

# Balances Macroscópicos de Materia y Energía

## El cálculo y diseño de equipos requiere:

- Escala: Lab, PP, Industrial
- Operación: continuo, discontinuo, semicontinuo
- Contacto: contra/cocorriente, corr. Cruzadas
- **Determinar Variables del proceso: caudal/veloc, T, P, composic., E**

## Fundamentos:

- Ecuaciones de Transporte (Newton, Fourier, Fick)
- **Leyes de conservación: Masa, Energía, C. de Mov.**
- Leyes de equilibrio físico y químico
- Principios Económicos

## Importancia:

- **Economía del proceso: estimación costos (E, materia prima)**

## ➤ **Bibliografía**

➤ **Principios Elementales de los Procesos Químicos  
Felder & Rousseau.**

**2da Ed. 1991 Addison Wesley Ibero**

➤ **Cálculo de Balances de materia y energía**

**Henley y Rosen**

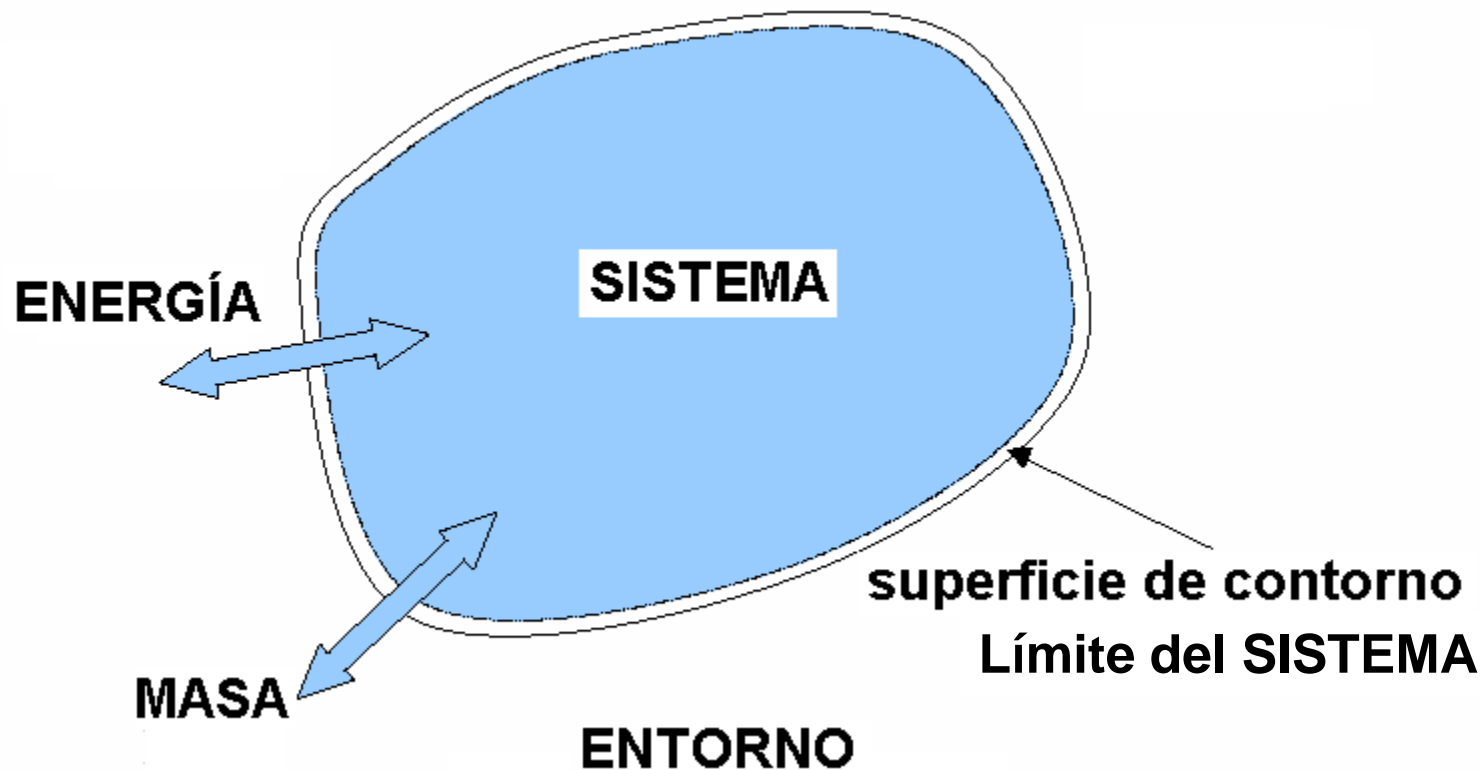
**Ed Reverté, 1973.**

➤ **Principios y Cálculos básicos de la ingeniería química  
Himmelblau**

**Ed CECSA 1977**

# SISTEMA

Una región 3D del espacio o una cantidad de masa, circunscrita por una superficie de contorno (real o imaginario)



# DEFINICIONES

1. **Sistema Abierto** : intercambia materia y energía con el entorno

**Sistema cerrado**: solamente intercambia Energía con el entorno

2. **Procesos discontinuos** (Batch"): opera en un sistema cerrado (se incorpora la materia al comienzo solamente)

**Procesos semicontínuo**: permite la entrada o salida de materia pero NO ambas. Caso particular "Alimentación intermitente" (sólo permite la entrada)

**Proceso Contínuo**: permite la entrada y salida de materia

3. **Estado estacionario** (EE): las prop. del sistema (P, T, conc, Vol, masa) NO varían con el tiempo

- Procesos contínuos operan en EE (hasta alcanzar EE el régimen es No estacionario)

- Procesos Batch y semicontínuos solamente operan en estado NO estacionario

4. Equilibrio: un sistema en equilibrio No varía con el tiempo porque No existe **fuerza impulsora** (FI) para el cambio

***En procesos contínuos se trabaja en EE y alejado del equilibrio para que exista FI para la Transferencia (cm, calor, materia)***

# Balance de Materia - Introducción

- **Generalmente no es posible medir todas las masas y composiciones de todas las corrientes que entran y salen del sistema por lo que deben calcularse a partir del balance**
- **Las preguntas que pueden contestarse mediante los balances de materia son : Cuál es la  $[CO_2]$  en la corriente que sale del fermentador? Ó Cuanto  $O_2$  debe agregarse para producir la fermentación ?**
- **BM se refiere a balance de masa, átomos y/o especies moleculares**
- **Es importante adquirir una metodología de cálculo**
- **Se requerirá también del conocimiento de la estequiometría metabólica para el cálculo de la demanda de nutrientes y  $O_2$  durante la fermentación**

# Balance de Materia

$$\boxed{\text{Masa entrante}} - \boxed{\text{Masa saliente}} + \boxed{\text{Masa Generada}} - \boxed{\text{Masa Consumida}} = \boxed{\text{Masa Acumulada}}$$

## Casos Posibles:

Estado NO estacionario  $\rightarrow$  Masa acumulada  $\neq 0$

Estado Estacionario (EE)  $\rightarrow$  Masa acumulada = 0

Si hay reacción química  $\rightarrow$  [Masa Generada - Masa Consumida]  $\neq 0$

Si NO hay reacción química  $\rightarrow$  [Masa Generada - Masa Consumida] = 0

Casos en estado estacionario (EE)  
con/sin reacción química



$$\boxed{\text{Masa Entrante} + \text{Masa Generada}} = \boxed{\text{Masa Saliente} + \text{Masa Consumida}}$$

# Etapas para formular el balance de materia

1. Realizar el diagrama de flujo
2. Etiquetado del diagrama de flujo:  
Incluir todos los datos de corrientes (caudales ó masas) y composiciones de los componentes y señalar las incógnitas
3. Unificar las unidades en masa o mol pero NO MEZCLAR
4. Identificar las relaciones entre los componentes
5. Definir el Volumen de control (límites del sistema)
6. Elegir como base de cálculo el caudal (ó masa) de una de las corrientes o bien el tiempo para procesos discontinuos
7. Plantear los balances para las corrientes y para los componentes en masa o moles para c/u de los volúmenes de control definidos

**Observación:** componente puede ser una especie molecular ó atómica

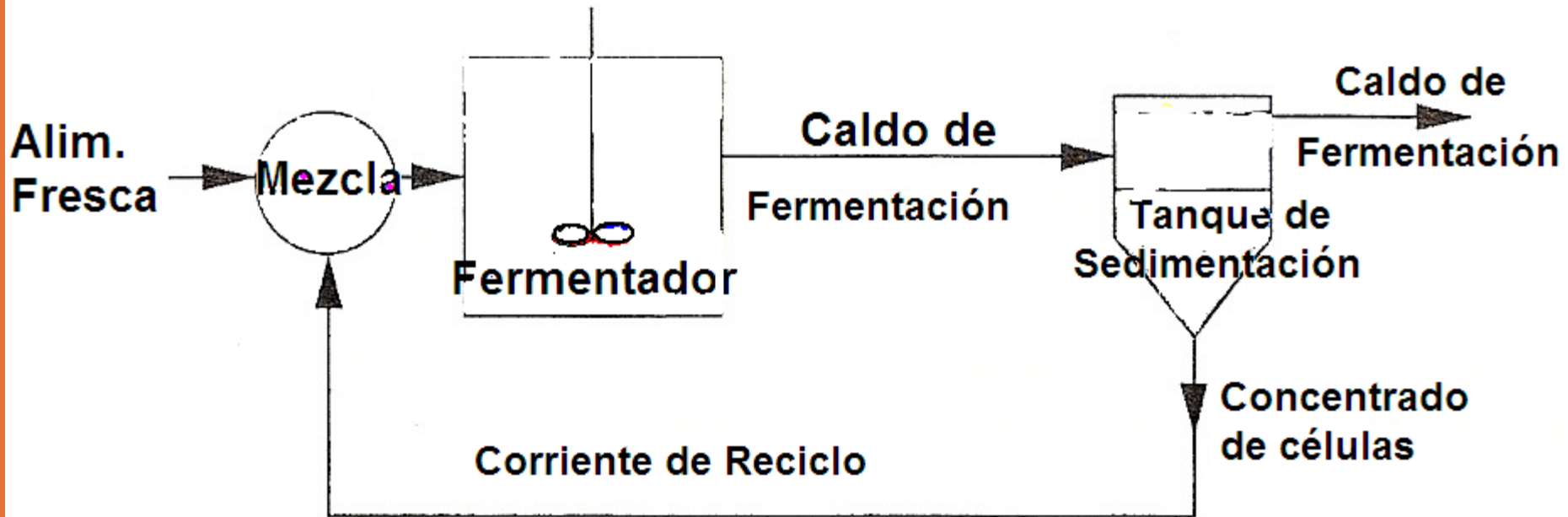
8. Resolver las ecuaciones comenzando por las de menor n° de incógnitas

# Ecuación general de Balance de Materia



$$\left[ \begin{array}{c} \text{Caudal másico} \\ \text{del componente} \\ \text{que ingresa} \\ \text{al sistema} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{Caudal másico} \\ \text{del componente} \\ \text{que abandona} \\ \text{el sistema} \end{array} \right] \pm \left[ \begin{array}{c} \text{Masa del componente} \\ \text{generada/consumida} \\ \text{en el sistema, en la} \\ \text{unidad de tiempo} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Acumulación de masa} \\ \text{del componente en el} \\ \text{sistema, en la unidad} \\ \text{de tiempo} \end{array} \right]$$

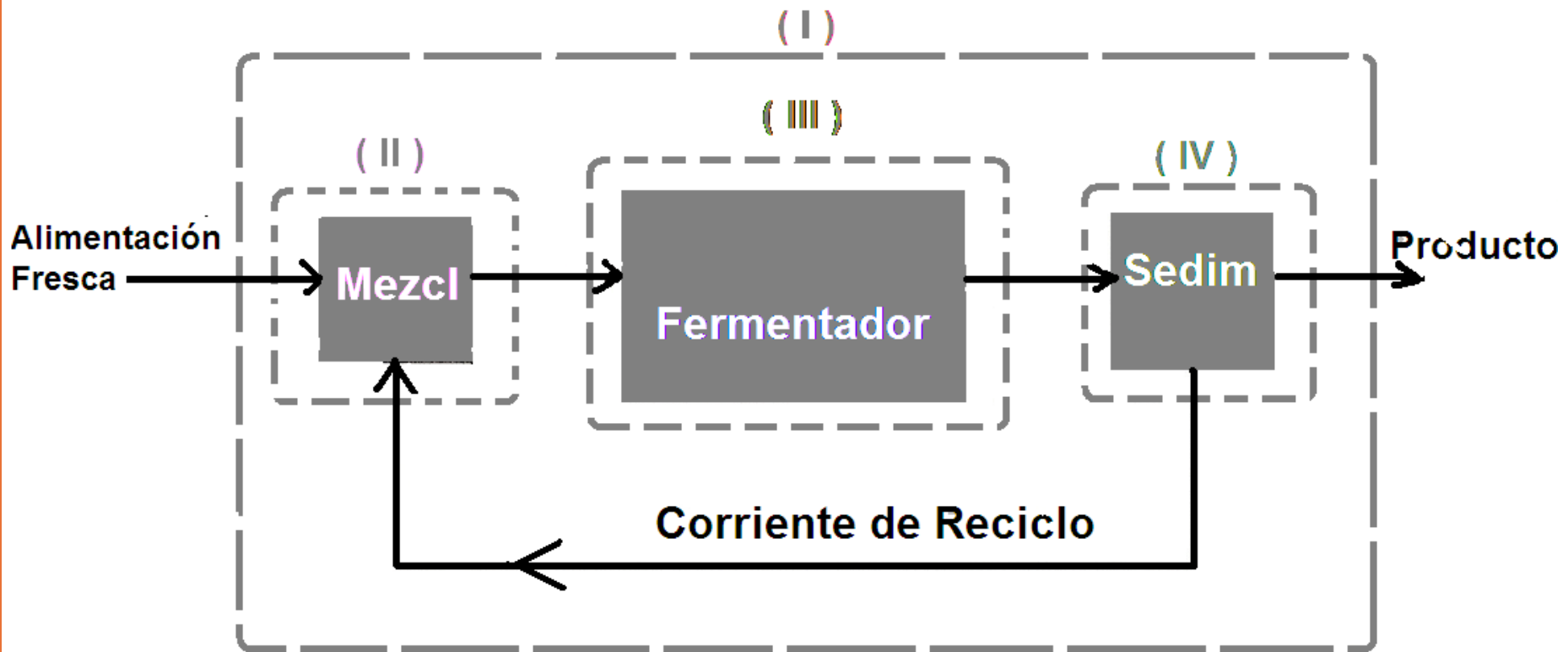
## Diagrama de Flujo de un proceso de fermentación



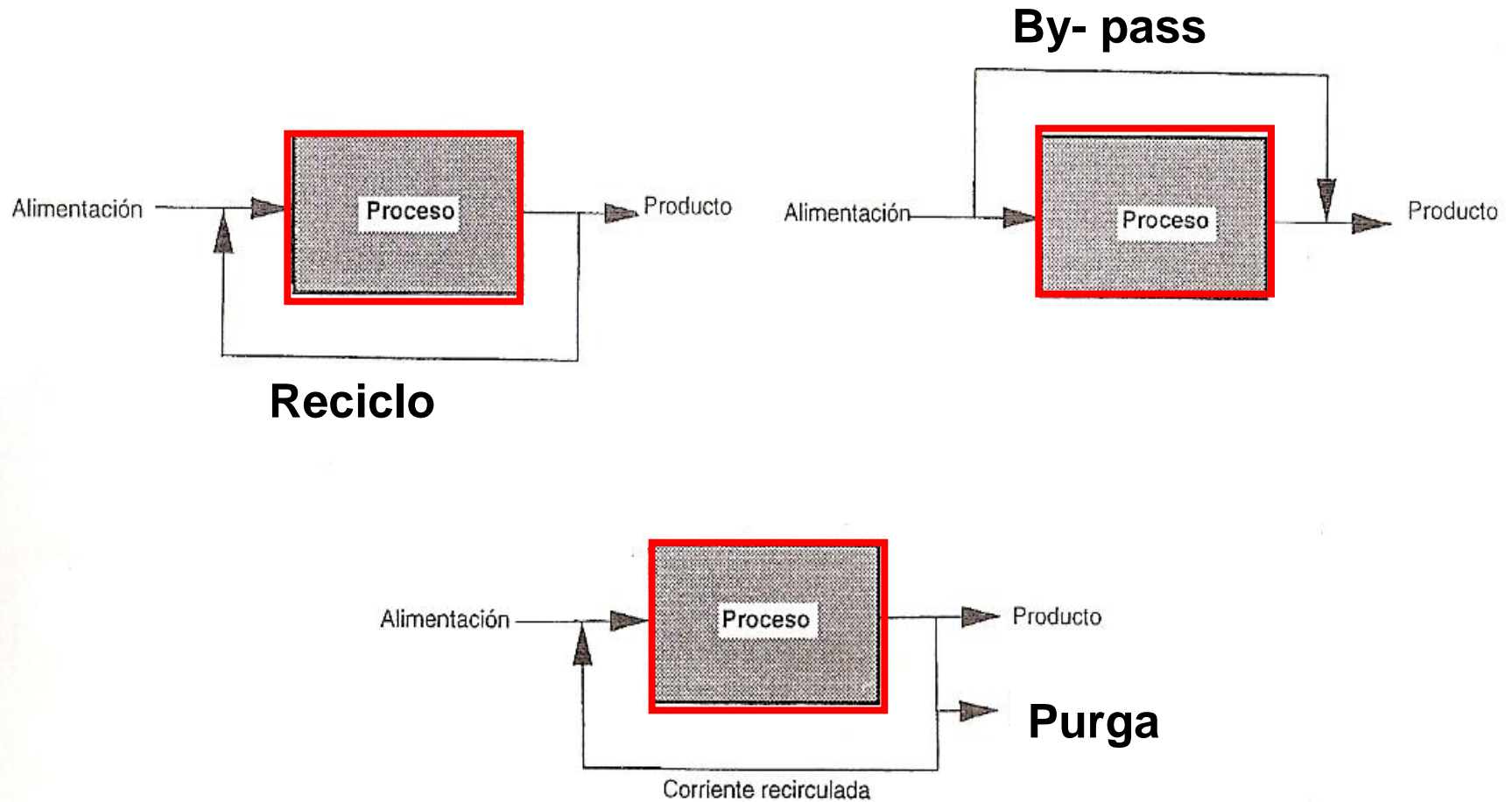


# Volumen de Control

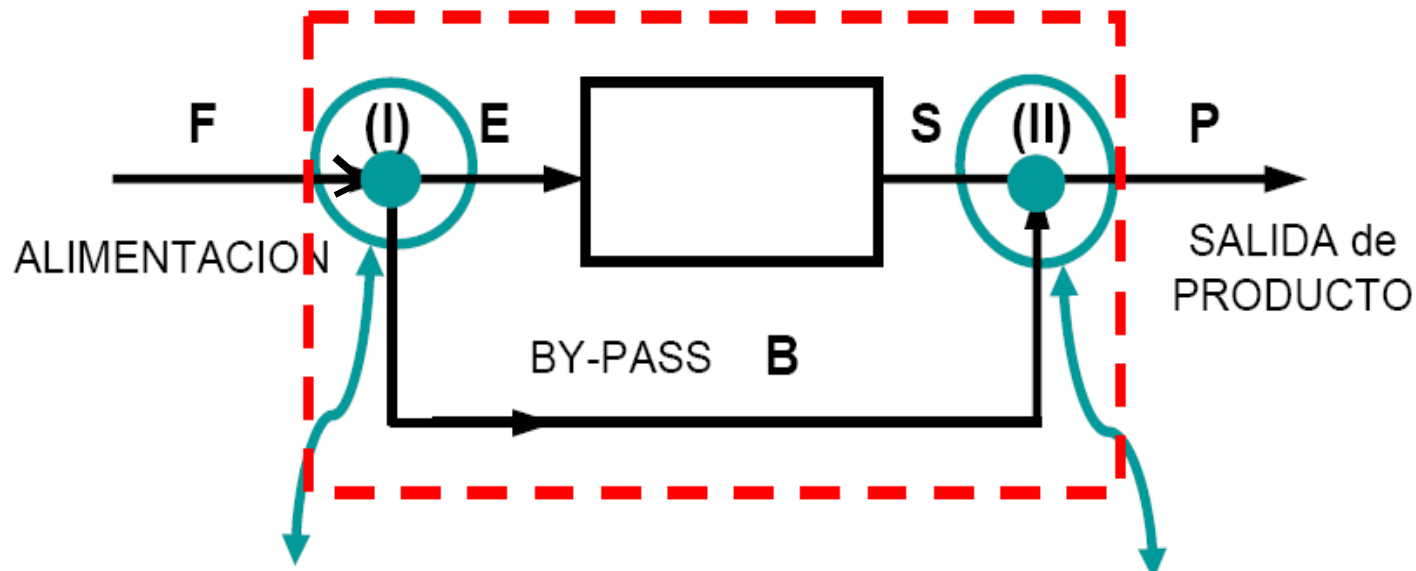
## Envolventes posibles



# Corrientes de recirculación, desvío (By-pass) y Purga



## Balances en nodos de conexión. Ejemplo: *By-pass*



$$F = E + B$$

$$x_{iF} F = x_{iE} E + x_{iB} B$$

$$x_{iF} = x_{iE} = x_{iB}$$

NODO (I) : Nodo de  
***bifurcación***

**Bal. para las corrientes**

**Bal. par componente (i)**

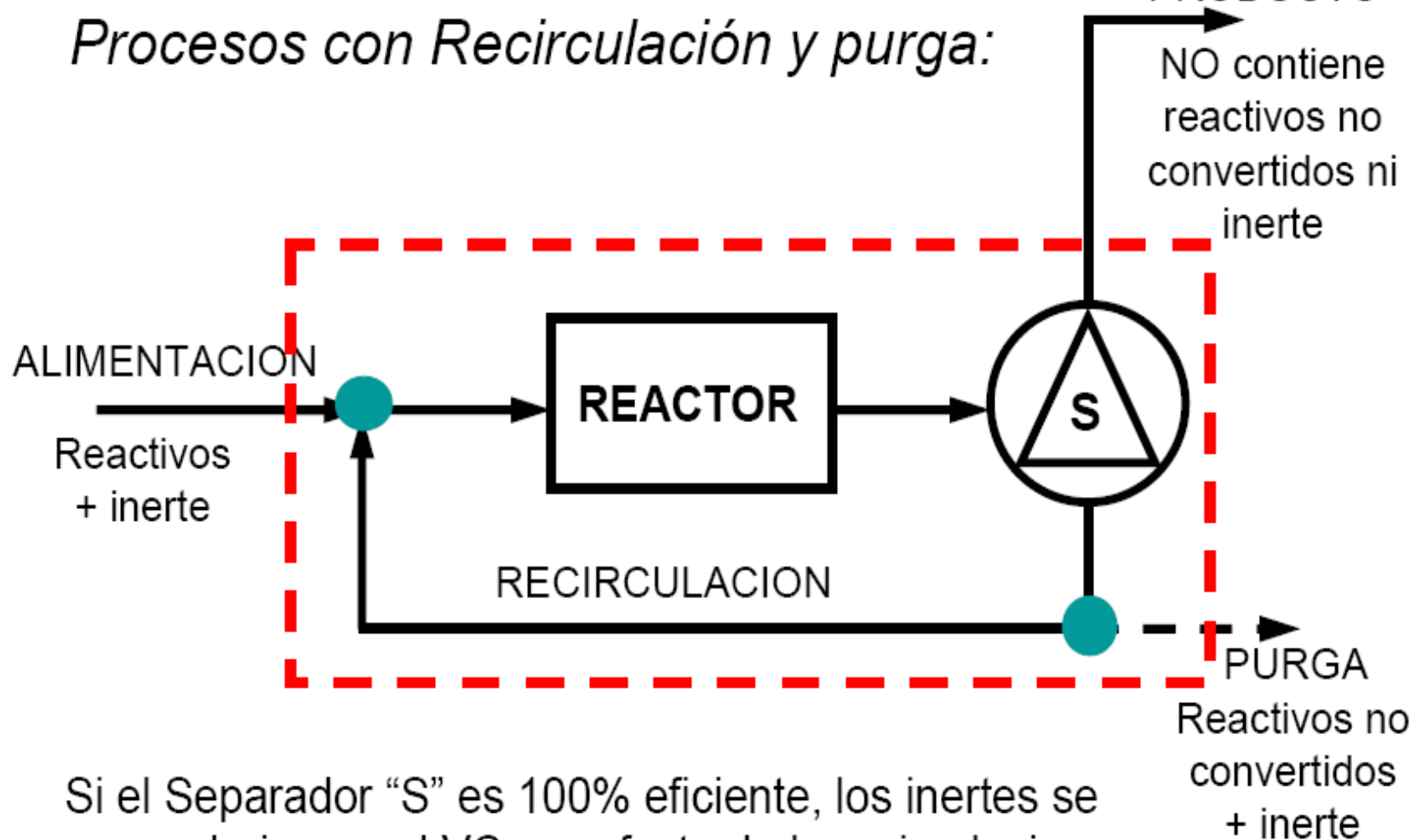
$$S + B = P$$

$$x_{iS} S + x_{iB} B = x_{iP} P$$

$$x_{iS} \neq x_{iB} \neq x_{iP}$$

NODO (II) : Nodo de  
***mezcla***

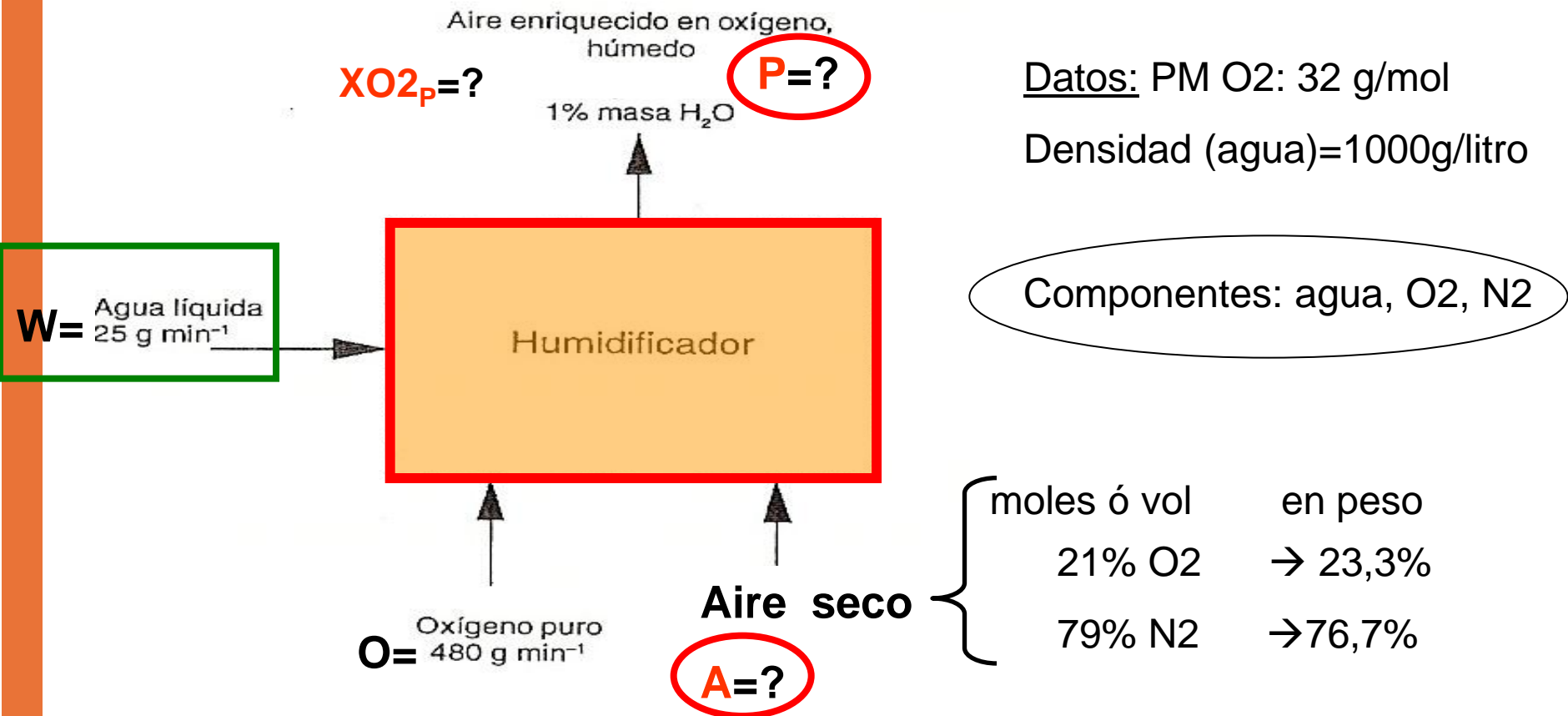
## Procesos con Recirculación y purga:



Si el Separador "S" es 100% eficiente, los inertes se acumularían en el VC por efecto de la recirculación  
 ➔ se requiere una purga del sistema para alcanzar el Estado Estacionario y no diluir los reactivos

1. Se prepara aire húmedo enriquecido en O<sub>2</sub> para la fermentación de ácido glucónico. Ingresan 1,5 litros/h de agua y un caudal de aire seco a la cámara de humidificación junto con 15 mol/ min de O<sub>2</sub> (gas). Se evapora toda el agua, como resultado la corriente de salida contiene 1 % en peso de agua.

- Realizar el diagrama de flujo y etiquetarlo unificando las unidades (gramos)
- Determinar los caudales de aire seco y aire húmedo enriquecido en O<sub>2</sub>.
- La concentración de O<sub>2</sub> en el aire húmedo enriquecido en O<sub>2</sub>



## Balance global

$$A + W + O = P \rightarrow A + 25 + 480 = P \quad [1]$$

## Balance para agua

$$W = X(\text{agua})_P \quad P \rightarrow 25 = 0,01 P \rightarrow P = 2500 \text{ g/min}$$

$$\text{Reelazando en [1]} \rightarrow A = 1995 \text{ g/min}$$

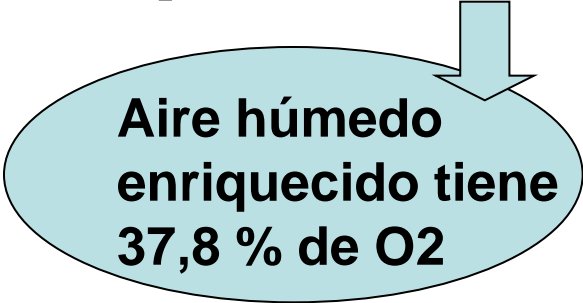
## Balance para O<sub>2</sub>

$$O + 0,233 A = X(\text{O}_2)_P \quad P \rightarrow X_{\text{O}_2}_P = [480 + 0,233 \cdot 1995] / 2500 = 0,378$$

## Balance para N<sub>2</sub>

$$0,767 A = X(\text{N}_2)_P \quad P \rightarrow X_{\text{N}_2}_P = 0,612$$

$$\text{En } P \rightarrow X(\text{agua}) + X(\text{O}_2) + X(\text{N}_2) = 0,01 + 0,378 + 0,612 = 1 \text{ se verifica}$$



Aire húmedo  
enriquecido tiene  
37,8 % de O<sub>2</sub>

## Tabla del Balance de materia (en g/min)

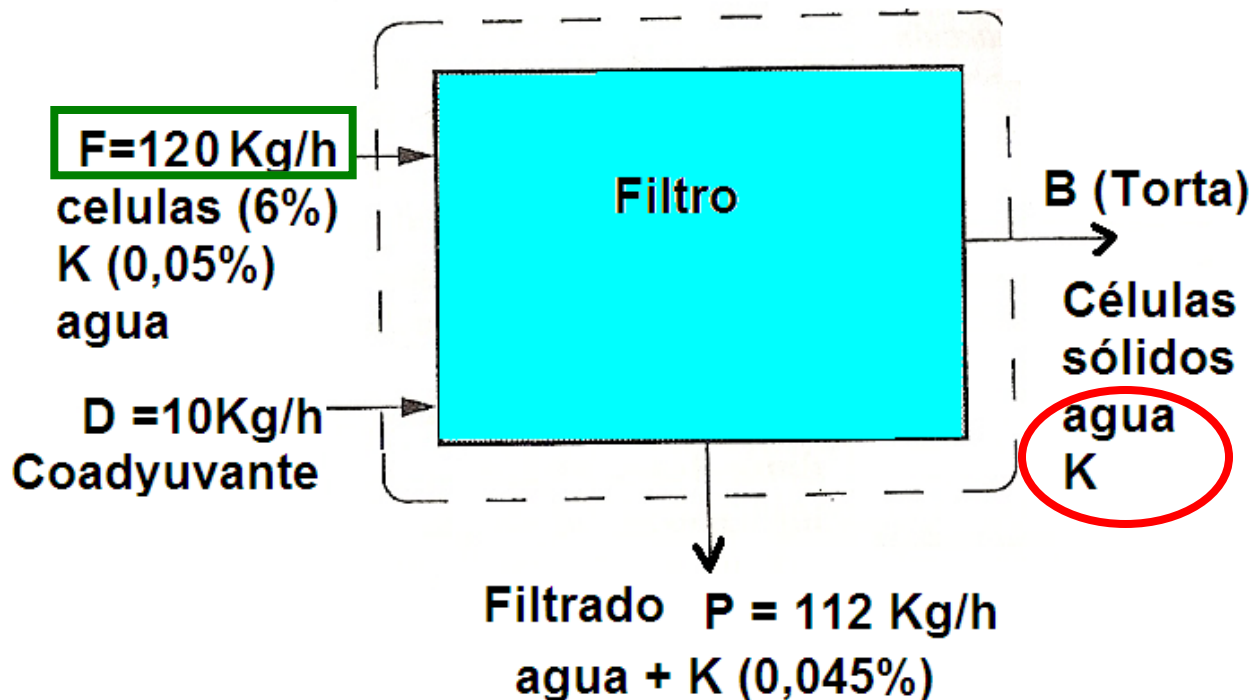
Corriente	Entrada - componentes			
	agua	O2	N2	Total
<b>A</b>	----	<b>465</b>	<b>1530</b>	<b>1995</b>
<b>W</b>	<b>25</b>	-----	-----	<b>25</b>
<b>O</b>	---	<b>480</b>	-----	<b>480</b>
<b>P</b>	-----	-----	-----	----
<b>Total</b>	<b>25</b>	<b>945</b>	<b>1530</b>	<b>2500</b>

Corriente	Salida - componentes			
	agua	O2	N2	Total
<b>A</b>	----	-----	-----	----
<b>W</b>	-----	-----	-----	---
<b>O</b>	---	-----	-----	----
<b>P</b>	<b>25</b>	<b>945</b>	<b>1530</b>	<b>2500</b>
<b>Total</b>	<b>25</b>	<b>945</b>	<b>1530</b>	<b>2500</b>

# Filtración

Una suspensión de fermentación que contiene *Streptomyces kanamyceticus* se filtra en continuo en un filtro rotatorio de vacío. Se alimentan  $120 \text{ kg h}^{-1}$  de suspensión de manera que  $1 \text{ kg}$  de suspensión contiene  $60 \text{ g}$  de sólidos celulares. Para mejorar las velocidades de filtración se alimenta como coadyuvante tierras diatomeas a una velocidad de  $10 \text{ kg h}^{-1}$ . La concentración de kanamicina en la suspensión es de  $0.05\%$  en peso. El líquido filtrado se recoge a una velocidad de  $112 \text{ kg h}^{-1}$ ; la concentración de kanamicina en el filtrado es de  $0.045\%$  en peso. La torta del filtro que contiene las células y el coadyuvante se eliminan continuamente del filtro.

- (a) ¿Qué porcentaje de líquido contiene la torta del filtro?  
 (b) Si la concentración de kanamicina en el líquido de la torta del filtro es la misma que en el filtrado, ¿cuánta kanamicina se absorbe por  $\text{kg}$  de coadyuvante?





## Balance global

$$F + D = P + B \rightarrow B = 18 \text{ Kg/h}$$

## Balance para agua

$$F X(\text{agua})_F = P X(\text{agua})_P + B X(\text{agua})_B$$

$$120 (1 - 0,06 - 5 \times 10^{-4}) = 112 (1 - 4,5 \times 10^{-4}) + 18 X(\text{agua})_B$$

$$\rightarrow X(\text{agua})_B = 0,0439 \rightarrow \underline{\text{En la torta hay 4,39 \% de agua}}$$

## Balance para Kanamicina

$$120 (5 \times 10^{-4}) = 112 (4,5 \times 10^{-4}) + 18 X(K)_B$$

$$\rightarrow X(K)_B = 5,33 \times 10^{-4} \rightarrow$$

$$\underline{\text{De la torta salen } [B X(K)_B] = 9,6 \times 10^{-3} \text{ Kg/h de Kanamicina}}$$

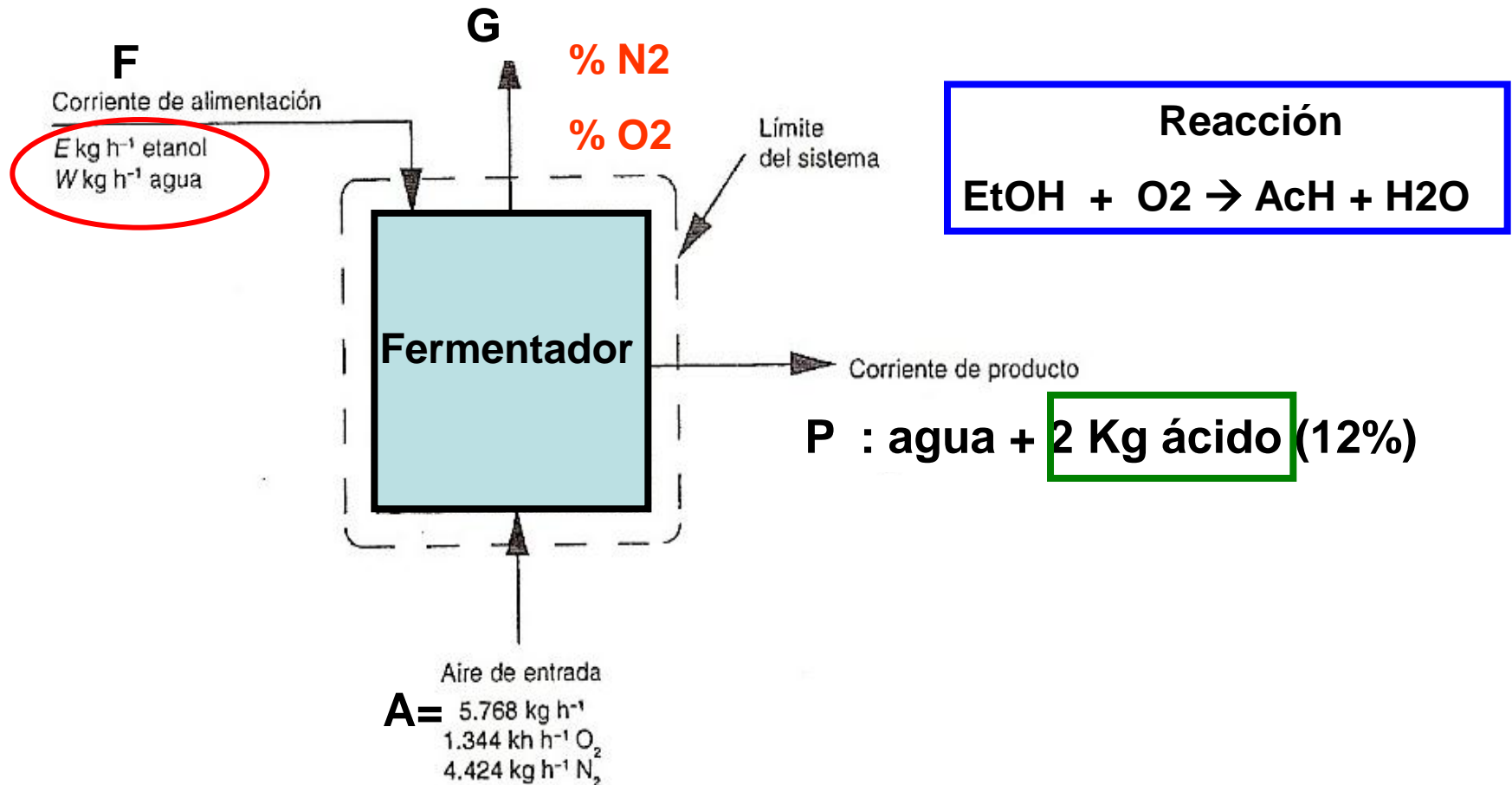
$$\underline{\text{Por lo tanto} \rightarrow \text{kanamicina Torta} / D = 9,6 \times 10^{-4} \text{ Kg} / \text{Kg codyuvante}}$$

Corrien	Entrada - componentes				
	cel	K	D	agua	Tot
<b>F</b>	<b>7,2</b>	<b>0,06</b>	-----	<b>112,74</b>	<b>120</b>
<b>D</b>	----	-----	<b>10</b>	-----	<b>10</b>
<b>P</b>	----	-----	-----	-----	----
<b>B</b>	----	-----	-----	-----	----
<b>Total</b>	<b>7,2</b>	<b>0,06</b>	<b>10</b>	<b>112,74</b>	<b>130</b>

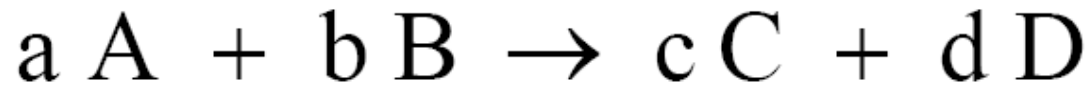
Corr	Salida - componentes				
	cel	K	D	agua	Total
<b>F</b>		-----	---	-----	-----
<b>D</b>	---	-----	---	-----	-----
<b>P</b>	---	<b>0,0504</b>	---	<b>111,9496</b>	<b>112</b>
<b>B</b>	<b>7,2</b>	<b>9,6x10-3</b>	<b>10</b>	<b>0,7902</b>	<b>18</b>
<b>Total</b>	<b>7,2</b>	<b>0,06</b>	<b>10</b>	<b>112,74</b>	<b>130</b>

La bacteria *Acetobacter aceti* convierte el etanol en ácido acético en condiciones aerobias. Se propone un proceso de fermentación en continuo para la producción de vinagre utilizando células no viables de *A. aceti* inmovilizadas sobre la superficie de portadores de gelatina. La producción de ácido acético es de  $2 \text{ kg h}^{-1}$  aunque la concentración máxima de ácido acético tolerada por las células es del 12%. Se bombea aire al fermentador a una velocidad de  $200 \text{ mol h}^{-1}$ .

- ¿Qué cantidad mínima de etanol se necesita?
- ¿Qué mínima cantidad de agua debe utilizarse para diluir el etanol con el fin de evitar la inhibición del ácido?
- ¿Cuál es la composición del gas de salida del fermentador?



# Reacción química



Coefficientes estequiométricos

$$v_A = -a \quad v_B = -b \quad v_C = c \quad v_D = d$$

$$\frac{n_A}{v_A} = \frac{n_B}{v_B} = \frac{n_C}{v_C} = \frac{n_D}{v_D}$$

**Relaciones entre moles de reactivos y productos**

Conversión:

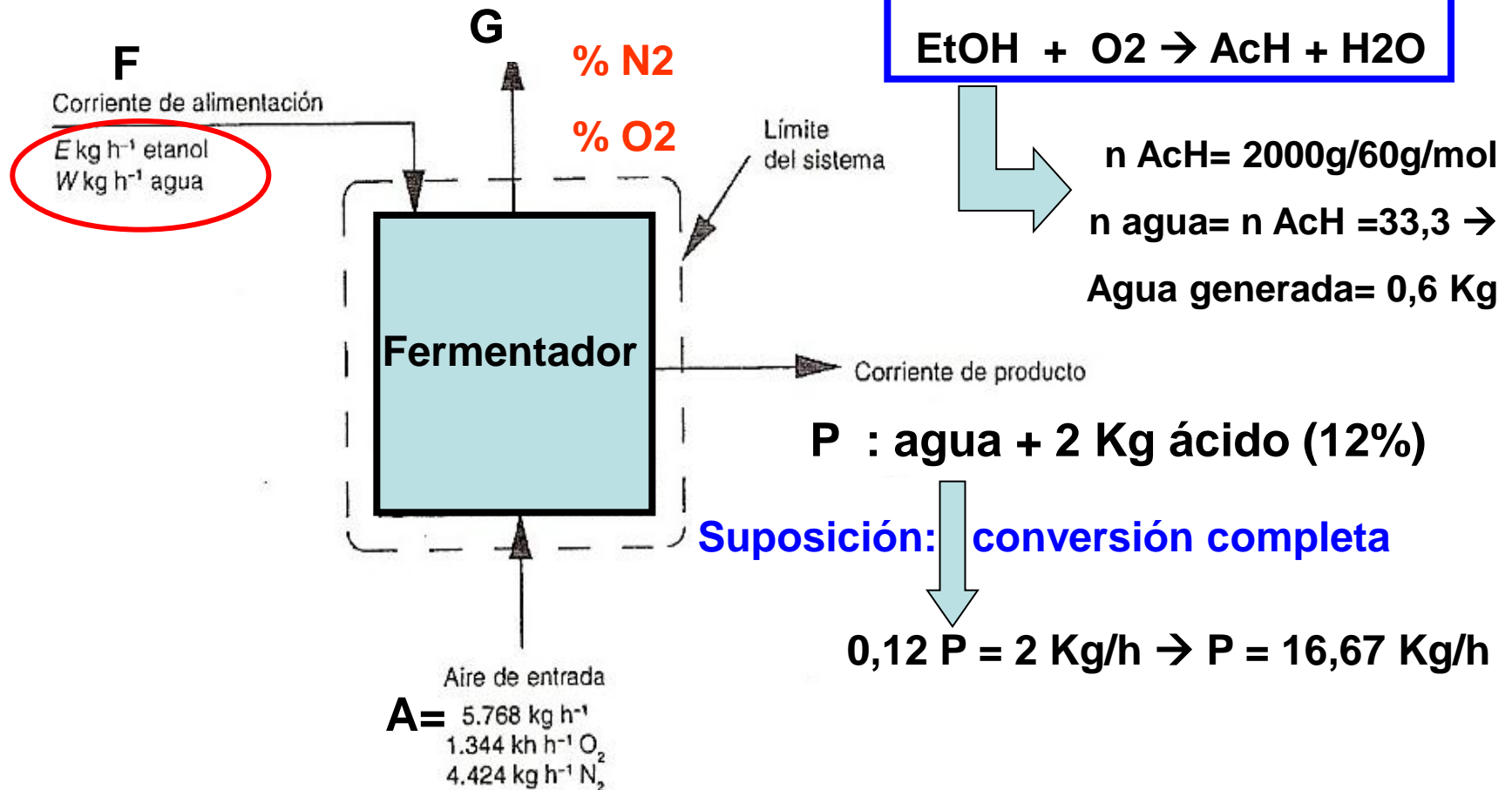


$$X_A = \frac{\dot{N}_{A0} - \dot{N}_A}{\dot{N}_{A0}}$$

**Si  $\dot{N}_A = 0 \rightarrow X_A = 1 \rightarrow$  conversión completa (100%)**

La bacteria *Acetobacter aceti* convierte el etanol en ácido acético en condiciones aerobias. Se propone un proceso de fermentación en continuo para la producción de vinagre utilizando células no viables de *A. aceti* inmovilizadas sobre la superficie de portadores de gelatina. La producción de ácido acético es de  $2 \text{ kg h}^{-1}$  aunque la concentración máxima de ácido acético tolerada por las células es del 12%. Se bombea aire al fermentador a una velocidad de  $200 \text{ mol h}^{-1}$ .

- (a) ¿Qué cantidad mínima de etanol se necesita?  
 (b) ¿Qué mínima cantidad de agua debe utilizarse para diluir el etanol con el fin de evitar la inhibición del ácido?  
 (c) ¿Cuál es la composición del gas de salida del fermentador?



## Balance global

$$F + A = G + P \rightarrow F + 5,768 = G + 16,67$$

## Balance para agua

$$\text{Agua en F} + \text{agua generada} = \text{agua en P} = 0,88 P = 14,67 \text{ Kg/h}$$

$$\underline{\text{Agua en F}} = 14,67 - 0,6 = \underline{14,0696 \text{ Kg/h}}$$

Balance para EtOH: si la conversión es completa  $\rightarrow$

$$\underline{\text{EtOH en F}} = \text{Sale} (=0) + \text{EtOH consumido}$$

$$\text{EtOH consumido} = \text{moles} \times 46 \text{ g/mol} = 33,3 \times 46 = \underline{1531,8 \text{ g/h}}$$

$$\rightarrow F = \text{agua en F} + \text{EtOH en F} = 14,0696 + 1,5318 \rightarrow$$

$$\underline{F = 15,6 \text{ Kg/h}}$$

## Balance para O<sub>2</sub>

O<sub>2</sub> en A (entra) = O<sub>2</sub> en G (sale) + O<sub>2</sub> consumido 0

$$1,344 - \text{O}_2 \text{ en G (sale)} - 33,3 \times 0,032 \text{ Kg/mol O}_2 = 0$$

$$\rightarrow \text{O}_2 \text{ en G (sale)} = 0,2773 \text{ Kg/h}$$

Balance para N<sub>2</sub> (inerte)  $\rightarrow$  sale = entra = 4,424 Kg/h

$$G = \text{O}_2 \text{ en G} + \text{N}_2 \text{ en G} = 0,2773 + 4,424 = 4,7013 \text{ Kg/h}$$

<b>Corr</b>	<b>Entrada - componentes</b>					
	<b>EtOH</b>	<b>ácido</b>	<b>agua</b>	<b>O2</b>	<b>N2</b>	<b>Total</b>
<b>F</b>	<b>1,53</b>	---	<b>14,07</b>	---	----	<b>15,6</b>
<b>A</b>	-----	---	-----	<b>1,344</b>	<b>4,424</b>	<b>5,768</b>
<b>G</b>	-----	---	-----	-----	-----	----
<b>P</b>	-----	----	-----	-----	-----	----
<b>Total</b>	<b>1,53</b>	----	<b>14,07</b>	<b>1,344</b>	<b>4,424</b>	<b>21,368</b>

<b>Corr</b>	<b>salida - componentes</b>					
	<b>EtOH</b>	<b>ácido</b>	<b>agua</b>	<b>O2</b>	<b>N2</b>	<b>Total</b>
<b>F</b>	---	---	----	---	----	----
<b>A</b>	---	---	-----	----	---	---
<b>G</b>	-----	---	-----	<b>0,2773</b>	<b>4,424</b>	<b>4,7013</b>
<b>P</b>	-----	<b>2</b>	<b>14,67</b>	-----	-----	<b>16,67</b>
<b>Tot</b>	----	<b>2</b>	<b>14,67</b>	<b>0,2773</b>	<b>4,424</b>	<b>21,371</b>



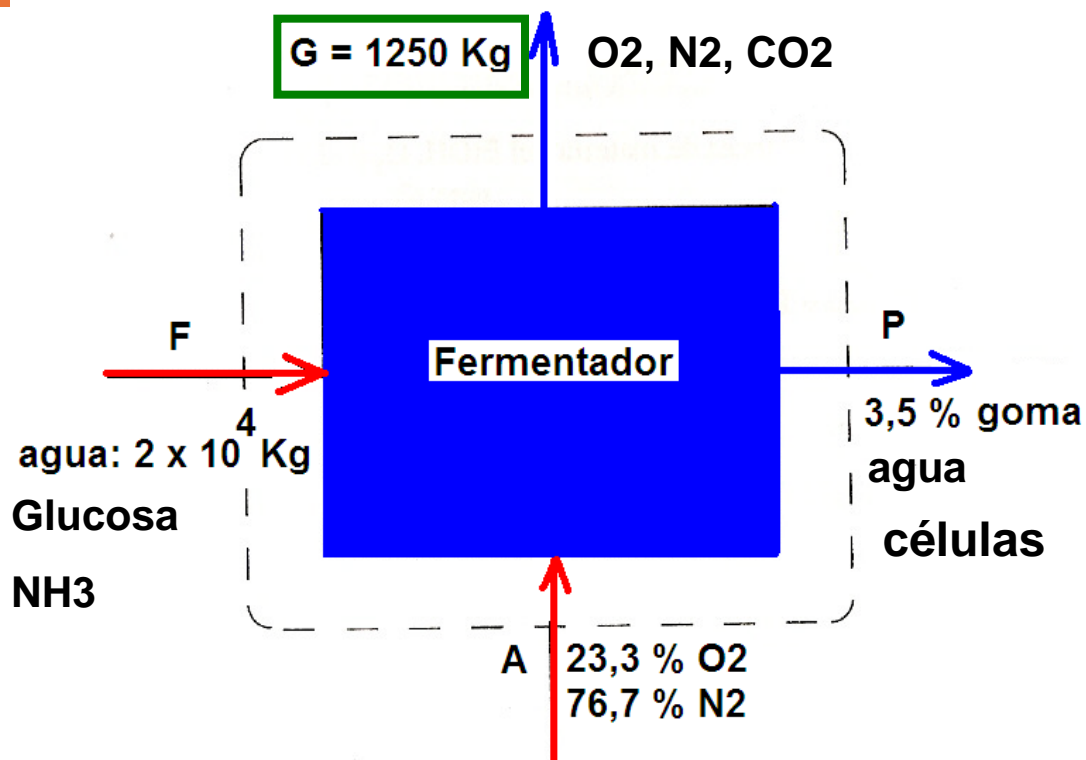
## Consideraciones

- 1. No se han tenido en cuenta el crecimiento de las células ni sus necesidades de sustrato porque las células no eran viables**
- 2. Además como estaban inmovilizadas no formaban parte de corrientes de E/S ni se generaban o consumían**
- 3. En fermentaciones que utilicen célula vivas si deben considerarse el crecimiento y actividades metabólicas en el balance**

La goma xantano se produce con *Xanthomonas campestris* en un cultivo discontinuo. Se sabe que:



Un medio que contiene glucosa y NH<sub>3</sub> disuelto en 20000 Kg de agua se bombea al fermentador agitado y se inocula la bacteria. Se inyecta al fermentador A Kg de aire y salen del mismo 1250 Kg de gas. Por la alta viscosidad la concentración final de goma no debe superar el 3,5% en peso. a) Cuánta glu y NH<sub>3</sub> se requieren ?. b) Qué porcentaje de aire en exceso debe suministrarse ?



Suponer conversión completa

**Pista:**

**Escribir los balances para todos los componentes en función de la glucosa\* usando la estequiometría y luego usar para resolver el Balance Global**

**1. Balance p/ goma (producto)**

**goma generada = goma que sale**

$$0,75 \text{ glu-E} = 0,035 \text{ P}$$

$$\rightarrow^* \text{ Glu-E} = 0,035 \text{ P} / 0,75$$

**2. Balance p/ NH3 (reactivo)**

**NH3 entra = NH3 consumido**

$$F \times (\text{NH3})_F = 0,01 \text{ glu-E}$$

**3. Etcétera....**

**Resultados: F=20988,1= 978,3 Kg glu + 20000Kg agua + 9,8 Kg NH3 Kg**

**A = 1210,2 Kg= 282 Kg O2 + 928,2 KgN2**

**P = 20948,3 Kg = 733, Kg goma + 88 Kg cel. + 20127,2 Kg agua**

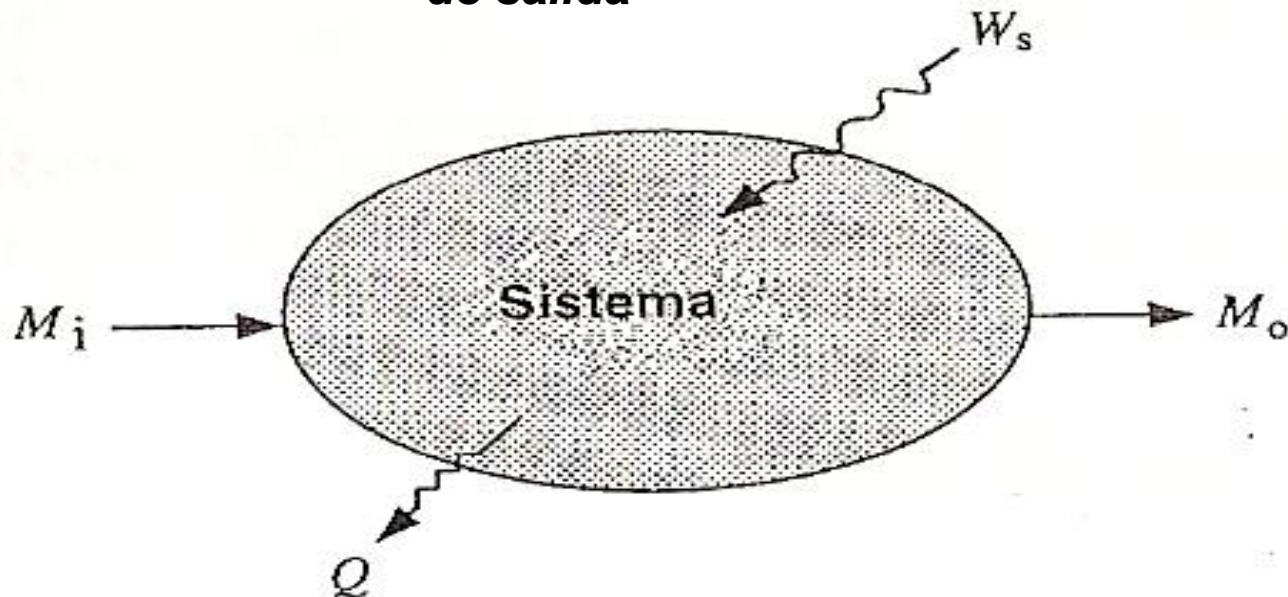
**G = 1250 Kg = 57,8 Kg O2 + 982,2 Kg N2 + 263,9 Kg CO2**

# Ley de conservación de la energía

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{energía que entra a través} \\ \text{de los límites del sistema} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{energía que sale a través} \\ \text{de los límites del sistema} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{energía acumulada} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right\}$$

$$\sum M_i(u + e_k + e_p + pv) - \sum M_o(u + e_k + e_p + pv) - Q + W_s = \Delta E$$

*Corrientes de entrada*                      *Corrientes de salida*



$$\sum M(u + e_k + e_p + pv) - \sum M(u + e_k + e_p + pv) - Q + W_s = \Delta E$$

**Corrientes de entrada**

**Corrientes de salida**

Formas de  
Energía

**Energía cinética** ➔ Debida al movimiento del sistema como un todo respecto de una referencia

→  $e_k$

**Energía potencial** ➔ Debida a la posición del sistema en un campo (ej., campo gravitatorio) o a su configuración respecto de la de equilibrio (ej. resorte)

→  $e_p$

**Energía interna** ➔ Debida al movimiento de las moléculas que conforman el sistema (traslación, rotación, vibración) e interacciones electromagnéticas

→  $u$

La energía puede **transferirse** entre un sistema y sus alrededores en forma de:

• **Calor:** se transfiere energía como resultado de una diferencia de temperatura entre el sistema y el medio que lo rodea →  $Q$

• **Trabajo:** se transfiere energía como una fuerza, un momento o un voltaje. Ej., expansión de un gas que mueve un piston →  $W_s$

# Ley de conservación de la energía

$$\sum M(u + e_k + e_p + pv) - \sum M(u + e_k + e_p + pv) - Q + W_s = \Delta E$$

Corrientes  
de entrada

Corrientes  
de salida

$$u + p v = h \quad \text{entalpía}$$

$$\sum M(h + e_k + e_p) - \sum M(h + e_k + e_p) - Q + W_s = \Delta E$$

Corrientes  
de entrada

Corrientes  
de salida

*En bioprocesos  $e_k$  y  $e_p$  son despreciables frente a los términos entálpicos. Si se trata de procesos en EE  $\rightarrow \Delta E = 0$*

$$\sum M(h) - \sum M(h) + Q - W_s = 0$$

Corrientes de salida      Corrientes de entrada      Neto saliente      Neto entrante

Unidades  
J/s = W

## Consideraciones:

- ❑ La entalpía es una función de estado, depende del estado pero no de la forma en que el “estado” ha sido alcanzado
  - ❑ Las variaciones de entalpía que aparecen en el balance de energía, se evalúan en función de un estado de referencia
  - ❑ Se asigna el valor de entalpía “cero” a algún estado de referencia
- Ej.: para agua el estado de referencia es: agua líquida en el punto triple (0,01°C y 0,6112 kPa). La entalpía junto con otras propiedades específicas (volumen específico, energía interna, entropía específica) se encuentra en las Tablas de vapor de agua (saturado y sobrecalentado)
- ❑ En Perry’s Chemical Engineering Handbook (capítulo 3 ) se encuentran tabulados valores de entalpías
  - ❑ Es importante **NO MEZCLAR** valores de entalpías de tablas que tienen **DIFERENTES ESTADOS DE REFERENCIA**
  - ❑ Sí se pueden usar  $\Delta H$  (variaciones de entalpía) obtenidos de tablas que tienen **DIFERENTES ESTADOS DE REFERENCIA**

# Tablas de vapor de agua saturado

$$GL = 2 + n^\circ \text{especies} - n^\circ \text{fases} = 2 + 1 - 2 = 1$$



Absolute pressure (kPa, kN/m <sup>2</sup> )	Temperature (°C)	Specific Volume (m <sup>3</sup> /kg)	Density - ρ - (kg/m <sup>3</sup> )	Specific Enthalpy of			Specific Entropy of Steam - s - (kJ/kgK)
				Liquid - h <sub>l</sub> - (kJ/kg)	Evaporation - h <sub>e</sub> - (kJ/kg)	Steam - h <sub>s</sub> - (kJ/kg)	
0.8	3.8	160	0.00626	15.8	2493	2509	9.058
2.0	17.5	67.0	0.0149	73.5	2460	2534	8.725
5.0	32.9	28.2	0.0354	137.8	2424	2562	8.396
10.0	45.8	14.7	0.0682	191.8	2393	2585	8.151
20.0	60.1	7.65	0.131	251.5	2358	2610	7.909
28	67.5	5.58	0.179	282.7	2340	2623	7.793
35	72.7	4.53	0.221	304.3	2327	2632	7.717
45	78.7	3.58	0.279	329.6	2312	2642	7.631
55	83.7	2.96	0.338	350.6	2299	2650	7.562
65	88.0	2.53	0.395	368.6	2288	2657	7.506
75	91.8	2.22	0.450	384.5	2279	2663	7.457
85	95.2	1.97	0.507	398.6	2270	2668	7.415
95	98.2	1.78	0.563	411.5	2262	2673	7.377
100	99.6	1.69	0.590	417.5	2258	2675	7.360
101.33	100	1.67	0.598	419.1	2257	2676	7.355
110	102.3	1.55	0.646	428.8	2251	2680	7.328
130	107.1	1.33	0.755	449.2	2238	2687	7.271



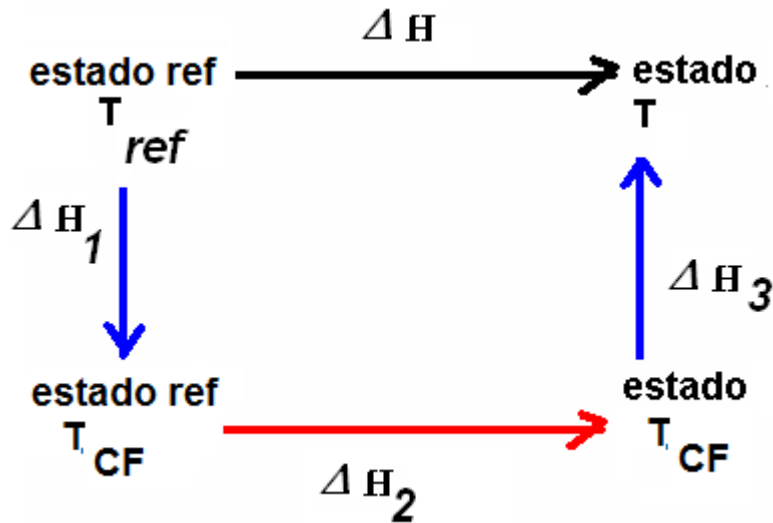
# Tablas de vapor de agua sobrecalentado

GL=2

Pressure lbs. / sq. in.		Sat. Temp t		350°	400°	500°	600°	700°
Abs. P'	Gauge P							
15.0	0.3	213.03	V h <sub>g</sub>	31.939 1216.2	33.96 3 1239. 9	37.985 1287.3	41.986 1335.2	45.978 1383.8
20.0	5.3	227.96	V h <sub>g</sub>	23.900 1215.4	25.42 8 1239. 2	28.457 1286.9	31.466 1334.9	34.465 1383.5
30.0	15.3	250.34	V h <sub>g</sub>	15.859 1213.6	16.89 2 1237. 8	18.929 1286.0	20.945 1334.2	22.951 1383.0
40.0	25.3	267.25	V h <sub>g</sub>	11.838 1211.7	12.62 4 1236. 4	14.165 1285.0	15.685 1333.6	17.195 1382.5
50.0	35.3	281.02	V h <sub>g</sub>	9.424 1209.9	10.06 2 1234. 9	11.306 1284.1	12.529 1332.9	13.741 1382.0
60.0	45.3	292.71	V h <sub>g</sub>	7.815 1208.0	8.354 1233. 5	9.400 1283.2	10.425 1332.3	11.438 1381.5

- Estado de referencia

La entalpía es una función de estado, no depende del camino usado para llegar al estado “2” partiendo del estado “1”.



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Calores sensibles (calentam./enfriam.)

$$\Delta H_1 = C_p \Delta T = C_p (T_{CF} - T_{ref})$$

$$\Delta H_3 = C_p \Delta T = C_p (T - T_{CF})$$

Calor latente  $\rightarrow \Delta H_2 = \lambda$   
(cambio de estado)

- Dependencia del  $C_p$  con la temperatura

$$c_p = A + BT + CT^2 + DT^3$$

- La entalpía de una corriente con N componentes será:

$$\Delta H = C_{P \text{ MEZCLA}} \Delta T + \Delta H_{\text{MEZCLA}}$$

dónde  $C_{P \text{ mezcla}} = \sum_{j=1}^N x_j C_{P_j}$

siendo  $x_j$  la fracción másica de c/componente

## Etapas para formular el Balance de Energía:

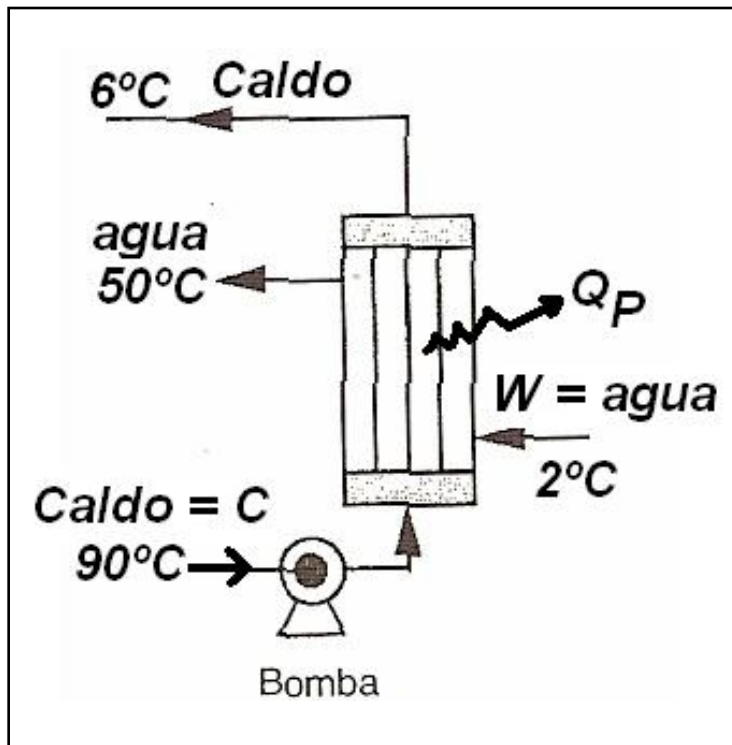
- 1- Diagrama de flujo y etiquetado del mismo indicando caudales, composiciones, temperaturas, presiones y estado o fases de los materiales.**
- 2- Unificar las unidades y seleccionar una base de cálculo**
- 3- Puede seleccionarse una corriente del proceso como estado de referencia y asignarle “cero” al valor de su entalpía.**
- 4. Calcular las entalpías de todas las corrientes especificando el estado de referencia seleccionado**
- 5. Especificar todas las suposiciones adoptadas**

**Algunas suposiciones usuales son:**

- Estado estacionario**
- Sistema homogéneo o bien mezclado → corrientes de salida a la temperatura del sistema**
- Calores de Mezcla despreciables**
- Trabajo de agitación ( $Ws$ ) despreciable si la velocidad de agitación es baja o el líquido es poco viscoso.**

## Enfriamiento del caldo de fermentación

Para la recuperación de ácido glucónico (AG), el caldo de fermentación (2000 Kg/h) con 20% de AG se enfría de 90° a 6°C en un intercambiador de calor no adiabático, como paso previo a la cristalización. Se usan 2700 Kg/h de agua de enfriamiento que se calienta al pasar por el intercambiador desde 2° hasta 50°C. Calcular la pérdida de calor al ambiente ( $Q_p$ ). Datos:  $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ Kcal}/(\text{Kg}^\circ\text{C})$ ;  $C_p(\text{AG}) = 0,35 \text{ Kcal}/(\text{Kg}^\circ\text{C})$



Balance de energía

$$\sum_{\text{salida}} M(h) - \sum_{\text{entrada}} M(h) + \cancel{Q_{\text{sale}}} - \cancel{W_s} = 0$$

$$C \Delta H_C + W \Delta H_W + Q_p = 0$$

$$W \Delta H_W = 2700 \times 1 \times (50 - 2) = 129600 \text{ Kcal/h}$$

**El caldo es una Mezcla de AG y agua →**

$$C_p (\text{Mezcla}) = C_p (\text{agua}) \times (\text{agua}) + C_p (\text{AG}) \times (\text{AG})$$

$$C_p (\text{Mezcla}) = 1 \times (1600/2000) + 0,35 (400/2000)$$

$$C_p (\text{Mezcla}) = 0,87 \text{ Kcal / (Kg } ^\circ\text{C)}$$

$$C \Delta H_C = 2000 \text{ Kg/h } C_p (\text{Mezcla}) (6-90)^\circ\text{C} = - 145160 \text{ Kcal/h} \rightarrow$$

$$C \Delta H_C + W \Delta H_W + Q_p = 0$$

$$- 145160 + 129600 + Q_p = 0 \rightarrow Q_p = 16560 \text{ Kcal/h} = 69287 \text{ kJ/h}$$

## Balance de Energía con Reacción

Las reacciones en bioprocesos se producen

Como resultado de la actividad enzimática y del metabolismo celular

$$\Delta H_{\text{Reacción}} = \sum_{\text{Productos}} M(h) - \sum_{\text{Reactivos}} M(h)$$

$$\Delta H_{\text{Reacción}} > 0 \quad \text{Reacción Endotérmica}$$

$$\Delta H_{\text{Reacción}} < 0 \quad \text{Reacción Exotérmica}$$

$$\Delta H_{\text{Reacción}} = F ( \text{Reactivos}, \text{Productos}, P, T )$$

## Cálculo de $\Delta H_{\text{Reacción}}$



Cualquier molécula puede participar de numerosas reacciones y no es posible tabular todos los valores. Por lo tanto  $\Delta H_{\text{Reacción}}$  se calcula a partir de los calores de combustión de los compuestos individuales.

$$\Delta H^{\circ} \text{ reacción} = - \Delta H \text{ combustión}$$

El calor de combustión es el asociado a la reacción con  $O_2$  para formar  $CO_2$  (gas),  $H_2O$  (liq.) y  $N_2$  (gas). Arbitrariamente se establece:  $h$  Productos de Comb. = 0. P ej la combustión de ácido cítrico:



$\Delta H^{\circ}$  = Calor de combustión estandar (25°C, 1 atm.)

Los datos de calores de combustión estandar se extraen de Tablas

- Tabla B.8 (Apéndice B) en *Principios de Ingeniería de los Bioprocesos*, Pauline M. Doran. Ed. Acribia S.A. 1998.
- *Chemical Engineers Handbook*, Ed. Perry, Green and Maloney- 6th Ed. 1984, Mc. Graw Hill, NY.

## Aplicación: Cálculo de $\Delta H$ reacción enzimática



**El ácido fumárico se obtiene por acción de la enzima fumarasa sobre el ácido málico**

$$\Delta H^{\circ} \text{ reacción} = -\Delta H \text{ combustión}$$



a. Málico

a. Fumárico

$$\Delta H \text{ comb} = n (\Delta H_{\text{comb}})(\text{Producto}) - n (-\Delta H_{\text{comb}})(\text{Reactivo})$$

$$\Delta H \text{ comb} = 1 (\Delta H_{\text{comb}})(\text{a. fumárico}) - 1 (\Delta H_{\text{comb}})(\text{a. málico})$$

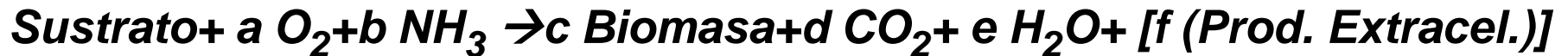
$$\Delta H \text{ comb} = (-1334 \text{ kJ/mol}) - (-1328,8 \text{ kJ/mol}) = -5,2 \text{ kJ/mol} \rightarrow$$

$$\Delta H \text{ reacción} = -\Delta H \text{ comb} = 5,2 \text{ kJ/mol} > 0 \rightarrow \text{Reacción endotérmica}$$



# $\Delta H_{\text{Reacción}}$ en Procesos con producción de Biomasa

## 1. Crecimiento aeróbico



$$\Delta H_{\text{Reacción}} = - a 460 \text{ kJ/mol O}_2 \text{ consumido}$$

## 2. Crecimiento anaeróbico

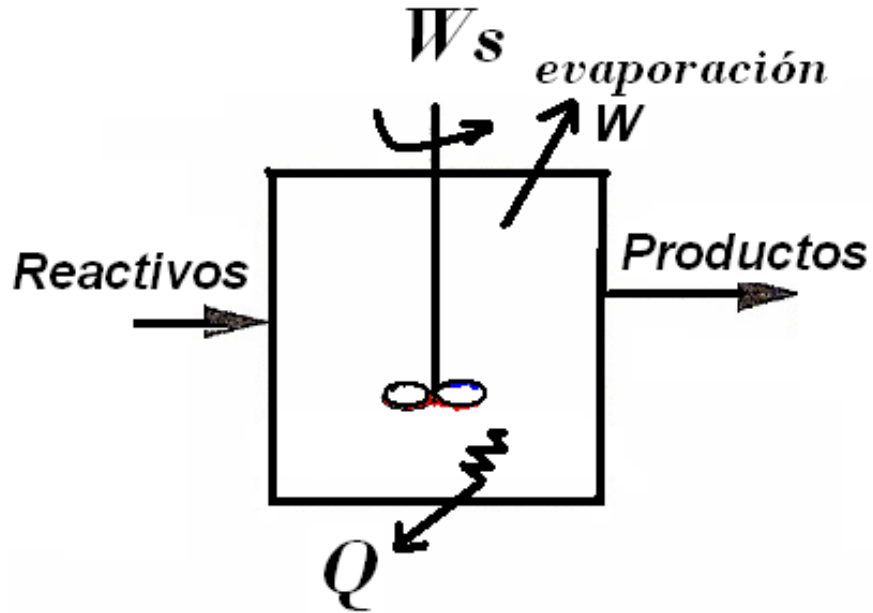
$$\Delta H_{\text{Reacc. Biomasa}} = - 21,2 \text{ kJ/g para crecimiento de levaduras}$$

$$\Delta H_{\text{Reacc. Biomasa}} = - 23,2 \text{ kJ/g para crecimiento de bacterias}$$

## Balance de Energía simplificado para Fermentador de cultivo celular en Estado Estacionario

En BE para cultivos celulares debido a las magnitudes de los calores de reacción involucrados es usual desprestigiar calores sensibles y calores de Mezcla  $\rightarrow$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{salida} = \text{Productos} + \text{evaporación} + \text{no reactivos} \\ \text{entrada} = \text{Reactivos} + \text{no reactivos} \end{array} \right.$

$$\Delta H^{\circ} \text{Reacción} + W \Delta H_{\text{vap}} + Q_{\text{sale}} - W_S = 0$$



## Fermentación anaeróbica de Etanol

Se desarrolla *Saccharomyces cerevisiae* anaeróbicamente en un cultivo continuo a 30 ° C. Como fuente de carbono se usa glucosa (36 Kg/h) y como fuente de nitrógeno amoníaco (0,4 Kg/h). Se produce una mezcla de glicerol (7,94 Kg/h) y etanol (11,9 Kg/h que salen del fermentador junto con 2,81 Kg/h de células y 0,15 Kg/h de agua. Además 13, 6 Kg/h de CO<sub>2</sub> abandonan el fermentador en forma de corriente gaseosa. Calcule la refrigeración necesaria para el proceso.

Datos: Peso Molecular (g/mol): PM Glu = 180, PM NH<sub>3</sub> =17, PM Glicerol = 92, PM Etanol= 46.

Calores de combustión (kJ/mol): Glucosa = -2805; NH<sub>3</sub> = -382,6

Glicerol = -1655,4; Etanol = -1366,8

Reacción:  $\text{Glucosa} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Biomasa} + \text{Glicerol} + \text{Etanol} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{Reacción}} + W \Delta H_{\text{vap}} + Q_{\text{sale}} - W_S = 0 \quad \text{Balance de energía}$$

Se debe calcular el  $\Delta H^{\circ}_{\text{Reacción}}$

$$\Delta H_{\text{Biomasa}} = -21,2 \text{ kJ/g} \times 2810 \text{ g cél./h} = -59572 \text{ kJ/h}$$

$$\Delta H_{\text{Biomasa}} = (-21,2 \text{ kJ/g}) \times 2810 \text{ g cél./h} = -59572 \text{ kJ/h}$$

$$\Delta H_{\text{glicerol}} = (-1655,4/92) \text{ kJ/g} \times 7940 \text{ g/h} = -142868,2 \text{ kJ/h}$$

$$\Delta H_{\text{etanol}} = (-1366,8/46) \times 11900 = -353585,2 \text{ kJ/h}$$

$$\Delta H_{\text{glu}} = (-2805/180) \times 36000 = -561000 \text{ kJ/h}$$

$$\Delta H_{\text{NH}_3} = (-382,6/17) \times 400 = -9002,3 \text{ kJ/h} \rightarrow$$

$$\Delta H_c = (\Delta H_{\text{glic}} + \Delta H_{\text{etanol}} + \Delta H_{\text{Biom}}) - (\Delta H_{\text{glu}} + \Delta H_{\text{NH}_3})$$

$$\Delta H_c = (-556025,4) - (-570002,3) = 13976,9 \text{ kJ/h} \rightarrow$$

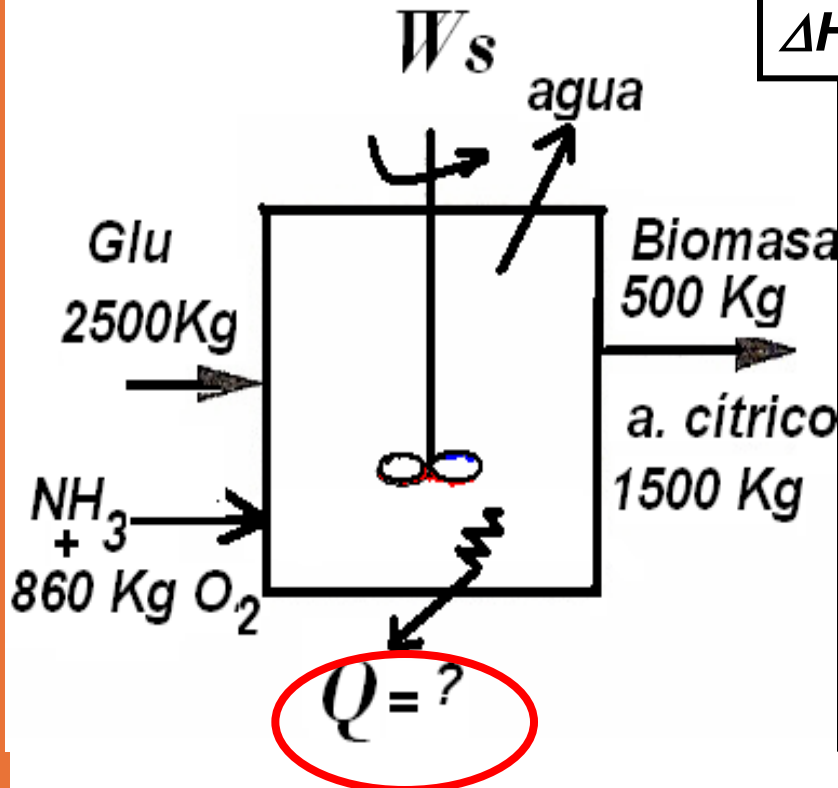
$$\Delta H_{\text{Reacc}} = -\Delta H_c = -13977 \text{ kJ/h} < 0 \rightarrow \text{reacción exotérmica}$$

***Volviendo al Balance:***

$$Q_{\text{sale}} = -\Delta H_{\text{Reacción}} = -(-13977) \text{ kJ/h} = 13977 \text{ kJ/h}$$

Fermentación aeróbica : Se usa un cultivo sumergido de *Aspergillus niger* en un reactor discontinuo que opera a 30°C. En dos días: se evaporan 100 Kg de agua, se consumen 2500 Kg de glucosa, 860 Kg de O<sub>2</sub> y se producen 1500 Kg de ácido cítrico , 500 Kg de Biomasa y otros productos. Como fuente de nitrógeno se usa amoníaco. La potencia suministrada para la agitación del caldo es de 15 kW. Calcule la cantidad de calor que debe eliminarse del fermentador para mantener constante la temperatura del mismo. Datos:  $\Delta H$  (agua, 30°C) = 2430,7 kJ/Kg, PM O<sub>2</sub>= 32 g/mol

Reacción: Glucosa + O<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> → Biomasa + ácido cítrico + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O



$$\Delta H^{\circ}_{\text{Reacción}} + W \Delta H_{\text{vap}} + Q_{\text{sale}} - W_S = 0$$

$$\Delta H_{\text{Reacción}} = [-460 \text{ kJ/mol O}_2] \times \text{moles O}_2$$

$$\Delta H_{\text{Reacción}} = -1,24 \times 10^7 \text{ kJ}$$

$$W \Delta H_{\text{vap}} = 100 \text{ Kg} [2430,7 \text{ kJ/Kg}]$$

$$W \Delta H_{\text{vap}} = 2,43 \times 10^5 \text{ kJ/Kg}$$

$$W_S = 15 \text{ kJ/s} \times (48 \text{ h}) \times 3600 \text{ (s/h)}$$

$$W_S = 2,592 \times 10^6 \text{ kJ} \rightarrow Q = 14,7 \times 10^6 \text{ kJ}$$