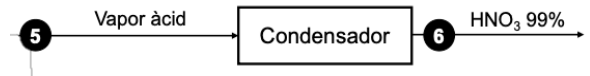


## Capítol 2 – BALANÇ MACROSCÒPIC DE MATÈRIA

El **balanç macroscòpic de matèria (BMM)** consisteix en l'aplicació del principi de conservació de la matèria a sistemes oberts que poden tenir un o més corrents d'entrada i/o sortida de matèria. Podem fer balanç d'un component  $i$  del sistema, dels diferents cabdals, d'un gas inert...

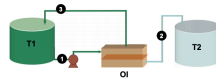
Podem fer el balanç macroscòpic de matèria d'un sistema en funció de les condicions amb què treballem:

- 1) Continu, condicions estacionàries i sense reacció química:



$$BMM_i: 0 = \sum \text{Cabals que entren}_i - \sum \text{Cabals que surten}_i$$

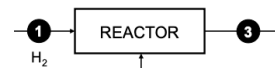
- 2) Continu i condicions no estacionàries:



$$BMM_i: \frac{dn_j}{dt} = \sum \text{Cabals que entren}_i - \sum \text{Cabals que surten}_i$$

El terme  $dn_j/dt$  s'anomena **acumulació (A)** i és nul quan treballem en condicions estacionàries. Varia en funció del cabal que estiguem utilitzant: si és el molar, s'expressa  $dn_j/dt$  on  $n$  és la quantitat de mols, si és màssic,  $dm_j/dt$  on  $m$  és la massa, i si és volumètric,  $dv_j/dt$  on  $v$  és el volum.

- 3) Continu, condicions estacionàries i amb reacció química:



$$BMM_i: 0 = \sum \text{Cabals que entren}_i - \sum \text{Cabals que surten}_i + v_i \cdot R$$

on  $R$  és la velocitat de la reacció que té lloc al reactor i s'expressa en les mateixes unitats que el cabal i  $v_i$  és el coeficient estequiomètric d' $i$  a la reacció que serà negatiu si és un reactiu, positiu si és un producte i nul si no hi participa. Per realitzar el BMM podem utilitzar unitats màssiques o molars, però quan es dona una reacció química és molt més simple utilitzar-ne de molars.

$q_i$  = cabal volumètric ( $\text{volum}^3/\text{temps}$ ),  $w_i$  = cabal molar ( $\text{mols}/\text{temps}$ ),  $m_i$  = cabal màssic ( $\text{massa}/\text{temps}$ )

També cal tenir clars alguns conceptes que fan referència a les reaccions químiques i als processos que poden tenir lloc:

La **conversió d'una reacció** és la mesura del grau d'avanç de la reacció. La conversió extensiva d'una reacció  $j$  és una magnitud pròpia d'aquesta, independent del component que considerem i s'expressa així (en mols): ( $j$  = reacció,  $i$  = reactiu/producte)

$$x_j = \frac{n(t)_j - n(t=0)_j}{v_i}$$

La conversió intensiva d'una reacció  $j$  també és una magnitud pròpia d'aquesta, independent del component que considerem i de la quantitat de matèria. S'expressa en  $\text{mol}/\text{m}^3$ :

$$\xi_j = \frac{x_j}{V} = \frac{1}{V} \cdot \frac{n(t)_j - n(t=0)_j}{v_i} = \frac{[C(t)_j] - [C(t=0)_j]}{v_i}$$

El **reactiu limitant**, el reactant que s'esgota primer, marca la conversió extensiva i intensiva màximes de la reacció.

La **conversió relativa** o **percentual** és el tan per cent de mols d'un reactiu que reacciona, respecte el total. És una magnitud adimensional que depèn de l'espècie considerada i s'expressa així:

$$\chi_i = \frac{\text{Cabals que entren}_i - \text{Cabals que surten}_i}{\text{Cabals que entren}_i}$$

Només té sentit quan hi ha un reactiu limitant a la reacció química. La conversió relativa es refereix a l'altre reactiu. No depèn de l'estequiometria de la reacció a diferència de la conversió extensiva i intensiva.

La **velocitat extensiva de la reacció** és la variació de la conversió extensiva amb el temps. És una magnitud pròpia de la reacció, independent del reactiu considerat i que s'expressa en mol/s:

$$R_j = \frac{dx_j}{dt} = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dn_i}{dt}$$

La **velocitat intensiva de la reacció** és la variació de la conversió intensiva, a volum constant, amb el temps. És una magnitud pròpia de la reacció, independent del reactiu considerat i de la quantitat total de matèria i que s'expressa en mol/(m<sup>3</sup>·s):

$$r_j = \frac{d}{V} \cdot \frac{dx_j}{dt} = \frac{d\xi_j}{dt} = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dc_i}{dt}$$

La **velocitat de generació** d'un component *i* és la suma de les velocitats extensives de totes les reaccions en què participa:

$$R_i = \sum_{j=1}^R v_{i,j} R_j$$

$\sum_{i=1}^S R_i = 0$  quan no hi ha reaccions químiques al sistema, el balanç es fa en unitats màssiques o si es fa en unitats molars però no hi ha variació global entre el número de mols dels reactius i el dels productes en les reaccions químiques implicades.

*Com podem canviar les unitats dels cabals?*

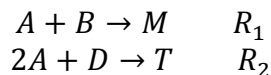
$w_i \leftrightarrow m_i$  Podem multiplicar o dividir per la massa molar del component *i*.

$w_i \leftrightarrow q_i$  Si el component *i* és un gas ideal podem utilitzar la llei dels gasos ideals:  $w_i = \frac{p \cdot q_i}{R \cdot T}$  o si no sempre podem utilitzar la massa molar i la densitat.

$q_i \leftrightarrow m_i$  Podem multiplicar o dividir per la densitat del component *i*.

Quan treballem amb gasos no és recomanable treballar amb cabals volumètrics.

Donades dues reaccions químiques en què un reactant A participa de forma limitant i simultània en més d'una reacció química:



La **selectivitat (S)** del reactant A cap a la formació del producte M o T es defineix com:

$$S_{A \rightarrow M} = \frac{\text{mols d'A que es converteixen en M}}{\text{mols d'A totals que reaccionen}} \quad S_{A \rightarrow T} = \frac{\text{mols d'A que es converteixen en T}}{\text{mols d'A totals que reaccionen}}$$

El **rendiment (Y)** per la conversió del reactant limitant A en el producte M segons la reacció anterior es defineix com:

$$Y_M = \frac{\text{mols de M formats}}{\text{mols de M esperats (Y = 100\%)}} = \frac{\text{mols d'A convertits en M}}{\text{mols d'A inicials}}$$

Ambdues són magnituds adimensionals.

En una **bifurcació** la proporció cada component respecte el total es manté constant en cada cabal. Pels components *i, h* i els cabals 1, 2 i 3:

$$\frac{w_{1,i}}{w_1} = \frac{w_{2,i}}{w_2} = \frac{w_{3,i}}{w_3} \quad \frac{w_{1,h}}{w_1} = \frac{w_{2,h}}{w_2} = \frac{w_{3,h}}{w_3}$$

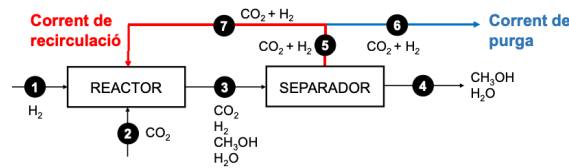


En una **unió**, la proporció de cada component respecte el total no es manté constant!

En procés en què tingui lloc una combustió i surti monòxid de carboni (CO) com a producte, s'han de plantejar les reaccions de combustió parcials (CO com a producte en comptes de CO<sub>2</sub>) i la combustió del CO.

La **recirculació** és un mecanisme que s'utilitza en alguns processos per desplaçar una reacció cap a productes. Consta d'un corrent que torna a entrar el reactor.

Normalment va acompanyat d'un corrent de **purga**, que és un corrent de sortida que evita que s'acumulin les espècies a causa de la recirculació i que s'abandoni l'estat estacionari.



La recirculació reaprofitja els reactius que no han reaccionat (quan la conversió no és del 100%). Per tant, al procés la conversió sí que serà del 100% mentre que al reactor serà la donada inicialment.

Quan dos reactius entren en proporcions estequiomètriques, reaccionen en proporcions estequiomètriques i no es separen en cap corrent, en tots els cabals continuaran estant en condicions estequiomètriques.

En sistemes on hi ha vapor d'aigua podem expressar la composició del gas de dues maneres: en **base seca** o en **base humida**. La composició en base humida és el cabal del component  $i$  entre el cabal total, tenint en compte el cabal de l'aigua, mentre que la composició en base seca és el cabal del component  $i$  entre el cabal total menys el cabal de l'aigua:

$$\%_{i,base\ humida} = \frac{w_{n,i}}{w_n} \quad \%_{i,base\ seca} = \frac{w_{n,i}}{w_n - w_{n,H_2O}}$$

La **raó molar** d'un component  $i$  a partir de la fracció molar d'aquest mateix component s'expressa així:

$$H_{n,i} = \frac{x_i}{1 - x_i} = \frac{\text{mols } i}{\text{mols totals} - \text{mols } i}$$

L'**excés** d'un reactiu s'expressa així:  $e_i = \frac{w_{entrant,i} - w_{necessari,i}}{w_{necessari,i}}$ . En una combustió parcial l'excés d'un reactiu és calcula a partir de la quantitat de mols necessaris per dur a terme la combustió completa, no la parcial.