



Programa de la asignatura:

# Ingeniería de bioprocesos I

**U2** | Balance de materia y energía





## Índice

Presentación de la unidad.....	2
Propósitos de la unidad.....	3
Competencia específica.....	4
2.1. Balance de materia.....	4
2.1.1. Ley de la conservación de la materia.....	6
2.1.2. Metodología para cálculos de balance de materia.....	16
2.2. Balance de energía.....	49
2.2.1. Fundamentos termodinámicos.....	50
2.2.2. Metodología para cálculos de balance de energía.....	63
Actividades.....	93
Autorreflexiones.....	93
Cierre de la unidad.....	94
Para saber más.....	94
Fuentes de consulta.....	95



## Presentación de la unidad

Tal como estudiaste en la unidad anterior, un **bioproceso** se efectúa cuando a través de la sucesión de diferentes fases o etapas se obtienen productos de interés, gracias a:

- El metabolismo de diversos microorganismos,
- La acción catalítica de las enzimas, o bien
- El cultivo de células animales o vegetales.

Al analizar o diseñar un nuevo bioproceso, es necesario tomar en cuenta ciertas condiciones, tales como el **balance de masa** del sistema. Por ejemplo, en un proceso de producción de penicilina mediante el moho *Penicillium*, no es posible que se introduzca al biorreactor 1.00 kg de glucosa y 500 g de ácido fenilacético para que produzca 5.00 kg de penicilina, 750 g de dióxido de carbono y 3.00 kg de agua, ya que cualquier bioproceso y, en general, cualquier transformación química, física o biológica, cumple con la **ley de la conservación de la masa**.

Otro aspecto a considerar es la **energía** requerida para la implementación del bioproceso, ya que el drástico aumento en el precio de gas natural y el petróleo ha elevado su costo en gran proporción e intensificó la necesidad de eliminar el consumo innecesario de la misma (Felder y Rousseau, 2010).

Por lo tanto, como **ingeniero en biotecnología**, una de las tareas que tendrás en el análisis y diseño de un bioproceso, será justificar la energía que se requiere y que sale de cada unidad que lo constituye, así como, calcular las necesidades totales de está. Para ello, recurrirás a los **balances de energía**.

A través del desarrollo de esta unidad, abordarás los siguientes tópicos:

- Balance de materia
  - Ley de la conservación de la materia
  - Metodología para cálculos de balance de materia
- Balance de energía
  - Fundamentos termodinámicos
  - Metodología para cálculos de balance de energía

Para ello, revisarás las definiciones de bioprocesos por lotes, continuos, semicontinuos, transitorios y en estado estacionario, así como de balances diferenciales e integrales; realizarás cálculos de balances en bioprocesos de unidades únicas y múltiples y en bioprocesos reactivos.



En el área de balances de energía, revisarás algunos conceptos termodinámicos, tales como: energía, trabajo, calor, energía cinética, potencial e interna. Recordarás la definición de sistema y su clasificación. Realizarás cálculos de entalpía y balances para sistemas abiertos y cerrados, con reacción y sin reacción.

## Propósitos de la unidad



A través la unidad 2, serás capaz de:

- Calcular el balance de materia de un bioproceso, a través de datos de entrada, generación, salida, consumo y acumulación de masa.
- Calcular el balance de energía: final, inicial y neta transferida al sistema, lo que te permitirá, en asignaturas siguientes, analizar y diseñar bioprocesos, considerando las necesidades energéticas y de materia totales.



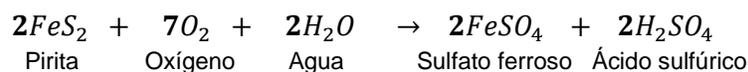
## Competencia específica



**Aplicar** ecuaciones matemáticas y diagramas de flujo mediante el empleo de las leyes de la conservación de la materia y de la energía para determinar las entradas y salidas de materiales y energía de diversos bioprocesos.

### 2.1. Balance de materia

De acuerdo a lo estudiado en el tema anterior, toda biotransformación, debe cumplir con la **ley de la conservación de la materia**. Por ejemplo, se estudió, la metodología de balanceo para un proceso de lixiviación indirecta bacteriana, cuya reacción se encuentra mediada por *T. ferrooxidans*, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Si se determina el peso molecular (PM) de todas las especies participantes, y se realiza la sumatoria de las masas del lado de los sustratos y de los productos considerando sus relaciones estequiométricas, puede observarse que en ambos lados de la ecuación se tiene igual cantidad de materia, es decir, el total de masa que entra al sistema es igual al total de masa que sale.

*PM los sustratos de la reacción*

$$PM_{FeS_2} = (1)(56 \text{ g/mol}) + (2)(32 \text{ g/mol}) = 120 \text{ g FeS}_2/\text{mol}$$

$$PM_{O_2} = (2)(16 \text{ g/mol}) = 32 \text{ g O}_2/\text{mol}$$



$$PM_{H_2O} = (2)(1 \text{ g/mol}) + (1)(16 \text{ g/mol}) = 18 \text{ g } H_2O/\text{mol}$$

*PM los productos de la reacción*

$$PM_{FeSO_4} = (1)(56 \text{ g/mol}) + (1)(32 \text{ g/mol}) + (4)(16 \text{ g/mol}) = 152 \text{ g } FeSO_4/\text{mol}$$

$$PM_{H_2SO_4} = (2)(1 \text{ g/mol}) + (1)(32 \text{ g/mol}) + (4)(16 \text{ g/mol}) = 98 \text{ g } H_2SO_4/\text{mol}$$

*Masa total de los sustratos de la reacción, considerando los coeficientes estequiométricos*

$$(2)(120 \text{ g } FeS_2/\text{mol}) + (7)(32 \text{ g } O_2/\text{mol}) + (2)(18 \text{ g } H_2O/\text{mol}) = 500 \text{ g/mol}$$

*Masa total de los productos de la reacción, considerando los coeficientes estequiométricos*

$$(2)(152 \text{ g } FeSO_4/\text{mol}) + (2)(98 \text{ g } H_2SO_4/\text{mol}) = 500 \text{ g/mol}$$

Por analogía, todo bioproceso, debe cumplir con la **ley de la conservación de la materia**. Para su correcto análisis y diseño, es necesario considerar todas las entradas y salidas de materiales de las diversas etapas consecutivas que lo constituyen, esto es, que cada unidad independiente satisfaga las ecuaciones de balance.

Para establecer dichas ecuaciones, es necesario considerar el tipo de bioproceso a diseñar, que puede ser: **continuo**, **semicontinuo** y **discontinuo (intermitente o por lotes)** y en **estado estacionario** o **transitorios**. De acuerdo a Felder y Rousseau (2010), tienen las siguientes características:

- **Bioproceso continuo.** Las corrientes de alimentación y descarga fluyen de manera continua durante todo el proceso.
- **Bioproceso discontinuo, intermitente o por lotes.** La alimentación se carga al comienzo del proceso y, transcurrido cierto tiempo, se retira el contenido total, es decir, no hay transferencia de masa más allá de los límites del sistema desde el momento en que se introduce la alimentación hasta que se retira el producto.
- **Bioproceso semicontinuo.** Cualquier proceso que no sea continuo o por lotes.
- **Bioproceso en estado estacionario.** Proceso en el que las variables (por ejemplo: las temperaturas, presiones, volúmenes, velocidades de flujo, entre otras) no cambian con el tiempo.
- **Bioproceso en estado no estacionario o transitorio.** Proceso en el que las variables implicadas cambian con el tiempo.

Una vez identificado el tipo de bioproceso y las corrientes de entrada y salida, es posible realizar su balance de materia. Para ello, el desarrollo del presente tema, a través de la



aplicación de la Ley de la conservación de la materia, te permitirá realizar cálculos de balance utilizando una metodología sencilla y de fácil comprensión.

### 2.1.1. Ley de la conservación de la materia

Tal como se planteó en la introducción del tema, para el correcto análisis y diseño de un bioproceso, es necesario considerar todas las entradas y salidas de materiales de las diversas etapas consecutivas que lo forman, es decir, se debe cumplir con la **Ley de la conservación de la masa o la materia**, que establece que “*la masa no se crea ni se destruye, sólo se transforma*”.

Esto significa que la masa total de las sustancias que participan en un cambio físico, químico o biológico, permanece constante dentro de la capacidad para detectar los cambios en ella (William y William, 2005), es decir, se encuentran **balanceadas**. Por ejemplo, suponga que el agua forma parte de la corriente de alimentación y salida de un biodigestor anaerobio continuo, y que para comprobar que el biorreactor funciona adecuadamente, se miden las velocidades de flujo másico ( $\dot{m}$ ) del agua en ambas corrientes.



Al realizar la medición, los datos obtenidos reflejan que ambas velocidades de flujo másico son distintas, ¿a qué se debe esto?

La diferencia entre las mediciones puede deberse a que existen fugas de agua del sistema, a que este componente se acumula en el biodigestor, a que se consume o se genera durante el proceso metabólico de los microorganismos implicados.

Sin embargo, considerando que para que un biorreactor de esta naturaleza funcione adecuadamente, es imprescindible que no existan fugas ni introducción de oxígeno al medio, se puede concluir que la diferencia de velocidades de flujo másico en ambas corrientes se debe a la generación, consumo y acumulación de agua en el interior del biodigestor o unidad de bioproceso.

De acuerdo a Felder y Rousseau (2010), el **balance** de una cantidad que se conserva en un sistema (una sola unidad de bioproceso, un conjunto de unidades o un bioproceso completo) se puede escribir de manera general como:



$$\text{entrada} + \text{generación} - \text{acumulación} - \text{consumo} = \text{salida}$$

O bien

$$\text{entrada} + \text{generación} - \text{salida} - \text{consumo} = \text{acumulación}$$

Donde

*Entrada* = masa que ingresa a través de las fronteras del sistema

*Generación* = masa que se produce dentro del sistema

*Consumo* = masa que se consume dentro del sistema

*Acumulación* = masa que se almacena dentro del sistema

*Salida* = masa que sale a través de las fronteras del sistema

Para un bioproceso es posible establecer dos tipos de balances:

1. **Balances diferenciales.** Muestran lo que sucede en un bioproceso en un instante determinado de tiempo. Se expresan en términos de velocidad, por lo que sus unidades se dan de acuerdo a las de la cantidad balanceada entre la unidad de tiempo, por ejemplo: m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub>/s.
2. **Balances integrales.** Muestran lo que sucede en un bioproceso en dos instantes determinados. Cada término de la ecuación de balance es una **parte (porción)** de la cantidad que se balancea y tiene la unidad correspondiente, por ejemplo: m<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub>.

De acuerdo al tipo de bioproceso que se analiza o diseña, la ecuación de balance de masa puede escribirse como:

1. **Bioprocesos continuos en estado estacionario.** Dado que en este tipo de bioprocesos, las variables de control no cambian con el tiempo y las corrientes de alimentación y descarga fluyen de manera continua durante todo el proceso, no existe acumulación, por lo que este término puede ser eliminado de la ecuación de balance de masa para quedar:

$$\text{entrada} + \text{generación} - \text{acumulación} - \text{consumo} = \text{salida}$$

$$\text{entrada} + \text{generación} - \text{consumo} = \text{salida}$$

En este mismo tipo de bioprocesos, cuando se está balanceando una especie no reactiva o que no se metaboliza por los microorganismos, no existe generación ni consumo, por lo que estos términos en la ecuación de balance de masa son cero, quedando la expresión:



$$\text{entrada} + \text{generación} - \text{acumulación} - \text{consumo} = \text{salida}$$

$$\text{entrada} = \text{salida}$$

2. **Bioprocesos intermitentes (por lotes).** Dado que en este tipo de bioprocesos, la alimentación se carga al comienzo del proceso y, transcurrido cierto tiempo, se retira el contenido total, no existe acumulación alguna de la sustancia a balancear en el sistema, por lo que, la ecuación de balance de masa se reduce a:

$$\text{entrada} + \text{generación} - \text{acumulación} - \text{consumo} = \text{salida}$$

$$\text{entrada} + \text{generación} - \text{consumo} = \text{salida}$$

En el caso de los **bioprocesos semicontinuos**, en los que existe corriente de alimentación pero no de salida, o viceversa, las ecuaciones de balance de masa tienen términos de acumulación diferentes de cero que son derivadas, de modo que en vez de ser ecuaciones algebraicas, los balances son ecuaciones diferenciales (Felder y Rousseau, 2010).

Por lo general, en los bioprocesos existe transporte de materiales de una unidad de proceso a otra. La velocidad a la cual fluye dicho material se conoce como **velocidad de flujo**, la cual puede expresarse como:

- a) **Velocidad de flujo másico ( $\dot{m}$ ):** indica la cantidad de masa, de una corriente o de sus componentes, que fluye a través de la línea de proceso por unidad de tiempo (masa/tiempo).
- b) **Velocidad de flujo volumétrico ( $\dot{V}$ ):** indica el volumen, de una corriente o de sus componentes, que fluye a través de la línea de proceso por unidad de tiempo (volumen/tiempo).
- c) **Velocidad de flujo molar ( $\dot{n}$ ):** indica la cantidad de moles, de una corriente o de sus componentes, que fluye a través de la línea de proceso por unidad de tiempo (mol/tiempo).

Recuerda que las corrientes de alimentación o de salida pueden estar constituidas por una sola sustancia, o bien, ser una mezcla de ellas, en cuyo caso, deben considerarse las fracciones másicas o molares, que se determinan como:



$$x_A = \frac{\text{masa de } A}{\text{masa total}} \quad y_A = \frac{\text{moles de } A}{\text{total de moles}}$$

Donde

$x_A$  = fracción másica de la sustancia A: kg A/kg total; g A/g total; lb<sub>m</sub> A/lb<sub>m</sub> total

*masa de A* = cantidad de la sustancia A: kg A; g A; lb<sub>m</sub> A

*masa total* = cantidad total de materia que forma a la corriente: kg total; g total; lb<sub>m</sub> total

$y_A$  = fracción molar de la sustancia A: kmol A/kmol; mol A/mol; lb<sub>m</sub>-moles A/lb<sub>m</sub>-mol

*moles de A* = cantidad de moles de la sustancia A: kmol A; mol A; lb<sub>m</sub>-mol A

*total de moles* = cantidad total de moles que forma a la corriente: kmol; mol; lb<sub>m</sub>-mol

El valor numérico de una fracción másica o molar no depende de las unidades de masa del numerador y el denominador, siempre y cuando estas unidades sean las mismas (Felder y Rousseau, 2010). Por ejemplo, para una corriente de alimentación que contiene 54% de glucosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>), la expresión de su fracción másica es igual a 0.54 kg C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>/kg totales, 0.54 g C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>/g totales, 0.54 lb<sub>m</sub> C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>/lb<sub>m</sub> totales, entre otras.

Dichas fracciones pueden utilizarse para realizar conversiones, lo cual se ilustra en los siguientes casos de estudio.

### Caso de estudio: conversiones que involucran fracciones másicas

Para alimentar un biorreactor continuo, se ha preparado un medio que contiene 32% de glucosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) en masa. Si se preparan 234 kg de medio. Calcular:

- La masa de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> que se emplea en el medio.
- La velocidad de flujo másico de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> en una corriente que fluye a una velocidad de 62 lb<sub>m</sub>/h.

### ✓ Solución

- Ya que las fracciones másicas de los componentes de cualquier corriente deben sumar uno, estas se escriben como la expresión decimal de los porcentajes; para este caso particular  $x_{C_6H_{12}O_6} = 0.32 \text{ kg } C_6H_{12}O_6/\text{kg}$ . El cálculo de la masa ( $m_{C_6H_{12}O_6}$ ) de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> en los 234 kg de medio, se determina como:

$$m_{C_6H_{12}O_6} = (234 \text{ kg}) \left( \frac{0.32 \text{ kg } C_6H_{12}O_6}{\text{kg}} \right) = 74.88 \text{ kg } C_6H_{12}O_6$$



- b) Para el cálculo de la velocidad de flujo másico ( $\dot{m}_{C_6H_{12}O_6}$ ) de  $C_6H_{12}O_6$  en la corriente que fluye a una velocidad de 62 lb<sub>m</sub>/h, considerando que  $x_{C_6H_{12}O_6} = 0.32 \text{ lb}_m C_6H_{12}O_6/\text{lb}_m$ , se establece la siguiente relación:

$$\dot{m}_{C_6H_{12}O_6} = \left(\frac{62 \text{ lb}_m}{h}\right) \left(\frac{0.32 \text{ lb}_m C_6H_{12}O_6}{\text{lb}_m}\right) = 19.84 \text{ lb}_m C_6H_{12}O_6/h$$

Observa que se conservó el valor numérico de la fracción másica, es decir, este no depende de las unidades de masa del numerador y del denominador. Recuerda que esto es posible, cuando ambas partes de la relación tienen las mismas unidades.

### Caso de estudio: conversiones que involucran fracciones molares

Para alimentar un biorreactor continuo, se ha preparado un medio que contiene 32 mol% de glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ). Calcular:

- La velocidad de flujo molar de  $C_6H_{12}O_6$  si se sabe que la corriente fluye a una velocidad de 850 mol/min.
- La velocidad de flujo total de la corriente que corresponde a una velocidad de flujo molar de 27 kmol  $C_6H_{12}O_6$  /s.

### ✓ Solución

- a) Para el cálculo de la velocidad de flujo molar de  $C_6H_{12}O_6$  en una corriente que fluye a una velocidad de 850 mol/min, se utiliza la fracción molar de este compuesto en la mezcla, es decir:  $y_b = 0.32 \text{ mol } C_6H_{12}O_6/\text{mol}$

$$\dot{n}_{C_6H_{12}O_6} = \left(\frac{850 \text{ mol}}{\text{min}}\right) \left(\frac{0.32 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{\text{mol}}\right) = 272 \text{ mol } C_6H_{12}O_6/\text{min}$$

- b) Para el cálculo de la velocidad de flujo total de la corriente ( $\dot{n}_{\text{corriente}}$ ), dado que las unidades de la velocidad de flujo molar de  $C_6H_{12}O_6$  están dadas en kmol, es conveniente expresar la fracción molar de dicho compuesto bajo el mismo criterio, es decir,  $y_{C_6H_{12}O_6} = 0.32 \text{ kmol } C_6H_{12}O_6/\text{kmol}$ , por lo tanto, cuando la velocidad de flujo molar de  $C_6H_{12}O_6$  es 27 kmol  $C_6H_{12}O_6$  /s, es:

$$\dot{n}_{\text{corriente}} = \left(\frac{27 \text{ kmol } C_6H_{12}O_6}{s}\right) \left(\frac{\text{kmol}}{0.32 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}\right) = 84.375 \text{ kmol/s}$$



Observa que para el cálculo de la velocidad de flujo molar de la corriente, se conservó el valor numérico de la fracción, sin embargo, las unidades se expresaron en términos de kmol.

### Caso de estudio: cálculo de la masa total de una corriente a partir de sus fracciones másicas

Para alimentar un biorreactor continuo, se prepara una corriente que contiene diversas sustancias. Se adicionan 550 lb<sub>m</sub> de glucosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>), que representa el 15 % de la masa total de la corriente. Bajo estas condiciones, calcular la masa total de la corriente.

#### ✓ Solución

Para el cálculo de la masa total de la corriente ( $m_{corriente}$ ), se utiliza la fracción másica de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> expresada como:  $x_{C_6H_{12}O_6} = 0.15 \text{ lb}_m \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 / \text{lb}_m$

$$m_{corriente} = (550 \text{ lb}_m \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \left( \frac{\text{lb}_m}{0.15 \text{ lb}_m \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \right) = 3,666.67 \text{ lb}_m$$

### Caso de estudio: cálculo de la masa total de una corriente a partir de sus fracciones másicas

La biodigestión anaerobia es un proceso biológico efectuado en ausencia de oxígeno, donde los sustratos (materia prima) son convertidos en biogás por un consorcio de microorganismos. Como subproducto de este proceso, se obtiene un fertilizante o bioabono, también conocido como biol, el cual es un efluente estabilizado (Chynoweth *et al.*, 2001).

El biogás es una mezcla de gases que tiene la siguiente composición por masa: metano (CH<sub>4</sub>) 65%, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) 30%, sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) 0.1%, nitrógeno (N<sub>2</sub>) 2.7%, hidrógeno (H<sub>2</sub>) 1.2% y oxígeno (O<sub>2</sub>) 1%.

¿Cuál es la composición molar del biogás, si se dispone de 150 g de la mezcla?

#### ✓ Solución

Para determinar la composición molar del biogás, se proponen los siguientes pasos:



1. Expresar la fracción másica de cada componente.
2. Determinar la masa de cada componente.
3. Calcular el PM de cada componente.
4. Calcular el número de moles de cada componente.
5. Calcular el número total de moles de la mezcla gaseosa.
6. Determinar la composición molar del biogás.

- Expresar la fracción másica de cada componente

Ya que las fracciones másicas ( $x$ ) de los componentes deben sumar uno, estas se escriben como la expresión decimal de los porcentajes, es decir:

$$\text{Metano (CH}_4\text{):} \quad x_{CH_4} = 0.65 \text{ g CH}_4\text{/g}$$

$$\text{Dióxido de carbono (CO}_2\text{):} \quad x_{CO_2} = 0.30 \text{ g CO}_2\text{/g}$$

$$\text{Sulfuro de hidrógeno (H}_2\text{S):} \quad x_{H_2S} = 0.001 \text{ g H}_2\text{S/g}$$

$$\text{Nitrógeno (N}_2\text{):} \quad x_{N_2} = 0.027 \text{ g N}_2\text{/g}$$

$$\text{Hidrógeno (H}_2\text{):} \quad x_{H_2} = 0.012 \text{ g H}_2\text{/g}$$

$$\text{Oxígeno (O}_2\text{):} \quad x_{O_2} = 0.01 \text{ g O}_2\text{/g}$$

- Determinar la masa de cada componente

En seguida, se determina la masa ( $m$ ) de cada compuesto en los 150 g de mezcla gaseosa, es decir:

$$m_{CH_4} = (150 \text{ g}) \left( \frac{0.65 \text{ g CH}_4}{\text{g}} \right) = 97.5 \text{ g CH}_4$$

$$m_{CO_2} = (150 \text{ g}) \left( \frac{0.30 \text{ g CO}_2}{\text{g}} \right) = 45 \text{ g CO}_2$$

$$m_{H_2S} = (150 \text{ g}) \left( \frac{0.001 \text{ g H}_2\text{S}}{\text{g}} \right) = 0.15 \text{ g H}_2\text{S}$$

$$m_{N_2} = (150 \text{ g}) \left( \frac{0.027 \text{ g N}_2}{\text{g}} \right) = 4.05 \text{ g N}_2$$



$$m_{H_2} = (150 \text{ g}) \left( \frac{0.012 \text{ g } H_2}{\text{g}} \right) = 1.8 \text{ g } H_2$$

$$m_{O_2} = (150 \text{ g}) \left( \frac{0.01 \text{ g } O_2}{\text{g}} \right) = 1.5 \text{ g } O_2$$

- Calcular el PM de cada componente

Recuerda que PM de cada componente de la mezcla, se obtiene a través de la sumatoria de las masas de cada uno de los elementos que los forman, las cuales puedes consultar en una tabla periódica de los elementos.

$$PM_{CH_4} = (1)(12 \text{ g/mol}) + (4)(1 \text{ g/mol}) = 16 \text{ g } CH_4/\text{mol}$$

$$PM_{CO_2} = (1)(12 \text{ g/mol}) + (2)(16 \text{ g/mol}) = 44 \text{ g } CO_2/\text{mol}$$

$$PM_{H_2S} = (2)(1 \text{ g/mol}) + (1)(32 \text{ g/mol}) = 34 \text{ g } H_2S/\text{mol}$$

$$PM_{N_2} = (2)(14 \text{ g/mol}) = 28 \text{ g } N_2/\text{mol}$$

$$PM_{H_2} = (2)(1 \text{ g/mol}) = 2 \text{ g } H_2/\text{mol}$$

$$PM_{O_2} = (2)(16 \text{ g/mol}) = 32 \text{ g } O_2/\text{mol}$$

- Calcular el número de moles de cada componente

Para calcular el número de moles ( $n$ ), se relacionan los PM con las masas ( $m$ ) de cada compuesto en los 150 g de mezcla gaseosa, es decir:

$$n_{CH_4} = (97.5 \text{ g } CH_4) \left( \frac{1 \text{ mol}}{16 \text{ g } CH_4} \right) = 6.0938 \text{ mol}$$

$$n_{CO_2} = (45 \text{ g } CO_2) \left( \frac{1 \text{ mol}}{44 \text{ g } CO_2} \right) = 1.0227 \text{ mol}$$

$$n_{H_2S} = (0.15 \text{ g } H_2S) \left( \frac{1 \text{ mol}}{34 \text{ g } H_2S} \right) = 0.0044 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = (4.05 \text{ g } N_2) \left( \frac{1 \text{ mol}}{28 \text{ g } N_2} \right) = 0.1446 \text{ mol}$$



$$n_{H_2} = (1.8 \text{ g } H_2) \left( \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ g } H_2} \right) = 0.9 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = (1.5 \text{ g } O_2) \left( \frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ g } O_2} \right) = 0.0469 \text{ mol}$$

- Calcular el número total de moles de la mezcla gaseosa

El número total de moles ( $n_{total}$ ) se calcula a través de la sumatoria de moles de cada compuesto en los 150 g de mezcla gaseosa, es decir:

$$\begin{aligned} n_{total} &= n_{CH_4} + n_{CO_2} + n_{H_2S} + n_{N_2} + n_{H_2} + n_{O_2} \\ &= 6.0938 \text{ mol} + 1.0227 \text{ mol} + 0.0044 \text{ mol} + 0.1446 \text{ mol} + 0.9 \text{ mol} \\ &\quad + 0.0469 \text{ mol} = 8.2124 \text{ mol} \end{aligned}$$

- Determinar la composición molar del biogás

La composición molar del biogás ( $y$ ), se calcula relacionando  $n_{total}$  con el número de moles de cada componente en los 150 g de mezcla gaseosa, es decir:

$$y_{componente} = \left( \frac{n_{componente}}{n_{total}} \right)$$

$$y_{CH_4} = \left( \frac{6.0938 \text{ mol}}{8.2124 \text{ mol}} \right) = 0.7420$$

$$y_{CO_2} = \left( \frac{1.0227 \text{ mol}}{8.2124 \text{ mol}} \right) = 0.1245$$

$$y_{H_2S} = \left( \frac{0.0044 \text{ mol}}{8.2124 \text{ mol}} \right) = 0.0005$$

$$y_{N_2} = \left( \frac{0.1446 \text{ mol}}{8.2124 \text{ mol}} \right) = 0.0176$$

$$y_{H_2} = \left( \frac{0.9 \text{ mol}}{8.2124 \text{ mol}} \right) = 0.1097$$

$$y_{O_2} = \left( \frac{0.0469 \text{ mol}}{8.2124 \text{ mol}} \right) = 0.0057$$



Observa que para expresar las fracciones másicas como molares, o viceversa, es necesario conocer la masa (PM) de un mol del compuesto.

Para indicar la cantidad de un componente en una corriente se emplea el término de **concentración**, la cual puede ser:

- Concentración másica:** indica la masa de un componente por unidad de volumen (g/L, g/cm<sup>3</sup>, lb<sub>m</sub>/ft<sup>3</sup>, entre otras).
- Concentración molar:** indica la cantidad de moles de un componente por unidad de volumen (mol/L, mol/cm<sup>3</sup>, kmol/m<sup>3</sup>, lb-mol/ft<sup>3</sup>, entre otras). Cuando esta concentración se expresa en mol/L, se dice que se tiene la **molaridad** de una sustancia.

Finalmente, es posible realizar conversiones entre las velocidades de flujo másico, molar y volumétrico de una corriente. Para ejemplificar este tipo de cálculos, analiza el siguiente caso de estudio.

#### Caso de estudio: cálculo de la masa total de una corriente a partir de sus fracciones másicas

Para ajustar el pH en un fermentador, constituyente de una etapa de un bioproceso, fluye, hacia su unidad de proceso, una solución acuosa de ácido clorhídrico (HCl) 0.1 molar con una velocidad de 3.4 m<sup>3</sup>/min, si la densidad de dicha solución es de 1,030 kg/m<sup>3</sup>, determinar:

- La concentración másica del HCl en kg/m<sup>3</sup>.
- La velocidad de flujo másico del HCl en kg/s.
- La fracción másica del HCl.

#### ✓ Solución

- Ya que la concentración del HCl (0.1 molar) esta expresada en moles/L, para determinar su concentración másica (c), en kg/m<sup>3</sup>, es necesario conocer el valor de su PM. Considerando que 1 m<sup>3</sup> = 1,000 L y que 1 kg = 1,000 g, se tiene que:

$$PM_{HCl} = (1)(1 \text{ g/mol}) + (1)(35 \text{ g/mol}) = 36 \text{ g HCl/mol}$$

$$c_{HCl} = \left(\frac{0.1 \text{ mol}}{L}\right) \left(\frac{36 \text{ g HCl}}{\text{mol}}\right) \left(\frac{1 \text{ kg}}{1,000 \text{ g}}\right) \left(\frac{1,000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3}\right) = 3.6 \text{ kg HCl/m}^3$$



- b) Para calcular la velocidad de flujo másico ( $\dot{m}$ ) del HCl, se recurre a su concentración másica y a la velocidad con la que fluye la solución acuosa (corriente; 3.4 m<sup>3</sup>/min). Considerando que 1 min = 60 s, se obtiene:

$$\dot{m}_{HCl} = \left( \frac{3.6 \text{ kg HCl}}{\text{m}^3} \right) \left( \frac{3.4 \text{ m}^3}{\text{min}} \right) \left( \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right) = 0.204 \text{ kg HCl/s}$$

- c) Para conocer la fracción másica ( $x$ ) del HCl, es necesario determinar la velocidad de flujo másico total ( $\dot{m}_{total}$ ), para ello, se utiliza el valor de la densidad de la solución (1,030 kg/m<sup>3</sup>) y el de la velocidad de flujo volumétrico total (3.4 m<sup>3</sup>/min). Considerando que 1 min = 60 s, se tiene:

$$\dot{m}_{total} = \left( \frac{1,030 \text{ kg}}{\text{m}^3} \right) \left( \frac{3.4 \text{ m}^3}{\text{min}} \right) \left( \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right) = 58.37 \text{ kg/s}$$

Por lo tanto, la fracción másica del HCl ( $x_{HCl}$ ) es:

$$x_{HCl} = \frac{0.204 \text{ kg HCl/s}}{58.37 \text{ kg/s}} = 0.0035 \text{ kg HCl/kg}$$

Ahora que comprendes la importancia de la ley de la conservación de la materia y que has recordado como se realizan algunas conversiones y cálculos, se puede proceder al planteamiento y resolución de balances de masa aplicados a un bioproceso, tópico que será estudiado en el próximo subtema.

### 2.1.2. Metodología para cálculos de balance de materia

De acuerdo a lo estudiado en el subtema anterior, un balance de materia o de masa, permite cuantificar la cantidad de materiales que alimentan y salen de un bioproceso, lo que facilita el diseño, análisis y seguimiento, de forma precisa, de cada una de las operaciones o etapas individuales que lo constituyen.

Para su correcto planteamiento y resolución, a partir de los datos disponibles, es imprescindible plantear un **diagrama de bloques o de flujo de proceso**, de tal manera que se pueda visualizar, gráficamente, la información relacionada con las unidades individuales que lo forman (biorreactores, mezcladores, destiladores, condensadores, entre otros), los valores y las unidades de todas las variables conocidas, los símbolos de las variables desconocidas y las líneas de flujo de proceso (de alimentación y salida).

Para realizar el **diagrama de bloques o de flujo**, se siguen los pasos a continuación citados:



1. Representar mediante recuadros o símbolos (estudiados en el tema anterior), todas las unidades de proceso individuales.
2. Representar, a través de flechas, el flujo de las corrientes de entrada y salida.
3. En las flechas, que indican el flujo de las corrientes, escribir los valores y las unidades de todas las variables conocidas. Se sugiere que:
  - En la parte superior de la flecha se anote la velocidad de flujo de la corriente o la cantidad total de la masa de alimentación o salida.
  - En la parte inferior de la flecha, se escriba información relacionada con: las fracciones de cada componente, la velocidad de flujo de cada componente y datos relacionados con la temperatura, presión, entre otras.
4. Escribir signos algebraicos para las variables desconocidas y sus unidades asociadas.

Para ilustrar el planteamiento de un diagrama de bloques, útil para realizar el balance de masa de un bioproceso, se propone el siguiente caso de estudio.

### **Caso de estudio: planteamiento de un diagrama de bloques de una unidad de proceso**

Uno de los métodos de tratamiento de aguas residuales, consiste en la remoción de la materia orgánica a través de un proceso aerobio. Para ello, se aprovechan las sustancias biodegradables, que tras ser metabolizadas por microorganismos, generan biomasa y gases que son liberados a la atmósfera.

Para el diseño de la planta de tratamiento, es necesario conocer la velocidad de remoción de la materia orgánica. Para este fin, se mide experimentalmente y en plantas piloto, la velocidad de crecimiento de los microorganismos en un medio enriquecido con oxígeno. Para adecuar la composición de la corriente que será inyectada al medio de estudio, se utiliza una cámara de evaporación alimentada con tres corrientes que tienen las siguientes características:

- Corriente 1: agua líquida alimentada a  $36 \text{ cm}^3/\text{min}$
- Corriente 2: aire (25 mol% de  $\text{O}_2$ ; 75 mol% de  $\text{N}_2$ )
- Corriente 3: Oxígeno puro, con una velocidad de flujo molar igual a la cuarta parte de la velocidad de flujo molar de la corriente 2.



Tras el análisis del gas de salida, se encuentra que contiene 1.6% de agua.

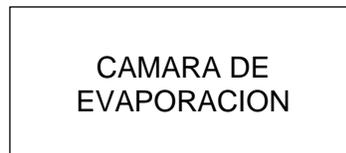
Realizar el diagrama de bloques del proceso y calcule las variables desconocidas de las corrientes.

### ✓ Solución

Tomando como referencia lo descrito con anterioridad, se propone la siguiente metodología para realizar el diagrama de bloques:

1. Representar, mediante recuadros, las unidades de proceso individuales.
  2. Representar, a través de flechas, el flujo de las corrientes de entrada y salida.
  3. Escribir los valores y las unidades de todas las variables conocidas.
  4. Escribir signos algebraicos para las variables desconocidas y sus unidades asociadas.
  5. Cálculo de las variables desconocidas de las corrientes.
- Representar, mediante recuadros, las unidades de proceso individuales

Dado que para adecuar la composición de la corriente, que será inyectada al medio de estudio, únicamente se utiliza una cámara de evaporación, esta se representa mediante un recuadro, indicando en su interior, el nombre del equipo.



- Representar, a través de flechas, el flujo de las corrientes de entrada y salida

La cámara de evaporación, es alimentada con tres corrientes de entrada (agua líquida, aire y oxígeno puro), obteniéndose una corriente de salida con 1.6% de agua. Las corrientes de alimentación, se indican mediante flechas de color azul (cuya punta se muestra hacia el recuadro); mientras que la de salida, se observa en color rojo (con la punta de flecha opuesta al recuadro).



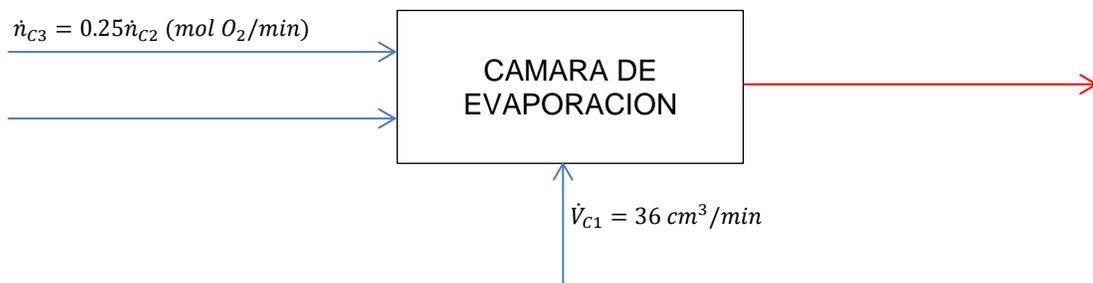
- Escribir los valores y las unidades de todas las variables conocidas

Una vez que se ha indicado el flujo de las corrientes, se procede a escribir, en la parte superior de las flechas, información relacionada con la velocidad de flujo de la corriente o la cantidad total de la masa de alimentación o salida.

Observa que para representar a la velocidad de flujo molar de aire (corriente 2), se ha asignado el símbolo ( $\dot{n}_{C2}$ ). Dado que la corriente 3 (oxígeno puro), tiene una velocidad de flujo molar ( $\dot{n}_{C3}$ ) igual a la cuarta parte de la velocidad de flujo molar de la corriente 2, entonces, se puede escribir como:

$$\dot{n}_{C3} = \frac{1}{4} \dot{n}_{C2} = 0.25 \dot{n}_{C2}$$

Además, como en la única velocidad de flujo conocida correspondiente a la del agua líquida alimentada en la corriente uno ( $\dot{V}_{C1}$ ), se emplea como unidad de tiempo el minuto (min), para tener homogeneidad es conveniente asignar a todas las demás velocidades de flujo de las corrientes con esta base.



En la parte inferior de las flechas, se escribe información relacionada con las fracciones de cada componente. Recuerda que las fracciones molares de los componentes de cualquier corriente deben sumar uno, por lo que, en el diagrama se anota la expresión decimal de los porcentajes proporcionados en el caso de estudio.



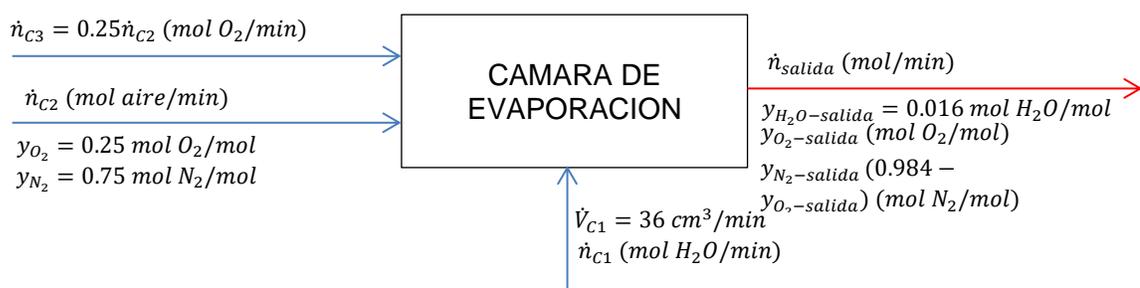
- Escribir signos algebraicos para las variables desconocidas y sus unidades asociadas

Para plasmar la información relacionada con las variables desconocidas se ha utilizado la siguiente simbología y unidades: velocidad de flujo molar de aire (corriente 2):  $\dot{n}_{C2}$  (mol aire/min); velocidad de flujo molar del agua (corriente 1):  $\dot{n}_{C1}$  (mol H<sub>2</sub>O/min); velocidad de flujo molar del gas de salida:  $\dot{n}_{salida}$  (mol/min).

Dado que las fracciones molares de los componentes de la corriente de salida deben sumar uno, el cálculo de la fracción molar del N<sub>2</sub> ( $y_{N_2-salida}$ ), se hace asumiendo que la corriente contiene 0.016 mol H<sub>2</sub>O/mol y que  $y_{O_2-salida}$  representa la fracción molar de oxígeno, entonces:

$$y_{N_2-salida} = 1 - (y_{O_2-salida} + 0.016) = 1 - y_{O_2-salida} - 0.016 = 0.984 - y_{O_2-salida}$$

Por lo tanto, el diagrama de bloques que representa al proceso queda como:



- Cálculo de las variables desconocidas de las corrientes

Tal como se expuso anteriormente, la densidad de un fluido y su PM, pueden emplearse para transformar la velocidad de flujo volumétrico de una corriente del bioproceso en velocidad de flujo molar, o viceversa.



Así, la velocidad de flujo molar del agua ( $\dot{n}_{C1}$ ), se calcula a partir de su flujo volumétrico ( $36 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}/\text{min}$ ); si se sabe que su densidad es de  $1 \text{ g}/\text{cm}^3$  y que el PM de 1 mol de este compuesto es de 18 g (se obtiene al sumar las masas de todos los elementos que lo constituyen).

$$\dot{n}_{C1} = \left( \frac{36 \text{ cm}^3}{\text{min}} \right) \left( \frac{1 \text{ g}}{\text{cm}^3} \right) \left( \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} \right) = 2 \text{ mol}/\text{min}$$

Dado que se sabe, que en la corriente de salida, existen  $0.016 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{mol}$ , se puede utilizar este valor, para estimar la velocidad de flujo molar del gas de salida ( $\dot{n}_{salida}$ ), de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\dot{n}_{salida} = \left( \frac{\text{mol}}{0.016 \text{ mol H}_2\text{O}} \right) \left( \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{\text{min}} \right) = 125 \text{ mol}/\text{min}$$

El valor de la velocidad de flujo molar de aire ( $\dot{n}_{C2}$ ), se determina a partir del balance molar total, el cual se obtiene a través de la sumatoria de las velocidades de flujo molar de todas las corrientes de entrada, es decir:

$$0.25\dot{n}_{C2} + \dot{n}_{C2} + \dot{n}_{C1} = \dot{n}_{salida}$$

$$\dot{n}_{C2}(0.25 + 1) = \dot{n}_{salida} - \dot{n}_{C1}$$

$$\dot{n}_{C2} = \frac{\dot{n}_{salida} - \dot{n}_{C1}}{0.25 + 1} = \frac{\dot{n}_{salida} - \dot{n}_{C1}}{1.25}$$

$$\dot{n}_{C2} = \frac{125 \text{ mol}/\text{min} - 2 \text{ mol}/\text{min}}{1.25} = 98.4 \text{ mol}/\text{min}$$

Sustituyendo el valor de  $\dot{n}_{C2}$  en la expresión de velocidad de flujo molar de oxígeno puro ( $\dot{n}_{C3} = 0.25\dot{n}_{C2}$ ), se tiene que:

$$\dot{n}_{C3} = 0.25\dot{n}_{C2} = (0.25)(98.4 \text{ mol}/\text{min}) = 24.6 \text{ mol}/\text{min}$$

Para comprobar que se han calculado correctamente las velocidades de flujo molar, se sustituyen los valores encontrados en la expresión de balance molar total:

$$\dot{n}_{C3} + \dot{n}_{C2} + \dot{n}_{C1} = \dot{n}_{salida}$$

$$24.6 \text{ mol}/\text{min} + 98.4 \text{ mol}/\text{min} + 2 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{min} = 125 \text{ mol}/\text{min}$$

$$125 \text{ mol}/\text{min} = 125 \text{ mol}/\text{min}$$



Puesto que se asume, que se está trabajando con un proceso no reactivo en estado estacionario, el balance de nitrógeno tiene la forma simple *entrada=salida*, es decir:

$$(\dot{n}_{C2})(y_{N_2}) = (\dot{n}_{salida})(y_{N_2-salida})$$

$$(\dot{n}_{C2})(y_{N_2}) = (\dot{n}_{salida})(0.984 - y_{O_2-salida})$$

Despejando  $y_{O_2-salida}$  y sustituyendo los valores de  $y_{N_2}$ ,  $\dot{n}_{C2}$  y  $\dot{n}_{salida}$ , se tiene:

$$(\dot{n}_{salida})(0.984 - y_{O_2-salida}) = (\dot{n}_{C2})(y_{N_2})$$

$$0.984 - y_{O_2-salida} = \frac{(\dot{n}_{C2})(y_{N_2})}{\dot{n}_{salida}}$$

$$-y_{O_2-salida} = \frac{(\dot{n}_{C2})(y_{N_2})}{\dot{n}_{salida}} - 0.984$$

$$\left[ -y_{O_2-salida} = \frac{(\dot{n}_{C2})(y_{N_2})}{\dot{n}_{salida}} - 0.984 \right] [-1]$$

$$y_{O_2-salida} = 0.984 - \frac{(\dot{n}_{C2})(y_{N_2})}{\dot{n}_{salida}}$$

$$y_{O_2-salida} = 0.984 - \frac{(98.4 \text{ mol/min})(0.75 \text{ mol/mol})}{125 \text{ mol/min}} = 0.3936 \text{ mol } O_2/\text{mol}$$

Por lo tanto, la fracción molar de nitrógeno en la corriente de salida es:

$$y_{N_2-salida} = 0.984 - y_{O_2-salida} = 0.984 - 0.3936 \text{ mol/mol} = 0.5904 \text{ mol } N_2/\text{mol}$$

Como puedes observar, el correcto planteamiento del diagrama de flujo o de bloques ayuda a realizar fácilmente los cálculos de balance de materia, ya que permite visualizar y resumir la información relacionada con el bioproceso.

Además, es importante establecer una **base de cálculo**, es decir, seleccionar una cantidad (masa, moles) o velocidad de flujo (máscico o molar) de una corriente o de uno de sus componentes, con la finalidad de expresar de forma consistente las unidades de todas las variables conocidas y desconocidas implicadas en el bioproceso.



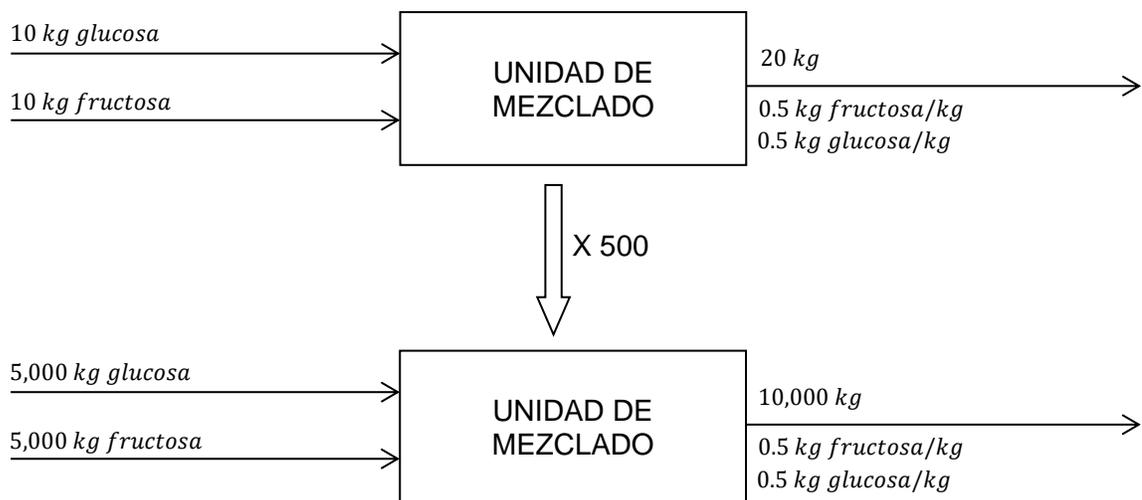
De acuerdo a Felder y Rousseau (2010), si en el planteamiento del bioproceso se conoce la cantidad o velocidad de flujo de una corriente, esta se utiliza como base de cálculo.

En caso contrario, se supone una de ellas, de preferencia aquella de la corriente de composición conocida. Por ejemplo, si se conocen las fracciones másicas, se elige la masa total o velocidad de flujo másico de esa corriente como base; si se conocen las fracciones molares, se elige el número total de moles o la velocidad de flujo molar.

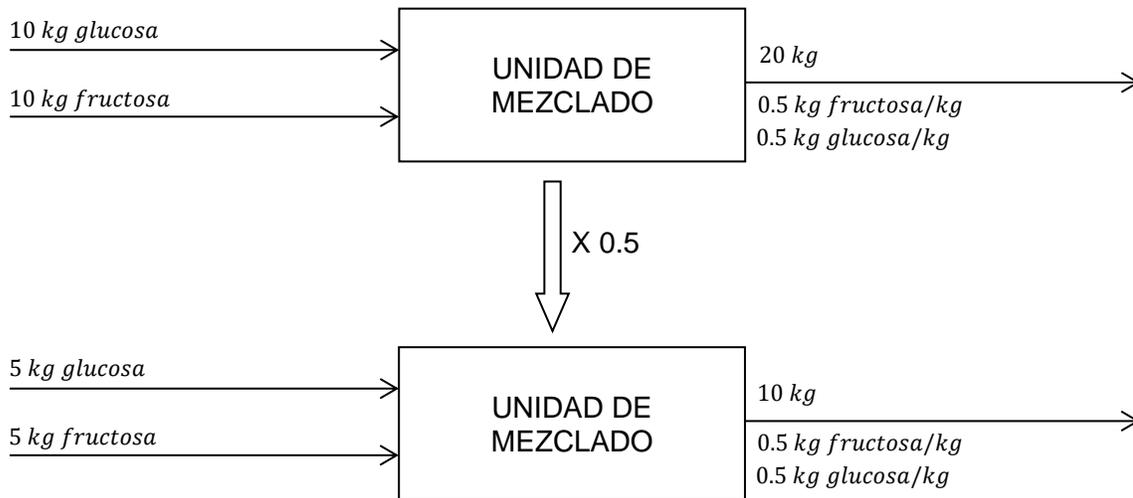
Para realizar el **ajuste de escala** del diagrama de bloques o de flujo de un bioproceso, todas las corrientes se deben multiplicar por un factor común, sin alterar las fracciones másicas.

Los ajustes de escala pueden ser de:

- a) **Escala aumentada:** se presentan cuando los valores de las corrientes escaladas son más grandes que las cantidades originales. Por ejemplo, suponga que para preparar un sustrato, se mezclan 10 kg de glucosa con 10 kg de fructosa. La salida de la unidad de proceso serán 20 kg, que contiene 50% de cada sustancia. Si se desea ajustar la escala en un factor de 500 se tendrá:



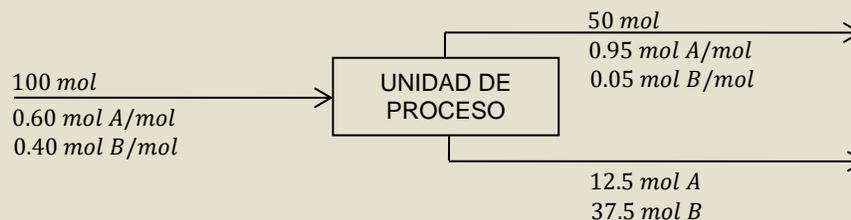
- b) **Escala reducida:** se presentan cuando los valores de las corrientes escaladas son menores que las cantidades originales. Por ejemplo, en el caso anterior, si se desea ajustar la escala en un factor de 0.5 se tendrá:



Para ejemplificar este tipo de cálculos, se propone el siguiente caso de estudio.

### Caso de estudio: cambio de escala de un diagrama de bloques

Tras realizar un bioproceso, se obtiene como producto una mezcla 60-40 (en moles) de dos sustancias (A y B). La mezcla se separa en dos fracciones. Si se desea obtener la misma separación con una alimentación continua de 1,575 lb<sub>mol</sub>/h. Realizar la modificación de la escala del diagrama de bloques a continuación propuesto.



### ✓ Solución

Para realizar el cambio de escala del diagrama de bloques, es necesario determinar el factor de escala, el cual se calcula de acuerdo a la siguiente relación:



$$\frac{1,575 \text{ lb}_{\text{mol}}/\text{h}}{100 \text{ mol}} = 15.75 \frac{\text{lb}_{\text{mol}}/\text{h}}{\text{mol}}$$

Las masas de todas las corrientes, se convierten en velocidades de flujo, de acuerdo a las siguientes operaciones:

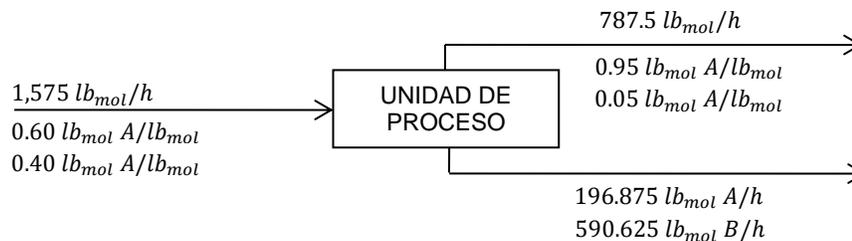
$$(100 \text{ mol}) \left( 15.75 \frac{\text{lb}_{\text{mol}}/\text{h}}{\text{mol}} \right) = 1,575 \text{ lb}_{\text{mol}}/\text{h}$$

$$(50 \text{ mol}) \left( 15.75 \frac{\text{lb}_{\text{mol}}/\text{h}}{\text{mol}} \right) = 787.5 \text{ lb}_{\text{mol}}/\text{h}$$

$$(12.5 \text{ mol}) \left( 15.75 \frac{\text{lb}_{\text{mol}}/\text{h}}{\text{mol}} \right) = 196.875 \text{ lb}_{\text{mol}} \text{ A}/\text{h}$$

$$(37.5 \text{ mol}) \left( 15.75 \frac{\text{lb}_{\text{mol}}/\text{h}}{\text{mol}} \right) = 590.625 \text{ lb}_{\text{mol}} \text{ B}/\text{h}$$

Por tanto, el diagrama de bloques, con escala aumentada, para el proceso descrito queda como:



Observa que en el diagrama, se conservó el valor numérico de las fracciones, sin embargo, para que exista concordancia, sus unidades se expresaron en términos de  $\text{lb}_{\text{mol}}$ .

Pero, ¿cómo es posible determinar si el planteamiento de un balance de materia de un bioproceso es correcto y tiene solución?

Para dar respuesta a esta interrogante, se recurre al análisis de los **grados de libertad** ( $n_{gd}$ ), el cual relaciona el número de incógnitas ( $n_{\text{incógnitas}}$ ) y de ecuaciones independientes ( $n_{\text{ecuaciones}}$ ), que permiten dar solución al problema, de acuerdo a la siguiente expresión matemática:

$$n_{gd} = n_{\text{incógnitas}} - n_{\text{ecuaciones}}$$

Los posibles resultados de esta ecuación son:



- Si  $n_{gd}$  es igual a cero, entonces el balance de materia puede resolverse.
- Si  $n_{gd}$  es mayor que cero, existen más incógnitas que ecuaciones independientes.
- Si  $n_{gd}$  es menor que cero, existen más ecuaciones independientes que incógnitas.

En cualquiera de los dos últimos casos, es necesario revisar la información disponible y replantear el diagrama de bloques o de flujo de proceso, a fin de encontrar la solución del balance.

En el caso de bioprocesos no reactivos continuos, tal como se comentó en el subtema anterior, no existe generación ni consumo, por lo que estos términos en la ecuación de balance de masa son cero, quedando la expresión como:

$$\text{entrada} + \cancel{\text{generación}} - \cancel{\text{acumulación}} - \cancel{\text{consumo}} = \text{salida}$$

$$\text{entrada} = \text{salida}$$

Por lo que, las ecuaciones independientes mínimas que pueden escribirse para el balance de materia son:

- Ecuaciones de balance por cada especie que exista en las corrientes de entrada y salida.
- Una ecuación de balance total de masa o molar.

También, pueden escribirse ecuaciones que permitan relacionar la velocidad de flujo volumétrico, la densidad y el PM, para calcular la velocidad de flujo molar o viceversa; o bien, aquellas que permiten determinar la fracción másica o molar de un componente en las corrientes de alimentación o salida. Para comprender mejor esta información, revisa el siguiente caso de estudio.

### Caso de estudio: análisis de grados de libertad de una unidad de proceso

Una solución acuosa de cloruro de sodio contiene 30% de NaCl por masa. Para obtener una dilución al 7% de NaCl, se alimenta la unidad de mezclado con una corriente de agua pura. Determinar:

- La proporción en litros de agua/kg de solución de alimentación.



b) La proporción en kg de solución de producto/kg de solución de alimentación.

### ✓ Solución

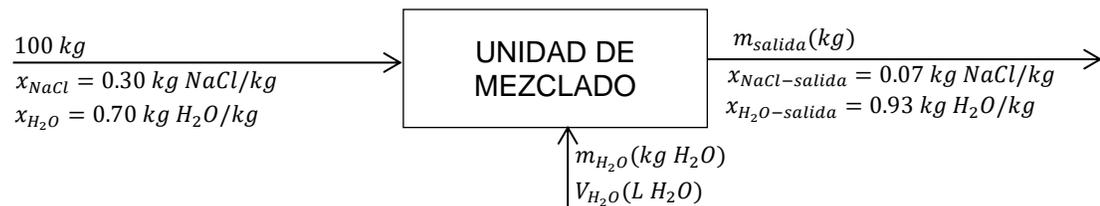
Para dar solución a este caso de estudio, se proponen los siguientes pasos:

1. Elegir la base de cálculo.
2. Dibujar el diagrama de bloques del proceso.
3. Identificar el número de incógnitas.
4. Identificar el número de ecuaciones del proceso.
5. Realizar el análisis de grados de libertad.
6. Resolver las ecuaciones y estimar las incógnitas del proceso.

- Elegir la base de cálculo

Dado que las proporciones solicitadas en el caso de estudio, no dependen de la base que se utilice, se eligió como base de cálculo 100 kg de solución de alimentación. Sin embargo, esta cantidad puede expresarse como g, lb<sub>m</sub>, lb<sub>m</sub>/min, entre otras.

- Dibujar el diagrama de bloques del proceso



- Identificar el número de incógnitas

De acuerdo al diagrama de bloques, el número de incógnitas es tres:  $m_{H_2O}$ ,  $V_{H_2O}$ ,  $m_{salida}$

- Identificar el número de ecuaciones del proceso

Dado que se trata de un proceso no reactivo, es posible escribir ecuaciones de balance para cada una de las especies que participan en las corrientes de alimentación y salida, para el NaCl se tiene:

$$\text{Balance del NaCl: } (100 \text{ kg})(x_{NaCl}) = (m_{salida})(x_{NaCl-salida})$$



La ecuación de balance total de masa del proceso, a partir del cual, se puede calcular la masa de agua es:

$$\text{Balance total de masa: } 100 \text{ kg} + m_{H_2O} = m_{salida}$$

Finalmente, para estimar el volumen de agua de dilución, se utiliza el valor de la densidad de esta sustancia (1 kg/L):

$$\text{Volumen de agua de dilución: } \rho = \frac{m_{H_2O}}{V_{dilución}} \therefore V_{dilución} = \frac{m_{H_2O}}{\rho}$$

Por lo tanto, el número de ecuaciones independientes que permiten resolver el problema son 3.

- Realizar el análisis de grados de libertad

La información previa indica que hay tres incógnitas y tres ecuaciones para determinarlas, por lo que, hay cero grados de libertad, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$n_{gd} = n_{incógnitas} - n_{ecuaciones} = 3 - 3 = 0$$

Por consiguiente, el problema puede resolverse.

- Resolver las ecuaciones y estimar las incógnitas del proceso

A partir del balance de masa del NaCl, se puede estimar la masa de salida de la solución, es decir:

$$m_{salida} = \frac{(100 \text{ kg})(x_{NaCl})}{x_{NaCl-salida}} = \frac{(100 \text{ kg})(0.30 \text{ kg NaCl/kg})}{0.07 \text{ kg NaCl/kg}} = 428.57 \text{ kg}$$

La masa de agua de dilución, se estima a través de la ecuación de balance total de masa del proceso, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$100 \text{ kg} + m_{H_2O} = m_{salida}$$

$$m_{H_2O} = m_{salida} - 100 \text{ kg} = 428.57 \text{ kg} - 100 \text{ kg} = 328.57 \text{ kg}$$

Finalmente, el volumen de agua de dilución se calcula a través del valor de su densidad:



$$\rho = \frac{m_{H_2O}}{V_{dilución}} \therefore V_{dilución} = \frac{m_{H_2O}}{\rho} = \frac{328.57 \text{ kg}}{1 \text{ kg/L}} = 328.57 \text{ L}$$

Por lo que, las proporciones que se solicitan en el caso de estudio son:

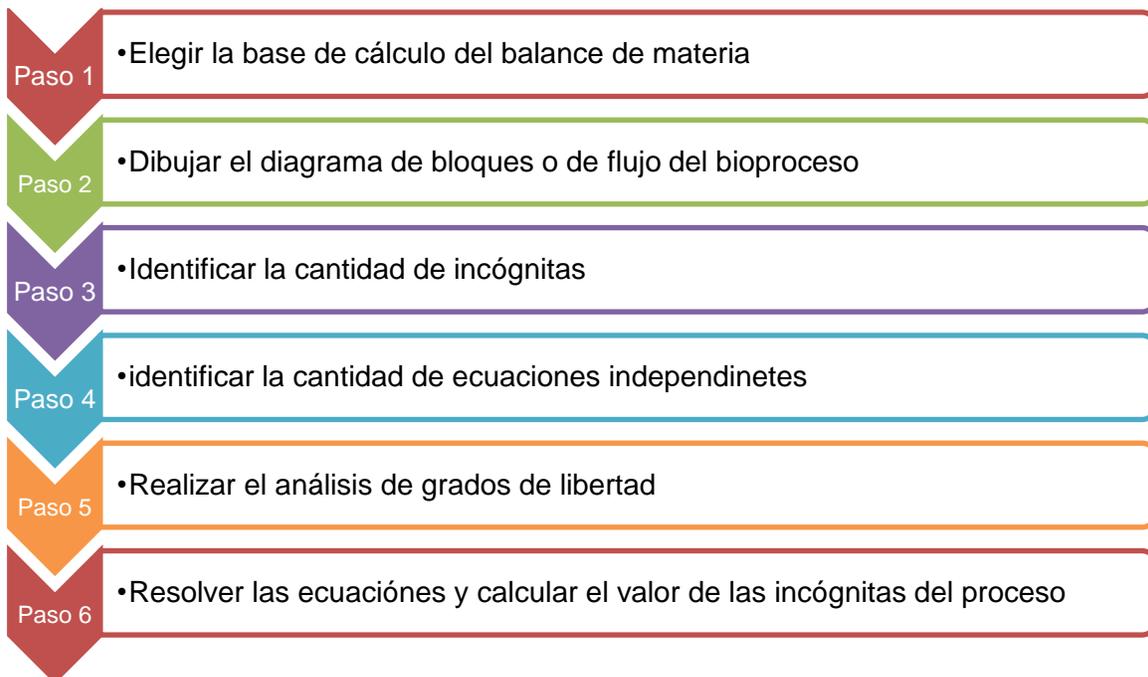
- a) La proporción en: L H<sub>2</sub>O/kg solución de alimentación

$$\frac{V_{dilución}}{100 \text{ kg}} = \frac{328.57 \text{ L H}_2\text{O}}{100 \text{ kg}} = 3.2857 \text{ L H}_2\text{O/kg solución de alimentación}$$

- b) La proporción en kg de solución de producto/kg de solución de alimentación

$$\begin{aligned} \frac{m_{salida}}{100 \text{ kg}} &= \frac{428.57 \text{ kg}}{100 \text{ kg}} \\ &= 4.2857 \text{ kg solución de salida} \\ &\quad / \text{kg de solución de alimentación} \end{aligned}$$

A partir de la información estudiada anteriormente, es posible establecer una metodología para el cálculo de **balances de materia en bioprocesos de unidades únicas**, la cual se resume en el siguiente esquema:



**Esquema 1.** Metodología para el cálculo de balances de materia en bioprocesos de unidades únicas.

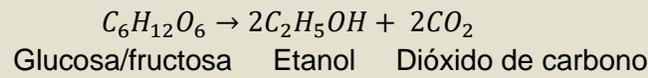
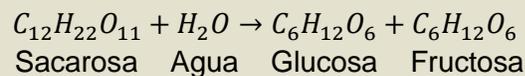


### Metodología para el planteamiento y cálculo de balances de materia en bioprocesos de unidades únicas.

Para ejemplificar esta metodología, se propone el análisis del siguiente caso de estudio.

#### Caso de estudio: balance de materia en una columna de destilación

Para la producción de bioetanol a partir de materias primas con azúcares de disponibilidad inmediata, se suele utilizar la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, ya que aprovecha la sacarosa del sustrato para su conversión a glucosa y/o fructosa, monosacáridos fácilmente asimilables, con la consecuente producción de etanol y dióxido de carbono.



Para la producción de bioetanol a partir de azúcares sencillos, se requieren las siguientes etapas:

1. Acondicionamiento
2. Tratamiento fisicoquímico
3. Fermentación
4. Eliminación de humedad e impurezas

Cuando el bioetanol se ocupa para mezcla con gasolina, es necesario que esté exento de humedad, ya que el agua, incluso en pequeñas cantidades, produce la separación de las fases de la mezcla, lo que reduce el rendimiento del motor, por lo tanto, la etapa de eliminación de humedad e impurezas es de suma importancia durante el procesamiento.

Para ello, una mezcla líquida (agua-etanol) que contiene 45% de etanol (E) y 55% de agua (A) por masa, se alimenta a una columna de destilación. La corriente de salida de producto que sale por la parte superior de la columna (producto ligero) contiene 95 mol% de E y la corriente de producto que sale por la parte inferior contiene 8% del etanol alimentado a la columna (lo cual implica que el 92% del etanol sale con el



producto ligero). La velocidad de flujo volumétrico de la corriente de alimentación es 2,000 L/h y la densidad de la mezcla es de 0.872 kg/L. Determinar:

- La velocidad de flujo másico de la corriente de producto ligero.
- La velocidad de flujo másico y la composición (fracciones másicas) de la corriente de producto que sale por la parte inferior.

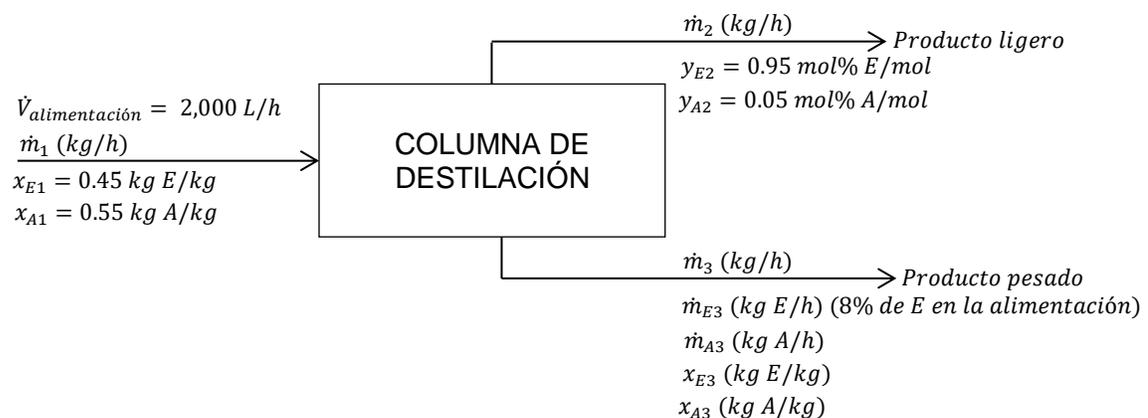
### ✓ Solución

Para dar solución a este caso de estudio, se sigue la metodología propuesta para el planteamiento y cálculo de balances de materia en bioprocesos de unidades únicas, constituida por las siguientes etapas:

- Elegir la base de cálculo.
  - Dibujar el diagrama de bloques del proceso.
  - Identificar el número de incógnitas.
  - Identificar el número de ecuaciones del proceso.
  - Realizar el análisis de grados de libertad.
  - Resolver las ecuaciones y estimar las incógnitas del proceso.
- Elegir la base de cálculo

Recuerda que si en el planteamiento del bioproceso se conoce la velocidad de flujo de una corriente, esta se utiliza como base de cálculo, por lo tanto, para el caso de estudio, se utilizara la velocidad de flujo volumétrico de la corriente de alimentación (2,000 L/h).

- Dibujar el diagrama de bloques del proceso





En el diagrama de bloques se emplea la siguiente simbología: velocidad de flujo volumétrico de la corriente de alimentación ( $\dot{V}_{alimentación}$ ), fracción másica del etanol en la corriente de alimentación ( $x_{E1}$ ), fracción másica del agua en la corriente de alimentación ( $x_{A1}$ ), velocidad de flujo másico de la corriente de alimentación ( $\dot{m}_1$ ), velocidad de flujo másico del producto ligero ( $\dot{m}_2$ ), fracción molar del etanol en el producto ligero ( $y_{E2}$ ), fracción molar del agua en el producto ligero ( $y_{A2}$ ), velocidad de flujo másico de producto pesado ( $\dot{m}_3$ ), velocidad de flujo másico del etanol en el producto pesado ( $\dot{m}_{E3}$ ), velocidad de flujo másico del agua en el producto pesado ( $\dot{m}_{A3}$ ), fracción másica del etanol en el producto pesado ( $x_{E3}$ ) y fracción másica del agua en el producto pesado ( $x_{A3}$ ).

Observa que las fracciones del etanol (E) y del agua (A) en el producto ligero, se encuentran expresadas en moles, por lo que, para conservar la homogeneidad en dimensiones, es recomendable convertirlas a fracciones másicas. Considerando que los PM del etanol y del agua son: 46 y 18 g/mol, respectivamente, se tiene:

Base: 100 kmol de producto ligero (95.0 kmol E, 5.0 kmol A)

$$m_E = (95 \text{ kmol E}) \left( \frac{46 \text{ g}}{\text{mol}} \right) \left( \frac{1,000 \text{ mol}}{1 \text{ kmol}} \right) \left( \frac{1 \text{ kg}}{1,000 \text{ g}} \right) = 4,370 \text{ kg E}$$

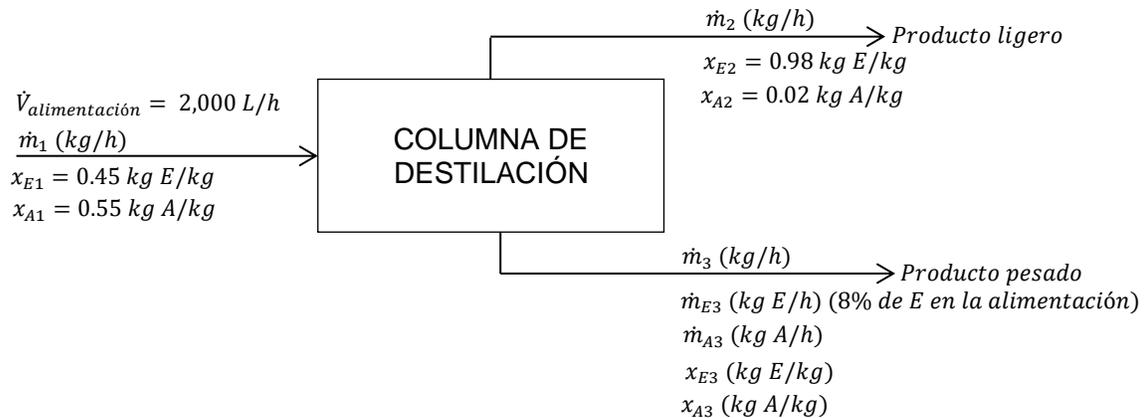
$$m_A = (5 \text{ kmol A}) \left( \frac{18 \text{ g}}{\text{mol}} \right) \left( \frac{1,000 \text{ mol}}{1 \text{ kmol}} \right) \left( \frac{1 \text{ kg}}{1,000 \text{ g}} \right) = 90 \text{ kg A}$$

$$m_{mezcla} = m_E + m_A = 4,370 \text{ kg} + 90 \text{ kg} = 4,460 \text{ kg}$$

$$x_{E2} = \frac{m_E}{m_{mezcla}} = \frac{4,370 \text{ kg E}}{4,460 \text{ kg}} = 0.98 \text{ kg E/kg}$$

$$x_{A2} = \frac{m_A}{m_{mezcla}} = \frac{90 \text{ kg A}}{4,460 \text{ kg}} = 0.02 \text{ kg A/kg}$$

Al sustituir los valores de las fracciones molares por las másicas, en el diagrama de bloques, se tiene:



Nótese que ya existe homogeneidad dimensional en la información presentada en el diagrama de bloques, por lo que puede continuarse con el ejercicio.

- Identificar el número de incógnitas

De acuerdo al diagrama de bloques, el número de incógnitas es siete:  $\dot{m}_1$ ,  $\dot{m}_2$ ,  $\dot{m}_3$ ,  $\dot{m}_{E3}$ ,  $\dot{m}_{A3}$ ,  $x_{E3}$  y  $x_{A3}$

- Identificar el número de ecuaciones del proceso

Dado que se trata de un proceso no reactivo, es posible escribir ecuaciones de balance para cada una de las especies que participan en las corrientes de alimentación y salida, para el etanol y el agua, es decir:

$$\text{Balance de masa del etanol: } 0.45\dot{m}_1 = 0.98\dot{m}_2 + \dot{m}_{E3}$$

$$\text{Balance de masa del agua: } 0.55\dot{m}_1 = 0.02\dot{m}_2 + \dot{m}_{A3}$$

Además, se dispone de una ecuación de balance total, expresada como:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3$$

También, se puede plantear una ecuación para la conversión de la velocidad de flujo volumétrico de la corriente de alimentación a flujo másico, ya que se conoce su valor de la densidad, es decir:

$$\dot{m}_1 = \dot{V}_{alimentación} \rho = \left(\frac{L}{h}\right) \left(\frac{kg}{L}\right) = \frac{kg}{h}$$



Dado que el etanol en la corriente de producto pesado es un 8% del etanol de la corriente de alimentación, puede expresarse como:

$$\dot{m}_{E3} = 0.08(0.45\dot{m}_1)$$

Por tanto, es factible plantear una ecuación de balance para la velocidad de flujo másico del producto pesado como:

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_{E3} + \dot{m}_{A3}$$

Finalmente, se pueden escribir ecuaciones que permiten determinar la fracción másica del etanol y del agua en la corriente del producto pesado:

$$x_{E3} = \frac{\dot{m}_{E3}}{\dot{m}_3} \quad y \quad x_{A3} = \frac{\dot{m}_{A3}}{\dot{m}_3}$$

- Realizar el análisis de grados de libertad

La información previa indica que hay siete incógnitas y siete ecuaciones para determinarlas, por lo que, hay cero grados de libertad, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$n_{gd} = n_{incógnitas} - n_{ecuaciones} = 7 - 7 = 0$$

Por consiguiente, el problema puede resolverse.

- Resolver las ecuaciones y estimar las incógnitas del proceso

A partir de la ecuación de conversión de la velocidad de flujo volumétrico (2,000 L/h) a flujo másico, se puede estimar el valor de  $\dot{m}_1$ . Si se considera que la densidad de la mezcla de alimentación es de 0.872 kg/L la densidad, se tiene:

$$\dot{m}_1 = \dot{V}_{alimentación}\rho = \left(\frac{2,000 \text{ L}}{h}\right)\left(\frac{0.872 \text{ kg}}{L}\right) = 1,744 \text{ kg/h}$$

Con el valor de  $\dot{m}_1$  y considerando que el etanol en la corriente de producto pesado es 8% del etanol de la corriente de alimentación, se tiene que:

$$\dot{m}_{E3} = 0.08(0.45\dot{m}_1) = (0.08)(0.45)(1,744 \text{ kg/h}) = 62.784 \text{ kg/h}$$

Recurriendo al valor de  $\dot{m}_{E3}$  y al balance de masa del etanol, es posible calcular  $\dot{m}_2$ , como:



$$0.45\dot{m}_1 = 0.98\dot{m}_2 + \dot{m}_{E3}$$

$$\dot{m}_2 = \frac{0.45\dot{m}_1 - \dot{m}_{E3}}{0.98} = \frac{(0.45)(1,744 \text{ kg/h}) - 62.784 \text{ kg/h}}{0.98} = 736.75 \text{ kg/h}$$

El valor de  $\dot{m}_3$ , se estima a partir de la ecuación de balance total, expresada como:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3$$

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 = 1,744 \text{ kg/h} - 736.75 \text{ kg/h} = 1,007.25 \text{ kg/h}$$

Para el cálculo de  $\dot{m}_{A3}$ , se sabe que:

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_{E3} + \dot{m}_{A3}$$

$$\dot{m}_{A3} = \dot{m}_3 - \dot{m}_{E3} = 1,007.25 \text{ kg/h} - 62.784 \text{ kg/h} = 944.466 \text{ kg/h}$$

Por lo tanto, las cantidades que solicita el caso de estudio son:

a) La velocidad de flujo másico de la corriente de producto ligero

$$\dot{m}_2 = \frac{0.45\dot{m}_1 - \dot{m}_{E3}}{0.98} = \frac{(0.45)(1,744 \text{ kg/h}) - 62.784 \text{ kg/h}}{0.98} = 736.75 \text{ kg/h}$$

b) La velocidad de flujo másico y la composición (fracciones másicas) de la corriente de producto que sale por la parte inferior.

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_1 - \dot{m}_2 = 1,744 \text{ kg/h} - 736.75 \text{ kg/h} = 1,007.25 \text{ kg/h}$$

$$x_{E3} = \frac{\dot{m}_{E3}}{\dot{m}_3} = \frac{62.784 \text{ kg E/h}}{1,007.25 \text{ kg/h}} = 0.062 \text{ kg E/kg}$$

$$x_{A3} = \frac{\dot{m}_{A3}}{\dot{m}_3} = \frac{944.466 \text{ kg A/h}}{1,007.25 \text{ kg/h}} = 0.938 \text{ kg E/kg}$$

Generalmente, los bioprocesos no se efectúan en una sola unidad, ya que incluyen varios biorreactores, mezcladores, destiladores, intercambiadores de calor, etc., es decir, implican **balances de materia en procesos de unidades múltiples**.



El procedimiento para efectuar este tipo de balance, es muy similar al que se ha estudiado hasta el momento, sin embargo, durante el desarrollo es necesario:

- Trabajar por subsistemas, escribiendo ecuaciones que permitan encontrar el valor de las incógnitas inherentes a ellos.
- Determinar los grados de libertad por subsistema y para el bioproceso total.

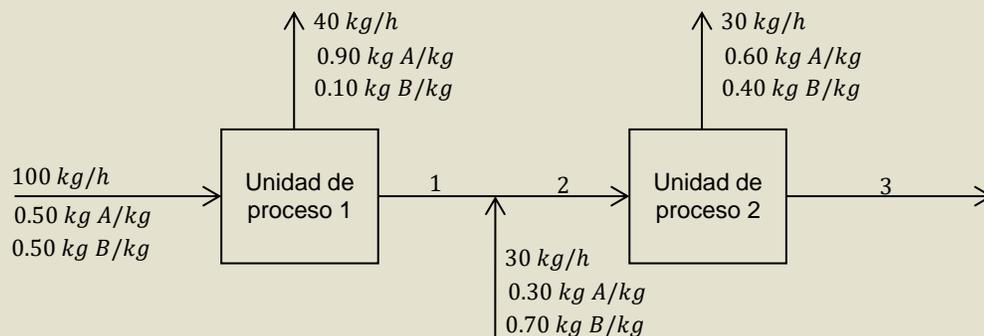
Para comprender este tipo de balances, se propone el análisis de los siguientes casos de estudio.

### Caso de estudio: balance de materia en bioprocesos de unidades múltiples

A continuación se muestra un diagrama de bloques para un bioproceso continuo, en estado estacionario, de dos unidades.

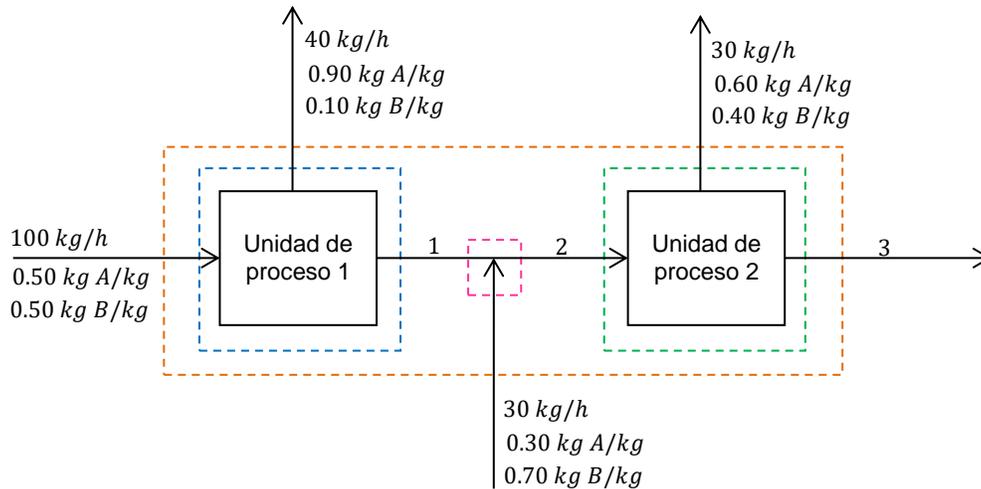
Las corrientes de salida y alimentación están formadas por proporciones distintas de dos sustancias (A y B). Las tres corrientes se encuentran simbolizadas por los números: 1, 2 y 3, cuya composición y velocidades de flujo se desconocen.

Determinar las velocidades de flujo másico y las composiciones de las corrientes 1, 2 y 3.



### ✓ Solución

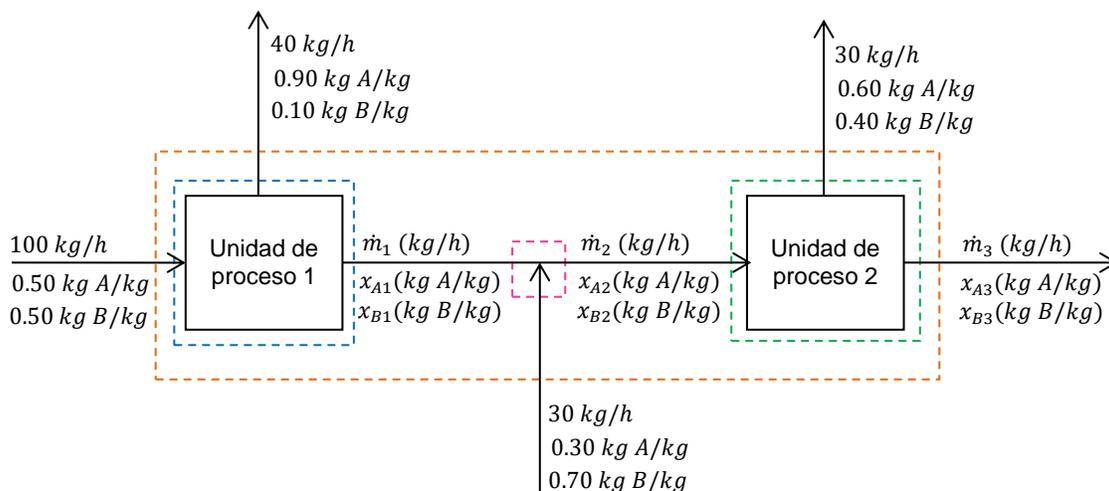
Para dar solución a este caso de estudio, en primer lugar se identifican los subsistemas para los cuales pueden escribirse balances de materia.



Observa que el proceso completo se encuentra rodeado por una línea discontinua de color anaranjado.

Dos de los subsistemas interiores (encerrados en azul y verde) rodean las unidades individuales de proceso; y un tercero, encerrado en un recuadro rosa, corresponde a un punto de unión de corrientes.

Una vez identificados los subsistemas de análisis, se escribe en el diagrama de bloques, signos algebraicos para las variables desconocidas y sus unidades asociadas, quedando como:



Para realizar el análisis de grados de libertad, se estudia un subsistema a la vez, es decir:



- *Para el subsistema rodeado en azul (incluye a la unidad de proceso 1)*

Hay tres incógnitas:  $\dot{m}_1, x_{A1}, x_{B1}$

Ecuaciones del subproceso

$$\text{Balance de masa de A } (100 \text{ kg/h})(0.50 \text{ kg A/kg}) = (40 \text{ kg/h})(0.90 \text{ kg A/kg}) + \dot{m}_1 x_{A1}$$

$$\text{Balance de masa de B } (100 \text{ kg/h})(0.50 \text{ kg B/kg}) = (40 \text{ kg/h})(0.10 \text{ kg B/kg}) + \dot{m}_1 x_{B1}$$

$$\text{Balance de velocidad de flujo másico } 100 \text{ kg/h} = 40 \text{ kg/h} + \dot{m}_1$$

Análisis de grados de libertad:

$$n_{gd} = n_{\text{incógnitas}} - n_{\text{ecuaciones}} = 3 - 3 = 0$$

- *Para el punto de mezcla rodeado en rosa*

Hay tres incógnitas:  $\dot{m}_2, x_{A2}, x_{B2}$

Ecuaciones del subproceso:

$$\text{Balance de masa de A } \dot{m}_1 x_{A1} + (30 \text{ kg/h})(0.30 \text{ kg A/kg}) = \dot{m}_2 x_{A2}$$

$$\text{Balance de masa de B } \dot{m}_1 x_{B1} + (30 \text{ kg/h})(0.70 \text{ kg B/kg}) = \dot{m}_2 x_{B2}$$

$$\text{Balance de velocidad de flujo másico } \dot{m}_1 + 30 \text{ kg/h} = \dot{m}_2$$

Análisis de grados de libertad:

$$n_{gd} = n_{\text{incógnitas}} - n_{\text{ecuaciones}} = 3 - 3 = 0$$

- *Para el subsistema rodeado en verde (incluye a la unidad de proceso 2)*

Hay tres incógnitas:  $\dot{m}_3, x_{A3}, x_{B3}$

Ecuaciones del subproceso:

$$\text{Balance de masa de A } \dot{m}_2 x_{A2} = (30 \text{ kg/h})(0.60 \text{ kg A/kg}) + \dot{m}_3 x_{A3}$$



$$\text{Balance de masa de B } \dot{m}_2 x_{B2} = (30 \text{ kg/h})(0.40 \text{ kg B/kg}) + \dot{m}_3 x_{B3}$$

$$\text{Balance de velocidad de flujo másico } \dot{m}_2 = 30 \text{ kg/h} + \dot{m}_3$$

Análisis de grados de libertad:

$$n_{gd} = n_{incógnitas} - n_{ecuaciones} = 3 - 3 = 0$$

- *Para el sistema general rodeado en anaranjado*

Hay tres incógnitas:  $\dot{m}_3, x_{A3}, x_{B3}$

Ecuaciones del subproceso:

$$\begin{aligned} \text{Balance de masa de A } & (100 \text{ kg/h})(0.50 \text{ kg A/kg}) + (30 \text{ kg/h})(0.30 \text{ kg A/kg}) \\ & = (40 \text{ kg/h})(0.90 \text{ kg A/kg}) + (30 \text{ kg/h})(0.60 \text{ kg A/kg}) + \dot{m}_3 x_{A3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Balance de masa de B } & (100 \text{ kg/h})(0.50 \text{ kg B/kg}) + (30 \text{ kg/h})(0.70 \text{ kg B/kg}) \\ & = (40 \text{ kg/h})(0.10 \text{ kg B/kg}) + (30 \text{ kg/h})(0.40 \text{ kg B/kg}) + \dot{m}_3 x_{B3} \end{aligned}$$

$$\text{Balance de velocidad de flujo másico } 100 \text{ kg/h} + 30 \text{ kg/h} = 40 \text{ kg/h} + 30 \text{ kg/h} + \dot{m}_3$$

Análisis de grados de libertad:

$$n_{gd} = n_{incógnitas} - n_{ecuaciones} = 3 - 3 = 0$$

Puesto que tanto los subsistemas como el sistema general, tienen grados de libertad igual a cero, el problema puede resolverse.

Para determinar las velocidades de flujo másico y las composiciones de las corrientes 1, 2 y 3, se realizan los siguientes cálculos:

*Balance de velocidad de flujo másico*

$$100 \text{ kg/h} = 40 \text{ kg/h} + \dot{m}_1$$

$$\dot{m}_1 = 100 \text{ kg/h} - 40 \text{ kg/h} \rightarrow \dot{m}_1 = \mathbf{60 \text{ kg/h}}$$



Balance de masa de A

$$(100 \text{ kg/h})(0.50 \text{ kg A/kg}) = (40 \text{ kg/h})(0.90 \text{ kg A/kg}) + \dot{m}_1 x_{A1}$$

$$x_{A1} = \frac{(100 \text{ kg/h})(0.50 \text{ kg A/kg}) - (40 \text{ kg/h})(0.90 \text{ kg A/kg})}{\dot{m}_1}$$

$$x_{A1} = \frac{(100 \text{ kg/h})(0.50 \text{ kg A/kg}) - (40 \text{ kg/h})(0.90 \text{ kg A/kg})}{60 \text{ kg/h}}$$

$$x_{A1} = 0.23 \text{ kg A/kg}$$

Balance de masa de B

$$(100 \text{ kg/h})(0.50 \text{ kg B/kg}) = (40 \text{ kg/h})(0.10 \text{ kg B/kg}) + \dot{m}_1 x_{B1}$$

$$x_{B1} = \frac{(100 \text{ kg/h})(0.50 \text{ kg B/kg}) - (40 \text{ kg/h})(0.10 \text{ kg B/kg})}{\dot{m}_1}$$

$$x_{B1} = \frac{(100 \text{ kg/h})(0.50 \text{ kg B/kg}) - (40 \text{ kg/h})(0.10 \text{ kg B/kg})}{60 \text{ kg/h}}$$

$$x_{B1} = 0.77 \text{ kg B/kg}$$

Balance de velocidad de flujo másico

$$\dot{m}_1 + 30 \text{ kg/h} = \dot{m}_2$$

$$60 \text{ kg/h} + 30 \text{ kg/h} \rightarrow \dot{m}_2 = 90 \text{ kg/h}$$

Balance de masa de A

$$\dot{m}_1 x_{A1} + (30 \text{ kg/h})(0.30 \text{ kg A/kg}) = \dot{m}_2 x_{A2}$$

$$x_{A2} = \frac{\dot{m}_1 x_{A1} + (30 \text{ kg/h})(0.30 \text{ kg A/kg})}{\dot{m}_2}$$

$$x_{A2} = \frac{(60 \text{ kg/h})(0.23 \text{ kg A/kg}) + (30 \text{ kg/h})(0.30 \text{ kg A/kg})}{90 \text{ kg/h}}$$

$$x_{A2} = 0.25 \text{ kg A/kg}$$

Balance de masa de B



$$\dot{m}_1 x_{B1} + (30 \text{ kg/h})(0.70 \text{ kg B/kg}) = \dot{m}_2 x_{B2}$$

$$x_{B2} = \frac{\dot{m}_1 x_{B1} + (30 \text{ kg/h})(0.70 \text{ kg B/kg})}{\dot{m}_2}$$

$$x_{B2} = \frac{(60 \text{ kg/h})(0.77 \text{ kg B/kg}) + (30 \text{ kg/h})(0.70 \text{ kg B/kg})}{90 \text{ kg/h}}$$

$$\mathbf{x_{B2} = 0.75 \text{ kg B/kg}}$$

Balance de velocidad de flujo másico

$$\dot{m}_2 = 30 \text{ kg/h} + \dot{m}_3$$

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_2 - 30 \text{ kg/h} = 90 \text{ kg/h} - 30 \text{ kg/h} \rightarrow \mathbf{\dot{m}_3 = 60 \text{ kg/h}}$$

Balance de masa de A

$$\dot{m}_2 x_{A2} = (30 \text{ kg/h})(0.60 \text{ kg A/kg}) + \dot{m}_3 x_{A3}$$

$$x_{A3} = \frac{\dot{m}_2 x_{A2} - (30 \text{ kg/h})(0.60 \text{ kg A/kg})}{\dot{m}_3}$$

$$x_{A3} = \frac{(90 \text{ kg/h})(0.25 \text{ kg A/kg}) - (30 \text{ kg/h})(0.60 \text{ kg A/kg})}{60 \text{ kg/h}}$$

$$\mathbf{x_{A3} = 0.075 \text{ kg A/kg}}$$

Balance de masa de B

$$\dot{m}_2 x_{B2} = (30 \text{ kg/h})(0.40 \text{ kg B/kg}) + \dot{m}_3 x_{B3}$$

$$x_{B3} = \frac{\dot{m}_2 x_{B2} - (30 \text{ kg/h})(0.40 \text{ kg B/kg})}{\dot{m}_3}$$

$$x_{B3} = \frac{(90 \text{ kg/h})(0.75 \text{ kg B/kg}) - (30 \text{ kg/h})(0.40 \text{ kg B/kg})}{60 \text{ kg/h}}$$

$$\mathbf{x_{B3} = 0.925 \text{ kg B/kg}}$$

Para comprobar:



*Balance de velocidad de flujo másico general*

$$100 \text{ kg/h} + 30 \text{ kg/h} = 40 \text{ kg/h} + 30 \text{ kg/h} + \dot{m}_3$$

$$100 \text{ kg/h} + 30 \text{ kg/h} = 40 \text{ kg/h} + 30 \text{ kg/h} + 60 \text{ kg/h}$$

$$130 \text{ kg/h} = 130 \text{ kg/h}$$

La diferencia entre este tipo de balances (no reactivos) y los planteados para bioprocesos **reactivos**, es que estos últimos incluyen términos de generación y consumo, además de que se pueden incluir balances para especies atómicas que se escriben como: *entrada* = *salida*, ya que, de acuerdo a la ley de la conservación de la materia, los átomos no se crean (*generación* = 0) ni se destruyen (*consumo* = 0) en una reacción química o bioquímica.

Para desarrollar **balances de materia en bioprocesos reactivos**, es preciso recordar los conceptos de ecuaciones, especies y reacciones químicas independientes.

- Se dice que las **ecuaciones algebraicas son dependientes**, cuando se puede obtener una de ellas sumando o restando múltiplos de cualquiera de las otras. Son **independientes** en caso contrario. Por ejemplo, las ecuaciones:

$$x + 5y = 10 \quad \text{ecuación 1}$$

$$4x + 20y = 40 \quad \text{ecuación 2}$$

Son dependientes, debido a que al multiplicar los coeficientes de la *ecuación 1* por 4, se obtiene la *ecuación 2*, es decir, esta última es múltiplo de la primera. Una forma de comprobarlo, es despejando  $x$  y  $y$  en ambas ecuaciones:

*Ecuación 1*

$$x + 5y = 10$$

$$x = 10 - 5y$$

$$y = \frac{10-x}{5} = 2 - \frac{1}{5}x$$

*Ecuación 2*

$$4x + 20y = 40$$

$$x = \frac{40-20y}{4} = 10 - 5y$$

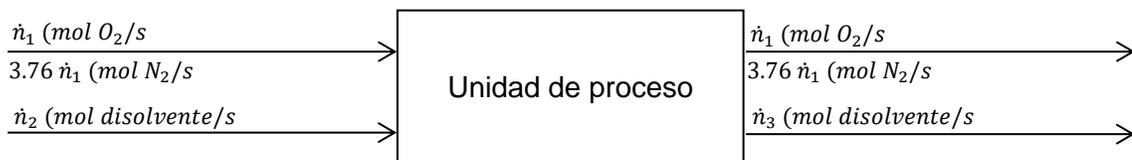
$$y = \frac{40-4x}{20} = 2 - \frac{1}{5}x$$

Nota que el valor de  $x$  y  $y$  es igual en ambas ecuaciones, es decir, son dependientes.



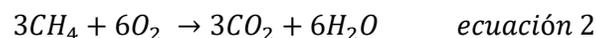
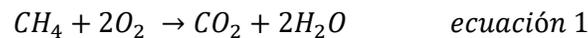
- Cuando dos **especies moleculares** guardan la misma proporción entre sí siempre que aparecen en un proceso y esta proporción se incorpora al marcar el diagrama de flujo, los balances de esas especies **no serán ecuaciones independientes**. En forma similar, si dos **especies atómicas** se encuentran en la misma proporción siempre que aparecen en un proceso, los balances de esas especies no serán ecuaciones independientes (Felder y Rousseau, 2010).

Por ejemplo, se utiliza un disolvente para extraer el aceite de microalgas oleaginosas cultivadas en fotobiorreactores. Para eliminar dicha sustancia del producto (aceite), se puede emplear una corriente de aire, constituida por oxígeno y nitrógeno, de acuerdo al siguiente diagrama de bloques:



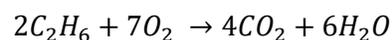
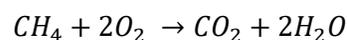
Como se observa el diagrama anterior, el oxígeno y el nitrógeno guardan la misma proporción a la entrada y a la salida del proceso, por lo tanto no se consideran como especies independientes. Al contar los balances de materia posibles, para estimar los grados de libertad, se encuentra que son dos, uno para el oxígeno o el nitrógeno y otro para el disolvente.

- Se dice que las **ecuaciones químicas o bioquímicas son dependientes**, cuando se puede obtener una de ellas sumando o restando múltiplos de cualquiera de las otras. Son **independientes** en caso contrario. Por ejemplo, las ecuaciones químicas:



Son dependientes, ya que al multiplicar los coeficientes de la *ecuación 1* por 3, se obtiene la *ecuación 2*, es decir, esta última es múltiplo de la primera.

En cambio, el siguiente par de ecuaciones químicas son independientes, ya que existe al menos una especie que no aparece en ambas ( $CH_4$  y  $C_2H_6$ ).





Ahora que has recordado los conceptos previamente estudiados, se procederá al planteamiento de balances de materia con reacción química.

Los bioprocesos que implican reacciones químicas o bioquímicas se pueden plantear usando:

- a) **Balances de especies moleculares:** los balances de las especies reactivas contienen términos de generación y consumo, por lo tanto el análisis de los grados de libertad está dado por:

$$\begin{aligned} & \text{Número de grados de libertad} \\ & = \text{número de variables desconocidas} \\ & + \text{número de reacciones químicas independientes} \\ & - \text{número de balances de especies moleculares independientes} \\ & - \text{número de otras ecuaciones que relacionan variables desconocidas} \end{aligned}$$

- b) **Balances de especies atómicas:** toman la forma *entrada=salida*, ya que de acuerdo a la ley de la conservación de la materia, los átomos no se generan ni se consumen en las reacciones, por tanto, el análisis de grados de libertad está dado por:

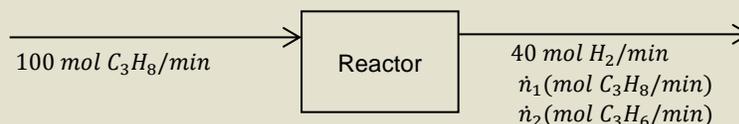
$$\begin{aligned} & \text{Número de grados de libertad} \\ & = \text{número de variables desconocidas} \\ & - \text{número de balances de especies atómicas independientes} \\ & - \text{número de balances moleculares de especies independientes no reactivas} \\ & - \text{número de otras ecuaciones que relacionan variables desconocidas} \end{aligned}$$

Para entender ambas opciones, analiza los siguientes casos de estudio.

### Caso de estudio: balance de especies moleculares

Para realizar la deshidrogenación del propano ( $C_3H_8$ ), se incrementa su temperatura en presencia de platino como catalizador, dándose la siguiente reacción:  $C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$

El diagrama de bloques que representa el proceso es:





Determinar:

- El análisis de grados de libertad.
- El balance de  $H_2$ .
- El balance de  $C_3H_8$ .
- El balance de  $C_3H_6$ .

### ✓ Solución

- Para determinar el análisis de grados de libertad es necesario identificar las variables desconocidas marcadas y el número de reacciones químicas independientes, de balances de especies moleculares independientes y de otras ecuaciones que relacionen variables desconocidas, es decir:

$$\text{Variables desconocidas marcadas} = 2 (\dot{n}_1, \dot{n}_2)$$

$$\text{Reacciones químicas independientes} = 1 (C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2)$$

$$\text{Balances de especies moleculares independientes} = 3 (C_3H_8, C_3H_6, H_2)$$

$$\text{Ecuaciones que relacionen variables desconocidas} = 0$$

Por lo tanto, los grados de libertad son:

$$\begin{aligned} &\text{Número de grados de libertad} \\ &= \text{número de variables desconocidas} \\ &+ \text{número de reacciones químicas independientes} \\ &- \text{número de balances de especies moleculares independientes} \\ &- \text{número de otras ecuaciones que relacionan variables desconocidas} \end{aligned}$$

$$\text{Número de grados de libertad} = 2 + 1 - 3 - 0 = 0$$

$$\text{Número de grados de libertad} = 0$$

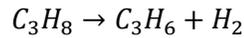
Dado que existen cero grados de libertad, el problema puede resolverse.

- Para realizar el balance de  $H_2$ , se considera que *generación* = *salida*, por tanto, de acuerdo al diagrama de bloques del proceso, se tiene:

$$\text{Generación } H_2 \text{ (mol } H_2/\text{min)} = 40 \text{ mol } H_2/\text{min}$$



- c) Para el balance de  $C_3H_8$ , se considera la entrada, el consumo y la salida. Para el cálculo del consumo, se considera la relación estequiométrica de la reacción del proceso:



Observa que por cada mol de  $C_3H_8$  se genera un mol de  $H_2$ , por tanto si se están generando  $40 \text{ mol } H_2/\text{min}$ , la cantidad de mol de  $C_3H_8$  consumido es:

$$\text{mol } C_3H_8/\text{min} = \frac{(40 \text{ mol } H_2/\text{min})(1 \text{ mol } C_3H_8)}{(1 \text{ mol } H_2)} = 40 \text{ mol } C_3H_8/\text{min}$$

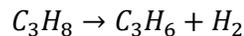
Considerando que: *entrada* – *consumo* = *salida*; y que al inicio se incorpora en el reactor  $100 \text{ mol}/\text{min}$  de  $C_3H_8$ :

$$\text{entrada} - \text{consumo} = \text{salida} (\dot{n}_1)$$

$$100 \text{ mol}/\text{min} - 40 \text{ mol}/\text{min} = \dot{n}_1$$

$$\dot{n}_1 = \mathbf{60 \text{ mol } C_3H_8 / \text{min}}$$

- d) Para el balance de  $C_3H_6$ , se considera que la *generación* = *salida*. Para este cálculo, se considera la relación estequiométrica de la reacción del proceso:



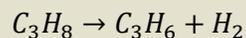
Observa que por cada mol de  $C_3H_6$  generado, se produce un mol de  $H_2$ , por tanto si se están generando  $40 \text{ mol } H_2/\text{min}$ , la cantidad de mol de  $C_3H_8$  generado es:

$$\text{kmol } C_3H_8 = \frac{(40 \text{ mol } H_2/\text{min})(1 \text{ mol } C_3H_6)}{(1 \text{ mol } H_2)} = 40 \text{ mol } C_3H_6/\text{min}$$

$$\dot{n}_2 = \mathbf{40 \text{ mol } C_3H_6/\text{min}}$$

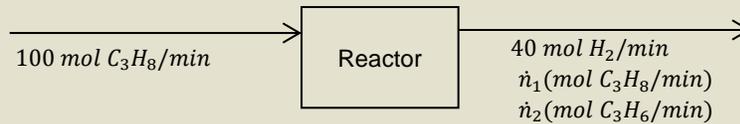
### Caso de estudio: balance de especies atómicas

Para realizar la deshidrogenación del propano ( $C_3H_8$ ), se incrementa su temperatura en presencia de platino como catalizador, dándose la siguiente reacción:





El diagrama de bloques que representa el proceso es:



Determinar:

- El análisis de grados de libertad.
- El balance de C.
- El balance de H.

### ✓ Solución

- Para determinar el análisis de grados de libertad es necesario identificar las variables desconocidas marcadas y el número de balances de especies atómicas independientes, de balances de especies moleculares independientes no reactivas y de otras ecuaciones que relacionen variables desconocidas, es decir:

$$\text{Variables desconocidas marcadas} = 2 (\dot{n}_1, \dot{n}_2)$$

$$\text{Balances de especies atómicas independientes} = 2 (C, H)$$

$$\text{Balances de especies moleculares no reactivas independientes} = 0$$

$$\text{Ecuaciones que relacionen variables desconocidas} = 0$$

Por lo tanto, los grados de libertad son:

*Número de grados de libertad*

= número de variables desconocidas

– número de balances de especies atómicas independientes

– número de balances moleculares de especies independientes no reactivas

– número de otras ecuaciones que relacionan variables desconocidas

$$\text{Número de grados de libertad} = 2 - 2 - 0 - 0 = 0$$

**Número de grados de libertad = 0**

Dado que existen cero grados de libertad, el problema puede resolverse.

- Para realizar el balance de C, se considera que *entrada = salida*, es decir:



$$\begin{aligned} \left(\frac{100 \text{ mol } C_3H_8}{\text{min}}\right) \left(\frac{3 \text{ mol } C}{1 \text{ mol } C_3H_8}\right) \\ = \left(\frac{\dot{n}_1 \text{ mol } C_3H_8}{\text{min}}\right) \left(\frac{3 \text{ mol } C}{1 \text{ mol } C_3H_8}\right) + \left(\frac{\dot{n}_2 \text{ mol } C_3H_6}{\text{min}}\right) \left(\frac{3 \text{ mol } C}{1 \text{ mol } C_3H_6}\right) \end{aligned}$$

$$300 \text{ mol } C/\text{min} = (\dot{n}_1)(3 \text{ mol } C/\text{min}) + (\dot{n}_2)(3 \text{ mol } C/\text{min})$$

$$300 \text{ mol } C/\text{min} = (3 \text{ mol } C/\text{min})(\dot{n}_1 + \dot{n}_2)$$

$$\frac{300 \text{ mol } C/\text{min}}{3 \text{ mol } C/\text{min}} = \dot{n}_1 + \dot{n}_2$$

$$\mathbf{100 = \dot{n}_1 + \dot{n}_2}$$

- c) Al igual que en el inciso anterior, para realizar el balance de H, se considera que *entrada = salida*, es decir:

$$\begin{aligned} \left(\frac{100 \text{ mol } C_3H_8}{\text{min}}\right) \left(\frac{8 \text{ mol } H}{1 \text{ mol } C_3H_8}\right) \\ = \left(\frac{\dot{n}_1 \text{ mol } C_3H_8}{\text{min}}\right) \left(\frac{8 \text{ mol } H}{1 \text{ mol } C_3H_8}\right) + \left(\frac{\dot{n}_2 \text{ mol } C_3H_6}{\text{min}}\right) \left(\frac{6 \text{ mol } H}{1 \text{ mol } C_3H_6}\right) \\ + \left(\frac{40 \text{ mol } H_2}{\text{min}}\right) \left(\frac{2 \text{ mol } H}{1 \text{ mol } H_2}\right) \end{aligned}$$

$$800 \text{ mol } H/\text{min} = (\dot{n}_1)(8 \text{ mol } H/\text{min}) + (\dot{n}_2)(6 \text{ mol } H/\text{min}) + 80 \text{ mol } H/\text{min}$$

$$800 \text{ mol } H/\text{min} - 80 \text{ mol } H/\text{min}$$

$$= (\dot{n}_1)(8 \text{ mol } H/\text{min}) + (\dot{n}_2)(6 \text{ mol } H/\text{min}) + 80 \text{ mol } H/\text{min}$$

$$720 \text{ mol } H/\text{min} = (\dot{n}_1)(8 \text{ mol } H/\text{min}) + (\dot{n}_2)(6 \text{ mol } H/\text{min})$$

$$[720 \text{ mol } H/\text{min} = (\dot{n}_1)(8 \text{ mol } H/\text{min}) + (\dot{n}_2)(6 \text{ mol } H/\text{min})][1 \text{ min}/\text{mol } H]$$

$$\mathbf{720 = 8\dot{n}_1 + 6\dot{n}_2}$$

Resolviendo las ecuaciones de balance para el C ( $100 = \dot{n}_1 + \dot{n}_2$ ) y el H ( $720 = 8\dot{n}_1 + 6\dot{n}_2$ ), de manera simultánea, se obtiene el valor de  $\dot{n}_1$  y  $\dot{n}_2$ .



Despejando  $\dot{n}_1$  de la ecuación de balance de C, se tiene:

$$100 = \dot{n}_1 + \dot{n}_2$$

$$\dot{n}_1 = 100 - \dot{n}_2$$

Sustituyendo  $\dot{n}_1$  en la ecuación de balance de H:

$$720 = 8\dot{n}_1 + 6\dot{n}_2$$

$$720 = (8)(100 - \dot{n}_2) + 6\dot{n}_2$$

$$720 = 800 - 8\dot{n}_2 + 6\dot{n}_2$$

$$720 - 800 = -2\dot{n}_2$$

$$\dot{n}_2 = \frac{-80}{-2}$$

$$\dot{n}_2 = 40 \text{ mol/min}$$

Sustituyendo  $\dot{n}_2$  en  $\dot{n}_1 = 100 - \dot{n}_2$ , se tiene:

$$\dot{n}_1 = 100 - 40$$

$$\dot{n}_1 = 60 \text{ mol/min}$$

Ahora que has estudiado los balances de materia de procesos no reactivos y reactivos, estás listo para desarrollar la actividad correspondiente a este subtema.

## 2.2. Balance de energía

Tal como se estudió en el tema anterior, al analizar o diseñar un nuevo bioproceso, es necesario tomar en cuenta ciertas condiciones, tales como, el **balance de masa** del sistema que cumple con la **ley de la conservación de la materia**.

Otro aspecto a considerar, es la **energía** requerida para la implementación de dicho bioproceso, es decir, justificar la cantidad de energía empleada o que sale de cada unidad que lo constituye, así, como **ingeniero en biotecnología**, una de las tareas que tendrás será calcular las necesidades totales de esta, para ello, recurrirás a los **balances de energía**.



Por tanto, a través del desarrollo del presente tema, adquirirás los fundamentos termodinámicos que los rigen, para que sean aplicados en el desarrollo y cálculo de dichos balances de diversos bioprocesos, a través de una metodología de fácil comprensión.

### 2.2.1. Fundamentos termodinámicos

De acuerdo en lo expuesto en la introducción de la unidad y del tema, los **balances de energía** son de gran importancia y de amplia utilización en el área de bioprocesos, ya que en muchas de las etapas sucesivas que los conforman, es preciso calentar, enfriar o aislar térmicamente. Pero... ¿qué es energía?

Comúnmente, la **energía** se define como la capacidad para realizar un trabajo o de transferir **calor**, entendiendo por **trabajo** como la energía utilizada para ocasionar que un objeto con masa se mueva en sentido contrario a una fuerza; cuya expresión matemática es (Brown, 2009):

$$w = Fd$$

Donde

$w$  = trabajo:  $\text{kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$

$F$  = fuerza:  $\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$ ; N

$d$  = distancia: m

Mientras que el **calor**, es la energía utilizada para ocasionar que la temperatura de un objeto aumente.

En el Sistema Internacional (SI), la unidad para la energía es el **Joule (J)**; sin embargo, en el área de química, biología, bioquímica y biotecnología, es muy común expresar los cambios de energía en **calorías**.

$$1 \frac{\text{kgm}^2}{\text{s}^2} = 1 J$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 J$$

Cuando se estudian los cambios de energía, se suele hacer referencia a una porción limitada del universo que se conoce como **sistema**; todo lo que lo rodea recibe el nombre de **entorno**. Por ejemplo, cuando se analiza el cambio de energía que ocurre en una biotransformación, los sustratos, los microorganismos y los productos, constituyen el sistema; el biorreactor que los contiene y todo lo demás, es el entorno.



La energía entre un sistema y su entorno, puede transferirse de dos maneras (Felder y Rousseau, 2010):

- Como energía que fluye como resultado de la diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores (**calor, Q**). La dirección del flujo siempre es de la temperatura más alta a la más baja. El calor se define como positivo cuando se transfiere de los alrededores al sistema.
- Como energía que fluye en respuesta a cualquier fuerza impulsora que no sea una diferencia de temperatura, como una fuerza, un torque o un voltaje (**trabajo, W**). El trabajo se define como positivo cuando el sistema lo realiza sobre sus alrededores.

Por tanto, se puede decir que la energía que tiene un sistema, es:

- a) **Cinética (E<sub>k</sub>):** debida al movimiento del sistema. Su expresión matemática es:

$$E_k = \frac{1}{2}mu^2$$

Donde

$m$  = masa: kg

$u$  = velocidad: m/s

Si un fluido entra a un sistema con una velocidad de flujo másico  $\dot{m}$  (kg/s) a una velocidad uniforme  $u$  (m/s), la expresión de la energía cinética adquiere la forma:

$$\dot{E}_k = \frac{1}{2}\dot{m}u^2$$

Realizando el análisis dimensional de la expresión, se tiene que:

$$\dot{E}_k = \left(\frac{kg}{s}\right)\left(\frac{m}{s}\right)^2 = \frac{J}{s} = J s^{-1}$$

Por lo que  $\dot{E}_k$  se puede considerar como la velocidad a la cual un fluido transporta energía cinética al sistema.

- b) **Potencial (E<sub>p</sub>):** es la que posee un sistema en virtud de su estado de reposo, o bien, de su posición con respecto a otros sistemas. Su expresión matemática es:

$$E_p = mgz$$



Donde

$m$  = masa: kg

$g$  = aceleración de la gravedad: 9.81 m/s<sup>2</sup>

$z$  = altura del objeto por arriba del plano de referencia: m

Si un fluido entra a un sistema con una velocidad de flujo másico  $\dot{m}$  (kg/s) y elevación  $z$  (m/s), en relación con el plano de referencia de energía potencial, la expresión adquiere la forma:

$$\dot{E}_p = \dot{m}gz$$

Realizando el análisis dimensional de la expresión, se tiene que:

$$\dot{E}_p = \left(\frac{kg}{s}\right) \left(\frac{m}{s}\right) \left(\frac{m}{1}\right) = \frac{J}{s} = Js^{-1}$$

Por lo que  $\dot{E}_p$  se puede considerar como la velocidad a la cual un fluido transporta energía potencial gravitacional al sistema.

Para expresar el cambio de energía potencial de un fluido de una elevación a otra, se emplea la ecuación:

$$\Delta\dot{E}_p = \dot{E}_{p2} - \dot{E}_{p1} = \dot{m}g(z_2 - z_1)$$

- c) **Interna (U)**: es la sumatoria de las energías potenciales y cinéticas de los componentes que constituyen un sistema.

Para comprender mejor estos conceptos, se propone el análisis de los siguientes casos de estudio.

### Caso de estudio: estudio de la energía cinética de una corriente de alimentación

Durante un bioproceso, se alimenta una unidad de mezclado, a través de una tubería (5 cm DI) que transporta agua a una velocidad ( $\dot{V}$ ) de 4.5 m<sup>3</sup>/h.

Determinar la  $\dot{E}_k$  para esta corriente en Js<sup>-1</sup>



### ✓ Solución

Para realizar el cálculo  $\dot{E}_k$  es necesario determinar la velocidad lineal de la corriente, la cual se obtiene al relacionar la velocidad de flujo volumétrico ( $\dot{V}$ ) y el área de corte transversal de la tubería, considerando que su diámetro interno es igual a 5 cm y que por lo tanto su radio es igual a 2.5 cm ( $D = 2r \therefore r = D/2$ ), se tiene:

$$u = \left(\frac{4.5 \text{ m}^3}{\text{h}}\right) \left(\frac{1 \times 10^4 \text{ cm}^2}{1 \text{ m}^2}\right) \left(\frac{1}{\pi(2.5 \text{ cm})^2}\right) \left(\frac{1 \text{ h}}{3,600 \text{ s}}\right) = 0.64 \text{ m/s}$$

Para el cálculo de la velocidad de flujo másico  $\dot{m}$  (kg/s), se considera que la densidad del agua es de 1,000 kg/m<sup>3</sup>, es decir:

$$\dot{m} = \left(\frac{4.5 \text{ m}^3}{\text{h}}\right) \left(\frac{1,000 \text{ kg}}{\text{m}^3}\right) \left(\frac{1 \text{ h}}{3,600 \text{ s}}\right) = 1.25 \text{ kg/s}$$

Por lo tanto  $\dot{E}_k$ , es:

$$\dot{E}_k = \frac{1}{2} \dot{m} u^2 = \left(\frac{1}{2}\right) (1.25 \text{ kg/s})(0.64 \text{ m/s})^2 = 0.256 \text{ Js}^{-1}$$

### Caso de estudio: cálculo de la velocidad de incremento de energía potencial

En un bioproceso, se bombea una corriente de alimentación a una unidad de mezclado a razón de 19 kg/s desde un punto que se encuentra a 10 m por debajo del plano de referencia hasta un punto que está 15 m más arriba de dicho plano.

Determinar la velocidad de incremento de energía potencial concomitante.

### ✓ Solución

Para dar respuesta a la interrogante del caso de estudio, se recurre a la ecuación:

$$\Delta \dot{E}_p = \dot{E}_{p2} - \dot{E}_{p1} = \dot{m}g(z_2 - z_1)$$

Por tanto,  $\Delta \dot{E}_p$  es:



$$\begin{aligned}\Delta \dot{E}_p &= \left(\frac{19 \text{ kg}}{\text{s}}\right) \left(\frac{9.81 \text{ m}}{\text{s}^2}\right) \left(\frac{1 \text{ N}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2}\right) \left(\frac{15 \text{ m} - (-10 \text{ m})}{1}\right) = 4,659.75 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{s} \\ &= 4,659.75 \text{ J s}^{-1}\end{aligned}$$

Dado que  $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$ , el resultado también puede expresarse como  $4,659.75 \text{ W}$  o  $4.66 \text{ kW}$ , por lo que la bomba debería proporcionar, al menos esta potencia para elevar la corriente de alimentación a la velocidad dada.

Los sistemas pueden ser de tres tipos:

- a) **Abiertos:** son aquellos en los que existe intercambio de materiales y de energía con el entorno. Por ejemplo, los bioprocesos continuos de producción de biogás.
- b) **Cerrados:** son aquellos en los que existe intercambio de energía pero no de materiales con el entorno. Por ejemplo, los bioprocesos discontinuos que requieren del suministro de calor para que se efectúen.
- c) **Aislados:** son aquellos en los que no existe intercambio de energía ni de materiales con el entorno.

En los dos primeros casos, es posible que haya paso de energía del sistema al entorno, en forma de trabajo o calor, o viceversa, es decir, puede transferirse de un lugar a otro, o bien convertirse de una forma a otra, esto se conoce como **Primera ley de la termodinámica**, la cual establece que la energía no se crea ni se destruye, se conserva; siendo esta ley la que rige el balance de energía de cualquier bioproceso.

Imagina que una reacción característica de una etapa de un bioproceso, comienza cuando los componentes del sistema tienen una energía interna inicial ( $U_{inicial}$ ), durante la biotransformación, se libera energía al entorno en forma de calor, por lo que, al detenerse el bioproceso, la energía interna del sistema ( $U_{final}$ ) ha cambiado ( $\Delta U$ ), lo cual puede expresarse como:

$$\Delta U = U_{final} - U_{inicial}$$

Al realizar el cálculo de  $\Delta U$  se observa que su valor es negativo, esto significa que la  $U_{final}$  del sistema es menor que al inicio del proceso, lo que implica que ha cedido energía al entorno.

Por el contrario, cuando  $\Delta U$  es positivo, el sistema ha ganado energía de su entorno.



En una reacción bioquímica, el estado inicial del sistema se refiere a los sustratos y/o microorganismos que participan; mientras que el estado final a los productos de la biotransformación.

Por consiguiente, se puede concluir que cuando un sistema sufre cualquier cambio químico, bioquímico o físico, existe un cambio en la energía interna, que puede estar dado por el calor ( $Q$ ) ganado o cedido al entorno, o por trabajo ( $W$ ) realizado sobre o por el sistema, es decir:

$$\Delta U = Q + W$$

Cuando se transfiere calor del entorno al sistema,  $Q$  tiene un valor positivo. De forma análoga, cuando el entorno efectúa trabajo sobre el sistema,  $W$  tiene un valor positivo. En otras palabras, tanto el calor que se agrega al sistema como el trabajo que se efectúa sobre el sistema aumentan su energía interna. Por otro lado, tanto el calor perdido por el sistema como el trabajo efectuado por el sistema sobre su entorno tienen valores negativos; reducen la energía interna del sistema (Brown, 2009).

La mayor parte de los bioprocesos se efectúan a presión atmosférica y ejercen pequeñas cantidades de trabajo sobre el entorno, por lo que la mayor transferencia de energía ganada o perdida es en forma de calor.

La **entalpía** ( $H$ ) es una función de estado que se emplea para designar al calor absorbido o liberado por un sistema durante una reacción química o bioquímica, a presión constante. Por tanto, el cambio de entalpía de un sistema ( $\Delta H$ ), se expresa como:

$$\Delta H = H_{final} - H_{inicial}$$

El signo de  $\Delta H$  indica la dirección de la transferencia de calor durante un bioproceso, así, cuando es positivo, señala que el sistema ha ganado calor de su entorno y por tanto se habla de un bioproceso endotérmico; por el contrario, cuando su signo es negativo, se entiende que se ha liberado calor a los alrededores, por consiguiente, se tiene un bioproceso exotérmico.

En una reacción química o bioquímica, el  $\Delta H$  está dado por la entalpía de los reactivos o sustratos y de los productos, así, la expresión queda como:

$$\Delta H = H_{productos} - H_{reactivos}$$

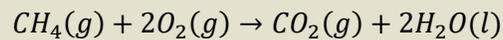
Cuando las biotransformaciones o reacciones químicas se efectúan en varios pasos, el  $\Delta H$  está dado por la sumatoria de los cambios de entalpía de los pasos individuales, según lo establece la **ley de Hess**. Observa el siguiente caso de estudio.

### Caso de estudio: cálculo de la entalpía de reacción a través de la ley de Hess

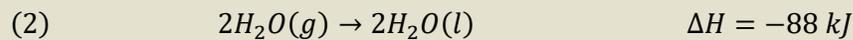


Como resultado de la biodigestión de la biomasa en condiciones anaerobias, se produce biogás, el cual, tras su combustión, se emplea como energético.

La combustión de gas metano, el principal constituyente del biogás, tiene como reacción neta:



Si la reacción neta se determina a partir de las siguientes etapas individuales:



Calcular la entalpía para la reacción neta de combustión del gas metano.

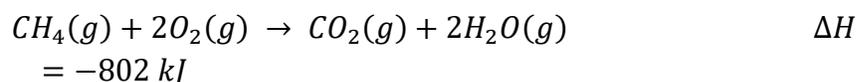
### ✓ Solución

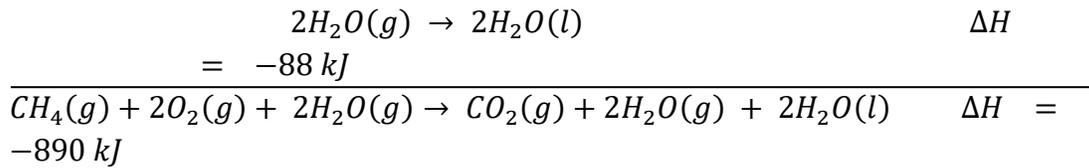
Tal como se observa en el caso de estudio, existen dos ecuaciones termoquímicas que permiten determinar la reacción neta para la combustión del gas metano. Por tanto, para calcular su cambio de entalpía, es necesario combinarlas de tal forma que se obtenga dicha ecuación, para ello, se utilizará la ley de Hess.

En primer lugar debe acomodarse la ecuación 1 de tal manera que el  $\text{CH}_4(g)$  se encuentre del lado de los reactivos y el  $\text{CO}_2(g)$  de los productos, como en la reacción neta, es decir, será necesario invertir la ecuación, por lo que el signo del  $\Delta H$  también se invierte.

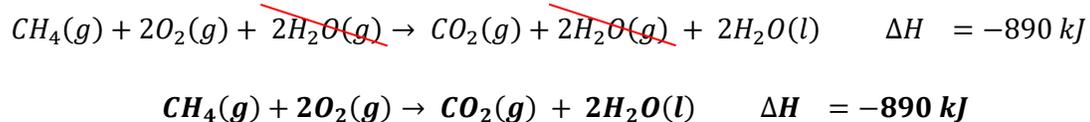
En el caso de la ecuación 2, puesto que  $\text{H}_2\text{O}(l)$  se encuentra en los productos, tal como en la ecuación neta, se puede utilizar directamente.

Acomodando ambas ecuaciones, de forma que puedan sumarse para obtener la ecuación deseada, se tiene:





Eliminando términos semejantes en ambos lados de la ecuación, se consigue la ecuación neta objetivo, es decir:



El signo negativo, indica que se ha liberado calor al entorno, por consiguiente, se trata de un proceso exotérmico.

Observa, que la ecuación 1 se invirtió para obtener los productos deseados, hecho que se reflejó en el valor de la entalpía de la reacción individual, es decir, el cambio de entalpía de una reacción es igual en magnitud, pero de signo opuesto, al  $\Delta H$  de la reacción inversa (Brown, 2009).

Recuerda que la entalpía es una propiedad extensiva, es decir, su magnitud depende de la cantidad de sustrato o reactivo consumido en el bioproceso. Por ejemplo, en el caso de estudio anterior, se demostró que durante la combustión de un mol de gas metano para generar dióxido de carbono gas y agua líquida, se producen 890 kJ de calor, por tanto, si se generara la combustión de dos moles, se liberará el doble de calor, es decir, 1,780 kJ.

Existen múltiples tablas, en las que se encuentran tabulados los datos experimentales que permiten el cálculo de  $\Delta H$ . Las más usadas son las que llevan por nombre **tablas de entalpía de formación ( $\Delta H_f$ )** que indican que una sustancia se formó a partir de sus elementos. Un ejemplo de ellas, las puedes consultar en el siguiente enlace:



[http://www.vaxasoftware.com/doc\\_edu/qui/dtermoq.pdf](http://www.vaxasoftware.com/doc_edu/qui/dtermoq.pdf)

De acuerdo a Brown (2009), la **entalpía de formación ( $\Delta H_f$ )** de un compuesto, es el cambio de entalpía de una reacción que forma un mol de un compuesto a partir de sus elementos, con todas las sustancias en sus estados estándar.

Por definición, la  $\Delta H_f$  de la forma más estable de cualquier elemento es cero, porque no necesita una reacción de formación cuando el elemento ya se encuentra en su estado estándar. Por lo tanto, los valores de  $\Delta H_f$  para el C(grafito),  $H_2(g)$ ,  $O_2(g)$  y los estados estándar de otros elementos son cero.



A partir de las  $\Delta H_f$  es posible calcular las entalpías de reacción, de acuerdo a las siguientes etapas:

1. Identificar las ecuaciones balanceadas para la formación de los reactivos y productos participantes en la reacción.
2. Calcular el  $\Delta H$  para las ecuaciones individuales, de acuerdo a la expresión:

$$\Delta H = \sum n\Delta H_{f_{\text{productos}}} - \sum m\Delta H_{f_{\text{reactivos}}}$$

Donde

$n$  = coeficientes estequiométricos de los productos de la ecuación química balanceada

$m$  = coeficientes estequiométricos de los reactivos de la ecuación química balanceada

3. Calcular el  $\Delta H$  de la reacción, empleando la ley de Hess.

Para ejemplificar esta clase de cálculos, se propone el siguiente caso de estudio.

### Caso de estudio: cálculo de la entalpía de reacción a partir de entalpías de formación

Como resultado de la biodigestión de la biomasa en condiciones anaerobias, se produce biogás, el cual, tras su combustión, se emplea como energético. La combustión de gas metano, el principal constituyente del biogás, tiene como reacción neta:



Si se sabe que:

$\Delta H_f$ a 298.15 K		
Sustancia	Fórmula	$\Delta H_f$
Metano	$\text{CH}_4(g)$	-74.8 kJ/mol
Dióxido de carbono	$\text{CO}_2(g)$	-393.5 kJ/mol
Agua	$\text{H}_2\text{O}(l)$	-285.83 kJ/mol

Calcular el  $\Delta H$  para reacción neta de combustión de gas metano.



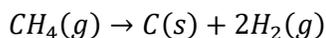
✓ **Solución**

Para dar solución al caso de estudio, se seguirán los pasos propuestos previamente, es decir:

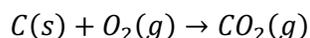
1. Identificar las ecuaciones balanceadas para la formación o descomposición de los reactivos y productos participantes en la reacción.
  2. Calcular el  $\Delta H$  para las ecuaciones individuales.
  3. Calcular el  $\Delta H$  de la reacción.
- Identificar las ecuaciones balanceadas para la formación o descomposición de los reactivos y productos participantes en la reacción

De acuerdo a la ecuación neta presentada en el caso de estudio, se requiere plantear ecuaciones individuales para la formación o descomposición de  $CH_4(g)$ ,  $CO_2(g)$  y  $H_2O(l)$ , considerando los coeficientes estequiométricos.

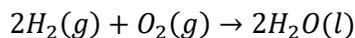
Ecuación para la descomposición de  $CH_4(g)$



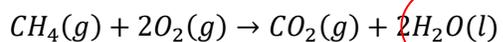
Ecuación para la formación de  $CO_2(g)$



Ecuación para la formación de  $H_2O(l)$



Observa que el último caso, se planteó una ecuación individual balanceada para dos moles de agua, ya que de acuerdo a la ecuación neta, se genera esta cantidad durante la combustión:



Lo que no ocurre en el caso del metano y del dióxido de carbono, ya que sólo interviene un mol de estos compuestos.

Recuerda que las moléculas que se están descomponiendo o formando, deben acomodarse en las ecuaciones individuales, dependiendo del lado en que se



encuentren en la ecuación neta, es decir, el metano debe aparecer en los reactivos, mientras que el dióxido de carbono y el agua líquida en los productos.

En el caso particular de la molécula de oxígeno, no se plantea una ecuación de formación o descomposición, ya que este elemento se encuentra en su forma más estable posible.

- Calcular el  $\Delta H$  para las ecuaciones individuales

Para el cálculo del  $\Delta H$  de las ecuaciones individuales, se recurre a la expresión:

$$\Delta H = \sum n\Delta H_{f_{\text{productos}}} - \sum m\Delta H_{f_{\text{reactivos}}}$$

Cálculo del  $\Delta H$  para la descomposición de  $CH_4(g)$ , de acuerdo a la ecuación individual balanceada:  $CH_4(g) \rightarrow C(s) + 2H_2(g)$

$$\Delta H_{CH_4} = [(1)(0 \text{ kJ/mol}) + (2)(0 \text{ kJ/mol})] - [(1)(-74.8 \text{ kJ/mol})]$$

$$\Delta H_{CH_4} = +74.8 \text{ kJ/mol}$$

Cálculo del  $\Delta H$  para la formación de  $CO_2(g)$ , de acuerdo a la ecuación individual balanceada:  $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

$$\Delta H_{CO_2} = [(1)(-393.5 \text{ kJ/mol})] - [(1)(0 \text{ kJ/mol})] + [(1)(0 \text{ kJ/mol})]$$

$$\Delta H_{CO_2} = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

Cálculo del  $\Delta H$  para la formación de  $H_2O(l)$ , de acuerdo a la ecuación individual balanceada:  $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$

$$\Delta H_{H_2O} = [(2)(-285.83 \text{ kJ/mol})] - [(2)(0 \text{ kJ/mol})] + [(1)(0 \text{ kJ/mol})]$$

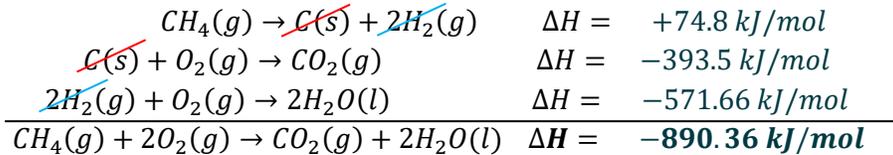
$$\Delta H_{H_2O} = -571.66 \text{ kJ/mol}$$

Recuerda que el  $\Delta H$  para el oxígeno ( $O_2$ ) es cero, ya que se encuentra en la forma más estable, por lo que no necesita una reacción de formación o descomposición.

- Calcular el  $\Delta H$  de la reacción



Para el cálculo del  $\Delta H$  de la reacción, se recurrirá a la ley de Hess estudiada previamente, es decir:



Observa que los dos casos de estudio anteriores, reportaron el mismo  $\Delta H$ , la diferencia entre un procedimiento y el otro, es que en uno se utilizan entalpías de reacción, y en el otro, de formación.

Otro concepto importante a recordar, que se necesita para el planteamiento de un balance de energía, es el de propiedades intensivas y extensivas de la materia.

Las **propiedades extensivas**, son aquellas que dependen de la cantidad de materia, por ejemplo: la masa, el volumen, el peso, el número de moles, la velocidad de flujo másico, molar o volumétrico de una corriente, entre otras.

Por el contrario, las **propiedades intensivas** son independientes de la cantidad de materia, es decir, sólo describen una característica de ella, por ejemplo: la densidad, la presión, el punto de fusión y de ebullición, el color, la temperatura, entre otras.

Cuando se divide el valor de una propiedad extensiva entre la cantidad total del material del bioproceso, el resultado obtenido es una **propiedad específica**. Por ejemplo: si el volumen de un líquido es de  $350 \text{ m}^3$  y su masa es de  $350 \text{ kg}$ , su volumen específico es de  $1 \text{ m}^3/\text{kg}$ . Para designar una propiedad específica, se suele utilizar el símbolo  $\hat{\phantom{x}}$ , así, para el ejemplo anterior, el volumen específico se denotaría como:  $\hat{V}$ .

La entalpía, al ser una propiedad extensiva, ya que su valor es directamente proporcional a la cantidad de sustrato o reactivo consumido durante un bioproceso, puede expresarse como una propiedad específica, denotada por la ecuación:

$$\hat{H} \equiv \hat{U} + P\hat{V}$$

Donde

$P$  = presión total

$\hat{U}$  = energía interna específica

$\hat{V}$  = volumen específico



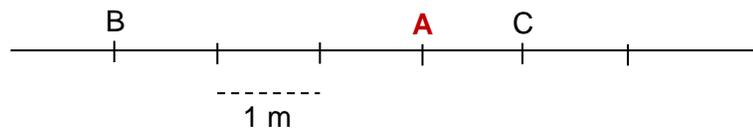
De acuerdo a Felder y Rousseau (2010), si la temperatura y la presión de un material de proceso son tales que la energía interna específica del material es  $\hat{U}$  (J/kg), entonces una masa  $m$  (kg) de este material tendrá una energía interna total  $U$  (J) de:

$$U = m\hat{U}$$

De manera similar, una corriente continua de este material con velocidad de flujo másico  $\dot{m}$  (kg/s) transporta energía interna  $\dot{U}$  (J/s) a una velocidad de:

$$\dot{U} = \dot{m}\hat{U}$$

Para realizar un balance de energía, se requiere establecer un **sistema de referencia** que permita calcular el valor de los cambios de entalpía y/o de la energía interna, es decir, para calcular incrementos, cuando no sabe dónde está el cero de una variable, se fija en un punto dado que sirve de referencia para dichos cálculos. Por ejemplo, cuando se desea conocer la ubicación del punto A, de acuerdo al siguiente esquema:



Podría decirse que está a:

- 3 m de distancia con respecto al punto B. En este caso se ha decidido que B está en el punto cero.
- 1 m de distancia con respecto al punto C. En este caso se ha determinado que C está en el punto cero.

Ambos valores que se han establecido para indicar la posición de A son correctos, pero son diferentes entre sí ya que se ha cambiado la referencia.

En el caso de los cálculos relacionados con el balance de energía, para establecer un sistema de referencia, es preciso conocer: el nombre de la sustancia o componente en cuestión, su fase, su temperatura y la presión a la cual se encuentra.

Los fundamentos termodinámicos estudiados a través del subtema, son la base para el cálculo de balances de energía aplicados a bioprocesos, tópico que será analizado a continuación.



### 2.2.2. Metodología para cálculos de balance de energía

Tal como se estudió en el subtema anterior, existen sistemas abiertos y cerrados. Al aplicar estos conceptos al área de biotecnología, se puede decir, que cuando un bioproceso se efectúa por lotes (discontinuo o intermitente) es cerrado; mientras que cuando es semicontinuo o continuo, es abierto.

#### Balances de energía en sistemas abiertos

Un bioproceso es abierto cuando existe intercambio de materiales entre el sistema y su entorno. Por consiguiente, al introducir materia, se está efectuando un trabajo sobre el sistema; de forma análoga, al salir productos del sistema se realiza trabajo sobre el entorno. La ecuación matemática que permite expresar lo antes descrito es:

$$\dot{W} = \dot{W}_s + \dot{W}_{fl}$$

Donde

$\dot{W}$  = velocidad neta de trabajo realizado por un sistema abierto sobre su entorno

$\dot{W}_s$  = **trabajo de flecha** o velocidad de trabajo realizada por un fluido del proceso sobre alguna parte móvil dentro del sistema (por ejemplo, el rotor de una bomba)

$\dot{W}_{fl}$  = **trabajo de flujo** o velocidad de trabajo realizado por el fluido en la salida del sistema, menos la velocidad de trabajo realizada sobre el fluido en la entrada del sistema, cuya expresión matemática es:

$$\dot{W}_{fl} = P_{salida}\dot{V}_{salida} - P_{entrada}\dot{V}_{entrada}$$

Donde

$\dot{W}_{fl}$  = trabajo de flujo: J/s

$P_{entrada}$  = presión del fluido a la entrada de una tubería: N/m<sup>2</sup>

$\dot{V}_{entrada}$  = velocidad de flujo volumétrico a la entrada de una tubería: m<sup>3</sup>/s

$P_{salida}$  = presión del fluido a la salida de una tubería: N/m<sup>2</sup>

$\dot{V}_{salida}$  = velocidad de flujo volumétrico a la salida de una tubería: m<sup>3</sup>/s

De acuerdo a la primera ley de la termodinámica, los sistemas abiertos en estado estacionario, tienen la forma entrada = salida, cuya expresión matemática está dada por:

$$\Delta\dot{H} + \Delta\dot{E}_k + \Delta\dot{E}_p = \dot{Q} - \dot{W}_s$$

Donde



$\dot{Q}$  = velocidad de flujo de calor

$\dot{E}_k$  = energía cinética de una corriente

$\dot{E}_p$  = energía potencial de una corriente

$\dot{W}_s$  = trabajo de flecha

$\dot{H}$  = entalpía

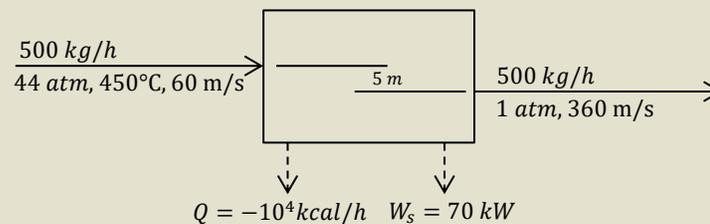
Un bioproceso continuo es un sistema abierto. Puesto que existe una corriente de entrada y de salida y no hay acumulación de materiales, la expresión de  $\Delta\dot{H}$ , se escribe como:

$$\Delta\dot{H} = \dot{m}(\hat{H}_{salida} - \hat{H}_{entrada}) = \dot{m}\Delta\hat{H}$$

### Caso de estudio: balance de energía de un sistema abierto (Felder y Rousseau, 2010)

500 kg/h de vapor impulsan una turbina. El vapor entra a dicha turbina a 44 atm y 450°C con una velocidad lineal de 60 m/s y sale en un punto 5 m por debajo de está, a presión atmosférica y velocidad de 360 m/s. la turbina aporta trabajo de flecha a razón de 70 kW, y las pérdidas de calor de la misma se estiman como  $10^4$  kcal/h.

Calcular el cambio de entalpía específica asociado con el proceso.



### ✓ Solución

Para poder realizar el cálculo de  $\Delta\dot{E}_k$ , es necesario determinar la velocidad de flujo másico ( $\dot{m}$ ), para ello, se considera que 1 h = 3,600 s.

$$\dot{m} = \left(\frac{500 \text{ kg}}{\text{h}}\right) \left(\frac{1 \text{ h}}{3,600 \text{ s}}\right) = 0.139 \text{ kg/s}$$

Por tanto, si se sabe que:



$$\Delta \dot{E}_k = \frac{1}{2} \dot{m} (u_{final}^2 - u_{inicial}^2)$$

$$\Delta \dot{E}_k = \left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{0.139 \text{ kg}}{s}\right) \left(\frac{(360 \text{ m})^2 - (60 \text{ m})^2}{s^2}\right) = 8,757 \text{ N.m/s} = 8,757 \text{ W} = 8.757 \text{ kW}$$

Para el cálculo de  $\Delta \dot{E}_p$ , se considera que  $1 \text{ N.s}^2 = 1 \text{ kg.m}$ , por tanto:

$$\begin{aligned} \Delta \dot{E}_p &= \dot{m}g(z_2 - z_1) = \left(\frac{0.139 \text{ kg}}{s}\right) \left(\frac{9.81 \text{ m}}{s^2}\right) \left(\frac{1 \text{ N.s}^2}{1 \text{ kg.m}}\right) \left(\frac{-5 \text{ m} - 0 \text{ m}}{1}\right) = -6.81 \text{ W} \\ &= -6.81 \times 10^{-3} \text{ kW} \end{aligned}$$

Para que exista homogeneidad en las dimensiones, es necesario que  $\dot{Q}$ , se exprese en kW, para ello se sabe que:  $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ ,  $1 \text{ kcal} = 1,000 \text{ cal}$ ,  $1 \text{ h} = 3,600 \text{ s}$ ,  $1 \text{ kW} = 1,000 \text{ J/s}$ , es decir:

$$\dot{Q} = \left(\frac{-10,000 \text{ kcal}}{h}\right) \left(\frac{1,000 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}}\right) \left(\frac{4.184 \text{ J}}{1 \text{ cal}}\right) \left(\frac{1 \text{ kW}}{1,000 \text{ J/s}}\right) \left(\frac{1 \text{ h}}{3,600 \text{ s}}\right) = -11.60 \text{ kW}$$

Considerando la ecuación:

$$\Delta \dot{H} + \Delta \dot{E}_k + \Delta \dot{E}_p = \dot{Q} - \dot{W}_s$$

Despejando  $\Delta \dot{H}$ , se tiene:

$$\Delta \dot{H} = \dot{Q} - \dot{W}_s - \Delta \dot{E}_k - \Delta \dot{E}_p$$

$$\Delta \dot{H} = -11.60 \text{ kW} - 70 \text{ kW} - 8.757 \text{ kW} - (-6.81 \times 10^{-3} \text{ kW})$$

$$\Delta \dot{H} = -11.60 \text{ kW} - 70 \text{ kW} - 8.757 \text{ kW} + 6.81 \times 10^{-3} \text{ kW} = -90.34 \text{ kW}$$

Finalmente, para el cálculo el cambio de entalpía específica asociado con el proceso, se sabe que:

$$\Delta \dot{H} = \dot{m} \Delta \hat{H} \therefore \Delta \hat{H} = \frac{\Delta \dot{H}}{\dot{m}} = \frac{-90.34 \text{ kJ/s}}{0.139 \text{ kg/s}} = -649.93 \text{ kJ/kg}$$

Dado que  $\Delta \hat{H}$  tiene un signo negativo, se entiende que se ha liberado calor del sistema al entorno, es decir, es un proceso exotérmico.

Con base en el caso de estudio previo, se puede concluir, que para realizar el balance de energía en un sistema abierto, se siguen los pasos a continuación citados:



1. Realizar el diagrama de flujo o de bloques del bioproceso, que debe incluir datos como: estados de agregación de las sustancias, temperaturas y presiones; y toda información necesaria para el cálculo de las entalpías de las corrientes y específicas.
2. Determinar la velocidad de flujo másico de los componentes de la corriente.
3. Realizar el cálculo de los cambios de entalpía.
4. Escribir adecuadamente la expresión del balance de energía del bioproceso y resolverla para las determinaciones deseadas, por ejemplo: la cantidad de calor y trabajo transferidos.

Otra forma de calcular el término  $\Delta H$  en el balance de energía, para sistemas abiertos, se obtiene a partir de la siguiente expresión matemática:

$$\Delta H = \sum_{salida} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{entrada} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

Donde

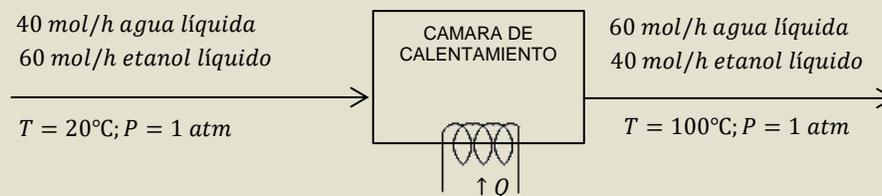
$\dot{n}_i$  = flujo molar del componente  $i$

$\hat{H}_i$  = entalpía específica del flujo molar del componente  $i$

La aplicación de esta ecuación, se observa en el siguiente caso de estudio.

### Caso de estudio: balance de energía de un sistema abierto, cálculo de $\Delta H$

Una mezcla líquida de agua-etanol, se introduce en una cámara de calentamiento, donde sufre un cambio de fase por aporte de calor ( $Q$ ). La corriente de alimentación (40 mol/h agua líquida; 60 mol/h etanol líquido) entra el sistema a 20°C y una presión de 1 atm. La corriente de salida en fase vapor (40 mol/h agua vapor; 60 mol/h etanol vapor) sale a 100°C manteniéndose la presión constante.



Determinar el  $\Delta H$  del sistema, si se sabe que:



- El punto de ebullición del agua a presión atmosférica es de 100°C, a esta temperatura su entalpía de vaporación es de 40.656 kJ/mol.
- El valor de  $C_{P_{\text{agua,liq}}}=75.4 \times 10^{-3}$  kJ/mol·K, valido entre el rango de 0-100°C.
- La entalpía de vaporación del etanol es de 35.58 kJ/mol a 78.5°C y 1 atm de presión.
- $C_{P_{\text{etanol,liq}}} = 103.1 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \text{K}$  a 0°C
- $C_{P_{\text{etanol,liq}}} = 158.8 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$  a 100°C
- $C_{P_{\text{etanol,vapor}}} = 61.34 \times 10^{-3} + 15.72 \times 10^{-5} T - 8.749 \times 10^{-8} T^2 + 19.83 \times 10^{-12} T^3$  Rango 0 – 1,200°C

### ✓ Solución

El cálculo del término  $\Delta H$  en el balance de energía para el caso de estudio, se obtiene a partir de la expresión matemática:

$$\Delta H = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

Para dar solución al problema, es conveniente plantear una tabla, como la mostrada a continuación, en la que se incluyan las sustancias que intervienen en el proceso y la fase en la que están; así como el estado de referencia que se elegirá para el cálculo. En este mismo recuadro, se anotarán los flujos de entrada y salida (de acuerdo al balance de materia del proceso).

Observa que el estado de referencia es particular para cada sustancia, por lo que en la tabla anterior, solo se colocan dos celdas, una para el agua y otra para el etanol.

Tal como se aprecia en la ecuación  $\Delta H = \sum_{\text{salida}} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{\text{entrada}} \dot{n}_i \hat{H}_i$ , el flujo molar de entrada se multiplicará por su entalpía específica y lo mismo para la salida, por lo tanto, los valores de entalpía específica en los que el flujo molar es cero, no se calculan.

Tabla 1. Datos para cálculo de balance de energía					
Sustancia y fase	Estado de referencia	Entrada		Salida	
		$\dot{n}_i$ (mol/h)	$\hat{H}_i$ (kJ/mol)	$\dot{n}_i$ (mol/h)	$\hat{H}_i$ (kJ/mol)
Agua líquida		40		0	X



Agua vapor		0	X	40	
Etanol líquido		60		0	X
Etanol vapor		0	X	60	

Recuerda que en el subtema anterior, se mencionó que el estado de referencia se plantea en base a cuatro características: el nombre de la sustancia o componente en cuestión, su fase, su temperatura y la presión a la cual se encuentra.

En los casos en los que **no hay reacción química**, los datos de entalpía específica se pueden obtener de dos maneras:

- 1) Consultando en una referencia bibliográfica (tabla o gráfica).
- 2) A partir de una referencia que se fije.

Empleando la opción dos, se emplea como referencia las condiciones de entrada, por tanto, la entalpía específica del flujo de agua y de etanol a la entrada del sistema es 0 kJ/mol, al introducir estos valores en la tabla anterior, se observa que los únicos valores a calcular son:

- a)  $\hat{H}_i$  del agua vapor a la salida del proceso.
- b)  $\hat{H}_i$  del etanol vapor a la salida del proceso.

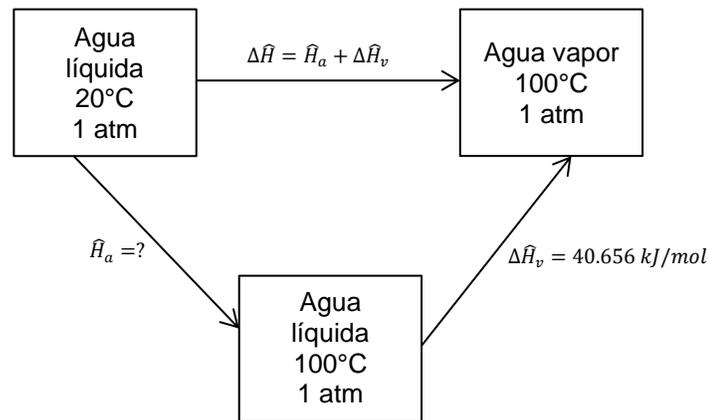
Tabla de datos para cálculo de balance de energía					
Sustancia y fase	Estado de referencia	Entrada		Salida	
		$\dot{n}_i$ (mol/h)	$\hat{H}_i$ (kJ/mol)	$\dot{n}_i$ (mol/h)	$\hat{H}_i$ (kJ/mol)
Agua líquida	Agua líquida, 20°C, 1 atm	40	0 kJ/mol	0	X
Agua vapor		0	X	40	
Etanol líquido	Etanol líquido, 20°C, 1 atm	60	0 kJ/mol	0	X
Etanol vapor		0	X	60	

- Cálculo de  $\hat{H}_i$  del agua vapor a la salida del proceso



Para la  $\hat{H}_i$  del agua vapor de salida, se sabe, que desde el estado de referencia, hasta las condiciones de salida hay dos diferencias, la fase y la temperatura, por lo que, habrá que buscar un camino alternativo. Para ello, se considera, que el punto de ebullición del agua a presión atmosférica es de 100°C, a esta temperatura su entalpia de vaporación es de 40.656 kJ/mol.

Esquemmatizando esta información se tiene:



La entalpia  $\hat{H}_a$  (calor sensible), se calcula integrando el valor de la capacidad calorífica ( $C_p$ ) para el agua líquida, desde la temperatura del recuadro donde parte la flecha (20°C), hasta la temperatura del recuadro de llegada (100°C).

$$\hat{H}_a = \int_{20^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} C_{P_{\text{agua-liqu}}}\,dT$$

El valor de  $C_{P_{\text{agua,liq}}}=75.4 \times 10^{-3}$  kJ/mol·K, valido entre el rango de 0-100°C. Sustituyendo este valor en la expresión anterior y resolviendo se tiene:

$$\hat{H}_a = \int_{20}^{100} 75.4 \times 10^{-3} dT = 75.4 \times 10^{-3} \int_{20}^{100} dT$$

$$\hat{H}_a = (75.4 \times 10^{-3})(T)_{20}^{100} = (75.4 \times 10^{-3})(100 - 20) = 6.032 \text{ kJ/mol}$$

Por lo tanto, al sustituir este valor en la siguiente ecuación, sabiendo que  $\Delta\hat{H}_v = 40.656 \text{ kJ/mol}$ , se tiene:

$$\Delta\hat{H} = \hat{H}_a + \Delta\hat{H}_v$$



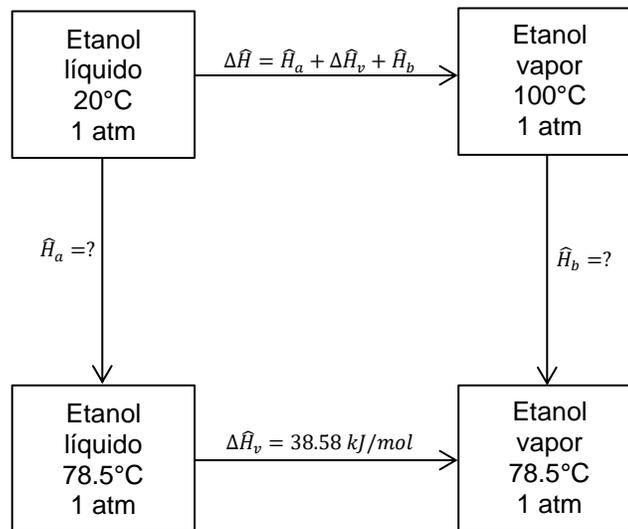
$$\Delta\hat{H}(\text{agua vapor de salida}) = 6.032 \text{ kJ/mol} + 40.656 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta\hat{H}(\text{agua vapor de salida}) = 46.688 \text{ kJ/mol}$$

- Cálculo de  $\hat{H}_i$  del etanol vapor a la salida del proceso

Para calcular el valor para  $\hat{H}_i$  del etanol vapor de salida, se seguirá la metodología antes propuesta. Para este caso se sabe, que desde el estado de referencia, hasta las condiciones de salida hay dos diferencias, la fase y la temperatura, por lo que, también habrá que buscar un camino alternativo.

Para ello, en el caso de estudio, se reporta que la entalpia de vaporación del etanol es de 35.58 kJ/mol a 78.5°C y 1 atm de presión, por lo que, la esquematización de la información queda como:



La entalpia  $\hat{H}_a$ , se calcula integrando el valor de la capacidad calorífica ( $C_p$ ) para el etanol líquido, desde la temperatura del recuadro de salida (20°C), hasta el de llegada (78.5°C).

$$\hat{H}_a = \int_{20^\circ\text{C}}^{78.5^\circ\text{C}} C_{P_{\text{etanol,liq}}} dT$$

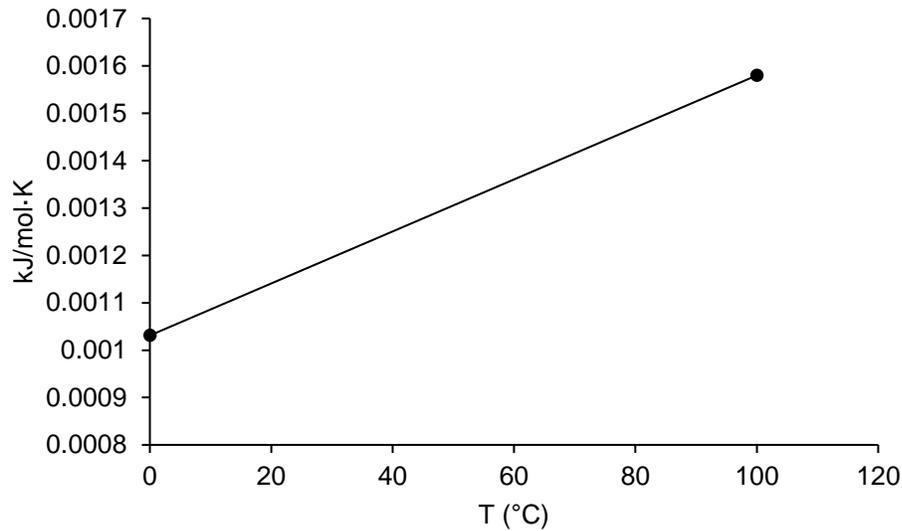
Para este cálculo, se dispone de dos valores de  $C_p$  para el etanol líquido:



$$C_{P_{etanol,liq}} = 103.1 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K a } 0^\circ\text{C}$$

$$C_{P_{etanol,liq}} = 158.8 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K a } 100^\circ\text{C}$$

Pero dado que la expresión para el cálculo de  $\hat{H}_a$  comprende un rango de temperatura de 20 a 78.5°C, es necesario ajustar el valor de  $C_P$ , suponiendo que entre los dos puntos hay una relación lineal, es decir:



Entonces:

$$158.8 \times 10^{-3} = 100m + n$$

$$103.1 \times 10^{-3} = 0 + n \quad \therefore \quad n = 103.1 \times 10^{-3}$$

Sustituyendo  $n$  en la expresión:  $158.8 \times 10^{-3} = 100m + n$ , se tiene:

$$158.8 \times 10^{-3} = 100m + 103.1 \times 10^{-3}$$

$$m = \frac{158.8 \times 10^{-3} - 103.1 \times 10^{-3}}{100} = 5.57 \times 10^{-4}$$

Por lo tanto, la expresión que representa el  $C_P$  para este cálculo es:

$$C_{P_{etanol,liq}} = 5.57 \times 10^{-4} T + 0.1031$$

Sustituyendo en:  $\hat{H}_a = \int_{20^\circ\text{C}}^{78.5^\circ\text{C}} C_{P_{etanol,liq}} dT$ , se tiene:



$$\hat{H}_a = \int_{20^{\circ}\text{C}}^{78.5^{\circ}\text{C}} (5.57 \times 10^{-4} T + 0.1031) dT$$

Resolviendo:

$$\hat{H}_a = \int_{20^{\circ}\text{C}}^{78.5^{\circ}\text{C}} 5.57 \times 10^{-4} T dT + \int_{20^{\circ}\text{C}}^{78.5^{\circ}\text{C}} 0.1031 dT$$

$$\hat{H}_a = 5.57 \times 10^{-4} \int_{20^{\circ}\text{C}}^{78.5^{\circ}\text{C}} T dT + 0.1031 \int_{20^{\circ}\text{C}}^{78.5^{\circ}\text{C}} dT$$

$$\hat{H}_a = (5.57 \times 10^{-4}) \left( \frac{T^2}{2} \right)_{20^{\circ}\text{C}}^{78.5^{\circ}\text{C}} + (0.1031)(T)_{20^{\circ}\text{C}}^{78.5^{\circ}\text{C}}$$

$$\hat{H}_a = (5.57 \times 10^{-4}) \left( \frac{(78.5)^2 - (20)^2}{2} \right) + (0.1031)(78.5 - 20)$$

$$\hat{H}_a = (5.57 \times 10^{-4}) \left( \frac{(78.5)^2 - (20)^2}{2} \right) + (0.1031)(78.5 - 20) = 7.636 \text{ kJ/mol}$$

Para el cálculo de  $\hat{H}_b$ , se sabe que  $C_{P_{\text{etanol,vapor}}}$  se calcula a través de una expresión en forma de polinomio, válido para un rango de temperatura entre 0-1,200°C:

$$C_{P_{\text{etanol,vapor}}} = 61.34 \times 10^{-3} + 15.72 \times 10^{-5} T - 8.749 \times 10^{-8} T^2 + 19.83 \times 10^{-12} T^3$$

Sustituyendo esta expresión en:

$$\hat{H}_b = \int_{78.5^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} C_{P_{\text{etanol,vapor}}} dT$$

Se tiene:

$$\hat{H}_b = \int_{78.5^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} (61.34 \times 10^{-3} + 15.72 \times 10^{-5} T - 8.749 \times 10^{-8} T^2 + 19.83 \times 10^{-12} T^3) dT$$

Resolviendo:



$$\hat{H}_b = \int_{78.5^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} 61.34 \times 10^{-3} dT + \int_{78.5^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} 15.72 \times 10^{-5} T dT - \int_{78.5^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} 8.749 \times 10^{-8} T^2 dT + \int_{78.5^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} 19.83 \times 10^{-12} T^3 dT$$

$$\hat{H}_b = 61.34 \times 10^{-3} \int_{78.5^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} dT + 15.72 \times 10^{-5} \int_{78.5^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} T dT - 8.749 \times 10^{-8} \int_{78.5^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} T^2 dT + 19.83 \times 10^{-12} \int_{78.5^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} T^3 dT$$

$$\hat{H}_b = (61.34 \times 10^{-3})(T)_{78.5^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} + (15.72 \times 10^{-5}) \left( \frac{T^2}{2} \right)_{78.5^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} - (8.749 \times 10^{-8}) \left( \frac{T^3}{3} \right)_{78.5^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}} + (19.83 \times 10^{-12}) \left( \frac{T^4}{4} \right)_{78.5^{\circ}\text{C}}^{100^{\circ}\text{C}}$$

$$\hat{H}_b = (61.34 \times 10^{-3})(100 - 78.5) + (15.72 \times 10^{-5}) \left( \frac{(100)^2 - (78.5)^2}{2} \right) - (8.749 \times 10^{-8}) \left( \frac{(100)^3 - (78.5)^3}{3} \right) + (19.83 \times 10^{-12}) \left( \frac{(100)^4 - (78.5)^4}{4} \right)$$

$$\hat{H}_b = 1.606 \text{ kJ/mol}$$

Por lo tanto, al sustituir los valores encontrados en la siguiente ecuación, sabiendo que  $\Delta \hat{H}_v = 38.58 \text{ kJ/mol}$ , se tiene:

$$\Delta \hat{H} = \hat{H}_a + \Delta \hat{H}_v + \hat{H}_b$$

$$\Delta \hat{H}(\text{etanol vapor de salida}) = 7.636 \text{ kJ/mol} + 38.58 \text{ kJ/mol} + 1.606 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \hat{H}(\text{etanol vapor de salida}) = 47.822 \text{ kJ/mol}$$

Agregando los valores de  $\Delta \hat{H}$  a la tabla, esta se observa como:

Tabla de datos para cálculo de balance de energía			
		Entrada	Salida



Sustancia y fase	Estado de referencia	$\dot{n}_i$ (mol/h)	$\hat{H}_i$ (kJ/mol)	$\dot{n}_i$ (mol/h)	$\hat{H}_i$ (kJ/mol)
Agua líquida	Agua líquida,	40	0 kJ/mol	0	X
Agua vapor	20°C, 1 atm	0	X	40	46.688
Etanol líquido	Etanol líquido,	60	0 kJ/mol	0	X
Etanol vapor	20°C, 1 atm	0	X	60	47.822

Finalmente, aplicando la ecuación:

$$\Delta H = \sum_{salida} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{entrada} \dot{n}_i \hat{H}_i$$

Se tiene:

$$\Delta H = (40 \text{ mol/h})(46.688 \text{ kJ/mol}) + (60 \text{ mol/h})(47.822 \text{ kJ/mol}) = 4,736.852 \text{ kJ/h}$$

$$\Delta H = 4,736.852 \text{ kJ/h}$$

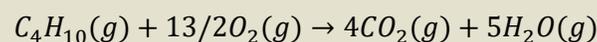
Dado que  $\Delta H$  tiene signo positivo, se entiende que el sistema ha ganado calor del entorno, es decir, es un proceso endotérmico.

Pero... ¿Qué ocurre en los sistemas con reacción?

A diferencia de lo previamente estudiado, en esta clase de bioprocesos no existe libertad para elegir el estado de referencia, es decir, está condicionado por la biotransformación. Para ejemplificar esta clase de cálculos, se propone el estudio del siguiente caso de estudio.

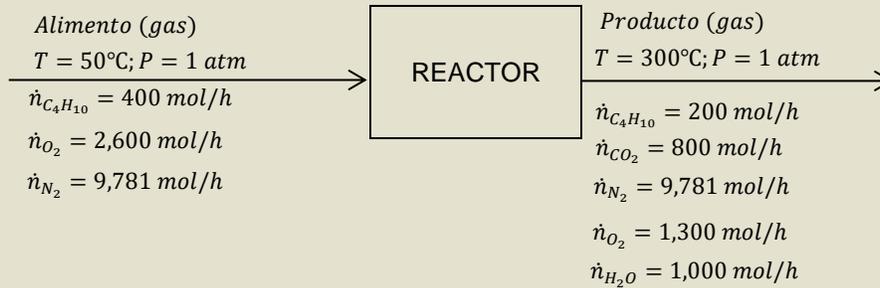
### Caso de estudio: balance de energía de un sistema con reacción

Para la combustión del butano, se tiene la ecuación balanceada:





Que indica que por cada mol de butano ( $C_4H_{10}$ ) se requieren 6.5 mol de oxígeno ( $O_2$ ) para generar 4 mol de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y 5 moles de agua ( $H_2O$ ). Para este proceso, se dispone del siguiente balance de materia:



Determinar el  $\Delta H$  del sistema, si se sabe que:

$\Delta H_f$ (kJ/mol) a $25^\circ C$ y 1 atm		
Sustancia	Fórmula	$\Delta H_f$ (kJ/mol)
Carbono	$C(s)$	0
Hidrógeno	$H_2(g)$	0
Oxígeno	$O_2(g)$	0
Nitrógeno	$N_2(g)$	0
Butano	$C_4H_{10}(g)$	-124.73
Dióxido de carbono	$CO_2(g)$	-393.5
Agua	$H_2O(g)$	-241.83

- $C_{PC_4H_{10}} = 92.30 \times 10^3 + 27.88 \times 10^5 T - 15.47 \times 10^8 T^2 + 34.94 \times 10^{12} T^3$   
Rango de  $0 - 1,200^\circ C$
- $C_{PO_2} = 29.10 \times 10^{-3} + 1.158 \times 10^{-5} T - 0.6076 \times 10^{-8} T^2 + 1.311 \times 10^{-12} T^3$   
Rango de  $0 - 1,500^\circ C$
- $C_{PCO_2} = 36.11 \times 10^{-3} + 4.233 \times 10^{-5} T - 2.887 \times 10^{-8} T^2 + 7.464 \times 10^{-12} T^3$   
Rango de  $0 - 1,500^\circ C$
- $C_{PH_2O} = 33.46 \times 10^{-3} + 0.6880 \times 10^{-5} T + 0.7604 \times 10^{-8} T^2 - 3.593 \times 10^{-12} T^3$   
Rango de  $0 - 1,500^\circ C$
- $C_{PN_2} = 29.00 \times 10^{-3} + 0.2199 \times 10^{-5} T + 0.5723 \times 10^{-8} T^2 - 2.871 \times 10^{-12} T^3$



Rango de 0 – 1,500°C

### ✓ Solución

Observa que a salida del reactor, además de los productos de la reacción, existe la presencia de butano y oxígeno, que se encuentran en el exceso al inicio del proceso, y nitrógeno, como parte de los componentes del aire que alimenta al sistema.

Para dar solución al problema, es conveniente plantear una tabla, como la ocupada en el caso de estudio anterior, en la que se incluyan las sustancias que intervienen en el proceso y la fase en la que están; así como el estado de referencia empleado para los cálculos. En este mismo recuadro, se anotarán los flujos de entrada y salida (de acuerdo al balance de materia del proceso).

Tal como se aprecia en la ecuación  $\Delta H = \sum_{salida} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{entrada} \dot{n}_i \hat{H}_i$ , el flujo molar de entrada se multiplicará por su entalpía específica y lo mismo para la salida, por lo tanto, los valores de entalpía específica en los que el flujo molar es cero, no se calculan, que es el caso de H<sub>2</sub>O vapor y CO<sub>2</sub> gas a la entrada.

Como, en este caso no se conocen las entalpías de reacción, se tomarán como referencia los datos disponibles de entalpía de formación de los productos y reactivos, a partir de los elementos que les dan origen, es decir:

- Para el C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>: carbono sólido e hidrógeno gas, a 25°C y 1 atm.
- Para el CO<sub>2</sub>: carbono sólido y oxígeno gas, a 25°C y 1 atm.
- Para el H<sub>2</sub>O: hidrógeno gas y oxígeno gas, a 25°C y 1 atm.

Para todas las sustancias previamente mencionadas, que participan directamente en la reacción, no existe libertad para elegir el sistema de referencia, ya que se depende de la información disponible para las entalpías de formación a una determinada temperatura y presión, en este caso 25°C y 1 atm de presión.

Tabla de datos para cálculo de balance de energía					
Sustancia y fase	Estado de referencia	Entrada		Salida	
		$\dot{n}_i$ (mol/h)	$\hat{H}_i$ (kJ/mol)	$\dot{n}_i$ (mol/h)	$\hat{H}_i$ (kJ/mol)
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> gas	C(s), H <sub>2</sub> (g) 25°C, 1 atm	400		200	
O <sub>2</sub> gas	O <sub>2</sub> (g)	2,600		1,300	



	25°C, 1 atm				
CO <sub>2</sub> gas	C(s), O <sub>2</sub> (g) 25°C, 1 atm	0	X	800	
H <sub>2</sub> O gas	H <sub>2</sub> (g), O <sub>2</sub> (g) 25°C, 1 atm	0	X	1,000	
N <sub>2</sub> gas	Cond. Entrada 50°C, 1 atm	9,781	0	9,781	

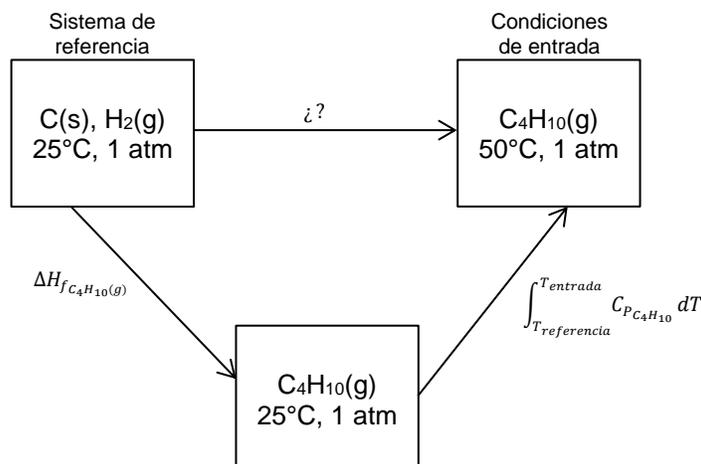
Sin embargo, para las sustancias que no intervienen en la reacción (los inertes), si hay libertad para elegir el sistema de referencia. Generalmente se opta por las condiciones de entrada o salida. Este caso aplica para la molécula de nitrógeno, en la que se seleccionaron, como referencia, las condiciones de entrada del proceso, en las que la entalpia específica es cero (observa la tabla anterior).

Para realizar el cálculo de las entalpias, deberás recordar el procedimiento explicado en el subtema anterior y que el  $\Delta H$  de las ecuaciones individuales, se determina de acuerdo a la expresión:

$$\Delta H = \sum n\Delta H_{f_{productos}} - \sum m\Delta H_{f_{reactivos}}$$

- Cálculo para  $C_4H_{10}(g)$  de entrada

Dado que no se cuenta con datos directos para el cálculo a 50°C y 1 atm de presión, de acuerdo a lo descrito en el caso de estudio, se planteará un camino alternativo para el que si se dispone de información, proveniente del sistema de referencia. Dicho camino responde al siguiente esquema:





La ecuación para la descomposición del  $C_4H_{10}(g)$  es:



Por lo que  $\Delta H$  es:

$$\Delta H_{C_4H_{10}} = [(1)(-124.73 \text{ kJ/mol})] - [(4)(0 \text{ kJ/mol})] + [(5)(0 \text{ kJ/mol})]$$

$$\Delta H_{C_4H_{10}} = -124.73 \text{ kJ/mol}$$

Tras obtener el valor de  $\Delta H_{C_4H_{10}}$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm, se realiza el cálculo del cambio de entalpía a  $50^\circ\text{C}$ , ya que el valor encontrado y las condiciones de entrada, se hallan a temperaturas distintas. Para ello, se requiere el valor de la capacidad calorífica ( $C_p$ ), que de acuerdo a la información disponible en el caso de estudio, es de:

$$C_{p_{C_4H_{10}}} = 92.30 \times 10^{-3} + 27.88 \times 10^{-5}T - 15.47 \times 10^{-8}T^2 + 34.94 \times 10^{-12}T^3$$

Sustituyendo esta expresión en:  $\Delta H_{C_4H_{10}} = \int_{25^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} C_{p_{C_4H_{10}}} dT$ , se tiene:

$$\Delta H_{C_4H_{10}} = \int_{25^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} (92.30 \times 10^{-3} + 27.88 \times 10^{-5}T - 15.47 \times 10^{-8}T^2 + 34.94 \times 10^{-12}T^3) dT$$

Resolviendo:

$$\Delta H_{C_4H_{10}} = \int_{25^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} 92.30 \times 10^{-3} dT + \int_{25^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} 27.88 \times 10^{-5} T dT - \int_{25^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} 15.47 \times 10^{-8} T^2 dT + \int_{25^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} 34.94 \times 10^{-12} T^3 dT$$

$$\Delta H_{C_4H_{10}} = 92.30 \times 10^{-3} \int_{25^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} dT + 27.88 \times 10^{-5} \int_{25^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} T dT - 15.47 \times 10^{-8} \int_{25^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} T^2 dT + 34.94 \times 10^{-12} \int_{25^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} T^3 dT$$

$$\Delta H_{C_4H_{10}} = (92.30 \times 10^{-3})(T)_{25^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} + (27.88 \times 10^{-5}) \left( \frac{T^2}{2} \right)_{25^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} - (15.47 \times 10^{-8}) \left( \frac{T^3}{3} \right)_{25^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} + (34.94 \times 10^{-12}) \left( \frac{T^4}{4} \right)_{25^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}}$$



$$\Delta H_{C_4H_{10}} = (92.30 \times 10^{-3})(50 - 25) + (27.88 \times 10^{-5}) \left( \frac{(50)^2 - (25)^2}{2} \right) - (15.47 \times 10^{-8}) \left( \frac{(50)^3 - (25)^3}{3} \right) + (34.94 \times 10^{-12}) \left( \frac{(50)^4 - (25)^4}{4} \right)$$

$$\Delta H_{C_4H_{10}} = 2.56 \text{ kJ/mol}$$

Por lo tanto, el valor de la entalpía para el  $C_4H_{10}$  a la entrada del proceso, es:

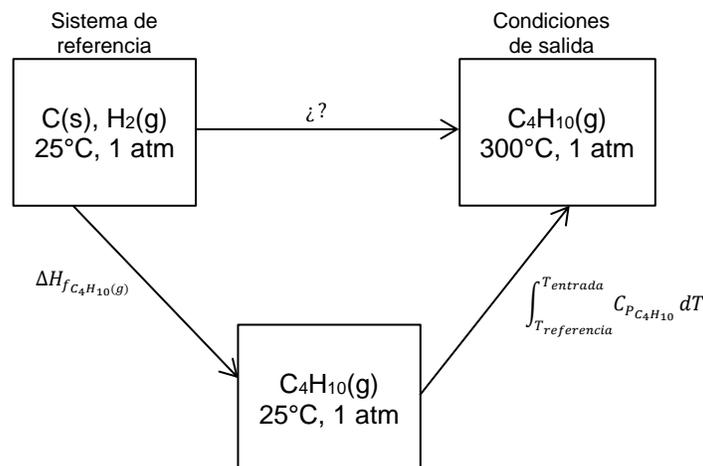
$$\Delta H_{C_4H_{10}, \text{entrada}} = -124.73 \text{ kJ/mol} + 2.56 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{C_4H_{10}, \text{entrada}} = -122.17 \text{ kJ/mol}$$

- Cálculo para  $C_4H_{10}(g)$  de salida

Dado que no se cuenta con datos directos para el cálculo a  $300^\circ\text{C}$  y 1 atm de presión, de acuerdo a lo descrito en el caso de estudio, se planteará un camino alternativo para el que si se dispone de información, proveniente del sistema de referencia.

Dicho camino responde al siguiente esquema:



La ecuación para la descomposición del  $C_4H_{10}(g)$  es:



Por lo que  $\Delta H$  es:



$$\Delta H_{C_4H_{10}} = [(1)(-124.73 \text{ kJ/mol})] - [(4)(0 \text{ kJ/mol})] + [(5)(0 \text{ kJ/mol})]$$

$$\Delta H_{C_4H_{10}} = -124.73 \text{ kJ/mol}$$

Tras obtener el valor de  $\Delta H_{C_4H_{10}}$  a 25°C y 1 atm, se realiza el cálculo del cambio de entalpía a 300°C. Para ello, se sabe que el valor de la capacidad calorífica ( $C_P$ ), es de:

$$C_{P_{C_4H_{10}}} = 92.30 \times 10^{-3} + 27.88 \times 10^{-5} T - 15.47 \times 10^{-8} T^2 + 34.94 \times 10^{-12} T^3$$

Sustituyendo esta expresión en:  $\Delta H_{C_4H_{10}} = \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} C_{P_{C_4H_{10}}} dT$ , se tiene:

$$\Delta H_{C_4H_{10}} = \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} (92.30 \times 10^{-3} + 27.88 \times 10^{-5} T - 15.47 \times 10^{-8} T^2 + 34.94 \times 10^{-12} T^3) dT$$

Resolviendo:

$$\begin{aligned} \Delta H_{C_4H_{10}} = & \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} 92.30 \times 10^{-3} dT + \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} 27.88 \times 10^{-5} T dT - \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} 15.47 \times 10^{-8} T^2 dT \\ & + \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} 34.94 \times 10^{-12} T^3 dT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{C_4H_{10}} = & 92.30 \times 10^{-3} \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} dT + 27.88 \times 10^{-5} \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} T dT - 15.47 \times 10^{-8} \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} T^2 dT \\ & + 34.94 \times 10^{-12} \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} T^3 dT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{C_4H_{10}} = & (92.30 \times 10^{-3})(T)_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} + (27.88 \times 10^{-5}) \left( \frac{T^2}{2} \right)_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} - (15.47 \times 10^{-8}) \left( \frac{T^3}{3} \right)_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} \\ & + (34.94 \times 10^{-12}) \left( \frac{T^4}{4} \right)_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{C_4H_{10}} = & (92.30 \times 10^{-3})(300 - 25) + (27.88 \times 10^{-5}) \left( \frac{(300)^2 - (25)^2}{2} \right) \\ & - (15.47 \times 10^{-8}) \left( \frac{(300)^3 - (25)^3}{3} \right) + (34.94 \times 10^{-12}) \left( \frac{(300)^4 - (25)^4}{4} \right) \end{aligned}$$

$$\Delta H_{C_4H_{10}} = 36.52 \text{ kJ/mol}$$



Por lo tanto, el valor de la entalpía para el  $C_4H_{10}$  a la salida del proceso, es:

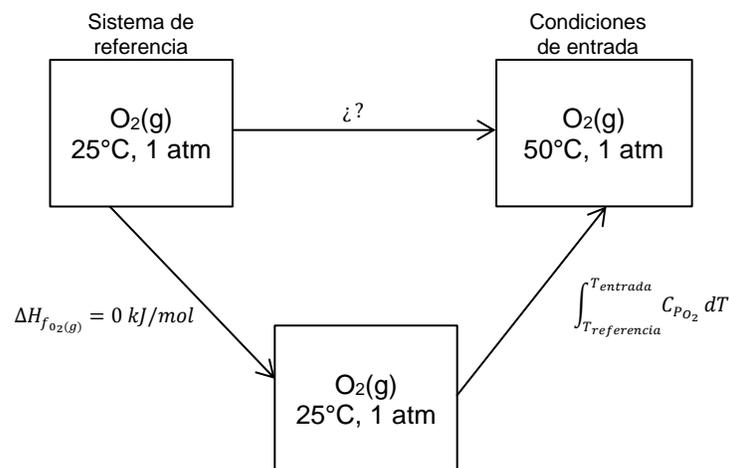
$$\Delta H_{C_4H_{10},salida} = -124.73 \text{ kJ/mol} + 36.52 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{C_4H_{10},salida} = -88.21 \text{ kJ/mol}$$

- Cálculo para  $O_2(g)$  de entrada

Dado que no se cuenta con datos directos para el cálculo a  $50^\circ\text{C}$  y 1 atm de presión, de acuerdo a lo descrito en el caso de estudio, se planteará un camino alternativo para el que si se dispone de información, proveniente del sistema de referencia.

Dicho camino responde al siguiente esquema:



Puesto que a  $25^\circ\text{C}$  se sabe que el  $\Delta H_{f_{O_2(g)}} = 0 \text{ kJ/mol}$ , únicamente se realiza el cálculo del cambio de entalpía a  $50^\circ\text{C}$ . Para ello, se requiere el valor de la capacidad calorífica ( $C_P$ ), que de acuerdo a la información disponible en el caso de estudio, es de:

$$C_{P_{O_2}} = 29.10 \times 10^{-3} + 1.158 \times 10^{-5} T - 0.6076 \times 10^{-8} T^2 + 1.311 \times 10^{-12} T^3$$

Sustituyendo esta expresión en:  $\Delta H_{O_2} = \int_{25^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} C_{P_{O_2}} dT$ , se tiene:

$$\Delta H_{O_2} = \int_{25^\circ\text{C}}^{50^\circ\text{C}} (29.10 \times 10^{-3} + 1.158 \times 10^{-5} T - 0.6076 \times 10^{-8} T^2 + 1.311 \times 10^{-12} T^3) dT$$

Resolviendo:



$$\Delta H_{O_2} = \int_{25^{\circ}\text{C}}^{50^{\circ}\text{C}} 29.10 \times 10^{-3} dT + \int_{25^{\circ}\text{C}}^{50^{\circ}\text{C}} 1.158 \times 10^{-5} T dT - \int_{25^{\circ}\text{C}}^{50^{\circ}\text{C}} 0.6076 \times 10^{-8} T^2 dT + \int_{25^{\circ}\text{C}}^{50^{\circ}\text{C}} 1.311 \times 10^{-12} T^3 dT$$

$$\Delta H_{O_2} = 29.10 \times 10^{-3} \int_{25^{\circ}\text{C}}^{50^{\circ}\text{C}} dT + 1.158 \times 10^{-5} \int_{25^{\circ}\text{C}}^{50^{\circ}\text{C}} T dT - 0.6076 \times 10^{-8} \int_{25^{\circ}\text{C}}^{50^{\circ}\text{C}} T^2 dT + 1.311 \times 10^{-12} \int_{25^{\circ}\text{C}}^{50^{\circ}\text{C}} T^3 dT$$

$$\Delta H_{O_2} = (29.10 \times 10^{-3})(T)_{25^{\circ}\text{C}}^{50^{\circ}\text{C}} + (1.158 \times 10^{-5}) \left( \frac{T^2}{2} \right)_{25^{\circ}\text{C}}^{50^{\circ}\text{C}} - (0.6076 \times 10^{-8}) \left( \frac{T^3}{3} \right)_{25^{\circ}\text{C}}^{50^{\circ}\text{C}} + (1.311 \times 10^{-12}) \left( \frac{T^4}{4} \right)_{25^{\circ}\text{C}}^{50^{\circ}\text{C}}$$

$$\Delta H_{O_2} = (29.10 \times 10^{-3})(50 - 25) + (1.158 \times 10^{-5}) \left( \frac{(50)^2 - (25)^2}{2} \right) - (0.6076 \times 10^{-8}) \left( \frac{(50)^3 - (25)^3}{3} \right) + (1.311 \times 10^{-12}) \left( \frac{(50)^4 - (25)^4}{4} \right)$$

$$\Delta H_{O_2} = 0.74 \text{ kJ/mol}$$

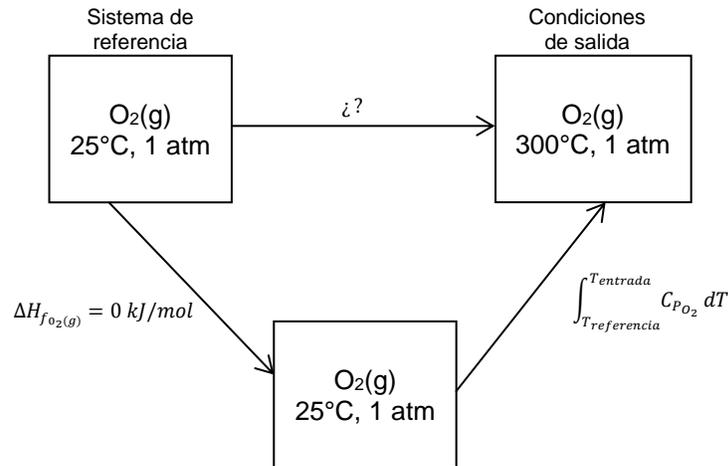
Por lo tanto, el valor de la entalpia para el  $O_2(g)$  a la entrada del proceso, es:

$$\Delta H_{O_2, \text{entrada}} = 0 \text{ kJ/mol} + 0.74 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{O_2, \text{entrada}} = \mathbf{0.74 \text{ kJ/mol}}$$

- Cálculo para  $O_2(g)$  de salida

Dado que no se cuenta con datos directos para el cálculo a  $300^{\circ}\text{C}$  y 1 atm de presión, de acuerdo a lo descrito en el caso de estudio, se planteará un camino alternativo para el que si se dispone de información, proveniente del sistema de referencia. Dicho camino responde al siguiente esquema:



Para realizar el cálculo del cambio de entalpia a 300°C, se sabe que el valor de la capacidad calorífica ( $C_p$ ), es de:

$$C_{p_{O_2}} = 29.10 \times 10^{-3} + 1.158 \times 10^{-5} T - 0.6076 \times 10^{-8} T^2 + 1.311 \times 10^{-12} T^3$$

Sustituyendo esta expresión en:  $\Delta H_{O_2} = \int_{25^\circ C}^{300^\circ C} C_{p_{O_2}} dT$ , se tiene:

$$\Delta H_{O_2} = \int_{25^\circ C}^{300^\circ C} (29.10 \times 10^{-3} + 1.158 \times 10^{-5} T - 0.6076 \times 10^{-8} T^2 + 1.311 \times 10^{-12} T^3) dT$$

Resolviendo:

$$\Delta H_{O_2} = \int_{25^\circ C}^{300^\circ C} 29.10 \times 10^{-3} dT + \int_{25^\circ C}^{300^\circ C} 1.158 \times 10^{-5} T dT - \int_{25^\circ C}^{300^\circ C} 0.6076 \times 10^{-8} T^2 dT + \int_{25^\circ C}^{300^\circ C} 1.311 \times 10^{-12} T^3 dT$$

$$\Delta H_{O_2} = 29.10 \times 10^{-3} \int_{25^\circ C}^{300^\circ C} dT + 1.158 \times 10^{-5} \int_{25^\circ C}^{300^\circ C} T dT - 0.6076 \times 10^{-8} \int_{25^\circ C}^{300^\circ C} T^2 dT + 1.311 \times 10^{-12} \int_{25^\circ C}^{300^\circ C} T^3 dT$$

$$\Delta H_{O_2} = (29.10 \times 10^{-3})(T)_{25^\circ C}^{300^\circ C} + (1.158 \times 10^{-5}) \left( \frac{T^2}{2} \right)_{25^\circ C}^{300^\circ C} - (0.6076 \times 10^{-8}) \left( \frac{T^3}{3} \right)_{25^\circ C}^{300^\circ C} + (1.311 \times 10^{-12}) \left( \frac{T^4}{4} \right)_{25^\circ C}^{300^\circ C}$$



$$\Delta H_{O_2} = (29.10 \times 10^{-3})(300 - 25) + (1.158 \times 10^{-5}) \left( \frac{(300)^2 - (25)^2}{2} \right) - (0.6076 \times 10^{-8}) \left( \frac{(300)^3 - (25)^3}{3} \right) + (1.311 \times 10^{-12}) \left( \frac{(300)^4 - (25)^4}{4} \right)$$

$$\Delta H_{O_2} = 8.47 \text{ kJ/mol}$$

Por lo tanto, el valor de la entalpía para el  $C_4H_{10}$  a la salida del proceso, es:

$$\Delta H_{O_2, salida} = 0 \text{ kJ/mol} + 8.47 \text{ kJ/mol}$$

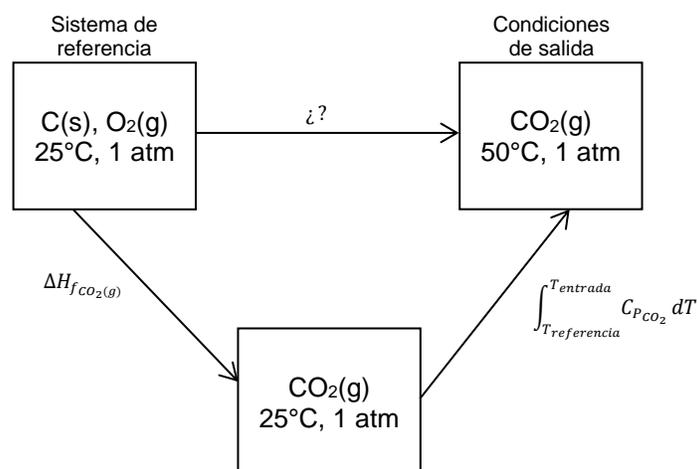
$$\Delta H_{O_2, salida} = 8.47 \text{ kJ/mol}$$

- Cálculo para  $CO_2(g)$  de entrada

Tal como se aprecia en la ecuación  $\Delta H = \sum_{salida} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{entrada} \dot{n}_i \hat{H}_i$ , el flujo molar de entrada del  $CO_2(g)$ , cuyo valor es cero, se multiplicará por su entalpía específica, por lo tanto, dicho valor no se calcula.

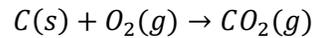
- Cálculo para  $CO_2(g)$  de salida

Dado que no se cuenta con datos directos para el cálculo a  $300^\circ\text{C}$  y 1 atm de presión, de acuerdo a lo descrito en el caso de estudio, se planteará un camino alternativo para el que si se dispone de información, proveniente del sistema de referencia. Dicho camino responde al siguiente esquema:





La ecuación para la formación del  $CO_2(g)$  es:



Por lo que  $\Delta H$  es:

$$\Delta H_{CO_2} = [(1)(-393.5 \text{ kJ/mol})] - [(1)(0 \text{ kJ/mol})] + [(1)(0 \text{ kJ/mol})]$$

$$\Delta H_{CO_2} = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

Tras obtener el valor de  $\Delta H_{CO_2}$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm, se realiza el cálculo del cambio de entalpia a  $300^\circ\text{C}$ , ya que el valor encontrado y las condiciones de entrada, se hallan a temperaturas distintas. Para ello, se requiere el valor de la capacidad calorífica ( $C_P$ ), que de acuerdo a la información disponible en el caso de estudio, es de:

$$C_{P_{CO_2}} = 36.11 \times 10^{-3} + 4.233 \times 10^{-5}T - 2.887 \times 10^{-8}T^2 + 7.464 \times 10^{-12}T^3$$

Sustituyendo esta expresión en:  $\Delta H_{CO_2} = \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} C_{P_{CO_2}} dT$ , se tiene:

$$\Delta H_{CO_2} = \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} (36.11 \times 10^{-3} + 4.233 \times 10^{-5}T - 2.887 \times 10^{-8}T^2 + 7.464 \times 10^{-12}T^3) dT$$

Resolviendo:

$$\begin{aligned} \Delta H_{CO_2} = & \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} 36.11 \times 10^{-3} dT + \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} 4.233 \times 10^{-5} T dT - \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} 2.887 \times 10^{-8} T^2 dT \\ & + \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} 7.464 \times 10^{-12} T^3 dT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{CO_2} = & 36.11 \times 10^{-3} \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} dT + 4.233 \times 10^{-5} \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} T dT - 2.887 \times 10^{-8} \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} T^2 dT \\ & + 7.464 \times 10^{-12} \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} T^3 dT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{CO_2} = & (36.11 \times 10^{-3})(T)_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} + (4.233 \times 10^{-5}) \left( \frac{T^2}{2} \right)_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} - (2.887 \times 10^{-8}) \left( \frac{T^3}{3} \right)_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} \\ & + (7.464 \times 10^{-12}) \left( \frac{T^4}{4} \right)_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} \end{aligned}$$



$$\Delta H_{CO_2} = (36.11 \times 10^{-3})(300 - 25) + (4.233 \times 10^{-5}) \left( \frac{(300)^2 - (25)^2}{2} \right) - (2.887 \times 10^{-8}) \left( \frac{(300)^3 - (25)^3}{3} \right) + (7.464 \times 10^{-12}) \left( \frac{(300)^4 - (25)^4}{4} \right)$$

$$\Delta H_{CO_2} = 11.58 \text{ kJ/mol}$$

Por lo tanto, el valor de la entalpía para el  $C_4H_{10}$  a la salida del proceso, es:

$$\Delta H_{CO_2, salida} = -393.5 \text{ kJ/mol} + 11.58 \text{ kJ/mol}$$

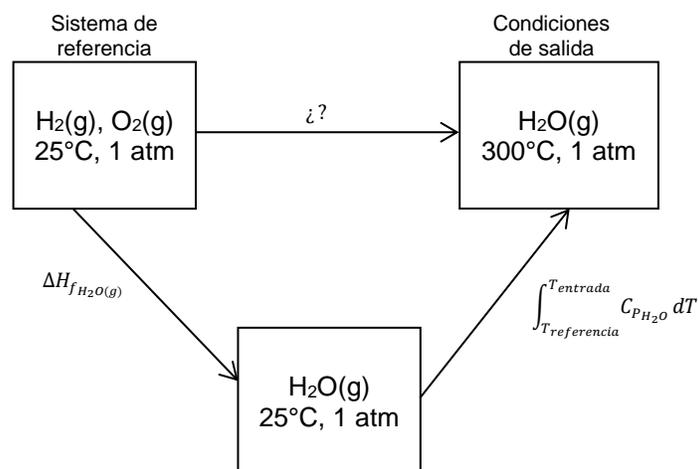
$$\Delta H_{CO_2, salida} = -381.92 \text{ kJ/mol}$$

- Cálculo para  $H_2O(g)$  de entrada

Tal como se aprecia en la ecuación  $\Delta H = \sum_{salida} \dot{n}_i \hat{H}_i - \sum_{entrada} \dot{n}_i \hat{H}_i$ , el flujo molar de entrada del  $H_2O(g)$ , cuyo valor es cero, se multiplicará por su entalpía específica, por lo tanto, dicho valor no se calcula.

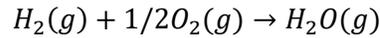
- Cálculo para  $H_2O(g)$  de salida

Dado que no se cuenta con datos directos para el cálculo a  $300^\circ\text{C}$  y 1 atm de presión, de acuerdo a lo descrito en el caso de estudio, se planteará un camino alternativo para el que si se dispone de información, proveniente del sistema de referencia. Dicho camino responde al siguiente esquema:





La ecuación para la formación del  $H_2O(g)$  es:



Por lo que  $\Delta H$  es:

$$\Delta H_{H_2O} = [(1)(-241.83 \text{ kJ/mol})] - [(1)(0 \text{ kJ/mol})] + [(1/2)(0 \text{ kJ/mol})]$$

$$\Delta H_{H_2O} = -241.83 \text{ kJ/mol}$$

Tras obtener el valor de  $\Delta H_{H_2O}$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm, se realiza el cálculo del cambio de entalpía a  $300^\circ\text{C}$ , ya que el valor encontrado y las condiciones de entrada, se hallan a temperaturas distintas. Para ello, se requiere el valor de la capacidad calorífica ( $C_p$ ), que de acuerdo a la información disponible en el caso de estudio, es de:

$$C_{p_{H_2O}} = 33.46x10^{-3} + 0.6880x10^{-5}T + 0.7604x10^{-8}T^2 - 3.593x10^{-12}T^3$$

Sustituyendo esta expresión en:  $\Delta H_{H_2O} = \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} C_{p_{H_2O}} dT$ , se tiene:

$$\Delta H_{H_2O} = \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} (33.46x10^{-3} + 0.6880x10^{-5}T + 0.7604x10^{-8}T^2 - 3.593x10^{-12}T^3) dT$$

Resolviendo:

$$\Delta H_{H_2O} = \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} 33.46x10^{-3} dT + \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} 0.6880x10^{-5} T dT + \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} 0.7604x10^{-8} T^2 dT - \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} 3.593x10^{-12} T^3 dT$$

$$\Delta H_{H_2O} = 33.46x10^{-3} \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} dT + 0.6880x10^{-5} \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} T dT + 0.7604x10^{-8} \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} T^2 dT - 3.593x10^{-12} \int_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} T^3 dT$$

$$\Delta H_{H_2O} = (33.46x10^{-3})(T)_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} + (0.6880x10^{-5}) \left( \frac{T^2}{2} \right)_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} + (0.7604x10^{-8}) \left( \frac{T^3}{3} \right)_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} - (3.593x10^{-12}) \left( \frac{T^4}{4} \right)_{25^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}}$$



$$\begin{aligned}\Delta H_{H_2O} &= (33.46 \times 10^{-3})(300 - 25) + (0.6880 \times 10^{-5}) \left( \frac{(300)^2 - (25)^2}{2} \right) \\ &\quad + (0.7604 \times 10^{-8}) \left( \frac{(300)^3 - (25)^3}{3} \right) - (3.593 \times 10^{-12}) \left( \frac{(300)^4 - (25)^4}{4} \right) \\ \Delta H_{H_2O} &= 9.57 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Por lo tanto, el valor de la entalpía para el  $C_4H_{10}$  a la salida del proceso, es:

$$\Delta H_{H_2O, salida} = -241.83 \text{ kJ/mol} + 9.57 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{H_2O, salida} = -232.26 \text{ kJ/mol}$$

- Cálculo para  $N_2(g)$  de entrada

La entalpía específica a la entrada no se calcula ya que coincide con la referencia, siendo su valor cero.

- Cálculo para  $N_2(g)$  de salida

La entalpía específica a la salida se calcula a partir de la referencia. Como el nitrógeno no interviene en la reacción, la temperatura de referencia es la que se utiliza en la integral. Considerando que el valor de la capacidad calorífica ( $C_P$ ), proporcionado en caso de estudio, es de:

$$C_{P_{N_2}} = 29.00 \times 10^{-3} + 0.2199 \times 10^{-5} T + 0.5723 \times 10^{-8} T^2 - 2.871 \times 10^{-12} T^3$$

Sustituyendo esta expresión en:  $\Delta H_{N_2} = \int_{50^\circ C}^{300^\circ C} C_{P_{N_2}} dT$ , se tiene:

$$\Delta H_{N_2} = \int_{50^\circ C}^{300^\circ C} (29.00 \times 10^{-3} + 0.2199 \times 10^{-5} T + 0.5723 \times 10^{-8} T^2 - 2.871 \times 10^{-12} T^3) dT$$

Resolviendo:

$$\begin{aligned}\Delta H_{N_2} &= \int_{50^\circ C}^{300^\circ C} 29.00 \times 10^{-3} dT + \int_{50^\circ C}^{300^\circ C} 0.2199 \times 10^{-5} T dT + \int_{50^\circ C}^{300^\circ C} 0.5723 \times 10^{-8} T^2 dT \\ &\quad - \int_{50^\circ C}^{300^\circ C} 2.871 \times 10^{-12} T^3 dT\end{aligned}$$



$$\Delta H_{N_2} = 29.00 \times 10^{-3} \int_{50^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} dT + 0.2199 \times 10^{-5} \int_{50^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} T dT + 0.5723 \times 10^{-8} \int_{50^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} T^2 dT - 2.871 \times 10^{-12} \int_{50^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} T^3 dT$$

$$\Delta H_{N_2} = (29.00 \times 10^{-3})(T)_{50^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} + (0.2199 \times 10^{-5}) \left( \frac{T^2}{2} \right)_{50^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} + (0.5723 \times 10^{-8}) \left( \frac{T^3}{3} \right)_{50^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}} - (2.871 \times 10^{-12}) \left( \frac{T^4}{4} \right)_{50^\circ\text{C}}^{300^\circ\text{C}}$$

$$\Delta H_{N_2} = (29.00 \times 10^{-3})(300 - 50) + (0.2199 \times 10^{-5}) \left( \frac{(300)^2 - (50)^2}{2} \right) + (0.5723 \times 10^{-8}) \left( \frac{(300)^3 - (50)^3}{3} \right) - (2.871 \times 10^{-12}) \left( \frac{(300)^4 - (50)^4}{4} \right)$$

$$\Delta H_{N_2\text{-salida}} = 7.39 \text{ kJ/mol}$$

Colocando la información encontrada en la tabla, queda como:

Tabla de datos para cálculo de balance de energía					
Sustancia y fase	Estado de referencia	Entrada		Salida	
		$\dot{n}_i$ (mol/h)	$\hat{H}_i$ (kJ/mol)	$\dot{n}_i$ (mol/h)	$\hat{H}_i$ (kJ/mol)
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> gas	C(s), H <sub>2</sub> (g) 25°C, 1 atm	400	-122.17	200	-88.21
O <sub>2</sub> gas	O <sub>2</sub> (g) 25°C, 1 atm	2,600	0.74	1,300	8.47
CO <sub>2</sub> gas	C(s), O <sub>2</sub> (g) 25°C, 1 atm	0	X	800	-381.92
H <sub>2</sub> O gas	H <sub>2</sub> (g), O <sub>2</sub> (g) 25°C, 1 atm	0	X	1,000	-232.26
N <sub>2</sub> gas	Cond. Entrada 50°C, 1 atm	9,781	0	9,781	7.39

Por tanto el cálculo del  $\Delta H$  se realiza mediante la expresión:

$$\Delta H = \sum n \Delta H_{f_{\text{productos}}} - \sum m \Delta H_{f_{\text{reactivos}}}$$



$$\begin{aligned}\Delta H = & [(200 \text{ mol/h})(-88.21 \text{ kJ/mol}) + (1,300 \text{ mol/h})(8.47 \text{ kJ/mol}) \\ & + (800 \text{ mol/h})(-381.92 \text{ kJ/mol}) + (1,000 \text{ mol/h})(-232.26 \text{ kJ/mol}) \\ & + (9,781 \text{ mol/h})(7.39 \text{ kJ/mol})] - [(400 \text{ mol/h})(-122.17 \text{ kJ/mol}) \\ & + (2,600 \text{ mol/h})(0.74 \text{ kJ/mol})]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H = & [(200 \text{ mol/h})(-88.21 \text{ kJ/mol}) + (1,300 \text{ mol/h})(8.47 \text{ kJ/mol}) \\ & + (800 \text{ mol/h})(-381.92 \text{ kJ/mol}) + (1,000 \text{ mol/h})(-232.26 \text{ kJ/mol}) \\ & + (9,781 \text{ mol/h})(7.39 \text{ kJ/mol})] - [(400 \text{ mol/h})(-122.17 \text{ kJ/mol}) \\ & + (2,600 \text{ mol/h})(0.74 \text{ kJ/mol})]\end{aligned}$$

$$\Delta H = -425,201.41 \text{ kJ/mol}$$

### Balances de energía en sistemas cerrados

En los sistemas cerrados, que son aquellos que no presentan flujo de materiales entre el sistema y el entorno, si hay transferencia de calor y/o trabajo con el entorno, por tanto, la ecuación general que expresa su balance de energía es:

$$\begin{aligned}\text{energía final del sistema} - \text{energía inicial del sistema} \\ = \text{energía neta transferida al sistema}\end{aligned}$$

Observa que no existen términos relacionados con la generación (creación de la energía) y consumo (destrucción de la energía), ya que de acuerdo a la primera ley de la termodinámica la energía no se crea ni se destruye, se conserva.

Considerando que:

$$\text{energía inicial del sistema} = U_i + E_{ki} + E_{pi}$$

$$\text{energía final del sistema} = U_f + E_{kf} + E_{pf}$$

$$\text{energía transferida} = Q - W$$

La ecuación de balance puede escribirse como:

$$(U_f + E_{kf} + E_{pf}) - (U_i + E_{ki} + E_{pi}) = Q - W$$

$$(U_f - U_i) + (E_{kf} - E_{ki}) + (E_{pf} - E_{pi}) = Q - W$$

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W$$

Donde



$Q$  = es el calor transferido del entorno al sistema

$W$  = es el trabajo efectuado por el sistema sobre su entorno

Cuando se tiene un sistema aislado, o bien la temperatura del sistema y de su entorno es la misma,  $Q = 0$ . Este tipo de bioproceso recibe el nombre de **adiabático**.

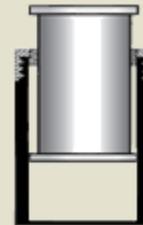
El trabajo realizado sobre o por un sistema, se logra por su desplazamiento, por el paso de corriente eléctrica o de radiación a través de sus fronteras, cuando estos fenómenos no existen, entonces  $W = 0$ .

Cuando no hay reacciones químicas o bioquímicas, o bien, modificaciones en la temperatura del sistema, y los cambios de presión son despreciables, entonces  $\Delta U = 0$

En aquellos sistemas en los que no hay aceleración, o cambios respecto a un punto de referencia  $\Delta E_k$  y  $\Delta E_p = 0$

#### **Caso de estudio: balance de energía en un sistema cerrado (Felder y Rousseau, 2010)**

Un cilindro con un pistón móvil contiene gas. La temperatura inicial del gas es 25°C. El cilindro se coloca en agua hirviendo y el pistón se mantiene en posición fija (con el uso de una pinza). Se transfiere una cantidad de calor de 2 kcal al gas, el cual se equilibra a 100°C (y una presión más alta). Después se libera el pistón y el gas realiza 100 J de trabajo para mover al pistón a su nueva posición de equilibrio. La temperatura final del gas es de 100°C.



**Cilindro con pistón móvil. Fuente:** [yaztiliziouz.blogspot.mx](http://yaztiliziouz.blogspot.mx), 2010.

Escribir la ecuación de balance de energía para cada una de las dos etapas de este proceso, y resolver, en cada caso, el término desconocido de energía en la ecuación. Considere que el gas en el cilindro constituye el sistema, ignore el cambio de energía potencial del gas mientras el pistón se desplaza en dirección vertical, y suponga comportamiento de gas ideal. Expresar todas las energías en joules.



✓ **Solución**

En la primera etapa, el cilindro con el pistón móvil, se mantiene en posición fija, es decir, está sujeto a través de una pinza. Existe un cambio de temperatura de 25°C a 100°C, por transferencia de calor (2 kcal), por lo que dentro del sistema hay un incremento en la presión.

Analizando los términos de la ecuación:

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W$$

Se puede deducir que:

- $W = 0$ , ya que no hay desplazamiento del pistón, ni paso de corriente eléctrica o de radiación.
- $\Delta E_k$  y  $\Delta E_p = 0$ , ya que no existe aceleración o cambios respecto a un punto de referencia (desplazamiento del pistón).

Por lo que, la expresión matemática anterior, puede reescribirse como:

$$\Delta U = Q$$

Por tanto, considerando que  $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$  y que  $1 \text{ kcal} = 1,000 \text{ cal}$ , la energía en el sistema, dada en joules, es:

$$\Delta U = \left(\frac{2 \text{ kcal}}{1}\right) \left(\frac{1,000 \text{ cal}}{1 \text{ kcal}}\right) \left(\frac{4.184 \text{ J}}{1 \text{ cal}}\right) = 8,368 \text{ J}$$

Es decir, el gas gana 8,368 J de energía interna al pasar de 25 a 100°C.

En la segunda etapa, el pistón se mueve para alcanzar una nueva posición de equilibrio, es decir, el gas realiza 100 J de trabajo.

Analizando los términos de la ecuación:

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W$$

Se puede deducir que:

- $\Delta U = 0$ , ya que, una vez alcanzado el nuevo equilibrio, no hay modificaciones en la temperatura del sistema y los cambios de presión son despreciables.



- b)  $\Delta E_k = 0$ , ya que alcanzado el equilibrio, no existe aceleración en el sistema.
- c)  $\Delta E_p = 0$ , ya que el caso de estudio pide que se ignore el cambio de energía potencial del gas mientras el pistón se desplaza en dirección vertical.

Por lo que, la expresión matemática anterior, puede reescribirse como:

$$0 = Q - W$$

Al despejar a  $W$ , se tiene:

$$W = Q$$

Por tanto, la energía en el sistema es:  $Q = 100$  J; así, se transfieren 100 J de calor adicionales al gas a medida que este se expande y se vuelve a equilibrar a  $100^\circ\text{C}$ .

## Actividades

La elaboración de las actividades estará guiada por tu docente en línea, mismo que te indicará, a través de la Planificación de actividades, la dinámica que tú y tus compañeros (as) llevarán a cabo, así como los envíos que tendrán que realizar.

Para el envío de tus trabajos usarás la siguiente nomenclatura: BIBP1\_U2\_A1\_XXYZ, donde BIBP1 corresponde a las siglas de la asignatura, U2 es la etapa de conocimiento, A1 es el número de actividad, el cual debes sustituir considerando la actividad que se realices, XX son las primeras letras de tu nombre, Y la primera letra de tu apellido paterno y Z la primera letra de tu apellido materno.

## Autorreflexiones

Para la parte de **autorreflexiones** debes responder las *Preguntas de Autorreflexión* indicadas por tu docente en línea y enviar tu archivo. Cabe recordar que esta actividad tiene una ponderación del 10% de tu evaluación.

Para el envío de tu autorreflexión utiliza la siguiente nomenclatura: BIBP1\_U2\_ATR\_XXYZ, donde BIBP1 corresponde a las siglas de la asignatura, U2 es la unidad de conocimiento, XX son las primeras letras de tu



nombre, y la primera letra de tu apellido paterno y Z la primera letra de tu apellido materno

## Cierre de la unidad

A lo largo de la unidad se han abordado aspectos relacionados con balance de materia y energía y que habrás de aplicar en el análisis y diseño posterior de bioprocesos.

Has revisado las definiciones de diversos conceptos termodinámicos y realizado conversiones de medidas y representaciones gráficas de datos a través de diagramas de bloques.

Has logrado Calcular el balance de materia considerando los datos de entrada, generación, salida, consumo y acumulación de masa en un bioproceso; y el balance de energía: final, inicial y neta transferido a un sistema.

## Para saber más



A continuación se presentan algunos recursos que te permitirán profundizar en el estudio de los temas de la primera unidad:

- Puedes consultar en la web los videos “*Balance de energía con reacción - parte 1*” y “*Balance de energía con reacción - parte 2*” de la Universidad de Alicante (2013), en los que se muestra de forma detallada la metodología para el planteamiento y resolución de un balance de energía para un sistema con reacción. Recuperado de:
  - <https://youtu.be/AiFCSLjWPWw>
  - <https://youtu.be/n5cY21McS3g>



- Puedes consultar en la web el video “*Problemas de balances de masa: tren de separación con cuatro columnas de destilación*” de Scientificprotocols (2012) en el que se muestra detalladamente la metodología para realizar el balance de masa de un proceso constituido por un tren de separación con cuatro columnas de destilación. Recuperado de: <https://youtu.be/UTO0VS8tE4Q>



## Fuentes de consulta



### Básicas

Alarcón, E. A. V. (2010). *Producción de bioetanol con Zymomonas mobilis*. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología. Instituto Politécnico Nacional. Resumen disponible en:

<https://web.archive.org/web/20200925225954/http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/10599>

Bouallagui, H., Touhami, Y., Ben, C. R., Hamdi, M. (2005). *Bioreactor performance un anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes*. *Process Biochemistry*. 24(3-4):989-995.

Brown, T. L., LeMay, H. E., Bursten, B. E., Murphy, C. J., Woodward, P. (2009). *Química. La ciencia central*. 11era. Edición. Editorial: Pearson. México. 1240 p.

Chynoweth, D. P., Owens, J. M., Legrand, R. (2001). *Renewable methane from anaerobic digestion of biomass*. *Renewable Energy*. 22(1-3):1-8.

Felder, R. M., Rousseau, R. W. (2010). *Principios elementales de los procesos químicos*. 3era. Edición. Editorial: Limusa Wiley. México. 712 p.

Hernández, N. M. T. (2007). *Tendencias actuales en la producción de bioetanol*. Boletín electrónico. Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Landívar. 8:1-17.

William, D. G., William, S. S. (2005). *Química*. 8va. Edición. Editorial: Pearson Educación. México. 768 p.

### Complementarias (imágenes y fotografías):

yaztiliziouz.blogspot.mx. (2010). *Cilindro con pistón móvil*. [Imagen].