de partida para los modelos de procesos. En condiciones dinámicas

$$\begin{bmatrix} \text{velocidad de} \\ \text{cambio de masa} \\ \text{o energía en el} \\ \text{sistema} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{velocidad de} \\ \text{entrada de masa} \\ \text{o energía al} \\ \text{sistema} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{velocidad de} \\ \text{salida de masa} \\ \text{o energía del} \\ \text{sistema} \end{bmatrix}$$

Obsérvese que como estamos considerando la masa o la energía total del sistema no aparece ningún término relacionado con los cambios por reacción química, que si habría que considerar cuando hacemos el balance de un componente químico.

Cuando se está diseñando, en general se consideran estos balances en estado estacionario, y por lo tanto el lado izquierdo de la ecuación es cero. Sin embargo este término es clave cuando nos proponemos estudiar la dinámica del proceso.

Se puede plantear dos aproximaciones diferentes: los balances integrales y los balances diferenciales. En los primeros, el balance se plantea observando al sistema en dos estados de tiempo claramente separados por un intervalo Δt :

$$\begin{bmatrix} \text{masa o energía} \\ \text{dentro del sistema} \\ \text{a tiempo } t + \Delta t \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{masa o energía} \\ \text{dentro del sistema} \\ \text{a tiempo } t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{masa o energía} \\ \text{que entra al sistema} \\ \text{entre } t \text{ y } t + \Delta t \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{masa o energía} \\ \text{que sale del sistema} \\ \text{entre } t \text{ y } t + \Delta t \end{bmatrix}$$

Por ejemplo para un balance de masa M

$$M \Big|_{t+\Delta t} - M \Big|_t = \int_t^{t+\Delta t} \dot{m}_{in} dt - \int_t^{t+\Delta t} \dot{m}_{out} dt$$

Operando y aplicando el teorema del valor medio

$$M \Big|_{t+\Delta t} - M \Big|_t = \int_t^{t+\Delta t} (\dot{m}_{in} - \dot{m}_{out}) dt = (\dot{m}_{in} - \dot{m}_{out}) \Big|_{t+\alpha\Delta t} \Delta t$$

Dividiendo por Δt y aplicando nuevamente el teorema del valor medio para el lado derecho:

$$\frac{dM}{dt} \Big|_{t+\beta\Delta t} = (\dot{m}_{in} - \dot{m}_{out}) \Big|_{t+\alpha\Delta t}$$

Y tomando $\Delta t \rightarrow 0$

$$\frac{dM}{dt} = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{out}$$

En los balances diferenciales se llega al mismo resultado pero el punto de partida es diferente, planteándose directamente el balance en un intervalo diferencial de tiempo dt . Por ejemplo para la masa:

$$\begin{bmatrix} \text{velocidad de} \\ \text{cambio de masa} \\ \text{en el} \\ \text{sistema} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{velocidad de} \\ \text{entrada de masa} \\ \text{al} \\ \text{sistema} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{velocidad de} \\ \text{salida de masa} \\ \text{del} \\ \text{sistema} \end{bmatrix}$$

$$\frac{dM}{dt} = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{out}$$

Ejemplos de sistemas de parámetros globalizados

Veamos un ejemplo. Sea un tanque de un agua con un flujo de entrada y otro de salida (Figura 2.1):

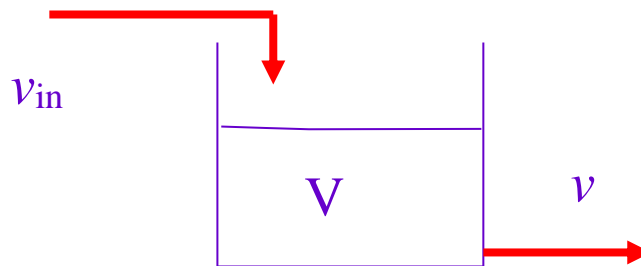


Fig. 2.1 Tanque de líquido de volumen V , flujo volumétrico de entrada v_{in} y flujo volumétrico de salida v .

Planteamos un balance integral:

$$\begin{bmatrix} \text{masa de agua} \\ \text{dentro del tan que} \\ \text{a tiempo } t + \Delta t \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{masa de agua} \\ \text{dentro del tan que} \\ \text{a tiempo } t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{masa de agua} \\ \text{que entra al tan que} \\ \text{entre } t \text{ y } t + \Delta t \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{masa de agua} \\ \text{que sale del tan que} \\ \text{entre } t \text{ y } t + \Delta t \end{bmatrix}$$

$$V\rho|_{t+\Delta t} - V\rho|_t = \int_t^{t+\Delta t} v_{in}\rho dt - \int_t^{t+\Delta t} v\rho dt$$

$$V\rho|_{t+\Delta t} - V\rho|_t = \int_t^{t+\Delta t} (v_{in}\rho - v\rho) dt = (v_{in}\rho - v\rho)|_{t+\Delta t} \Delta t$$

$$\frac{V\rho|_{t+\Delta t} - V\rho|_t}{\Delta t} = (v_{in}\rho - v\rho)|_{t+\Delta t}$$

$$\text{si } \Delta t \rightarrow 0, \frac{d(V\rho)}{dt} = v_{in}\rho - v\rho$$

Al mismo resultado pudo llegarse planteando el balance diferencial.

$$\text{si } \rho = cte, \frac{dV}{dt} = v_{in} - v$$

En este modelo, V es la variable de estado, v_{in} y v son las variables de entrada (input) y ρ es un parámetro.

Nuestro modelo es una ecuación diferencial ordinaria (EDO; en inglés ODE) y para resolverla se necesita conocer las entradas en función del tiempo, el valor de los parámetros y las condiciones iniciales (volumen del tanque a $t = 0$).

Podemos modificar nuestro modelo y trabajar con la variable altura de agua h en lugar de la variable volumen. Asumiendo una sección A constante, $V = Ah$ y entonces

$$\frac{dh}{dt} = \frac{v_{in}}{A} - \frac{v}{A}$$

Considerando $v = \beta\sqrt{h}$

$$\text{Queda } \frac{dh}{dt} = -\frac{\beta\sqrt{h}}{A} + \frac{v_{in}}{A}$$

Ahora h es la variable de estado, v_{in} es la variable de entrada y β y A son los parámetros.

Otro ejemplo: Reactor de mezcla completa con reacción química



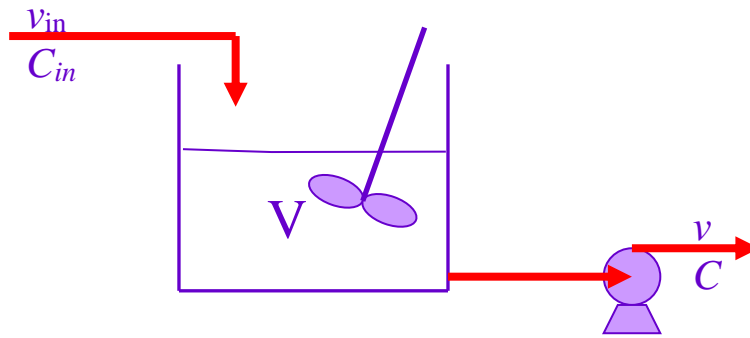


Fig. 2.2 Reactor continuo agitado ideal (RCAI).

Del balance global de materia

$$\frac{d(V\rho)}{dt} = v_{in}\rho - v\rho$$

$$\text{si } \rho = \text{cte} , \quad \frac{dV}{dt} = v_{in} - v$$

Cuando realizamos los balances para cada componente tenemos que considerar un término de desaparición o formación por reacción química, según sea reactivo o producto:

$$\frac{d(VC_B)}{dt} = v_{in}C_{Bin} - vC_B - Vr_B$$

$$\frac{d(VC_B)}{dt} = v_{in}C_{Bin} - vC_B - Vr_B$$

$$\frac{d(VC_P)}{dt} = -vC_P + Vr_P$$

Como
$$\frac{d(VC_A)}{dt} = V \frac{dC_A}{dt} + C_A \frac{dV}{dt}$$

sustituyendo

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{v_{in}}{V} (C_{Ain} - C_A) - kC_A C_B$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{v_{in}}{V} (C_{Bin} - C_B) - kC_A C_B$$

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{v_{in}}{V} (-C_P) + kC_A C_B$$

En resumen las ecuaciones del modelo son

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= v_{in} - v \\ \frac{dC_A}{dt} &= \frac{v_{in}}{V} (C_{Ain} - C_A) - k C_A C_B \\ \frac{dC_B}{dt} &= \frac{v_{in}}{V} (C_{Bin} - C_B) - 2k C_A C_B \\ \frac{dC_P}{dt} &= -\frac{v}{V} C_P + k C_A C_B \end{aligned}$$

Siendo las variables de estado: V, C_A, C_B, C_P

las entradas: v_{in}, C_{Ain}, C_{Bin}

el parámetro: k

las condiciones iniciales: $V(0), C_A(0), C_B(0), C_P(0)$

Muchas veces es posible (y deseable) introducir simplificaciones. Por ejemplo, si el volumen es constante desaparece una de las ecuaciones y V pasa a ser un parámetro del sistema.

O por ejemplo si C_B es muy alta puede considerarse como constante y la cinética pasa a pseudo primer orden $r_A = k' C_A$ desapareciendo asimismo la ecuación diferencial correspondiente a C_B .

El modelo queda entonces

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= \frac{v_{in}}{V} (C_{Ain} - C_A) - k' C_A \\ \frac{dC_P}{dt} &= -\frac{v}{V} C_P + k' C_A \end{aligned}$$

Siendo las variables de estado: C_A, C_P

las entradas: v, C_{Ain}, C_{Bin}

los parámetros: k', V

las condiciones iniciales: $C_A(0), C_P(0)$

Otro ejemplo: tanque agitado con calefacción (Figura 2.3). Del balance de energía

$$\frac{dTE}{dt} = v_{in} \rho_{in} \overline{TE}_{in} - v \rho \overline{TE} + Q + W_T$$

donde TE es la energía total. Despreciando la energía cinética y potencial:

$$\frac{dU}{dt} = v_{in}\rho_{in}\overline{U}_{in} - v\rho\overline{U} + Q + W_T$$

El trabajo total sobre el sistema puede expresarse: $W_T = W_s + v_{in}p_{in} - vp$

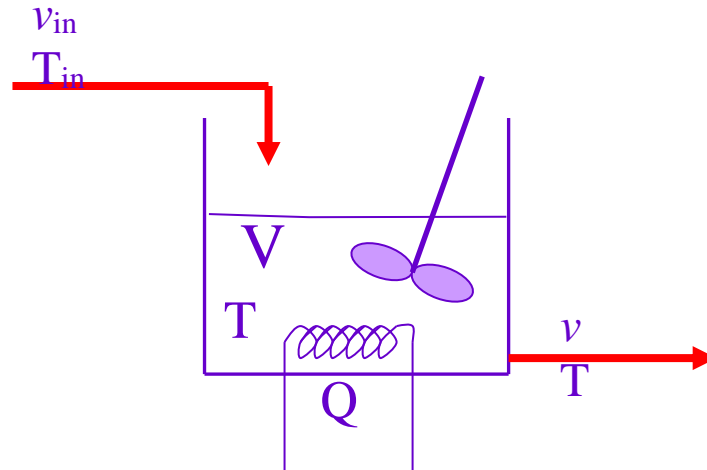


Fig. 2.3 Tanque agitado con calefacción.

Por lo tanto

$$\frac{dU}{dt} = v_{in}\rho_{in}\left(\overline{U}_{in} + \frac{p_{in}}{\rho_{in}}\right) - v\rho\left(\overline{U} + \frac{p}{\rho}\right) + Q + W_s$$

Y recordando la definición de entalpía, $H = U + pV$

$$\frac{dH}{dt} - \frac{d(pV)}{dt} = v_{in}\rho_{in}\overline{H}_{in} - v\rho\overline{H} + Q + W_s$$

Dado que

$$\frac{d(pV)}{dt} = V \frac{dp}{dt} + p \frac{dV}{dt}$$

si el volumen es constante y no hay cambio en la presión media (buena suposición para líquidos) se llega a

$$\frac{dH}{dt} = v_{in}\rho_{in}\overline{H}_{in} - v\rho\overline{H} + Q + W_s$$

Si no hay cambio de fase

$$\overline{H}(T) = \int_{T_{ref}}^T c_p dT$$

Suponiendo c_p constante

$$\overline{H}(T) = c_p (T - T_{ref})$$

Reescribiendo el balance

$$\frac{d(v\rho c_p (T - T_{ref}))}{dt} = v_{in}\rho_{in}c_p (T_{in} - T_{ref}) - v\rho c_p (T - T_{ref}) + Q + W_s$$

Como la densidad y el volumen son constantes:

$$V\rho c_p \frac{d(T - T_{ref})}{dt} = v_{in} \rho c_p (T_{in} - T_{ref}) - v\rho c_p (T - T_{ref}) + Q + W_s$$

$$V\rho c_p \frac{dT}{dt} = v \rho c_p [T_{in} - T] + Q + W_s$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{v}{V} (T_{in} - T) + \frac{Q}{V\rho c_p} + \frac{W_s}{V\rho c_p}$$

Despreciando W_s

$$\frac{dT}{dt} = \frac{v}{V} (T_{in} - T) + \frac{Q}{V\rho c_p}$$

En resumen el modelo del tanque calefactor es

$$\frac{dT}{dt} = \frac{v}{V} (T_{in} - T) + \frac{Q}{V\rho c_p}$$

Donde la variable de estado es: T

las entradas son: v, T_{in}, Q

los parámetros son : V, ρ, c_p

junto con las siguientes suposiciones:

- se desprecian energía cinética y potencial y trabajo sobre el sistema
- densidad y volumen constantes
- c_p constante con T
- Q se transmite en forma instantánea

Ejemplos de sistemas de parámetros distribuidos

Es sabido que en un Reactor Tubular de Flujo en Pistón la concentración y la temperatura varían con la posición en el reactor. Se trata por lo tanto de un sistema de parámetros distribuidos y el volumen de control para realizar el balance diferencial debe ser un cierto ΔV lo suficientemente pequeño como para considerar que todos los puntos en ese elemento de volumen tienen las mismas propiedades.

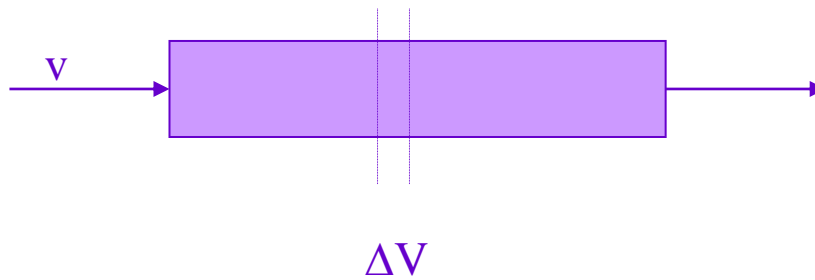


Fig. 2.4 Reactor tubular de flujo pistón.

Un balance diferencial de materia en el elemento de volumen ΔV

$$\frac{d(C_A \Delta V)}{dt} = vC_A|_z - vC_A|_{z+\Delta z} - kC_A \Delta V$$

Siendo kC_A la velocidad de reacción química de consumo del componente A.

para $\Delta V \rightarrow 0$, $\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial vC_A}{\partial z} - kC_A$

Si el área transversal es constante $dV = Adz$

$$\boxed{\frac{\partial C_A}{\partial t} = -u_z \frac{\partial C_A}{\partial z} - kC_A}$$

Es una ecuación en derivadas parciales (EDP, en inglés PDE) y para resolverla se necesita una condición inicial y una condición de borde:

$$C_A(z, t = 0) = C_{A0}(z)$$

$$C_A(0, t) = C_{Ain}(t)$$

En general las EDP se resuelven discretizando la dimensión espacial y convirtiéndolas en EDO.

Otro ejemplo: intercambiador de tubos concéntricos (Figura 2.5). Por ser un sistema de parámetros distribuidos el balance de energía para el líquido lo realizamos en un elemento diferencial de volumen, o bien en un dz , asumiendo un área transversal constante y una velocidad de flujo lineal en la dirección del tubo u_z :

$$\rho_L C_L S_L \frac{\partial T_L}{\partial t} = -\rho_L C_L S_L u_z \frac{\partial T_L}{\partial z} + h_L A_L (T_w - T_L)$$

rearrreglando

$$\boxed{\frac{\partial T_L}{\partial t} = -u_z \frac{\partial T_L}{\partial z} + \frac{1}{\tau_{HL}} (T_w - T_L)}$$

donde

$$\tau_{HL} = \frac{\rho_L C_L S_L}{h_L A_L}$$

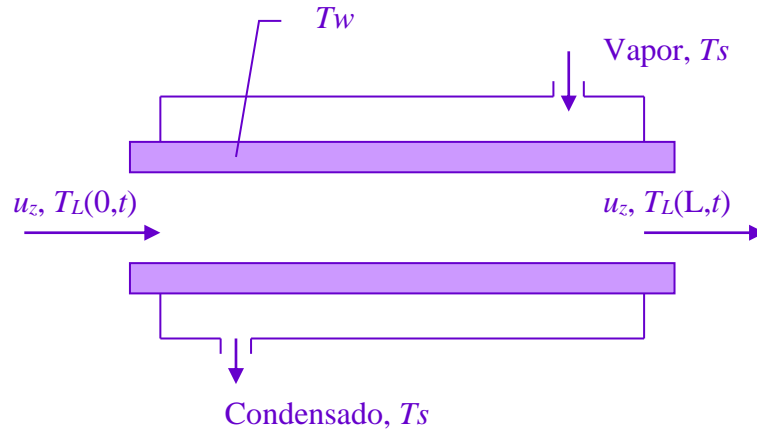


Fig. 2.5 Intercambiador de tubos concéntricos.

En forma similar planteando balance para la pared

$$\rho_w C_w S_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = h_s A_s (T_s - T_w) - h_L A_L (T_w - T_L)$$

$$\boxed{\frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{1}{\tau_{sw}} (T_s - T_w) - \frac{1}{\tau_{wL}} (T_w - T_L)}$$

donde

$$\tau_{sw} = \frac{\rho_w C_w S_w}{h_s A_s} \quad y \quad \tau_{wL} = \frac{\rho_w C_w S_w}{h_L A_L}$$

Tenemos así un sistema de ecuaciones en derivadas parciales. Para resolverlas discretizamos en N intervalos.

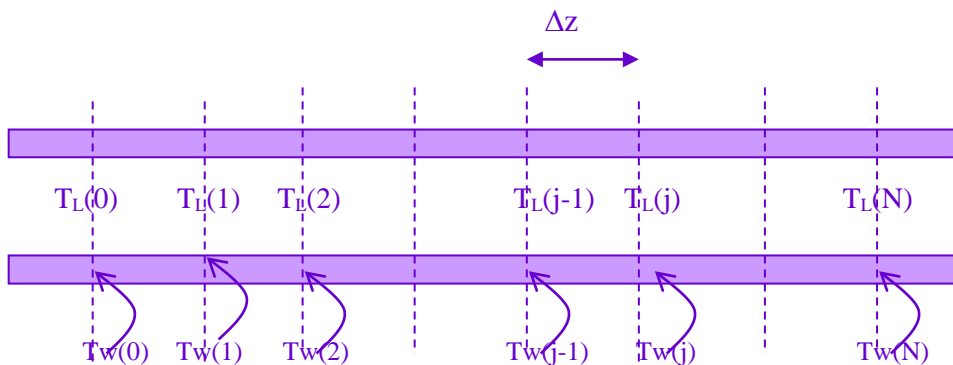


Fig. 2.6 Discretización del espacio para resolver el sistema de EDP.

Tomamos por ejemplo la aproximación

$$\frac{\partial T_L}{\partial z} \approx \frac{T_L(j) - T_L(j-1)}{\Delta z}$$

entonces

$$\frac{dT_L(j)}{dt} = -u_z \frac{T_L(j) - T_L(j-1)}{\Delta z} + \frac{1}{\tau_{HL}} (T_w(j) - T_L(j)) \quad j = 1, \dots, N$$

o bien

$$\frac{dT_L(j)}{dt} = \frac{u_z}{\Delta z} T_L(j-1) - \left(\frac{v}{\Delta z} + \frac{1}{\tau_{HL}} \right) T_L(j) + \frac{1}{\tau_{HL}} T_w(j) \quad j = 1, \dots, N$$

y análogamente

$$\frac{dT_w(j)}{dt} = - \left(\frac{1}{\tau_{sw}} + \frac{1}{\tau_{wL}} \right) T_w(j) + \frac{1}{\tau_{wL}} T_L(j) + \frac{1}{\tau_{sw}} T_s(t) \quad j = 1, \dots, N$$

El sistema se resuelve comenzando por $j = 1$ (en el borde); las soluciones de la primer sección permiten resolver la segunda y así sucesivamente.

Modelos adimensionales

Muchas veces es conveniente formular los modelos adimensionalizando las variables de estado. Por ejemplo, para el RCAI habíamos encontrado el siguiente modelo:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{v_{in}}{V} (C_{Ain} - C_A) - kC_A$$

Definiendo la variable adimensional

$$x = \frac{C_A}{C_{Ain,0}}$$

Se puede reescribir el modelo como

$$\frac{dx}{dt} = \frac{v_{in}}{V} x_{in} - \left(\frac{v_{in}}{V} + k \right) x$$

donde

$$x_{in} = \frac{C_{Ain}}{C_{Ain,0}}$$

También podemos adimensionalizar la variable tiempo tomando

$$\theta = \frac{t}{\left(\frac{V}{v} \right)}$$

Entonces queda

$$\frac{dx}{d\theta} = x_{in} - \left(1 + \frac{Vk}{v} \right) x$$

E incluso definiendo el número de Damkhöler $\alpha = \frac{Vk}{v}$

$$\boxed{\frac{dx}{d\theta} = x_{in} - (1 + \alpha)x}$$