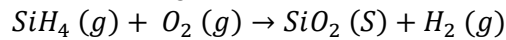


Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Introducción de la Ingeniería de Procesos Metalúrgicos y de Materiales
Profesor: Luis Enrique Jardón Pérez

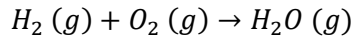
Ejemplos cortos de balance macroscópico de energía térmica

Resuelva los siguientes problemas:

1.- Se usa el proceso de deposición química de vapor para preparar cuarzo (SiO_2) de alta pureza a partir de silano (SiH_4), de acuerdo con la siguiente reacción:



En el reactor, también se puede llevar a cabo la siguiente reacción:



La cual se considera que solo se lleva a cabo si la primera ya no puede efectuarse más.

Los reactivos se encuentran inicialmente a 25°C , usándose una mezcla gaseosa con una relación molar 1:1 de silano y oxígeno gaseoso. Se desea que el proceso se mantenga a una temperatura de 1350 K, es decir, que a esa temperatura se obtendrán los productos del mismo. Las pérdidas de calor son de 20kJ por cada kilogramo de SiO_2 que se produce.

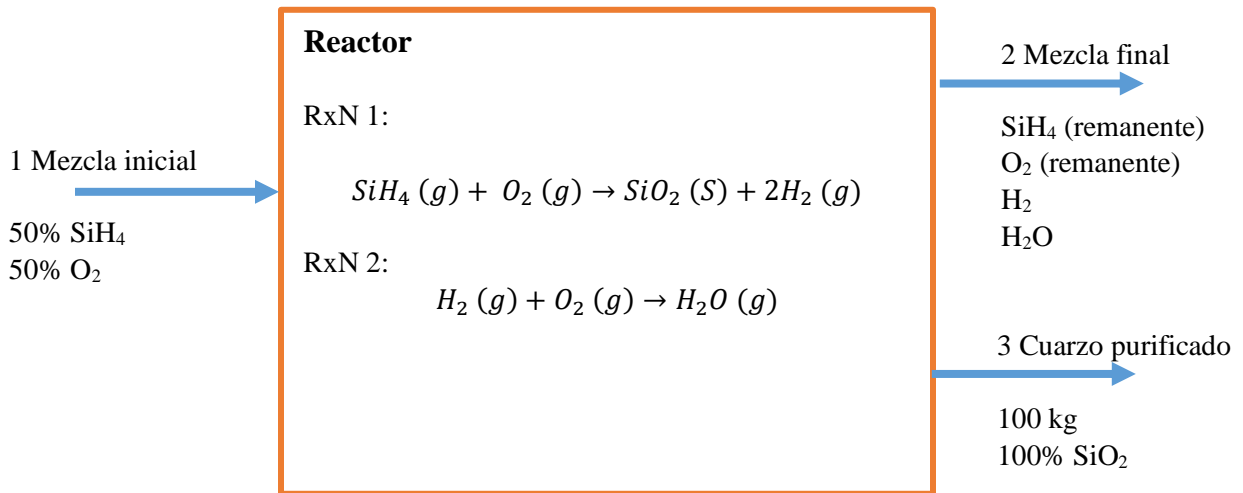
- a) Realice el balance de materia para el proceso, suponiendo que se desean producir 100 kg de cuarzo de alta pureza. (2 puntos)
- b) ¿Cuánto calor se debe agregar o sustraer del proceso (mediante una fuente externa) para que se cumpla con las condiciones de operación que se describen? (2 puntos)
- c) Realice un diagrama de Sankey del proceso. (2 puntos)

Datos:

Sustancia	M (g/mol)	$\Delta H_f^\circ @ 25^\circ\text{C}$ (kJ/mol)	Cp (J/molK)
$\text{SiH}_4 (g)$	32.12	34.31	6.06
$\text{O}_2 (g)$	31.99	0.00	31.32
$\text{SiO}_2 (g)$	60.08	45.55	81.14
$\text{H}_2 (g)$	2.02	0.00	33.07
$\text{H}_2\text{O} (g)$	18.02	-241.83	30.09

Solución:

a)



A partir de la masa de cuarzo producida, se pueden calcular los términos fuente de los gases:

$$G_{SiO_2, RxN 1} = 100 \text{ kg } SiO_2 \left(\frac{1 \text{ kg mol } SiO_2}{60.08 \text{ kg } SiO_2} \right) = 1.6644 \text{ kg mol } SiO_2$$

$$G_{O_2, RxN 1} = -1.6644 \text{ kg mol } SiO_2 \left(\frac{1 \text{ kg mol } O_2}{1 \text{ kg mol } SiO_2} \right) = -1.6644 \text{ kg mol } O_2$$

$$G_{SiH_4, RxN 1} = -1.6644 \text{ kg mol } SiO_2 \left(\frac{1 \text{ kg mol } SiH_4}{1 \text{ kg mol } SiO_2} \right) = -1.6644 \text{ kg mol } SiH_4$$

$$G_{H_2, RxN 1} = 1.6644 \text{ kg mol } SiO_2 \left(\frac{2 \text{ kg mol } H_2}{1 \text{ kg mol } SiO_2} \right) = 3.3289 \text{ kg mol } H_2$$

Como:

$$G_{O_2, RxN 1} = G_{SiH_4, RxN 1}$$

Y dado que la única fuente de los mismos es la mezcla de gases entrante, se cumple que:

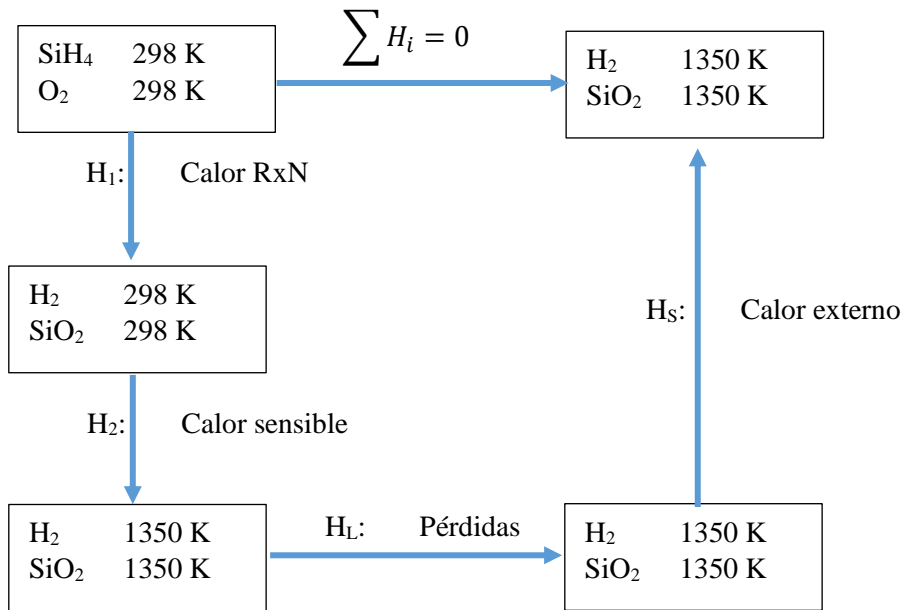
$$X_{O_2, 1} = X_{SiH_4, 1}$$

Así que no hay reactivo limitante y se cumple que el balance de materia. Se puede calcular la masa de cada componente para verificar esta última observación, en este caso por las masas molares consideradas varia ligeramente, pero:

$$\begin{aligned} m_{O_2, 1} + m_{SiH_4, 1} - m_{H_2, 2} - m_{SiO_2, 3} &= 0 \\ 53.2457 \text{ kg} + 53.4621 \text{ kg} - 6.7244 \text{ kg} - 100.00 \text{ kg} &= 0 \\ 0.0166 \text{ kg} &= 0 \end{aligned}$$

b)

Para el balance de energía se puede establecer el siguiente planteamiento:



Ahora se procede a calcular cada una de las fuentes energéticas.

H1:

$$\begin{aligned}
 H_1 = - \left\{ \right. & \left[2 \text{ kg mol } H_2 \left(\frac{1000 \text{ mol } H_2}{1 \text{ kg mol } H_2} \right) \left(\frac{0 \text{ kJ}}{\text{mol } H_2} \right) \right. \\
 & + 1 \text{ kg mol } SiO_2 \left(\frac{1000 \text{ mol } SiO_2}{1 \text{ kg mol } SiO_2} \right) \left(\frac{45.55 \text{ kJ}}{\text{mol } SiO_2} \right) \\
 & - \left[1 \text{ kg mol } SiH_4 \left(\frac{1000 \text{ mol } SiH_4}{1 \text{ kg mol } SiH_4} \right) \left(\frac{34.31 \text{ kJ}}{\text{mol } SiH_4} \right) \right. \\
 & \left. \left. + 1 \text{ kg mol } O_2 \left(\frac{1000 \text{ mol } O_2}{1 \text{ kg mol } O_2} \right) \left(\frac{0 \text{ kJ}}{\text{mol } O_2} \right) \right] \right\} \\
 H_1 = & -11240 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

Pero este valor sería por cada kg mol de SiO₂, SiH₄, O₂ o por cada dos kg mol de H₂, por lo que:

$$\begin{aligned}
 H_1 = & 1.6644 \text{ kg mol } SiO_2 \left(\frac{-11240 \text{ kJ}}{1 \text{ kg mol } SiO_2} \right) \\
 H_1 = & -18708.3888 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

H2:

$$H_2 = - \int_{298}^{1350} (n_{H_2} C_{p_{H_2}} + n_{SiO_2} C_{p_{SiO_2}}) dT$$

$$\begin{aligned}
H_2 &= - \int_{298}^{1350} \left[(3.3289 \text{ kg mol } H_2) \left(\frac{1000 \text{ mol } H_2}{1 \text{ kg mol } H_2} \right) \left(33.07 \frac{\text{J}}{\text{mol } H_2 \text{ K}} \right) \right. \\
&\quad \left. + (1.6644 \text{ kg mol } SiO_2) \left(\frac{1000 \text{ mol } SiO_2}{1 \text{ kg mol } SiO_2} \right) \left(81.14 \frac{\text{J}}{\text{mol } SiO_2 \text{ K}} \right) \right] dT \\
H_2 &= - \int_{298}^{1350} \left(245139.8136 \frac{\text{J}}{\text{K}} \right) dT \\
H_2 &= - \left(245139.8136 \frac{\text{J}}{\text{K}} \right) T \Big|_{298}^{1350} \\
H_2 &= - \left(245139.8136 \frac{\text{J}}{\text{K}} \right) (1350 \text{ K} - 298 \text{ K}) \\
H_2 &= -257850312.9 \text{ J} \\
H_2 &= -257850.3129 \text{ kJ}
\end{aligned}$$

HL:

$$\begin{aligned}
H_L &= -100 \text{ kg } SiO_2 \left(\frac{20 \text{ kJ}}{1 \text{ kg } SiO_2} \right) \\
H_L &= -2000 \text{ kJ}
\end{aligned}$$

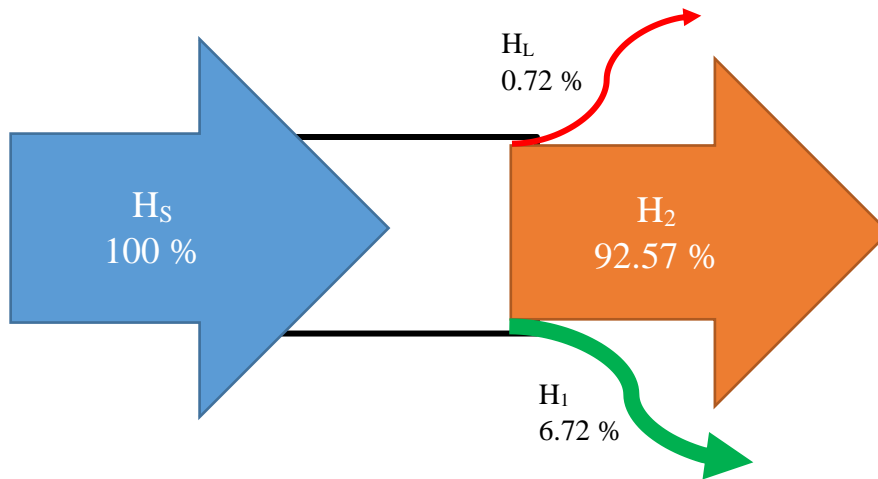
No podemos calcular H_S directamente, este es la incógnita del balance:

$$\begin{aligned}
H_1 + H_2 + H_L + H_S &= 0 \\
H_S &= -H_1 - H_2 - H_L \\
H_S &= 11240 \text{ kJ} + 257850.3129 \text{ kJ} + 2000 \text{ kJ} \\
H_S &= 278558.7017 \text{ kJ}
\end{aligned}$$

c)

Tabla.- Resultados del balance de calor

Fuente de calor	Calor (kJ)	Calor (%)
Entradas		
H_S	278558.7017	100.00
Total	278558.7017	100.00
Salidas		
H_1	-18708.3888	6.72
H_2	-257850.3129	92.56
H_L	-2000.0000	0.72
Total	-278558.7017	100.00
Balance		
Total	0.00	----



2.- Se quema propano con un 120% del aire requerido estequiométricamente para la reacción. Se desea que la temperatura de flama adiabática sea de 2150 °C.

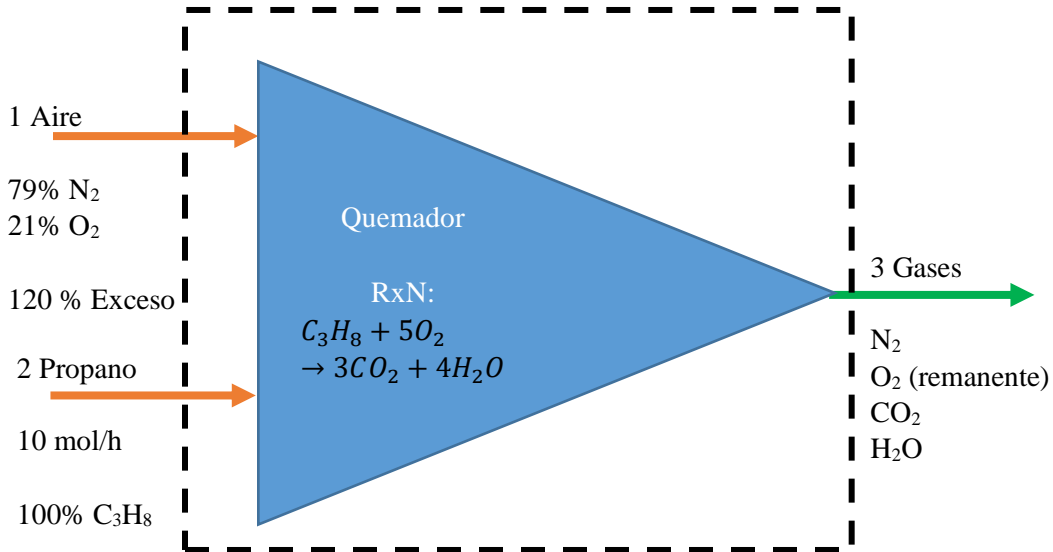
- Realice el balance de masa para la combustión de 10 mol/hora de propano. (1 punto)
- ¿Cuál es la temperatura de flama adiabática si el combustible y el aire se alimentan en condiciones NTP? (2 puntos)
- Para obtener la temperatura de flama deseada se precalienta el aire que se usa en el quemador, ¿Cuál es la temperatura de precalentamiento? (2 puntos)

Datos:

Sustancia	M (g/mol)	$\Delta H_f^\circ @ 25^\circ \text{C}$ (kcal/mol)	Cp (cal/molK)
O ₂ (g)	31.998	0.00	$7.16 + 0.001 T - 40000 T^{-2}$
N ₂ (g)	28.014	0.00	$6.66 + 0.00102 T$
CO ₂ (g)	44.009	-94.05	$10.55 + 0.00216 T - 204000 T^{-2}$
H ₂ O (g)	18.015	-57.80	$7.17 + 0.00256 T + 8000 T^{-2}$
C ₃ H ₈ (g)	44.096	-25.02	17.59

Solución:

a)



Podemos calcular los términos fuente de la reacción:

$$G_{C_3H_8} = -10 \frac{\text{mol } C_3H_8}{h}$$

$$G_{O_2} = -10 \frac{\text{mol } C_3H_8}{h} \left(\frac{5 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } C_3H_8} \right) = -50 \frac{\text{mol } O_2}{h}$$

$$G_{CO_2} = 10 \frac{\text{mol } C_3H_8}{h} \left(\frac{3 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_3H_8} \right) = 30 \frac{\text{mol } CO_2}{h}$$

$$G_{H_2O} = 10 \frac{\text{mol } C_3H_8}{h} \left(\frac{4 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } C_3H_8} \right) = 40 \frac{\text{mol } H_2O}{h}$$

Podemos calcular a partir del término fuente de O_2 , el exceso de aire entrante:

$$\dot{n}_{O_2, total} = 50 \frac{\text{mol } O_2}{h} \left(\frac{120 \text{ mol } O_2}{100 \text{ mol } O_{2, requerido}} \right) = 60 \frac{\text{mol } O_2}{h}$$

$$\dot{n}_{N_2, total} = 60 \frac{\text{mol } O_2}{h} \left(\frac{79 \text{ mol } N_2}{21 \text{ mol } O_2} \right) = \frac{225.71 \text{ mol } N_2}{h}$$

La cantidad de gases que salen es entonces:

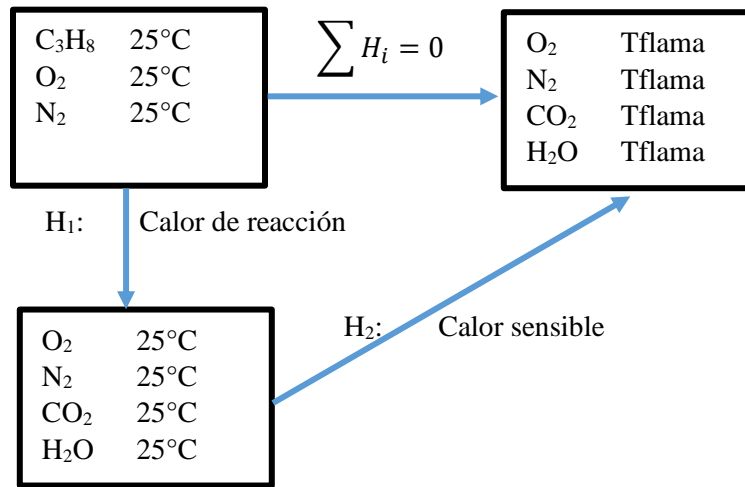
$$\dot{n}_{O_2, gases} = 10 \frac{\text{mol } O_2}{h}$$

$$\dot{n}_{N_2, gases} = 225.71 \frac{\text{mol } N_2}{h}$$

$$\dot{n}_{CO_2, gases} = 30 \frac{\text{mol } CO_2}{h}$$

$$\dot{n}_{H_2O, gases} = 40 \frac{\text{mol } H_2O}{h}$$

b)



H₁:

$$H_1 = - \left\{ \left[\left(\frac{4 \text{ mol } H_2O}{h} \right) \left(\frac{-57.80 \text{ Kcal}}{\text{mol } H_2O} \right) + \left(\frac{3 \text{ mol } CO_2}{h} \right) \left(\frac{-94.05 \text{ Kcal}}{\text{mol } CO_2} \right) \right] - \left[\left(\frac{5 \text{ mol } O_2}{h} \right) \left(\frac{0 \text{ Kcal}}{\text{mol } O_2} \right) + \left(\frac{1 \text{ mol } C_3H_8}{h} \right) \left(\frac{-25.02 \text{ Kcal}}{\text{mol } C_3H_8} \right) \right] \right\}$$

$$H_1 = 488.33 \frac{\text{Kcal}}{h}$$

$$H_1 = 488330 \frac{\text{cal}}{h}$$

Este sería el calor por cada mol de C₃H₈ que se quema, para los 10 mol/h la entalpia de reacción es:

$$H_1 = 4883300 \frac{\text{cal}}{h}$$

H₂:

Comenzamos calculando el Cp total:

$$Cp_{Total,GS} = \left(10 \frac{\text{mol } O_2}{h} \right) Cp_{O_2} + \left(225.71 \frac{\text{mol } N_2}{h} \right) Cp_{N_2} + \left(30 \frac{\text{mol } CO_2}{h} \right) Cp_{CO_2} + \left(40 \frac{\text{mol } H_2O}{h} \right) Cp_{H_2O}$$

$$Cp_{Total,GS} = 2178.15714 + 0.40742857 T - 6200000 T^{-2} \frac{\text{cal}}{hK}$$

Procedemos a calcular el calor sensible:

$$H_2 = - \int_{298.15 K}^{T_{Flama}} Cp_{Total,GS} dT$$

$$H_2 = - \left[2178.15714 T + 0.20371429 T^2 + 6200000 T^{-1} \frac{\text{cal}}{h} \right]_{298.15 K}^{T_{Flama}}$$

$$H_2 = -0.20371429 T_{Flama}^2 - 2178.15714 T_{Flama} + 688321.314 - \frac{6200000 \text{ cal}}{T_{Flama}} \frac{\text{cal}}{h}$$

Realizamos el balance de energía:

$$H_1 + H_2 = 0$$

$$4883300 \frac{\text{cal}}{h} - 0.20371429 T_{Flama}^2 - 2178.15714 T_{Flama} + 688321.314 - \frac{6200000 \text{ cal}}{T_{Flama}} \frac{1}{h} = 0$$

Para resolverlo, lo más sencillo es convertir esa expresión en un polinomio de tercer grado e igualar el mismo a cero:

$$-0.20371429 T_{Flama}^3 - 2178.15714 T_{Flama}^2 + 5571621.31 T_{Flama} - 6200000 = 0$$

Hay varias formas de resolverlo, se puede emplear, por ejemplo, el método de Newton-Raphson. En este, se evalúa la función y la derivada de la cual se quieren conocer las raíces partiendo de un valor conocido, este valor será sustituido por el que se obtiene de la siguiente expresión:

$$T_{Flama,Nueva} = T_{Flama} - \frac{F(T_{Flama})}{F'(T_{Flama})}$$

El proceso se repite hasta que el % de error alcanza el valor deseado, generalmente menor a 0.01%, calculándose mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ error} = \frac{\text{abs}(T_{Flama,Nueva} - T_{Flama})}{T_{Flama}} \times 100\%$$

Hay que considerar, que el método es iterativo y es susceptible al valor inicial que se alimenta al mismo, las siguientes tablas, presentan ejemplos de su aplicación, donde el polinomio y su derivada a evaluar son:

$$F(T_{Flama}) = -0.20371429 T_{Flama}^3 - 2178.15714 T_{Flama}^2 + 5571621.31 T_{Flama} - 6200000$$

$$F'(T_{Flama}) = -0.61114286 T_{Flama}^2 - 4356.31429 T_{Flama} + 5571621.31$$

Tabla.- Resultados del método de Newton-Raphson para una temperatura inicial de 2000 K.

Iteración	$T_{Flama}(K)$	$F(T_{Flama})$	$F'(T_{Flama})$	$T_{Flama,Nueva}(K)$	% error
1	2000	794699771.1	-5585578.686	2142.27707	7.113853512
2	2142.27707	-69421078.39	-6565560.001	2131.70355	0.49356453
3	2131.70355	-389647.5176	-6491880.258	2131.64353	0.002815624
4	2131.64353	-12.53998184	-6491462.404	2131.643528	9.06233E-08
5	2131.643528	1.90735E-06	-6491462.391	2131.643528	2.13332E-14
6	2131.643528	-3.8147E-06	-6491462.391	2131.643528	2.13332E-14
7	2131.643528	1.90735E-06	-6491462.391	2131.643528	2.13332E-14
8	2131.643528	-3.8147E-06	-6491462.391	2131.643528	2.13332E-14
9	2131.643528	1.90735E-06	-6491462.391	2131.643528	2.13332E-14
10	2131.643528	-3.8147E-06	-6491462.391	2131.643528	2.13332E-14

Como se puede observar en las tablas, la elección de un valor inicial lejano a la raíz que se desea provoca que se obtenga otra raíz de la función que se quiere resolver.

Tabla.- Resultados del método de Newton-Raphson para una temperatura inicial de 2500 K.

Iteración	$T_{Flama}(K)$	$F(T_{Flama})$	$F'(T_{Flama})$	$T_{Flama,Nueva}(K)$	% error
1	2500	-2873664572	-9138807.257	2185.553651	12.57785394
2	2185.553651	-360103990.7	-6868549.608	2133.125699	2.398840778
3	2133.125699	-9629107.854	-6501782.302	2131.644704	0.069428404
4	2131.644704	-7636.135941	-6491470.58	2131.643528	5.51843E-05
5	2131.643528	-0.004817963	-6491462.391	2131.643528	3.48157E-11
6	2131.643528	1.90735E-06	-6491462.391	2131.643528	2.13332E-14
7	2131.643528	-3.8147E-06	-6491462.391	2131.643528	2.13332E-14
8	2131.643528	1.90735E-06	-6491462.391	2131.643528	2.13332E-14
9	2131.643528	-3.8147E-06	-6491462.391	2131.643528	2.13332E-14
10	2131.643528	1.90735E-06	-6491462.391	2131.643528	2.13332E-14

Tabla.- Resultados del método de Newton-Raphson para una temperatura inicial de 1000 K.

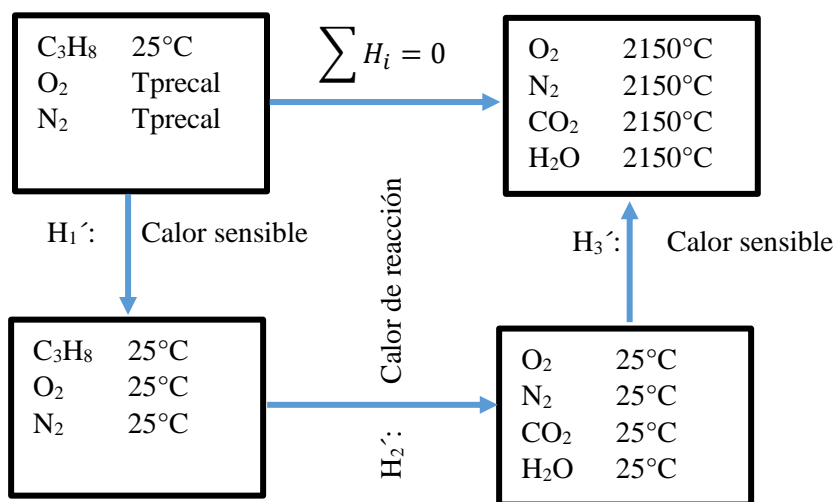
Iteración	$T_{Flama}(K)$	$F(T_{Flama})$	$F'(T_{Flama})$	$T_{Flama,Nueva}(K)$	% error
1	1000	3183549886	604164.1713	-4269.345713	526.9345713
2	-4269.345713	-47642548323	13030741	-613.1800105	-85.63761167
3	-613.1800105	-4194605319	8013042.719	-89.7077833	-85.37007375
4	-89.7077833	-523399421.6	5957498.448	-1.852213363	-97.93528132
5	-1.852213363	-16527302.75	5579688.041	1.109834448	-159.919363
6	1.109834448	-19105.91924	5566785.774	1.113266576	0.30924681
7	1.113266576	-0.025665601	5566770.818	1.11326658	4.14142E-07
8	1.11326658	0	5566770.818	1.11326658	0
9	1.11326658	0	5566770.818	1.11326658	0
10	1.11326658	0	5566770.818	1.11326658	0

En este caso, la solución de la función es:

$$T_{Flama} = 2131.64 \text{ K}$$

$$T_{Flama} = 1858.49 \text{ } ^\circ\text{C}$$

c)



H₁' :

Podemos realizar el cálculo nuevamente con un Cp total, en este caso del aire:

$$Cp_{Total,Aire} = \left(60 \frac{mol O_2}{h}\right) Cp_{O_2} + \left(225.71 \frac{mol N_2}{h}\right) Cp_{N_2}$$
$$Cp_{Total,Aire} = 1932.85714 + 0.29022857 T - 2400000 T^{-2} \frac{cal}{hK}$$

Con lo que el calor sensible es:

$$H_1' = - \int_{T_{Precal}}^{298.15 K} Cp_{Total,Aire} dT$$
$$H_1' = - \left[1932.85714 T + 0.14511429 T^2 + 2400000 T^{-1} \frac{cal}{h} \right]_{T_{Precal}}^{298.15 K}$$
$$H_1' = 0.14511429 T_{Precal}^2 + 1932.85714 T_{Precal} - 597230.702 + \frac{2400000 cal}{T_{Precal} h}$$

H₂' :

En este caso se conserva el calor asociado a las reacciones químicas, ya que no se modifico el flujo de los gases:

$$H_2' = H_1$$
$$H_2' = 4883300 \frac{cal}{h}$$

H₃' :

Al no haberse cambiado el balance de materia, se puede usar la misma expresión que se tenía para H₂, únicamente modificando los límites a evaluar:

$$H_3' = - \left[2178.15714 T + 0.20371429 T^2 + 6200000 T^{-1} \frac{cal}{h} \right]_{298.15 K}^{2423.15 K}$$
$$H_3' = -5788379.01 \frac{cal}{h}$$

Por lo que el balance de energía es:

$$H_1' + H_2' + H_3' = 0$$
$$0.14511429 T_{Precal}^2 + 1932.85714 T_{Precal} - 597230.702 + \frac{2400000 cal}{T_{Precal} h} + 4883300 \frac{cal}{h} - 5788379.01 \frac{cal}{h} = 0$$
$$0.14511429 T_{Precal}^2 + 1932.85714 T_{Precal} - 1502309.71 + \frac{2400000}{T_{Precal}} = 0$$

Nuevamente, tenemos una función que podemos convertir en polinomio y resolver por el método de Newton-Raphson:

$$F(T_{Precal}) = 0.14511429 T_{Precal}^3 + 1932.85714 T_{Precal}^2 - 1502309.71 T_{Precal} + 2400000$$
$$F'(T_{Precal}) = 0.43534286 T_{Precal}^2 + 3865.71429 T_{Precal} - 1502309.71$$

Tabla.- Resultados del método de Newton-Raphson para una temperatura inicial de 2000 K.

Iteración	$T_{Precal}(K)$	$F(T_{Precal})$	$F'(T_{Precal})$	$T_{Precal,Nueva}(K)$	% error
1	2000	5890123429	7970490.286	1261.008643	36.94956783
2	1261.008643	1472474149	4064646.723	898.7448971	28.72809383
3	898.7448971	318803806.1	2323626.154	761.5439082	15.26584344
4	761.5439082	43374696.02	1694078.16	735.9401922	3.362080069
5	735.9401922	1481985.701	1578409.96	735.0012817	0.12757973
6	735.0012817	1986.23329	1574179.156	735.00002	0.000171667
7	735.00002	0.003586292	1574173.471	735.00002	3.09955E-10
8	735.00002	4.76837E-07	1574173.471	735.00002	4.64028E-14
9	735.00002	-2.38419E-07	1574173.471	735.00002	1.54676E-14
10	735.00002	0	1574173.471	735.00002	0

Por lo que la temperatura de precalentamiento es:

$$T_{Precal} = 735.00 \text{ K}$$

$$T_{Precal} = 461.85 \text{ }^{\circ}\text{C}$$