

Ingeniería Química Básica



Francisco Jarabo Friedrich
Francisco J. García Álvarez

Esquemas

TEMA 1:
LA INGENIERÍA QUÍMICA Y SU
ENTORNO. CONCEPTOS
FUNDAMENTALES

1.1 Evolución histórica de la industria química

Industria química:

Industria que se ocupa de transformar químicamente materias primas o productos iniciales (de origen natural) en otros de mayor interés, valor añadido y utilidad.

Elaboración de productos naturales usando el fuego:

Cocción cerámica, preparación de pigmentos, obtención de vidrio y metales, conservación de alimentos y otras materias orgánicas.

Evolución artesanal y movimiento alquimista (siglo XIV):

Relación de ciencia y tecnología experimentando al azar (destiladores, cristalizadores, evaporadores, hornos).

Revolución Industrial (Gran Bretaña, siglo XVIII): Invención de la máquina de vapor aplicada a nuevas industrias; textil, papel, jabón, vidrio; se necesitaban grandes cantidades de **ácidos y álcalis fuertes**.

Procesos innovadores:

- Obtención de ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo (Roerbruck, 1749).
- Obtención de carbonato sódico mediante el proceso Leblanc (Leblanc, 1789).

En siglo XIX se establecen las **leyes químicas**: Avanza la industria química, descubriéndose nuevos productos y procesos; colorantes artificiales, neumáticos, productos farmacéuticos, explosivos, plásticos.

Renovación de los procesos clásicos:

- Obtención de ácido sulfúrico por el método de contacto (Phillips, 1870).
- Obtención de carbonato sódico mediante el proceso Solvay (Solvay, 1863).

Principios del siglo XX:

Importante desarrollo de la industria química en Alemania; proceso Haber-Bosch de síntesis de amoníaco, desarrollado por BASF en 1913.

I Guerra Mundial:

En EE.UU. desarrollan plantas de amoníaco para producir explosivos y craqueo térmico para obtener gasolina para los automóviles que Ford fabrica en serie.

II Guerra Mundial:

En EE.UU. desarrollan el proceso de fabricación de caucho artificial para producir neumáticos y el de reformado catalítico para obtener combustible octanado para aviones de combate; en Alemania desarrollan la obtención de gasolinas a partir de carbón y gas natural (proceso Fischer-Tropsch).

En la segunda mitad del siglo XX se desarrolla la Petroleoquímica (combustibles, plásticos, química fina) compitiendo al mismo nivel las industrias químicas alemanas (BASF, Bayer, Hoechst) y estadounidenses (Du Pont).

A principios del siglo XXI la industria química está madura y ha evolucionado respecto a dos condicionantes externos: crisis energética y deterioro del medio ambiente.

1.1.1 La industria química en España

España posee algunas materia primas (pirita, sal común, silvinita), pero se incorpora tarde al movimiento social producido por la Revolución Industrial.

A finales del siglo XIX se comienzan a instalar empresas químicas en España, pero el estancamiento económico debido a la I Guerra Mundial, a la recesión de 1928 y a la Guerra Civil Española limitan el desarrollo (CEPSA, 1930; UNQUINESA, 1939).

Los Planes de Desarrollo (1964) crean los “polos” de Huelva, Tarragona y Puertollano, principalmente dedicados a la Petroquímica.

Debido a su dependencia del petróleo, se produce una crisis en la industria química española entre 1975 y 1981.

En la década de 1980 se supera la crisis racionalizando los procesos productivos, pero en la década de 1990 vuelve a producirse una crisis de inversión y producción debido a la globalización de los mercados.

A comienzos del siglo XXI el futuro de la industria química española está ligado al de la Unión Europea, siendo necesario favorecer innovaciones tecnológicas que mejoren la competitividad.

1.2 Los procesos químicos actuales

Los **procesos** químicos los llevan a cabo las **empresas** químicas, que fabrican sus productos en la **plantas** químicas.

Factores que determinan la **localización de la planta** química:

- Posibilidad comercial del producto: Capacidad de producción.
- Disponibilidad y coste de materias primas: Selección de la fuente de suministro.
- Tecnología disponible: Elección del procedimiento.
- Servicios auxiliares necesarios: Combustibles, electricidad, agua, vapor.
- Consideraciones socio-económicas: Disponibilidad y coste de la mano de obra, coste del terreno, incentivos económicos.
- Consideraciones ambientales: Normativa legal, mercado de subproductos.

Características de la industria química:

- Elevada inversión en investigación y desarrollo (I+D) de nuevos productos.
- Reducción del intervalo de tiempo comprendido entre la aparición de un nuevo producto y su fabricación industrial.
- Gran cantidad de capital necesario para la construcción y puesta en marcha de una planta industrial.
- Creciente automatización de los procesos.
- Disminución progresiva de la mano de obra necesaria, debido a la automatización.
- Aumento de la fracción de capital invertido en ahorro de energía y depuración.
- Tendencia a la integración vertical de la actividad empresarial (obtención de toda una gama de productos, desde los más básicos hasta los más transformados), para absorber las fluctuaciones en la demanda de productos.

Tipos de productos químicos:

- **Productos básicos** (*commodities*): son aquéllos de gran volumen de producción y coste reducido obtenidos a partir de las materias primas naturales, utilizándose cada uno de ellos en la fabricación de un gran número de otros más elaborados (*ácido sulfúrico, amoníaco, etileno*).
- **Productos intermedios** (*pseudocommodities*): son aquéllos de gran volumen de producción que se obtienen a partir de materias primas o de productos básicos, utilizándose cada uno de ellos en la fabricación de unos pocos productos más elaborados (*fenol, cloruro de vinilo*).
- **Productos de química fina** (*fine chemicals*): son aquellos productos intermedios de elevada pureza y especificaciones rigurosas, obtenidos en cantidades moderadas, y que se emplean en la fabricación de aditivos, fármacos o reactivos (*aminoácidos, vitaminas*).
- **Especialidades** (*specialties*): son aquellos productos que tienen las características deseada (incluido su envasado) para su utilización final y que se fabrican en menor escala pero en un gran número, siendo su valor añadido muy elevado (*insecticidas, detergentes*).

Algunos importantes procesos químicos actuales

Fuente	Materia prima	Industrias y productos básicos	Utilización
Atmósfera	Aire	Destilación: nitrógeno, oxígeno	Atmósferas inertes Combustiones
	Agua dulce	Electrólisis: hidrógeno	Hidrogenaciones
Hidrosfera	Agua de mar	Evaporación: cloruro sódico Proceso Solvay: carbonato sódico Electrólisis húmeda: cloro, sosa cáustica Electrólisis seca: cloro, sodio	Álcalis Vidrio Cloraciones
		Bromo	Diversos usos

Algunos importantes procesos químicos actuales

Fuente	Materia prima	Industrias y productos básicos	Utilización
Litosfera	Sílice	Industria del vidrio	Construcción, Óptica
	Arcilla	Industria cerámica	Construcción
	Caliza	Horno de cal	Álcalis
		Industria del cemento	Aglomerante
	Yeso	Industria del yeso	Aglomerante
	Azufre y sulfuros metálicos	Industria metalúrgica	Diversos usos
		Tostación: ácido sulfúrico	Abonos
	Rocas fosfáticas	Ácido fosfórico, fosfato potásico	Abonos
	Sales potásicas	Cloruro potásico, nitrato potásico	Abonos
Carbón	Carboquímica	Colorantes, perfumes Plásticos, cauchos Droguería, farmacia	
Petróleo	Petroleoquímica	Abonos, explosivos Disolventes, pinturas	

Algunos importantes procesos químicos actuales

Fuente	Materia prima	Industrias y productos básicos	Utilización
Biosfera	Vegetales	Almidón, sacarosa	Alimentación
		Látex, caucho, aguarrás	Neumáticos Pinturas
		Celulosa, rayón, industria papelera	Papel Vestido
	Animales	Algas, agar-agar	Alimentación
		Leche, lana, huesos, piel	Diversos usos
		Grasas, alcoholes grasos	Jabones Alimentación

1.3 Racionalización de la industria química: la Ingeniería Química

Ingeniería Química:

Disciplina que aporta un patrón de análisis y solución de los problemas de la industria química.

Orígenes europeos (G.E. Davis, Gran Bretaña, 1887) pero rápida expansión americana (L.M. Norton, EE.UU., 1888); en Alemania prevalece el “ingeniero de procesos” (“Verfahrensingenieur”) hasta 1960.

Primera etapa:

Descripción de secuencias de operaciones que tienen lugar en los procesos químicos.

Operación básica (A.D. Little, 1918):

Primera herramienta conceptual que considera etapas comunes a diferentes procesos que pueden ser estudiados de forma independiente.

Fenómenos de transporte (R.B. Bird, 1960):

Nuevo concepto que hace énfasis en la comprensión de los principios físicos; las operaciones básicas se fundamentan en el transporte de tres propiedades, cuya analogía puede permitir un tratamiento unificado.

Independencia de las disciplinas madres (generalización y abstracción):

Estudio de los procesos químicos mediante un conocimiento detallado de las operaciones básicas que se fundamentan en el transporte de propiedades (materia, energía, momento), la termodinámica y la cinética química.

Etapas de diversificación:

Tecnología ambiental, energética y alimentaria; polímeros, plásticos, materiales cerámicos y materiales compuestos; dinámica, simulación y control de procesos; economía y estrategia de procesos.

Principios del siglo XXI:

Técnicas de cálculo para resolver modelos complejos, utilización de ordenadores como herramientas de análisis y diseño.

Tecnologías de tratamiento de residuos

Tipo de tratamiento	Contaminante tratado	Operación empleada
<i>Efluentes gaseosos</i>		
Físico	Partículas en suspensión	Sedimentación Centrifugación Filtración
	Olores	Adsorción
Químico	Partículas en suspensión	Lavado
	Óxidos de azufre	Absorción
	Óxidos de nitrógeno	Absorción Reducción catalítica

Tecnologías de tratamiento de residuos

Tipo de tratamiento	Contaminante tratado	Operación empleada
<i>Aguas residuales</i>		
Previo	Sólidos gruesos	Sedimentación Trituración Cribado
	Aceites y grasas	Sedimentación
Primario	Sólidos en suspensión	Sedimentación Floculación Flotación
	Acidez	Neutralización
Secundario	Materia orgánica	Lagunas de aireación Filtros percoladores Fangos activados Digestión aerobia Digestión anaerobia Microfiltración
	Sólidos en suspensión	Sedimentación Flotación

Tecnologías de tratamiento de residuos

Tipo de tratamiento	Contaminante tratado	Operación empleada
<i>Aguas residuales</i>		
Terciario	Diversos contaminantes específicos	Sedimentación; Filtración Adsorción Intercambio iónico Destilación; Extracción Congelación Ósmosis inversa Electrodiálisis
Diverso	Diversos contaminantes específicos	Precipitación Oxidación Reducción Desorción
	Desinfección	Cloración Ozonización Irradiación

Tecnologías de tratamiento de residuos

Tipo de tratamiento	Contaminante tratado	Operación empleada
<i>Residuos sólidos</i>		
Eliminación	Residuos agrarios, urbanos e industriales	Vertido controlado Incineración
Aprovechamiento químico	Residuos agrarios	Compostaje
	Residuos urbanos	Compostaje
	Residuos industriales	Tratamientos específicos
Aprovechamiento energético	Residuos agrarios	Procesos termoquímicos (combustión, gasificación, pirólisis) Procesos bioquímicos (fermentación alcohólica, digestión anaerobia)
	Residuos urbanos	Procesos termoquímicos
Reciclado	Residuos urbanos	Separación selectiva y reutilización

1.3.1 La Ingeniería Química en España

Modelos paralelos desde 1922 (modelo alemán), adecuados a las circunstancias de la industria química española:

- **Licenciado en Química (Especialidad Industrial)**, por las Facultades de Ciencias o Facultades de Química, considerando la Ingeniería Química como un anexo sobre ingeniería.
- **Ingeniero Industrial (Especialidad Química)**, por las Escuelas Técnicas Superiores de Ingenieros Industriales, considerando la Ingeniería Química como un anexo sobre química.

En la década de 1980 ambas enseñanzas incluían programas homologables internacionalmente; **se hacía Ingeniería Química sin existir Ingenieros Químicos.**

En 1987 se reforman los planes de estudio y se establece el título universitario oficial de Ingeniero Químico. Se dispone así del marco que permitirá desarrollar los contenidos conceptuales propios de la Ingeniería Química de forma independiente

El llamado “proceso de Bolonia” ya es otra historia

1.4 Nuevas tendencias de la Ingeniería Química

Procesos:

- Desarrollo de procesos socialmente aceptables.
- Desarrollo de procesos con materias primas alternativas.
- Diseño de plantas de menor tamaño.
- Desarrollo de procesos híbridos.

Productos:

- Productos ambientalmente aceptables.
- Materiales avanzados.
- Productos químicos especiales.

Herramientas:

- Instrumentación avanzada.
- Simulación por ordenador.
- Aplicaciones de la inteligencia artificial:
 - Sistemas expertos.
 - Redes neuronales.
 - Lógica difusa.
 - Algoritmos genéticos.

Aparatos utilizados para algunas operaciones

Operación	En el laboratorio	En una planta de proceso
Medida de fluidos	Medidores de volumen: <ul style="list-style-type: none"> ● Probetas ● Pipetas ● Buretas 	Medidores de caudal: <ul style="list-style-type: none"> ● Venturímetros ● Diafragmas ● Rotámetros
Transporte de fluidos	Recipientes: <ul style="list-style-type: none"> ● Botellas ● Frascos ● Bombonas 	Tuberías Aparatos de impulsión: <ul style="list-style-type: none"> ● Bombas ● Compresores Aparatos de regulación: <ul style="list-style-type: none"> ● Válvulas
Calentamiento	Mechero Bunsen	Horno
	Manta calefactora	Cambiador de calor: <ul style="list-style-type: none"> ● de doble tubo ● de carcasa y tubos ● de placas

Aparatos utilizados para algunas operaciones

Operación	En el laboratorio	En una planta de proceso
Enfriamiento	Refrigerante	
Separación líquido-líquido	Embudo de decantación	Sedimentadores: <ul style="list-style-type: none"> ● Decantador ● Espesador
Separación sólido-líquido	Embudo y papel de filtro Embudo Buchner	Filtros: <ul style="list-style-type: none"> ● de presión ● de vacío ● centrifugo
Lavado de gases	Burbujeador	Columna de relleno: <ul style="list-style-type: none"> ● con anillos ● con sillas

Aparatos utilizados para algunas operaciones

Operación	En el laboratorio	En una planta de proceso
Destilación	Alambique	Columna de platos: <ul style="list-style-type: none">● perforados● de campanas
Reacciones químicas	Matraces: <ul style="list-style-type: none">● Erlenmeyer● Esférico Vasos de precipitado	Reactores: <ul style="list-style-type: none">● tanques agitados● tubulares
Instrumentación	De análisis químico	De control de procesos

1.5 Ingeniería Química y procesos industriales

Definición de Ingeniería Química (J. Cathalá, 1951 y M. Letort, 1961):

“Arte de concebir, calcular, diseñar, hacer construir y hacer funcionar instalaciones donde efectuar a escala industrial cualquier transformación química u operación física de separación inmediata”.

Disciplina que **sistematiza** los conceptos físicos y químicos para su aplicación al diseño, desarrollo y operación de procesos a **escala industrial**.

Participa en el **sector químico** y en otros sectores industriales:

- Metalurgia
- Producción de energía
- Tecnología ambiental
- Tecnología alimentaria

Industria química: Obtención de **productos** a partir de **materias primas**.

Proceso químico: Diversas operaciones relacionadas entre sí; reacciones químicas y operaciones físicas de tratamiento o separación (**Figura 1.1**).

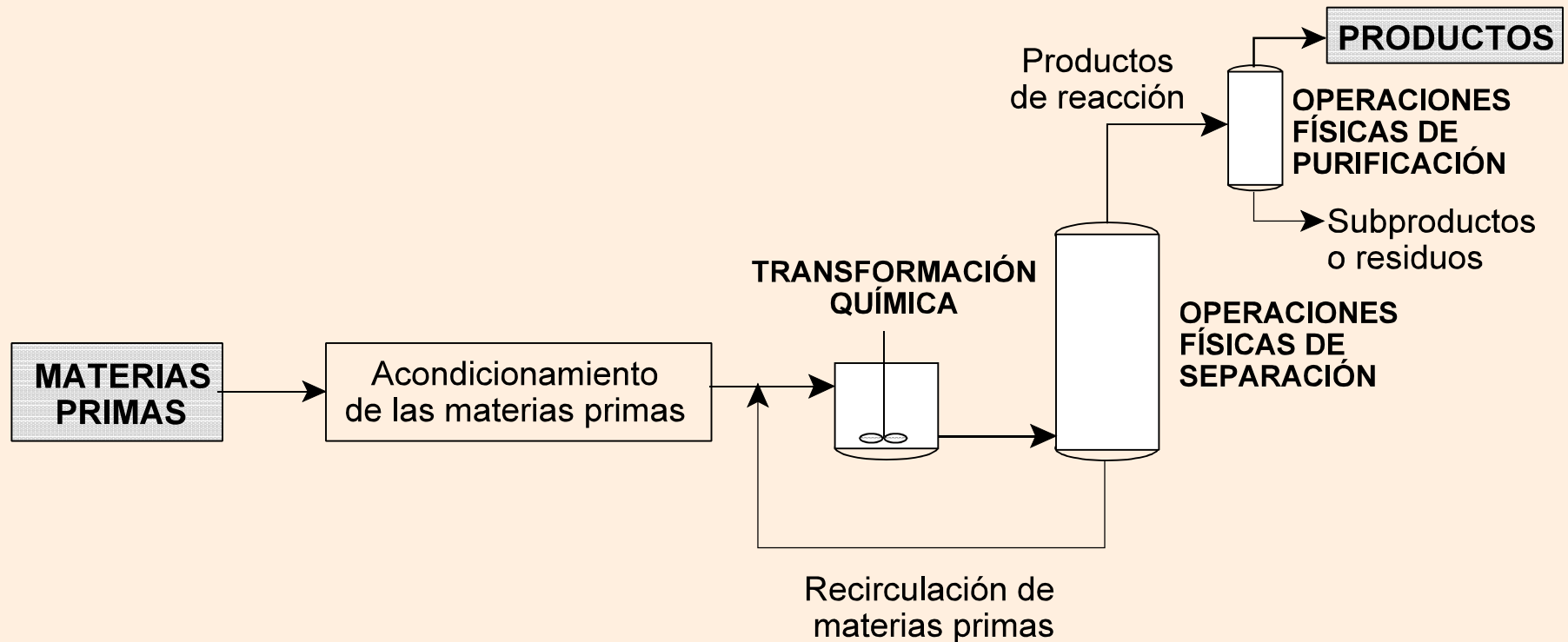


Figura 1.1: Procesos químico-industriales.

Bases del conocimiento para el estudio de los procesos químicos:
(Figura [1.2](#)):

- Estado de equilibrio: Equilibrio entre fases, equilibrio químico.
- Procesos cinéticos: Fenómenos de transporte, cinética química.
- **Ecuaciones de conservación** (balances): Materia, energía, momento.
- Aspectos complementarios: Propiedades de los materiales; instrumentación y control; economía, estrategia, optimización.

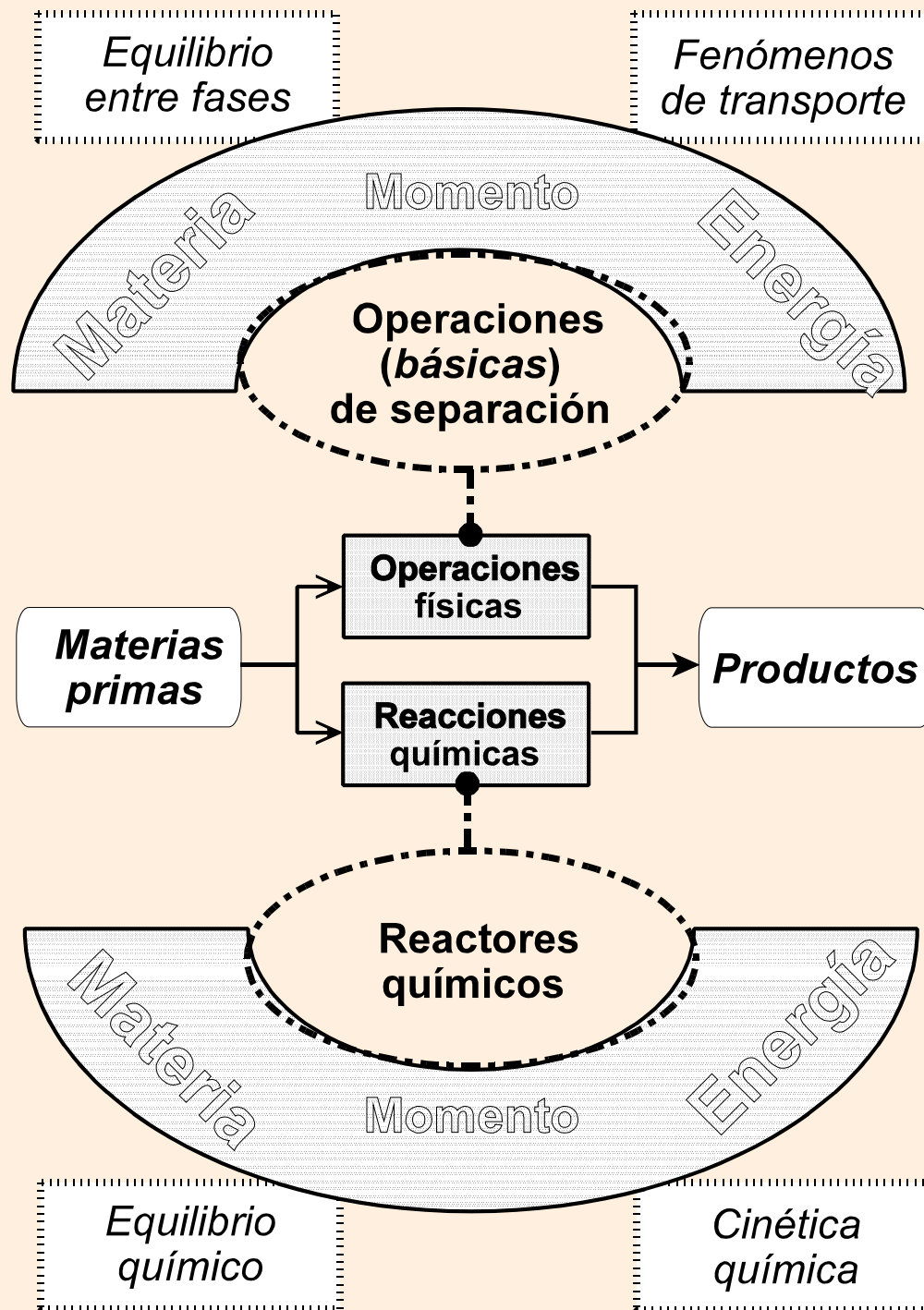


Figura 1.2: Estudio de los procesos químico-industriales.

1.6 Sistemas de magnitudes y unidades

Magnitud: Propiedad o cualidad física susceptible de medida, por lo que puede ser expresada cuantitativamente.

Unidad: Valor obtenido al fijar arbitrariamente la cantidad de una magnitud y que va a ser utilizada como referencia para medir su valor por comparación.

Sistema de magnitudes: Conjunto de magnitudes **fundamentales** (elegidas arbitrariamente) y **derivadas** (obtenidas a partir de las fundamentales mediante ecuaciones de definición) con las cuáles se pueden definir todas las variables y propiedades que intervienen en un fenómeno.

Sistema de unidades: Conjunto reducido de unidades, elegido arbitrariamente, que permite medir todas las magnitudes.

Diversos sistemas de magnitudes (absolutos, técnicos, ingenieriles) y de unidades (métrico, inglés), normalizados por la *XI Conferencia General de Pesas y Medidas* (París, 1960) en el **Sistema Internacional de Unidades, S.I.**, declarado de uso legal en España (Ley 3/1987, de 18 de marzo, de Metrología, y Reales Decretos posteriores que la desarrollan).

Se definen:

- Magnitudes fundamentales básicas y suplementarias.
- Magnitudes derivadas.
- Unidades fundamentales básicas y suplementarias.
- Unidades derivadas.
- Múltiplos, submúltiplos y nombres especiales de unidades.

1.6.1 Conversión de unidades

Factor de conversión: Número de unidades de una magnitud de un sistema de unidades en una unidad de la misma magnitud de otro sistema.

Los factores de conversión de las magnitudes fundamentales de los distintos sistemas de unidades son siempre experimentales.

Los factores de conversión de las magnitudes derivadas de los distintos sistemas de unidades se calculan a partir de los factores de conversión de las magnitudes fundamentales.

1.6.2 Ecuaciones dimensionales

Dimensión: Característica de una magnitud física expresada en términos de sus unidades fundamentales, de forma simbólica (M, L, t, T).

Las ecuaciones deducidas a partir de leyes físicas son siempre dimensionalmente homogéneas.

Módulo adimensional: Combinación de variables tal, que sus dimensiones se anulan.

Las ecuaciones empíricas deducidas como resultado de la experimentación pueden no ser dimensionalmente homogéneas (por lo que sólo serán válidas si se utilizan con las unidades empleadas para obtenerlas).

Generalmente se representan las ecuaciones empíricas mediante módulos adimensionales con ayuda de una técnica denominada **análisis dimensional**.

1.7 Definiciones básicas relativas a un sistema

Sistema: Región del espacio perfectamente definida y circunscrita por unos **límites** a los efectos de su análisis; la región externa a los límites se denomina **entorno**.

La elección de un sistema es **arbitraria**, aunque **no** necesariamente **sencilla**.

Sistema abierto (continuo; con flujo): Sistema en el que se producen intercambios de **materia** con su entorno.

Sistema cerrado (por lotes; sin flujo): Sistema aislado de su entorno.

Propiedad: Característica medible o calculable de un sistema.

Propiedad intensiva: Propiedad **independiente** de la cantidad de materia del sistema.

Propiedad extensiva: Propiedad **dependiente** de la cantidad de materia del sistema.

Estado: Conjunto único de propiedades de un sistema en un momento dado; sólo depende de sus propiedades intensivas.

Ecuación de estado: Relación matemática entre las propiedades que caracterizan el estado de un sistema.

Fase: Estado completamente homogéneo y uniforme de la materia.

1.8 El estado de equilibrio

Un sistema está en equilibrio cuando su estado no puede experimentar ningún cambio espontáneo.

Características:

- El equilibrio es dinámico, consecuencia de la igualdad de velocidades para alcanzarlo y abandonarlo.
- Un sistema tiende espontáneamente a alcanzar el equilibrio.
- Si se modifica alguno de los factores que determinan el equilibrio, el sistema tenderá a compensar esta modificación (principio de **LeChate-lier**).
- El estado de equilibrio no depende del camino seguido para alcanzarlo.
- El equilibrio se logra cuando se compensan dos tendencias opuestas: mínima energía y máxima entropía.

Grados de libertad: Número de propiedades de un sistema que definen el estado de equilibrio.

Regla de las fases (Gibbs): Relaciona los grados de libertad con el número de componentes y el número de fases de un sistema:

$$F + L = C + 2 \quad [1.1]$$

1.8.1 Equilibrio entre fases

La condición de equilibrio entre fases implica el reparto de cada componente entre las fases según proporciones que sólo dependen de T y P.

Coefficiente de reparto: Relación utilizada para expresar el equilibrio entre las fases:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} \quad [1.2]$$

- Sistemas líquido - vapor: **Ley de Dalton - Raoult:**

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^o}{P} \quad [1.3]$$

- Sistemas líquido - gas: **Ley de Henry:**

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{H_i}{P} \quad [1.4]$$

Diagramas de equilibrio: Representaciones gráficas sobre el estado de equilibrio en diferentes condiciones.

1.8.2 Equilibrio químico

Ecuación estequiométrica: Representación de la naturaleza de un cambio químico, según las proporciones (coeficientes estequiométricos) en que se combinan las especies:



Constante de equilibrio: Descripción del estado de equilibrio químico; para sistemas ideales (para P y T constantes):

$$K = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b} \quad [1.6]$$

1.9 La evolución hacia el equilibrio

Los cambios de un sistema que tiende hacia el equilibrio se expresan mediante **leyes cinéticas**, que no están tan bien establecidas como las del estado de equilibrio.

1.9.1 Fenómenos de transporte

La velocidad con la que un sistema evoluciona hacia el equilibrio, provocando un transporte, es directamente proporcional al **potencial impulsor** (diferencia entre las condiciones real y de equilibrio) e inversamente proporcional a la **resistencia** que el sistema opone a dicho transporte (formalismo de ley de Ohm):

$$\phi = \frac{d\Gamma}{dt} = \frac{\Delta \Pi}{R} \quad [1.7]$$

1.9.2 Cinética química

La velocidad con que un sistema reaccionante evoluciona hacia el equilibrio depende de diversos factores, cuya formulación se denomina **ecuación cinética**:

$$r_i = \frac{dN_i}{dt} = f(C, T, \eta) \quad [1.8]$$

TEMA 2: ECUACIONES DE CONSERVACIÓN

2.1 Ecuaciones de conservación: modelos

Únicos cambios posibles que puede sufrir un sistema:

- Materia (masa o composición).
- Energía (cantidad o calidad).
- Movimiento (velocidad o dirección).

Leyes de conservación de las propiedades extensivas: El estado de un sistema está absolutamente definido cuando están especificadas su cantidad y composición de materia, su energía total y las componentes de velocidad de que está animado:

- Conservación de la materia.
- Conservación de la energía.
- Conservación del momento.

Ecuación de conservación (balance): Expresión de una ley de conservación de una propiedad extensiva de un sistema:

$$E + G = S + A \quad [2.1]$$

E: Velocidad de entrada de propiedad al sistema.

G: Velocidad de generación de propiedad en el interior del sistema.

S: Velocidad de salida de propiedad del sistema.

A: Velocidad de acumulación de propiedad en el interior del sistema.

Modelo matemático:

- Ecuaciones de conservación
- Ecuaciones de estado
- Ecuaciones de equilibrio
- Ecuaciones cinéticas

Tipos de modelos (materia como medio continuo):

- **Macroscópico**, fenomenológico, o de “caja negra”:

- Se desconoce el funcionamiento interno del sistema.
- Se representa el sistema como relación entre salidas y entradas.
- Baja complejidad matemática: aplicación de ecuaciones de conservación a recintos finitos produce ecuaciones algebraicas.

- **Microscópico**, representacional, o de “caja con mecanismos”:
 - Se establecen hipótesis sobre mecanismos internos (que hay que comprobar).
 - Se intenta representar conceptualmente el sistema.
 - Alta complejidad matemática: aplicación de ecuaciones de conservación a elementos diferenciales produce ecuaciones diferenciales.

2.2 La ecuación general de conservación

Ecuación de conservación genérica para las tres propiedades extensivas (materia, energía, momento):

$$A = (E - S) + G \quad [2.2]$$

Aplicarla al elemento que se indica en la **Figura 2.1**.

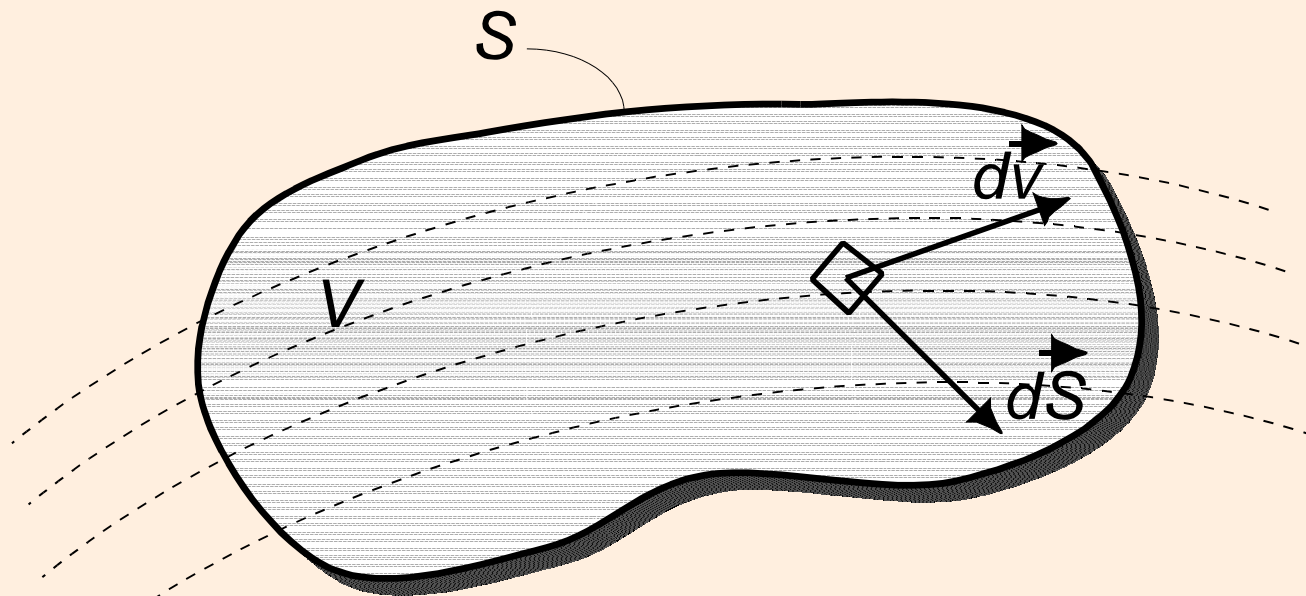


Figura 2.1: Elemento microscópico de fluido.

Acumulación:

$$A = \int_V \frac{\partial \Pi}{\partial t} dV \quad [2.3]$$

Salida neta ($E - S$), debida a la circulación del fluido (**transporte másico** o **flujo advectivo**) o al potencial impulsor (que origina un flujo):

$$(E - S) = - \int_S \Pi \cdot \vec{v} \cdot d\vec{S} - \int_S \phi dS \quad [2.4]$$

Generación:

$$G = \int_V G dV \quad [2.5]$$

Sustituyendo términos en [\[2.2\]](#):

$$\int_V \frac{\partial \Pi}{\partial t} dV = - \int_S \Pi \cdot \vec{v} \cdot d\vec{S} - \int_S \phi d\vec{S} + \int_V G dV \quad [2.6]$$

Ecuación general para aplicación microscópica o macroscópica, aplicando condiciones límites para facilitar su resolución.

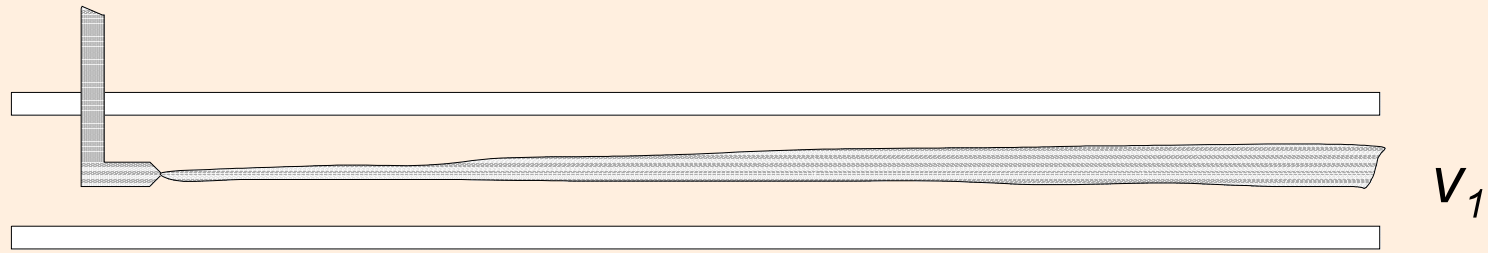
2.3 Análisis microscópico

Integrando [2.6] transformada a integrales de volumen (teorema de Gauss-Ostrogradskii):

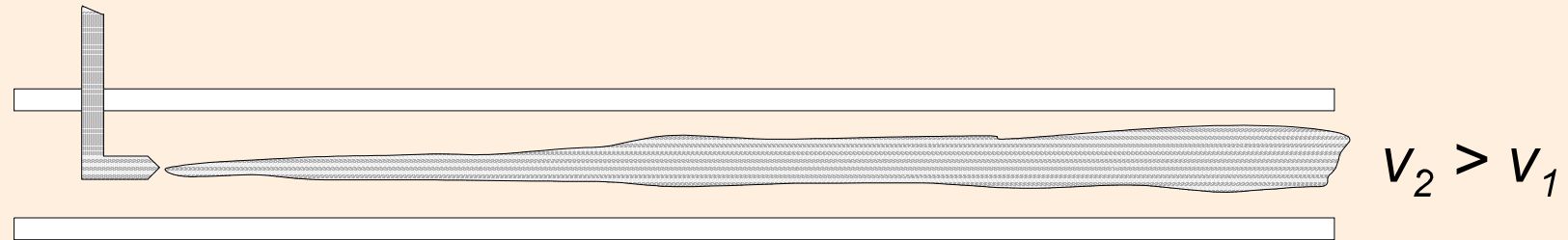
$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} = - \nabla \cdot (\Pi \cdot \vec{v}) - \nabla \cdot \phi + G \quad [2.7]$$

2.3.1 Régimen de circulación de un fluido: mecanismos de transporte

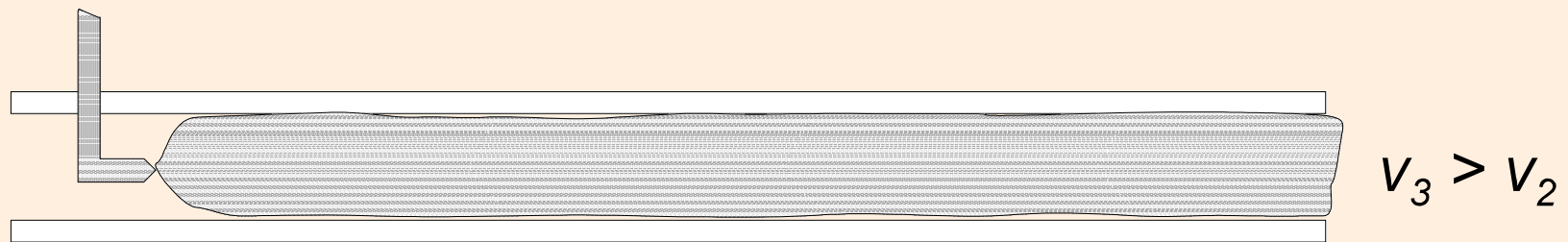
Cuando la velocidad de un fluido no es nula, pueden darse distintas condiciones de circulación (Reynolds, 1883), según muestra la **Figura 2.2**:



Laminar



Transición



Turbulento

Figura 2.2: Experimento de Reynolds.

Definición de **regímenes de circulación** del fluido y los **mecanismos de transporte** de las propiedades extensivas:

- **Régimen laminar:** Velocidad baja del fluido, sus partículas circulan en trayectorias paralelas, no hay mezcla macroscópica y las moléculas se desplazan debido al gradiente de concentración de propiedad (**transporte molecular**).
- **Régimen turbulento:** Velocidad alta del fluido, sus partículas se desplazan en todas direcciones, hay mezcla de grupos de moléculas al azar y los grupos de moléculas se desplazan debido a una contribución adicional dominante, superpuesta al transporte molecular (**transporte convectivo**).

Los regímenes de circulación se distinguen mediante el **módulo de Reynolds**, cociente entre las fuerzas de inercia y las fuerzas de rozamiento:

$$Re = \frac{v \rho D}{\mu} \quad [2.8]$$

Para régimen *laminar* predomina el rozamiento, y **Re < 2.100**.

Para régimen *turbulento* predomina la inercia, y **Re > 10.000**.

2.3.2 Ecuaciones cinéticas de transporte

2.3.2.1 Transporte molecular: propiedades de transporte

En régimen laminar se produce transporte molecular, definido mediante la ecuación cinética genérica:

$$\phi = \frac{\textit{Potencial impulsor}}{\textit{Resistencia}} = \frac{\Delta \Pi}{R} \quad [2.9]$$

Materia: Ley de Fick

$$\phi_z = N_{Az} \left[\frac{\text{mol } A}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = - D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad [2.10]$$

Energía: Ley de Fourier

$$\phi_z = q_z \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = - k \frac{dT}{dz} = - \frac{k}{\rho C_p} \frac{d(\rho C_p T)}{dz} \quad [2.11]$$

Cantidad de movimiento: Ley de Newton

$$\vec{\Phi}_z = \vec{\tau}_{zx} \left[\frac{\text{kg } m}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = - \mu \frac{dv_x}{dz} = - \frac{\mu}{\rho} \frac{d(\rho v_x)}{dz} \quad [2.12]$$

Ecuaciones generalizables a las tres dimensiones para sustituirla en la ecuación de conservación microscópica, [\[2.7\]](#):

$$\phi = - \delta \nabla \Pi \quad [2.13]$$

Simplificando la ecuación de conservación para régimen laminar pueden obtenerse **en algunos casos** los valores de concentración, temperatura o velocidad en todos los puntos del sistema.

2.3.2.2 Transporte convectivo: coeficientes de transporte

En régimen turbulento se produce transporte convectivo, que obliga a un análisis empírico formalmente similar al del transporte molecular, [\[2.9\]](#), definiendo el **coeficiente de transporte individual** (referido a una sola fase):

$$\phi = \frac{\Delta \Pi}{R} = \frac{\Delta \Pi}{\frac{1}{\epsilon}} = \epsilon \Delta \Pi \quad [2.14]$$

Materia (Coeficiente individual de transferencia de materia):

$$\phi = N_A \left[\frac{\text{mol } A}{m^2 \text{ s}} \right] = k_C (C_{A0} - C_A) \quad [2.15]$$

Energía (Coeficiente individual de transmisión de calor):

$$\phi = q \left[\frac{J}{m^2 \text{ s}} \right] = h (T_o - T) \quad [2.16]$$

Cantidad de movimiento (Factor de rozamiento superficial):

$$\phi = \tau \left[\frac{\text{kg } m}{m^2 \text{ s}^2} \right] = - \frac{1}{2} f \rho v^2 \quad [2.17]$$

Transporte convectivo en sistemas de más de una fase (**Figura 2.3**).

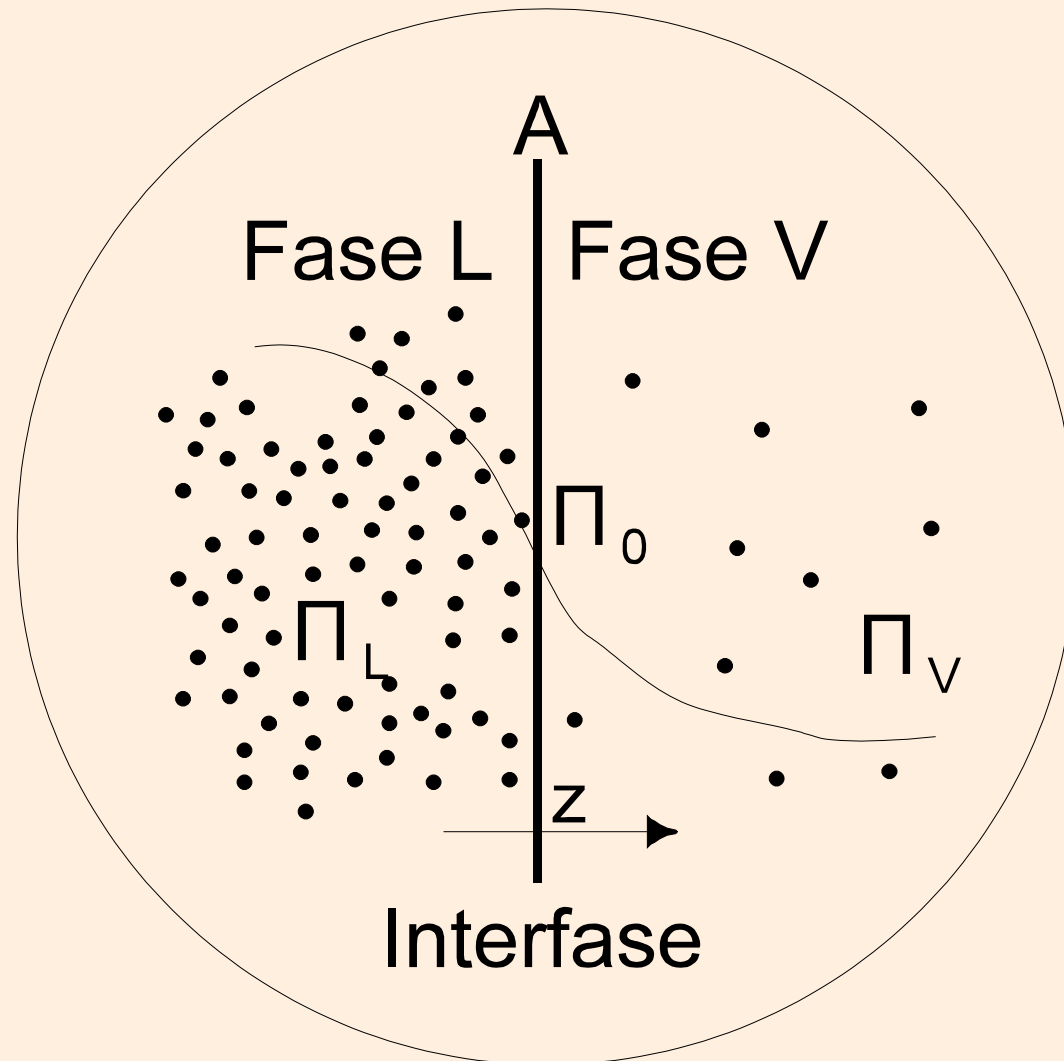


Figura 2.3: Transporte de propiedad entre fases.

Resistencias en serie (la resistencia interfacial se desprecia porque puede considerarse en equilibrio) producen un flujo:

$$\phi = \frac{\Pi_V - \Pi_o}{\frac{1}{\epsilon_V}} = \frac{\Pi_o - \Pi_L}{\frac{1}{\epsilon_L}} = \frac{\Pi_V - \Pi_L}{\frac{1}{\epsilon_V} + \frac{1}{\epsilon_L}} \quad [2.18]$$

Se define un **coeficiente de transporte global**, basado en la suma de resistencias:

$$\frac{1}{\zeta} = \frac{1}{\epsilon_V} + \frac{1}{\epsilon_L} \quad [2.19]$$

2.4 Análisis macroscópico

Se aplica la ecuación general de conservación:

$$\int_V \frac{\partial \Pi}{\partial t} dV = - \int_S \Pi \cdot \vec{v} \cdot d\vec{S} - \int_S \phi d\vec{S} + \int_V G dV \quad [2.20]$$

Se aplica a un sistema genérico como el de la **Figura 2.4**:

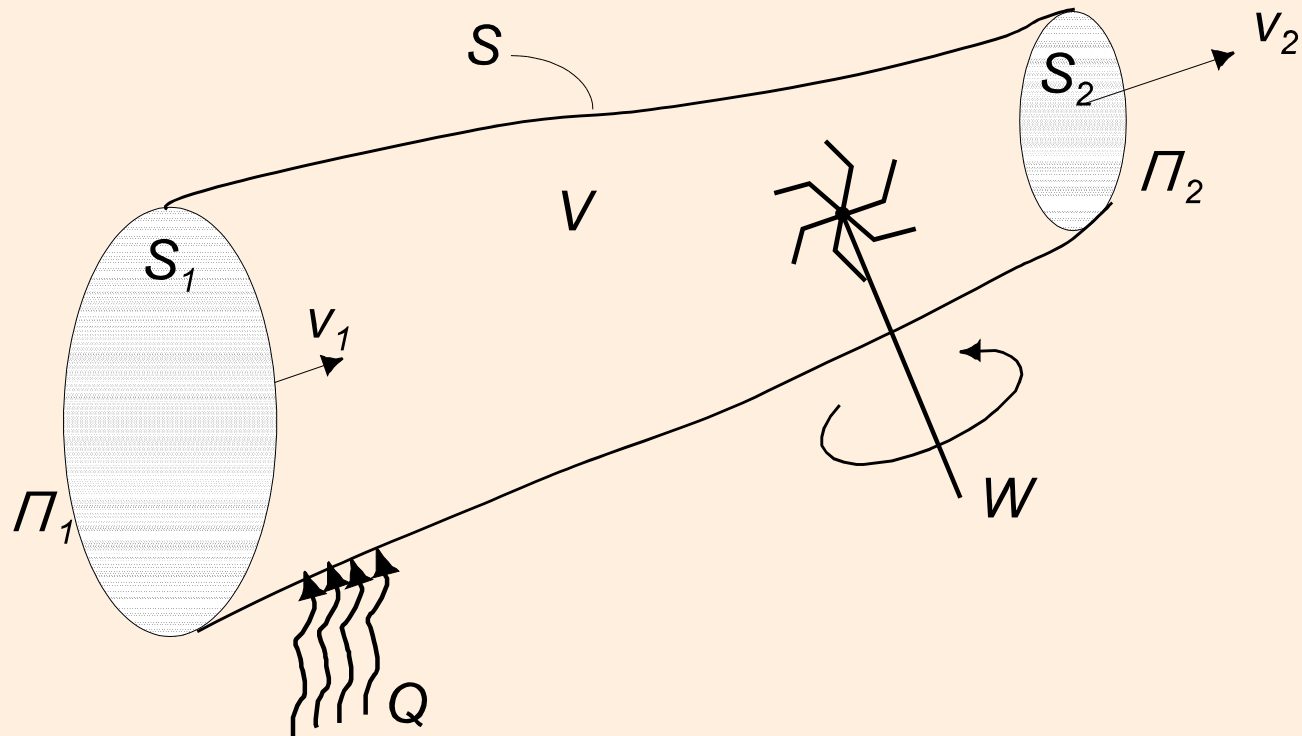


Figura 2.4: Elemento macroscópico de fluido.

Se obtiene la ecuación de conservación **macroscópica**:

$$\frac{d}{d t} \left(\Pi_m V \right) = \left[\Pi_1 Q_1 - \Pi_2 Q_2 \right] - \sum_S \phi \cdot \vec{S} + G_m V \quad [2.21]$$

2.4.1 Balance macroscópico de materia

Aplicación de la ecuación [2.21] a un componente i :

$$\begin{aligned}\Pi &= \rho_i \\ \Pi_m V &= \rho_{im} V = m_{iT} \\ - \sum_S \phi \cdot \vec{S} &= \vec{n}_{i1} \vec{S}_1 - \vec{n}_{i2} \vec{S}_2 + \vec{n}_i \vec{S} \\ G_m V &= r_{im} V\end{aligned}\tag{2.22}$$

Resultando:

$$\frac{d}{dt} (m_{iT}) = \left[\rho_{i1} Q_1 - \rho_{i2} Q_2 \right] + \left[\vec{n}_{i1} \vec{S}_1 - \vec{n}_{i2} \vec{S}_2 + \vec{n}_i \vec{S} \right] \quad [2.23]$$
$$+ r_{im} V$$

Simplificaciones:

- No hay flujo de materia a través de \mathbf{S} .
- El transporte molecular a través de \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 es despreciable cuando hay movimiento del fluido.

Resulta la **ecuación macroscópica de conservación del componente i**:

$$\frac{d}{dt} (m_{iT}) = [\rho_{i1} Q_1 - \rho_{i2} Q_2] + r_{im} V \quad [2.24]$$

Sumando todas las ecuaciones de los componentes individuales:

$$\sum_i m_{iT} = m_T$$

$$\sum_i \rho_i = \rho$$

[2.25]

$$\sum_i r_{im} = 0$$

Resulta la **ecuación macroscópica de conservación de la materia total**:

$$\frac{d}{dt} (m_T) = [\rho_1 Q_1 - \rho_2 Q_2]$$

[2.26]

Desaparece el término de generación, ya que la materia total generada en el sistema es nula en unidades másicas; en unidades molares podría permanecer, ya que el número total de moles no necesariamente se conserva.

2.4.2 Balance macroscópico de energía

Aplicación de la ecuación [2.21] con los siguientes términos:

$$\begin{aligned}\Pi &= \rho (E_c + E_p + U) \\ \Pi_m V &= E_{cT} + E_{pT} + U_T \\ - \sum_S \phi \cdot \vec{S} &= \bar{q}_1 \vec{S}_1 - \bar{q}_2 \vec{S}_2 + \bar{q} \vec{S} \\ G_m V &= P_1 (\vec{v}_1 \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \vec{S}_2) + W\end{aligned}\tag{2.27}$$

Resultando:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (E_{cT} + E_{pT} + U_T) = & \\ & \left[(E_{c1} + E_{p1} + U_1) \rho_1 Q_1 - (E_{c2} + E_{p2} + U_2) \rho_2 Q_2 \right] + \quad [2.28] \\ & + \left[\vec{q}_1 \vec{S}_1 - \vec{q}_2 \vec{S}_2 + \vec{q} \vec{S} \right] + \\ & + \left[P_1 (\vec{v}_1 \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \vec{S}_2) + W \right] \end{aligned}$$

Simplificaciones:

- El transporte molecular a través de \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 es despreciable cuando hay movimiento del fluido.
- El flujo de calor a través de \mathbf{S} se representa por Q .

Resulta la **ecuación macroscópica de conservación de la energía total**:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (E_{cT} + E_{pT} + U_T) = \\ \left[(E_{c1} + E_{p1} + U_1) \rho_1 Q_1 - (E_{c2} + E_{p2} + U_2) \rho_2 Q_2 \right] + \text{[2.29]} \\ + Q + \left[P_1 (\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2) + W \right] \end{aligned}$$

2.4.3 Balance macroscópico de cantidad de movimiento

Aplicación de la ecuación [2.21] con los siguientes términos:

$$\Pi = \rho \vec{v}$$

$$\Pi_m V = \vec{p}_T$$

$$- \sum_S \phi \cdot \vec{S} = \vec{R}_1 \vec{S}_1 - \vec{R}_2 \vec{S}_2 - \vec{T} \vec{S} \quad [2.30]$$

$$G_m V = P_1 (\vec{v}_1 \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \vec{S}_2) + F + m_T g$$

Resultando:

$$\frac{d}{dt} \vec{p}_T = \left[\rho_1 \vec{v}_1 Q_1 - \rho_2 \vec{v}_2 Q_2 \right] + \left[\vec{R}_1 \vec{S}_1 - \vec{R}_2 \vec{S}_2 - \vec{T} \vec{S} \right] + \left[P_1 (\vec{v}_1 \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \vec{S}_2) + F + m_T g \right] \quad [2.31]$$

Simplificaciones:

- El transporte molecular a través de \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 es despreciable cuando hay movimiento del fluido.

Resulta la **ecuación macroscópica de conservación de cantidad de movimiento** (balance de fuerzas), cuya aplicación es muy poco frecuente:

$$\frac{d}{dt} \vec{p}_T = \left[\rho_1 \vec{v}_1 Q_1 - \rho_2 \vec{v}_2 Q_2 \right] - \left[\vec{T} \vec{S} \right] + \left[P_1 \left(\vec{v}_1 \vec{S}_1 \right) - P_2 \left(\vec{v}_2 \vec{S}_2 \right) + F + m_T g \right] \quad [2.32]$$

TEMA 3: BALANCES DE MATERIA

3.1 Conceptos básicos

Aplicación de la ecuación de conservación genérica:

$$E + G = S + A \quad [3.1]$$

Ecuación de conservación del componente i , macroscópica:

$$\frac{d}{dt} (m_{iT}) = [\rho_{i1} Q_1 - \rho_{i2} Q_2] + r_{im} V \quad [3.2]$$

Ecuación de conservación de la materia total, macroscópica:

$$\frac{d}{dt} (m_T) = [\rho_1 Q_1 - \rho_2 Q_2] \quad [3.3]$$

Balance de materia indispensable para:

- Tratamiento teórico de operaciones de separación y de reactores químicos.
- Completar datos en la elaboración de un proyecto.
- Comprobación de instalaciones en funcionamiento para determinar sus rendimientos.

3.1.1 Diagrama de flujo

Diagrama de flujo: Representación simbólica de los diferentes componentes de un proceso, con objeto de organizar la información disponible de la forma más conveniente para efectuar los cálculos posteriores.

Se representan **operaciones** (separadores, reactores) con **bloques geométricos** (rectángulos, círculos); se representan **corrientes** con **líneas con flechas**.

Se suelen añadir los valores (con unidades) de las variables conocidas y símbolos algebraicos (con unidades) para las variables desconocidas.

Sobre el diagrama de flujo se definen los límites del sistema, cuyo tamaño variará según las necesidades de cálculo (**Figura 3.1**):

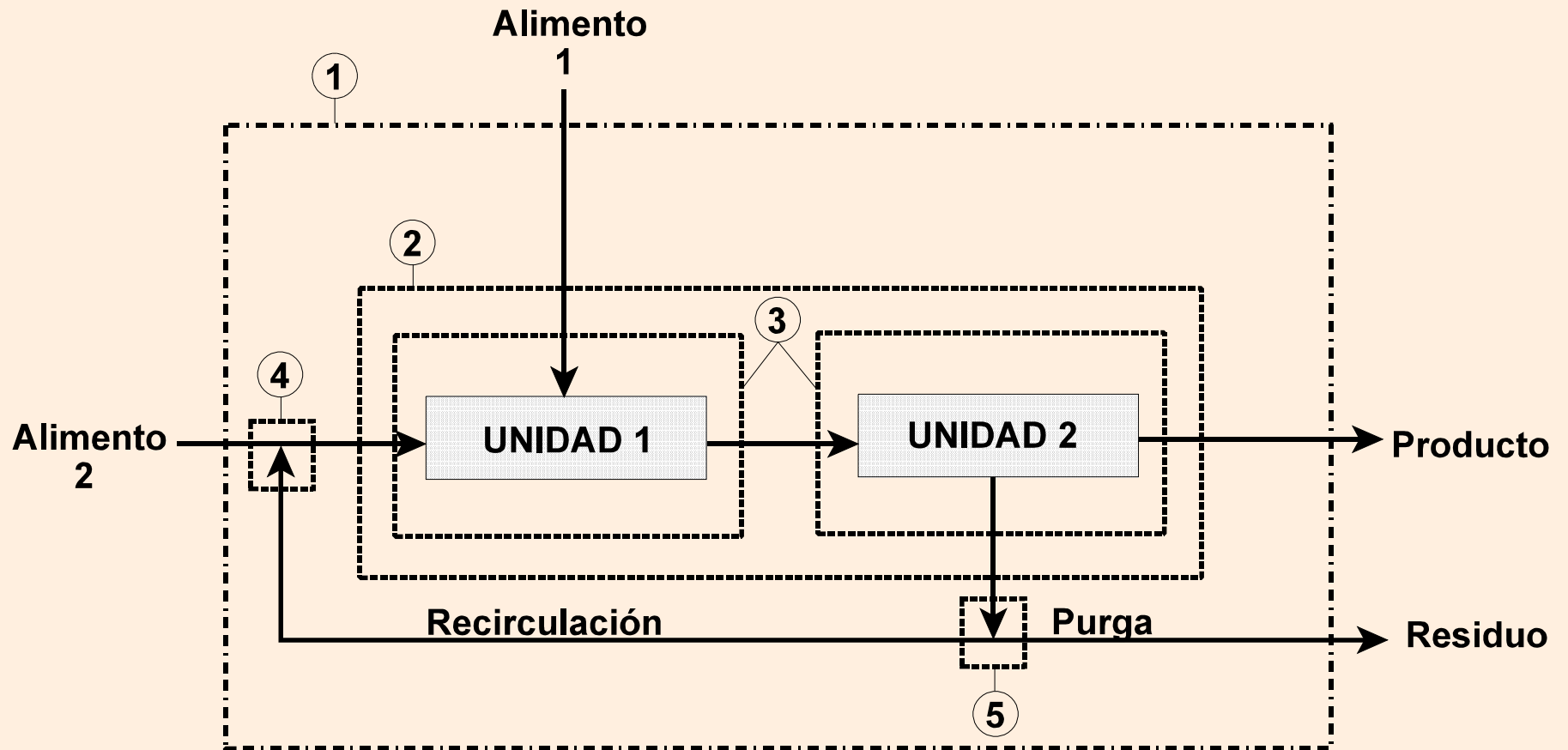


Figura 3.1: Diagrama de flujo para balances de materia.

- Una planta completa.
- Un proceso de una planta [*recinto 1*].
- Una parte del proceso [*recinto 2*].
- Una unidad [*recinto 3*].
- Una parte de una unidad.
- Un tramo de una conducción [*recintos 4 y 5*].

3.1.2 Base de cálculo

Base de cálculo: Valor numérico de una magnitud extensiva, generalmente sencillo (1, 100, 1.000, etc.), que se elige de forma arbitraria para facilitar los cálculos y sobre el cual están referidas otras magnitudes extensivas resultantes.

Criterios de prioridad para la elección de la base de cálculo:

1. **Una cantidad de uno de los componentes** del sistema, que no reaccione químicamente y que entre y salga del sistema formando parte de una sola corriente.
2. **Una cantidad de una de las corrientes** que entre o salga del sistema, generalmente de la que se disponga de más información.
3. **Un intervalo de tiempo.**

3.1.3 Tipos de balance

El balance de componente, [3.2], puede plantearse para cualquier especie, lo que permite distinguir los siguientes tipos de balance:

- De todos los componente (balance total, ecuación [3.3]).
- De un compuesto.
- De un grupo de átomos.
- De un tipo de átomos
- De cualquier sustancia que permanezca constante en el sistema, aunque su composición no esté especificada.

Las ecuaciones de balance planteadas han de ser independientes; obsérvese que el balance total es la suma de todos los balances de los componentes

3.2 Balances de materia en régimen estacionario

La mayoría de los procesos industriales están basados en **operaciones continuas**, que funcionan en **régimen estacionario** (las variables no dependen del tiempo, aunque pueden cambiar con la posición).

En régimen estacionario se anula el primer miembro (acumulación) de las ecuaciones [3.2] y [3.3], quedando:

$$\rho_{i1} Q_1 - \rho_{i2} Q_2 = r_{im} V \quad [3.4]$$

$$\rho_1 Q_1 - \rho_2 Q_2 = 0 \quad [3.5]$$

O expresada como caudales másicos (unidades másicas):

$$M_{i1} - M_{i2} = r_{im} V \quad [3.6]$$

$$M_1 = M_2 \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \quad [3.7]$$

Si el balance se realiza de un tipo de átomos, la ecuación de componentes, [\[3.6\]](#), se simplifica a:

$$M_{i1} = M_{i2} \left[\frac{kg}{s} \right] \text{ ó } \left[\frac{kmol}{s} \right] \quad [3.8]$$

3.2.1 Derivación, recirculación y purga

Derivación (“*bypass*”): Corriente que se ha desviado de la principal para evitar que sufra una o más etapas de un proceso, llegando directamente a una etapa posterior para obtener una composición final deseada (**Figura 3.2**); se efectúa un balance alrededor de todo el sistema y un balance en el punto de mezcla.

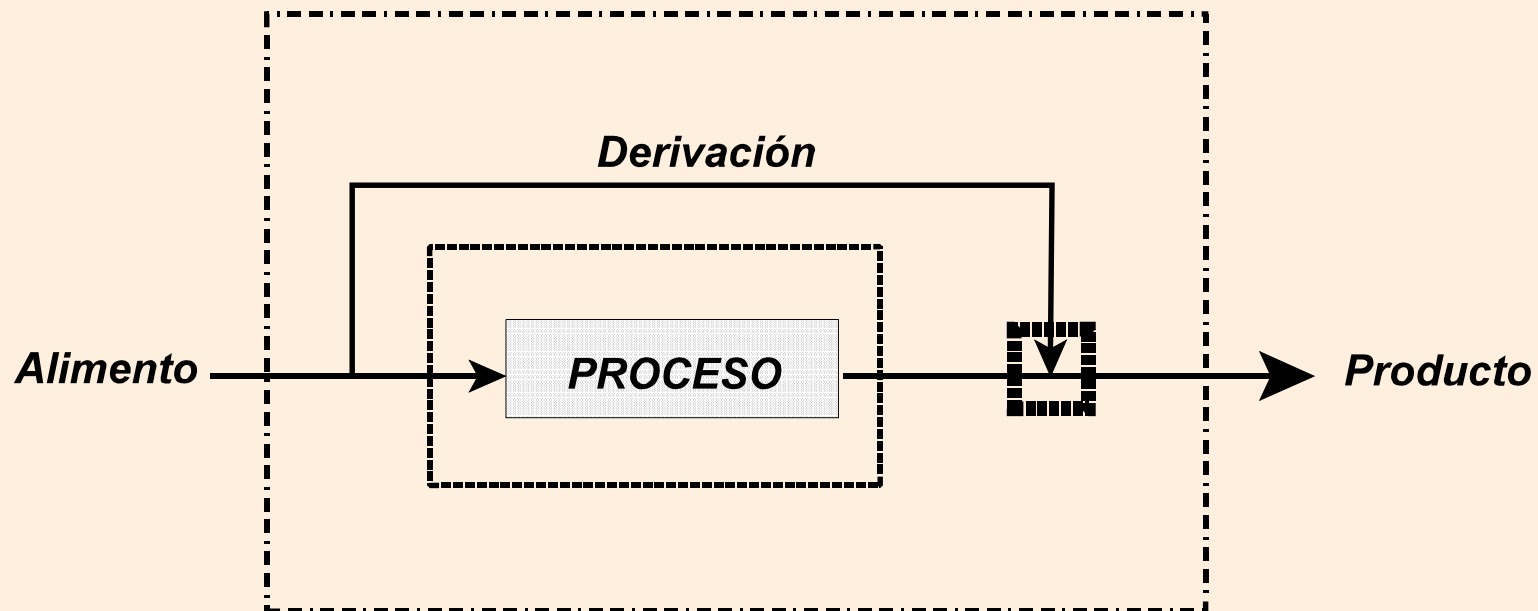


Figura 3.2: Derivación.

Recirculación (“recycle”): Corriente que se devuelve a la corriente de alimentación como resultado de una separación efectuada en la corriente de salida de un proceso para aprovechar disolventes valiosos o aumentar la conversión de reacciones reversibles (**Figura 3.3**); se efectúa un balance alrededor de todo el sistema, alrededor de cada bloque y en el punto de mezcla.

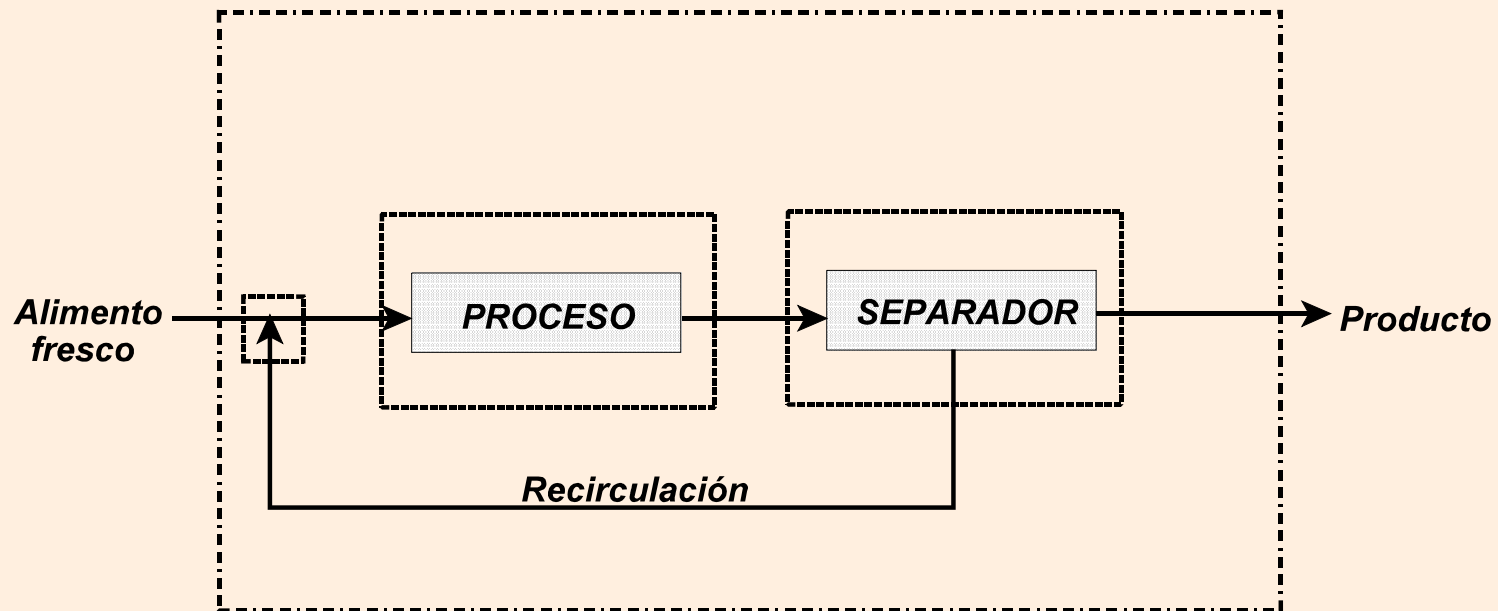


Figura 3.3: Recirculación.

Purga (“*purge*”): Corriente desviada de una recirculación hacia el exterior del sistema, con objeto de eliminar ciertas sustancias que de otra manera se acumularían en el interior del sistema (**Figura 3.4**); se efectúa un balance alrededor de todo el sistema, alrededor de cada bloque, en el punto de mezcla y en el de extracción de la purga.

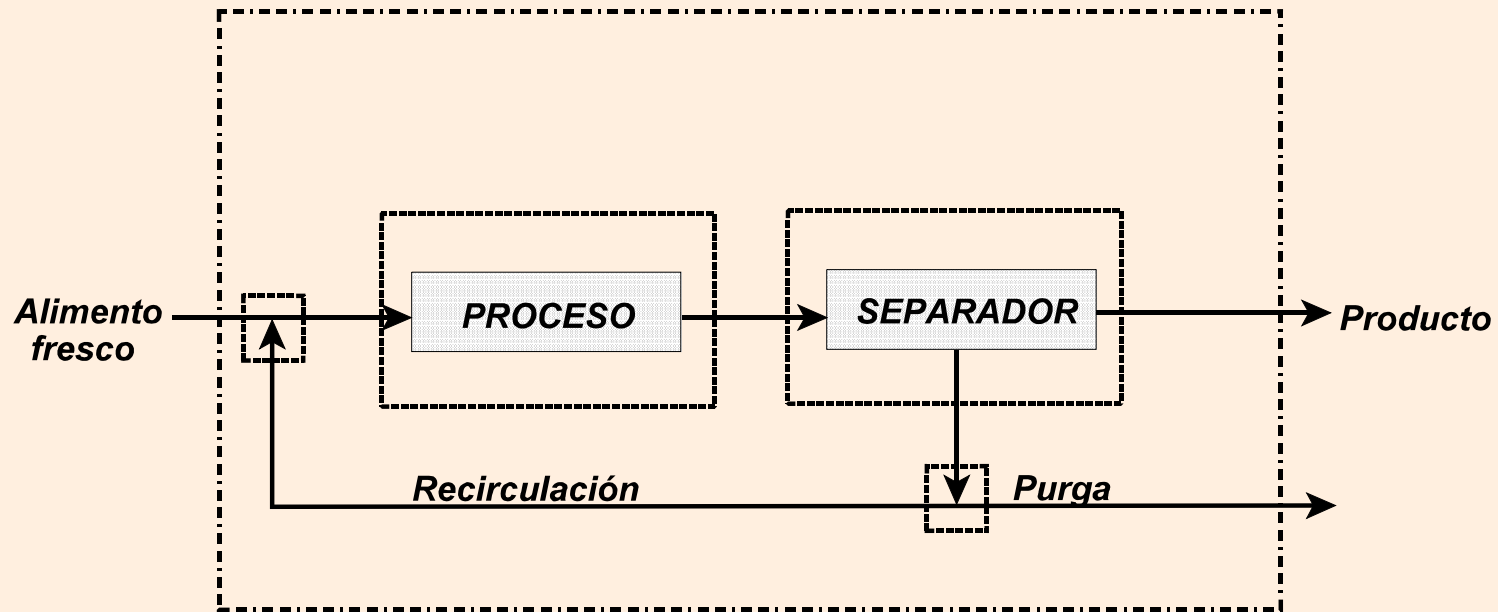


Figura 3.4: Purga.

3.2.2 Sistemas con reacciones químicas

Generalmente no se utilizan cantidades estequiométricas en los procesos químicos, lo que hace necesarias algunas definiciones:

- **Reactivo limitante:** Reactivo que está presente en la menor cantidad estequiométrica, es decir, aquél que desaparecería en primer lugar si la reacción se llevara a cabo hasta su término.
- **Reactivo en exceso:** Reactivo que está presente en cantidad superior a la necesaria para reaccionar con el reactivo limitante.
- **Conversión:** Fracción de un compuesto alimentado que reacciona.
- **Rendimiento:** Fracción de un compuesto alimentado que se transforma en el producto deseado.
- **Selectividad:** Fracción de producto que se transforma en el producto deseado.

Relación entre parámetros:

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento} & \left[\frac{\text{mol A transformados en producto deseado}}{\text{mol A alimentados}} \right] = \\ \text{Selectividad} & \left[\frac{\text{mol A transformados en producto deseado}}{\text{mol A transformados}} \right] \cdot \text{[3.9]} \\ \text{Conversión} & \left[\frac{\text{mol A transformados}}{\text{mol A alimentados}} \right] \end{aligned}$$

3.2.2.1 La reacción de combustión

Combustión: Reacción rápida de un combustible con oxígeno.

Los productos de reacción no son valiosos, pero sí lo es la **producción de calor**.

Combustibles: Carbono o hidrocarburos (sólidos, líquidos o gaseosos), que producen como gases de combustión **CO₂ y H₂O**.

Comburente: Aire (fuente de oxígeno), que se suministra siempre en exceso y se considera con una composición de **21% O₂ y 79% N₂**.

Oxígeno teórico: Cantidad molar necesaria para una combustión estequiométrica completa de un combustible (**C a CO₂ y H a H₂O**).

Aire teórico: Cantidad de aire que contiene el oxígeno teórico.

Aire en exceso: Cantidad de aire alimentada por encima del valor teórico; suele expresarse como **porcentaje de aire en exceso**.

Expresión de la composición de los gases de combustión:

- **Base húmeda:** Composición de los gases, incluido su contenido en agua, tal como salen de la unidad de combustión.
- **Base seca:** Composición de los gases, excluido su contenido en agua, tal como se expresan en las técnicas de análisis usuales.

3.3 Balances de materia en régimen no estacionario

Algunos procesos industriales están basados en **operaciones discontinuas**, que funcionan en **régimen no estacionario** (las variables dependen del tiempo, variando desde un valor inicial hasta uno final).

Muchas veces, no hay corrientes de entrada ni de salida, por lo que las ecuaciones [\[3.2\]](#) y [\[3.3\]](#) se simplifican a:

$$\frac{d}{dt} (m_{iT}) = r_{im} V \quad [3.10]$$

$$\frac{d}{dt} (m_T) = 0 \quad [3.11]$$

Quando se trata de **operaciones semicontinuas** (carga inicial y corrientes que entran o salen durante la transformación), también se tiene un funcionamiento en **régimen no estacionario**, pero las ecuaciones [\[3.2\]](#) y [\[3.3\]](#) no pueden ser simplificadas.

TEMA 4: BALANCES DE ENERGÍA

4.1 Conceptos básicos

Aplicación de la ecuación de conservación genérica:

$$E + G = S + A \quad [4.1]$$

Ecuación de conservación de la energía total, macroscópica:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (E_{cT} + E_{pT} + U_T) = \\ \left[(E_{c1} + E_{p1} + U_1) \rho_1 Q_1 - (E_{c2} + E_{p2} + U_2) \rho_2 Q_2 \right] + [4.2] \\ + Q + \left[P_1 (\vec{v}_1 \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \vec{S}_2) + W \right] \end{aligned}$$

Bases de cálculo:

- Proceso continuo: Unidad de tiempo.
- Proceso discontinuo: Duración de una operación completa o masa total del sistema.

El balance de energía **complementa** al balance de materia para conocer temperaturas y presiones de una operación.

4.1.1 Formas de expresión de la energía

Componentes de la **energía total** de un sistema:

- **Energía cinética:** Energía debida al movimiento del sistema respecto a un sistema de referencia:

$$E_{cT} = \frac{1}{2} m v^2 \quad [4.3]$$

- **Energía potencial:** Energía debida a la posición del sistema en un campo potencial de fuerzas o a su configuración respecto a un estado de equilibrio:

$$E_{pT} = m g z \quad [4.4]$$

- **Energía interna:** Energía debida al movimiento de las moléculas y a la interacción entre ellas, que se manifiesta a través de la temperatura del sistema; no es posible expresarla mediante una relación de las variables de estado, ni calcularla de forma absoluta (sólo **diferencias**).

La **transferencia de energía** entre un sistema cerrado y sus alrededores puede realizarse de dos formas:

- **Calor:** Energía que fluye como resultado de una diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores (calor positivo si lo recibe el sistema).
- **Trabajo:** Energía que fluye en respuesta a la aplicación de una fuerza (trabajo positivo si es realizado sobre el sistema).

4.1.2 Entalpía

Entalpía: Función de estado resultado de la combinación de la energía interna con una parte del trabajo que genera el sistema:

$$h \text{ [J]} = u + P V \quad [4.5]$$

Entalpía específica: Entalpía por unidad de masa:

$$H \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right] = U + \frac{P}{\rho} \quad [4.6]$$

Sólo es posible calcular **diferencias** de entalpía, por lo que hay que establecer **estados de referencia**.

Entalpía de formación (estándar): Variación de la entalpía producida en la formación de un mol de un compuesto a partir de sus elementos constituyentes, en el estado estándar (298 K y 1 atm), cuyas respectivas entalpías de formación se definen como nulas en este estado.

Entalpía de combustión (estándar): Variación de entalpía producida en la combustión completa de un mol de un compuesto, en el estado estándar (298 K y 1 atm), definiendo como nulas las respectivas entalpías de combustión de los productos finales de oxidación.

4.1.3 Cambios de entalpía en procesos físicos

Calor sensible: Cambios de entalpía debidos a cambios de temperatura en **una sola fase**.

Capacidad calorífica a presión constante (calor específico): Variación de la entalpía con la temperatura (cantidad de energía necesaria para elevar en un grado la temperatura de una sustancia):

$$C_P \left[\frac{J}{kg \ K} \right] = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad [4.7]$$

Cambio de entalpía que se produce (si no hay cambio de fase) como consecuencia de un cambio de temperatura:

$$\Delta H_s = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad [4.8]$$

La capacidad calorífica de una sustancia es un valor empírico que para pequeñas variaciones de temperatura se considera constante, por lo que:

$$\Delta H_s = (C_P)_m (T_2 - T_1) \quad [4.9]$$

Calor latente: Cambio de entalpía debido a **transiciones de fase**, a temperatura constante.

El calor latente de una sustancia para sus diferentes transiciones de fase es un valor empírico en determinadas condiciones de presión.

En la **Figura 4.1** se muestran los cambios de entalpía de una sustancia con la temperatura.

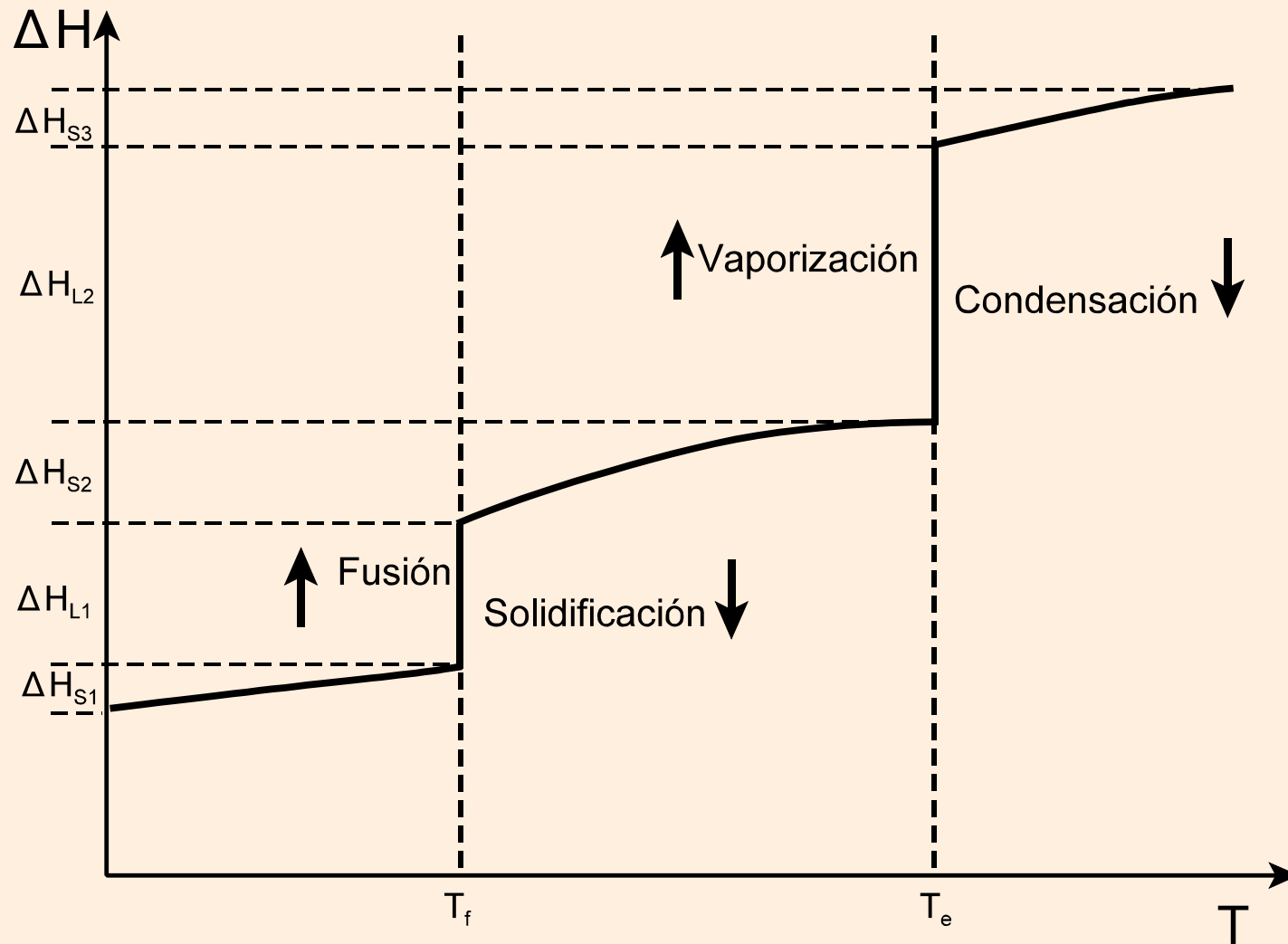


Figura 4.1: Cambios de entalpía en procesos físicos.

4.1.4 Cambios de entalpía en procesos químicos

Ley de Hess: *“La entalpía intercambiada a presión constante en un cambio químico es independiente del camino por el que transcurre dicho cambio”.*

Los cambios de entalpía de una reacción química pueden ser calculados a partir de estándares tabulados en entalpías de **formación o combustión** (Figura [4.2](#)).

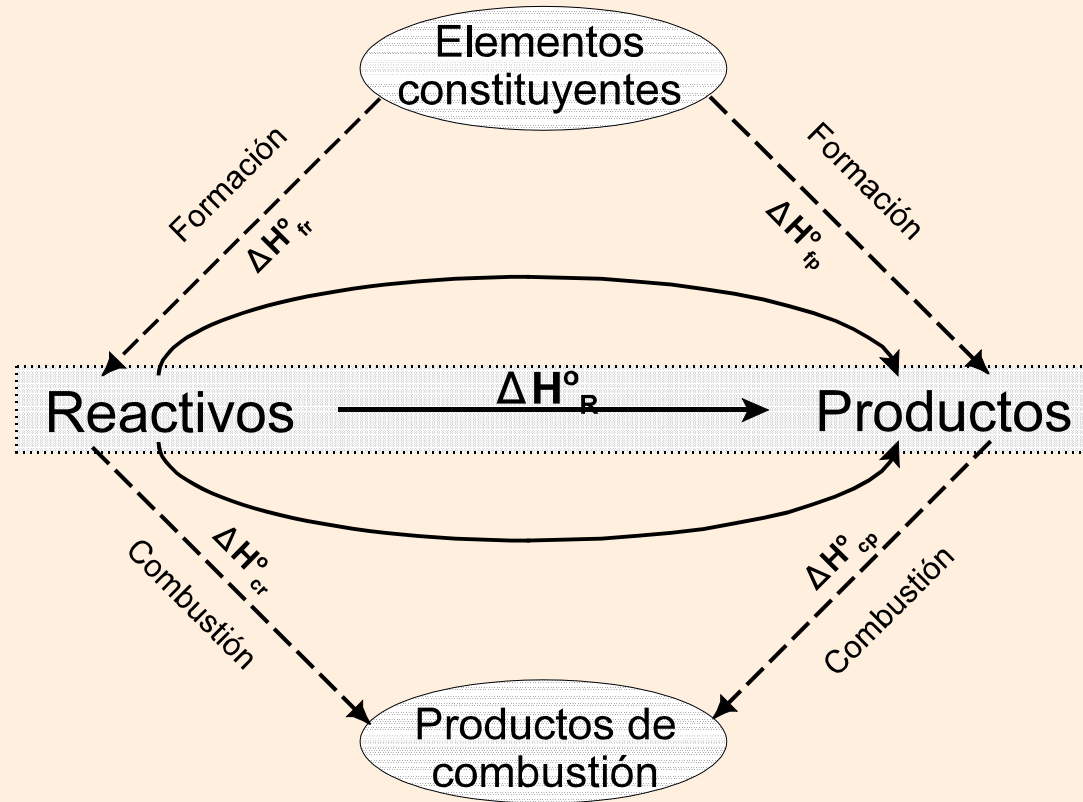


Figura 4.2: Ley de Hess, entalpías de reacción a 25°C.

Entalpía de reacción a temperatura estándar:

$$\Delta H_R^{\circ} = -\Delta H_{fr}^{\circ} + \Delta H_{fp}^{\circ} = \Delta H_{cr}^{\circ} - \Delta H_{cp}^{\circ} \quad [4.10]$$

A cualquier temperatura (**Figura 4.3**):

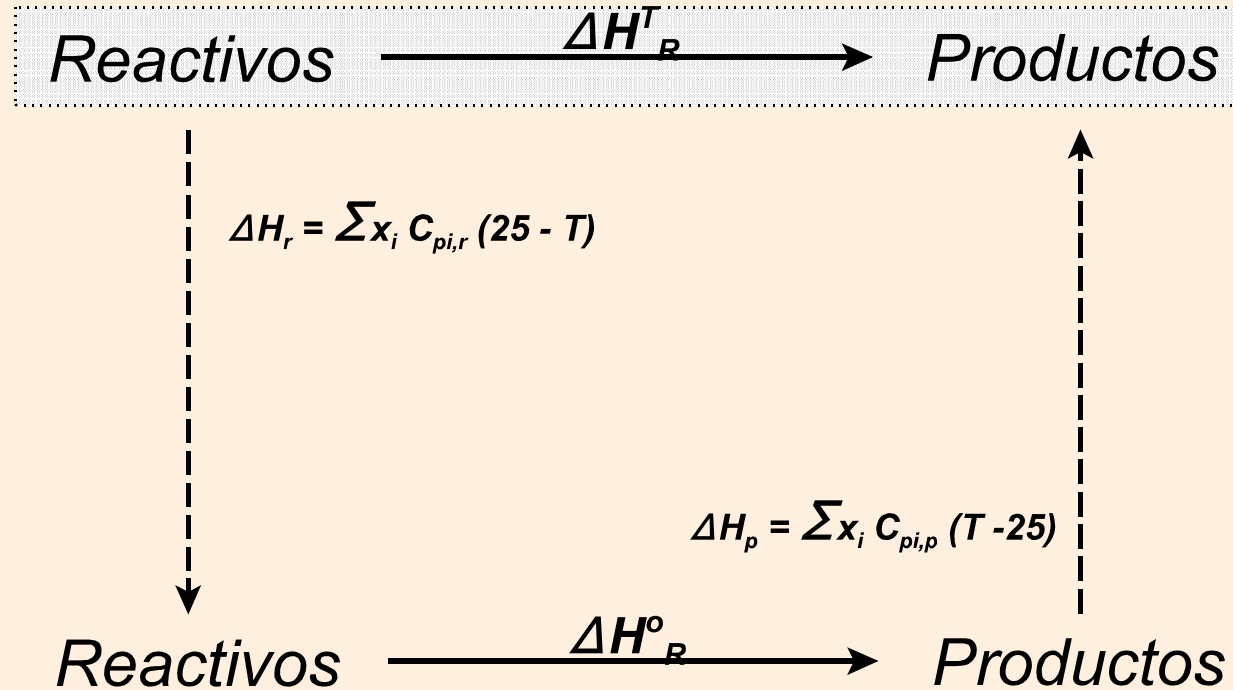


Figura 4.3: Ley de Hess, entalpías de reacción a temperatura T.

Entalpía de reacción a cualquier temperatura:

$$\Delta H_R^T = \sum m_r C_{Pr} (25 - T) + \Delta H_R^0 + \sum m_p C_{Pp} (T - 25) \quad [4.11]$$

4.2 Balance de energía para sistemas abiertos en régimen estacionario

Primer miembro (acumulación) de [4.2] nulo y definición de caudal, lleva a:

$$\left[\rho_2 Q_2 (E_{c2} + E_{p2} + U_2) + P_2 Q_2 \right] - \left[\rho_1 Q_1 (E_{c1} + E_{p1} + U_1) + P_1 Q_1 \right] = Q + W \quad [4.12]$$

La definición de caudal másico y el balance de materia total ($M_1 = M_2$), hacen que:

$$M \left[\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U + \Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) \right] = Q + W \quad [4.13]$$

Dividiendo por el caudal másico se expresa la ecuación con variables específicas (J/kg):

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U + \Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) = Q + W \quad [4.14]$$

Según el sistema analizado se pueden obtener simplificaciones, las más conocidas de las cuáles son:

- Balance de energía mecánica.
- Balance de entalpía.

4.2.1 Balance de energía mecánica: Ecuación de Bernuilli

En el flujo de fluidos por conducciones, los factores significativos del balance de energía son las formas mecánicas y el trabajo.

Variación de energía interna y calor casi son nulos, pero parte de la energía mecánica se convierte en calor por fricción (2º principio de la Termodinámica); **pérdidas por fricción**, representadas como:

$$\sum F = \Delta U - Q \quad [4.15]$$

El balance de energía [4.14] se transforma en el **balance de energía mecánica** o **ecuación de Bernuilli**:

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) + \sum F = W \quad [4.16]$$

De la forma más usual:

$$\left(\frac{v_2^2}{2 \alpha_2} - \frac{v_1^2}{2 \alpha_1} \right) + g (z_2 - z_1) + \frac{P_2}{\rho_2} - \frac{P_1}{\rho_1} + \sum F = W \quad [4.17]$$

El factor α corrige el perfil de velocidad según el régimen de circulación, laminar ($\alpha = 0,5$) o turbulento ($\alpha = 1$), y las pérdidas de energía por rozamiento hay que correlacionarlas con las propiedades del fluido y su régimen de circulación.

Régimen laminar: Balance microscópico de cantidad de movimiento produce la **ecuación de Poiseuille**:

$$\sum F \left[\frac{J}{kg} \right] = \frac{\Delta P}{\rho} = \frac{32 \mu v L}{\rho D^2} \quad [4.18]$$

Régimen turbulento: Análisis dimensional empírico produce la **ecuación de Fanning** (f: factor de rozamiento, correlacionado por Moody o Chen):

$$\sum F \left[\frac{J}{kg} \right] = \frac{\Delta P}{\rho} = 2 f \frac{v^2 L}{D} \quad [4.19]$$

4.2.2 Balance de entalpía

En muchas operaciones donde se intercambia energía los factores significativos del balance de energía son el flujo de calor y los cambios de energía interna.

El balance de energía, [\[4.14\]](#), se transforma en:

$$\Delta U + \Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) = Q \quad [4.20]$$

o según la definición de la entalpía, [\[4.6\]](#), en el **balance de entalpía**:

$$\Delta H = Q \quad [4.21]$$

Si el sistema está térmicamente aislado (adiabático), se tendrá:

$$\Delta H = 0$$

[4.22]

Estado de referencia: Estado de los elementos libres de todas las sustancias del sistema a la presión de mismo y a una temperatura igual o menor a la del sistema.

Entalpías relativas: Entalpías de formación más variación de entalpía por temperatura, calor sensible (suponiendo que no hay cambios de estado):

$$H = \sum x_i H_{fi}^{T_{ref}} + \sum x_i (C_{Pi})_m (T - T_{ref}) \quad [4.23]$$

Aplicando el balance de entalpía, [\[4.21\]](#):

$$\left[\sum x_{i2} (C_{Pi})_m (T_2 - T_{ref}) - \sum x_{i1} (C_{Pi})_m (T_1 - T_{ref}) \right] + \left[\sum x_{i2} H_{fi}^{T_{ref}} - \sum x_{i1} H_{fi}^{T_{ref}} \right] = Q \quad [4.24]$$

De forma más compacta:

$$\sum \Delta H_{s2} - \sum \Delta H_{s1} + \sum \Delta H_R^{T_{ref}} = Q \quad [4.25]$$

Generalmente se toma como temperatura de referencia, 25°C (entalpías estándar); es necesario **cuidar las unidades** de referencia de los calores específicos.

Si **no** hay reacción química no habrá entalpía de reacción y la composición será constante, por lo que [\[4.25\]](#) se simplificaría a:

$$\sum x_i (C_{Pi})_m (T_2 - T_1) = Q \quad [4.26]$$

4.3 Balance de energía para sistemas cerrados: Primer principio de la Termodinámica

En un sistema cerrado no existen intercambios de materia con su entorno (discontinuo); los términos de entrada, salida y velocidad de [\[4.2\]](#) se anulan, y queda:

$$\frac{d}{dt} (E_{cT} + E_{pT} + U_T) = Q + W \quad [4.27]$$

Tomando como base de cálculo un intervalo de tiempo:

$$\left[E_{cf} - E_{ci} \right] + \left[E_{pf} - E_{pi} \right] + \left[U_f - U_i \right] = Q + W \quad [4.28]$$

Representando las variaciones **en el tiempo**, no en el estado:

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = Q + W \quad [4.29]$$

Generalmente en los sistemas cerrados no se producen variaciones de energía mecánica (cinética y potencial), por lo que la ecuación anterior se transforma en la expresión el **primer principio de la Termodinámica**:

$$\Delta U = Q + W \quad [4.30]$$

TEMA 5: INTRODUCCIÓN A LAS OPERACIONES BÁSICAS

5.1 Conceptos de operación básica y operación de separación

Operación básica (operación unitaria): Cada una de las operaciones o etapas individuales con una función específica diferenciada que, coordinadas, permiten llevar a cabo un proceso químico; se basan en principios científicos comunes y tienen técnicas de cálculo semejantes.

Operaciones de separación: Conjunto de operaciones básicas en las que se produce una transferencia de materia; actúan sobre una corriente formada por una mezcla de componentes y separan éstos en diferentes corrientes.

Componentes **en una sola fase**: Se necesita una segunda fase inmiscible para separar algunos componentes; la segunda fase se forma a partir de la primera (cambiando P y T) o añadiendo una nueva fase, independiente de la original.

Componentes **en varias fases**: Al estar las fases dispersas, es necesario cambiar las condiciones para que se separen las fases y, con ellas, los componentes.

Aplicación de **barreras**: Métodos actuales de separación en una sola fase, aplicando barreras o campos para que los componentes migren selectivamente a través de ellas.

Otras operaciones básicas que **no** son de separación (pero muy importantes): **flujo de fluidos** y **transmisión de calor**.

5.2 Tipos de operaciones

Tres tipos de operaciones (**Figura 5.1**): continuas, discontinuas o semicontinuas.

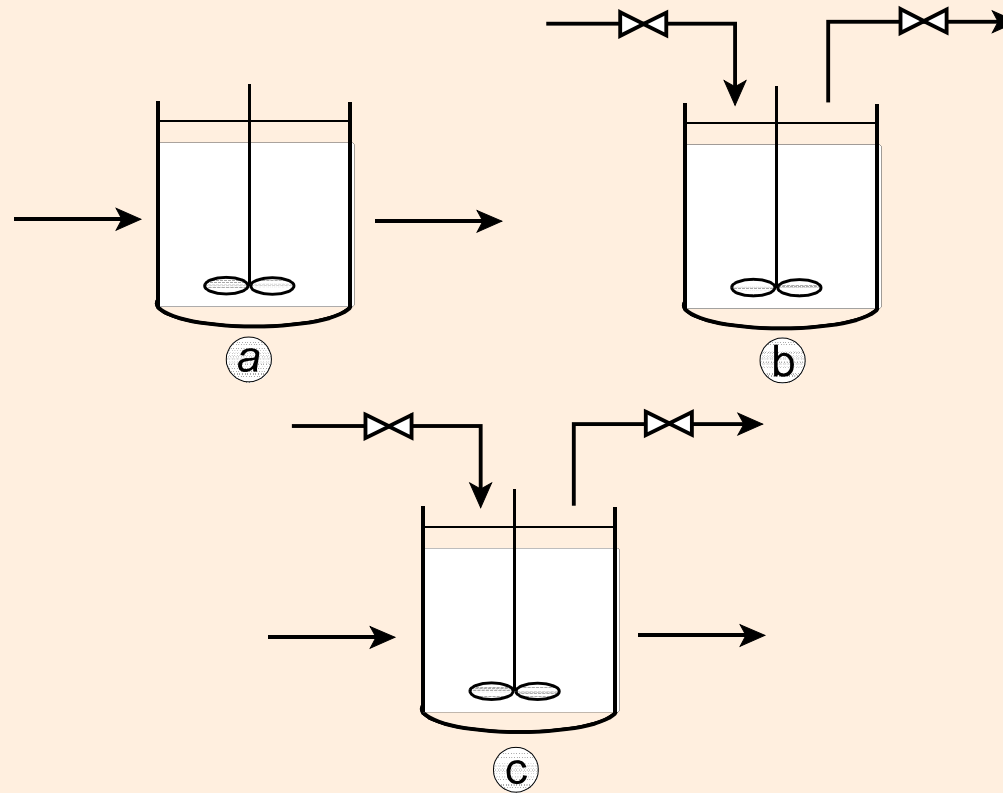


Figura 5.1: Esquemas de tipos de operaciones:

- a) Continua.
- b) Discontinua.
- c) Semicontinua.

- **Operaciones continuas:** Las corrientes de entrada fluyen permanentemente al equipo y las corrientes de salida fluyen de la misma forma; el tamaño del equipo viene determinado por el caudal y la velocidad de la operación; el tiempo no influye y se opera en *régimen estacionario*.
- **Operaciones discontinuas:** El producto se carga en el equipo, se procesa y finalmente se descarga; el tamaño del equipo viene determinado por el tiempo necesario para alcanzar las características deseadas; el funcionamiento es en *régimen no estacionario*.
- **Operaciones semicontinuas:** Una corriente entra y sale continuamente del equipo, mientras que otras se cargan y descargan de forma discontinua; se opera en *régimen no estacionario*.

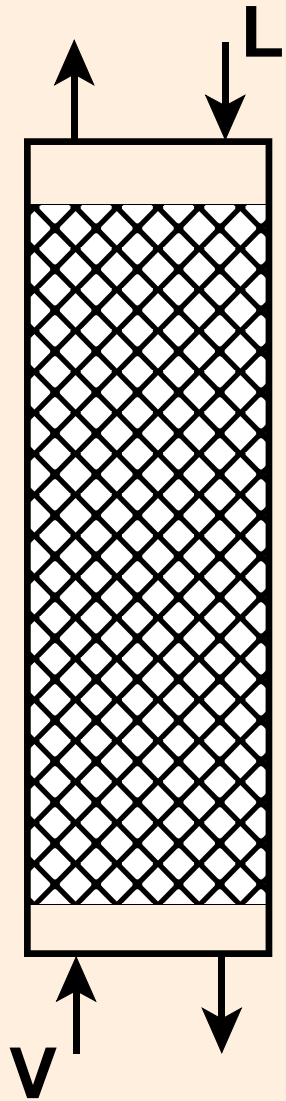
Diferentes **escalas de operación** o tamaño de la planta:

- Escala de **laboratorio**: Usada para estudiar detalles, empleando pequeñas cantidades de materias primas; económica.
- Escala de **planta piloto**: Usada para estudiar restricciones del proceso industrial; las cantidades procesadas varían mucho.
- Escala **semiindustrial** (demostración): Instalación industrial de menor tamaño (10%) que sólo se utiliza en ocasiones específicas; muy costosa.
- Escala **industrial**: Tamaño final de la planta comercial que ha de reproducir los resultados de laboratorio.

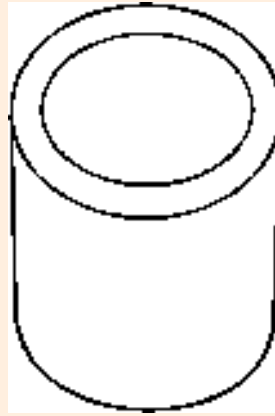
5.3 Modos de contacto entre fases

Dos modos de contacto: continuo o intermitente.

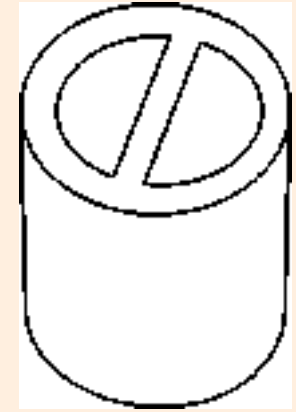
- **Contacto continuo (Figura 5.2):** Cada una de las fases fluye sobre la otra sin interrupción y ambas están permanentemente en contacto; los componentes se transfieren de fase a lo largo de todo el aparato; las dimensiones dependen de los caudales de transferencia; los equipos son las *columnas de relleno*, cilindros que encierran cuerpos sólidos de distintas características que intentan proporcionar máxima superficie con mínima pérdida de presión.



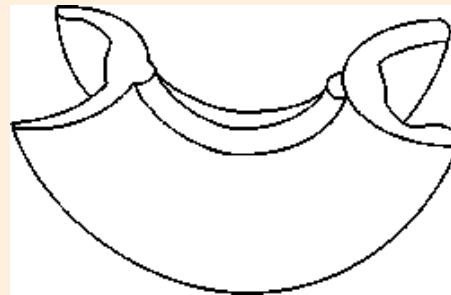
Columna
de
Relleno



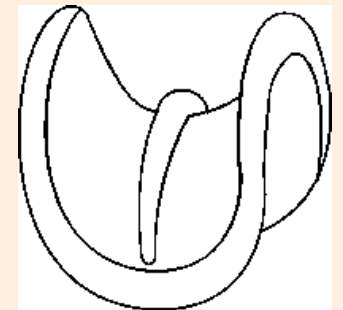
Anillo Raschig



Anillo Lessing



Silla Intalox



Silla Berl

Figura 5.2: Contacto continuo en columna de relleno.

- **Contacto intermitente (Figura 5.3):** Las fases se mezclan durante cierto tiempo, se separan y se vuelven a mezclar en intervalos sucesivos (etapas de contacto múltiple); si la mezcla es tan efectiva que las fases salen en equilibrio se habla de “*etapa ideal*”; las dimensiones dependen del número de etapas y de su eficacia; los equipos en las *columnas de platos*, cilindros divididos en pisos, a cada uno de los cuáles acceden las fases y se ponen en contacto mediante los dispositivos adecuados.

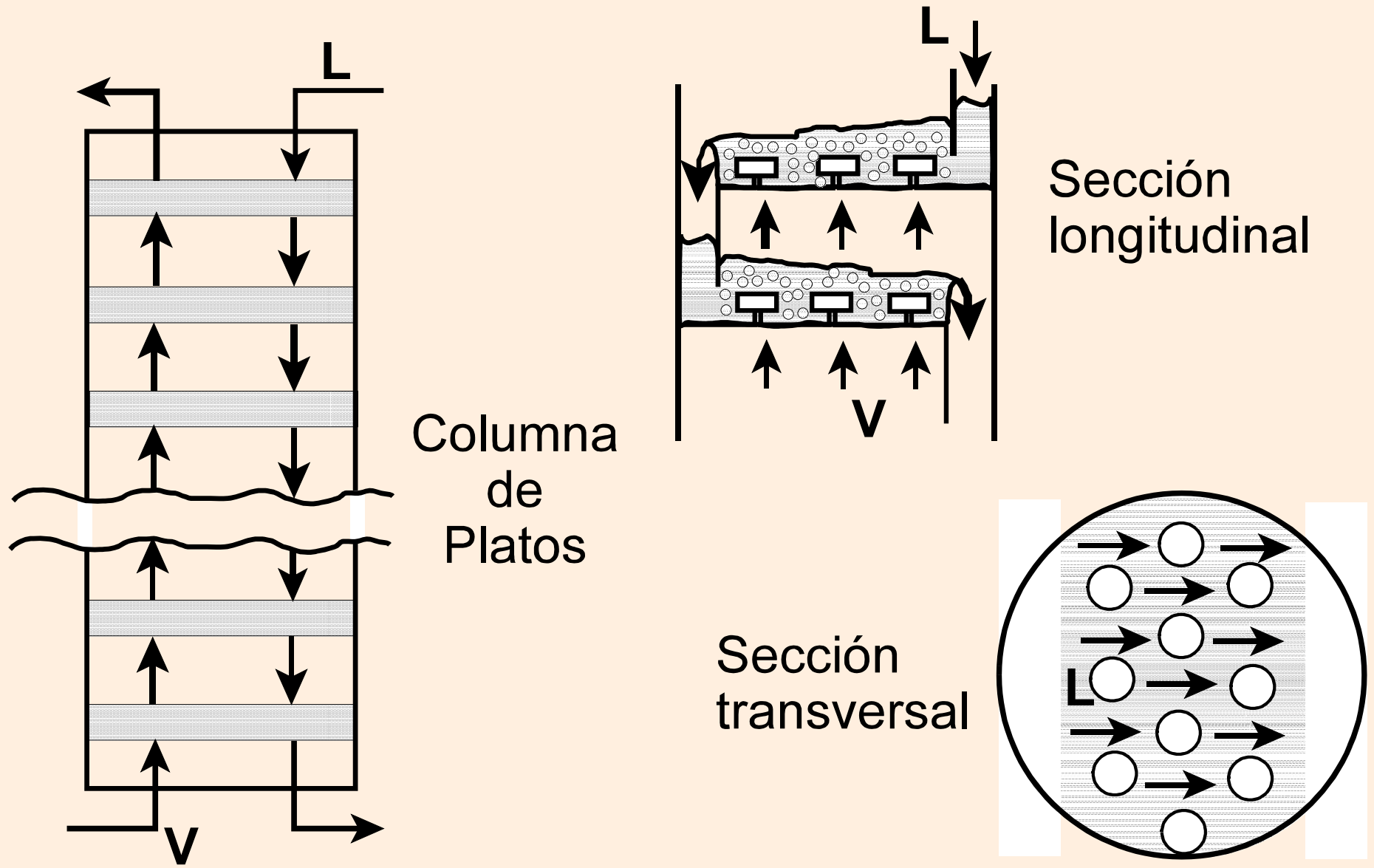


Figura 5.3: Contacto intermitente en columna de platos.

5.4 Tipos de flujo

Tres tipos de flujo o características de circulación de las fases a través del equipo: en paralelo, en contracorriente o cruzado.

- **Flujo en paralelo (Figura 5.4):** Las corrientes se mueven en la misma dirección y sentido a través del equipo; el transporte máximo entre las corrientes está limitado por el equilibrio entre las fases a la salida del equipo; baja eficacia.

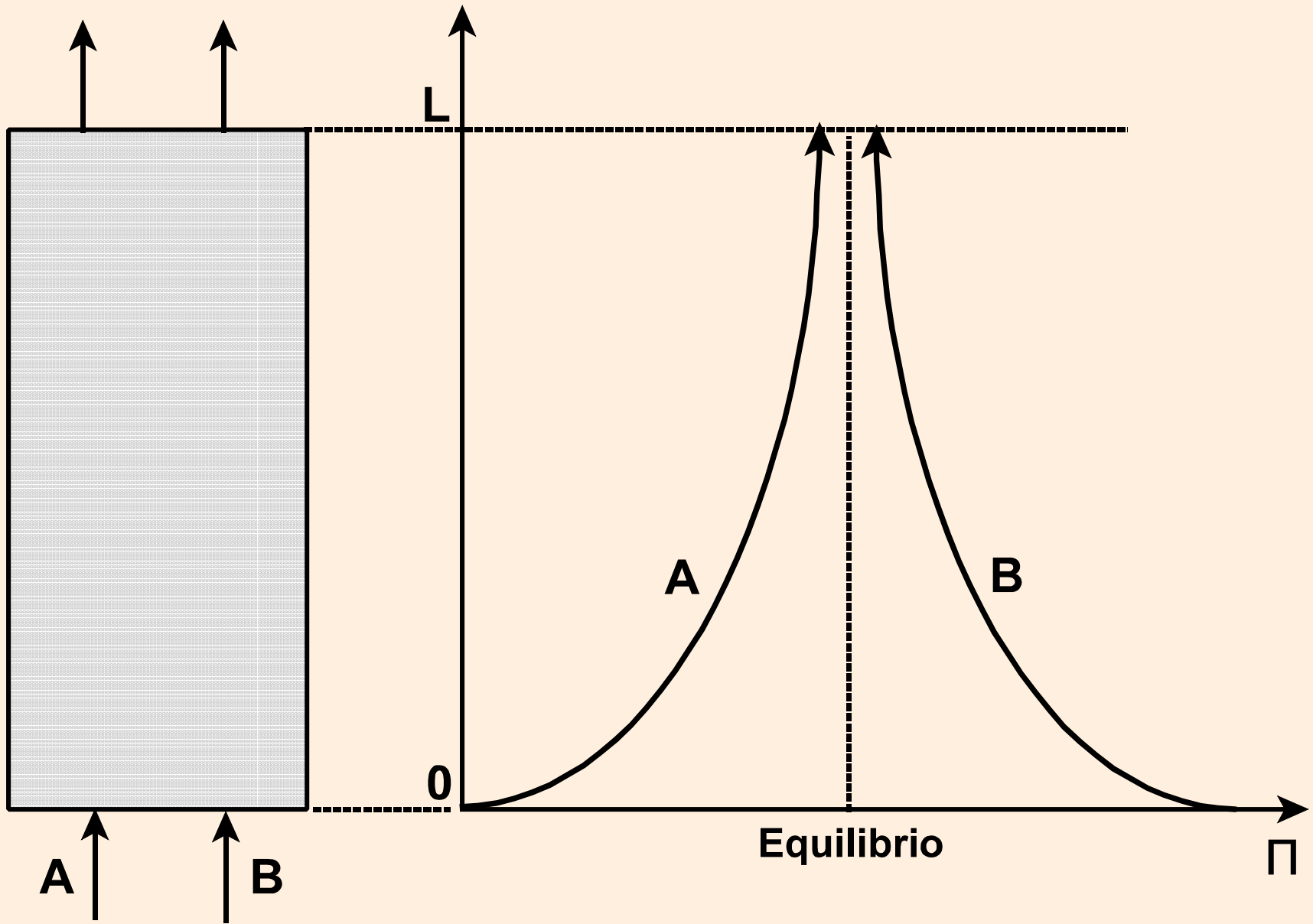
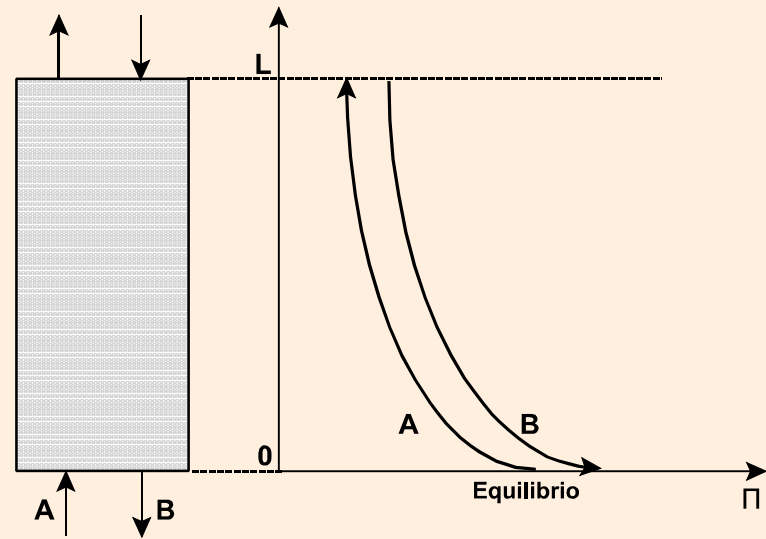
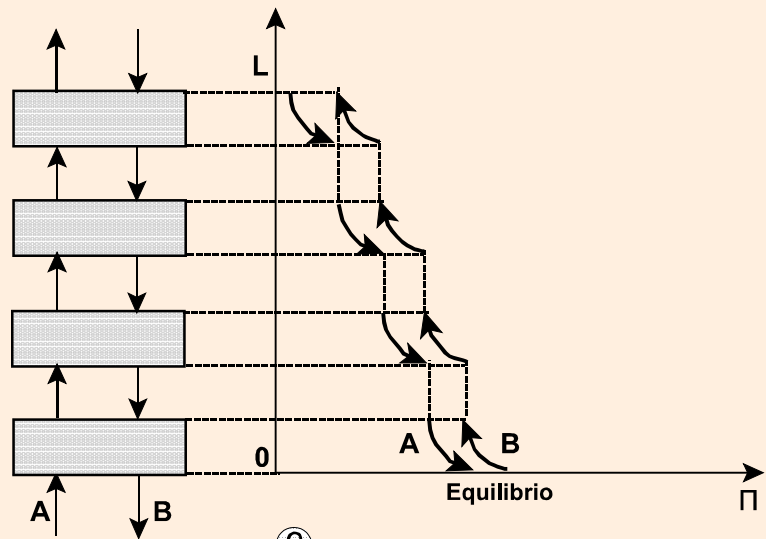


Figura 5.4: Flujo en paralelo.

- **Flujo en contracorriente (Figura 5.5):** Las corrientes se mueven en la misma dirección pero en sentidos opuestos a través del equipo; el equilibrio puede alcanzarse en cualquiera de los extremos del equipo, por lo que la operación es equivalente a varias etapas ideales; mayor eficacia.



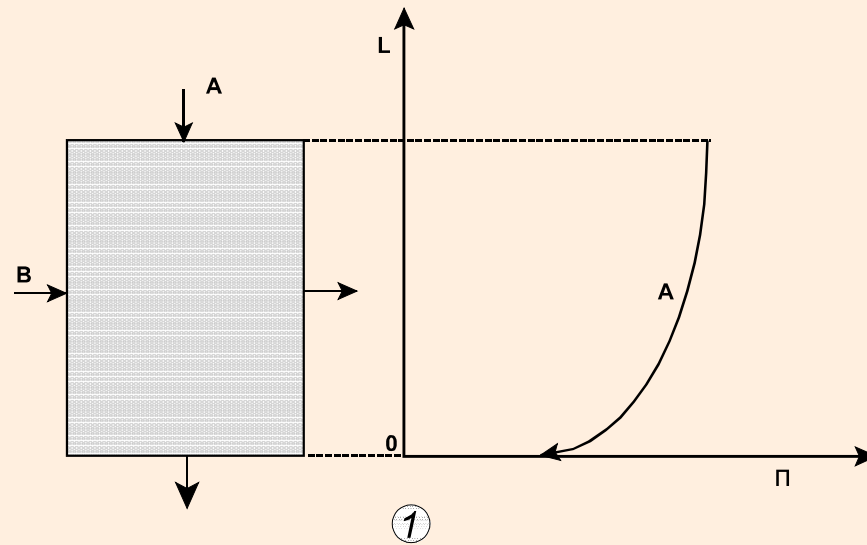
①



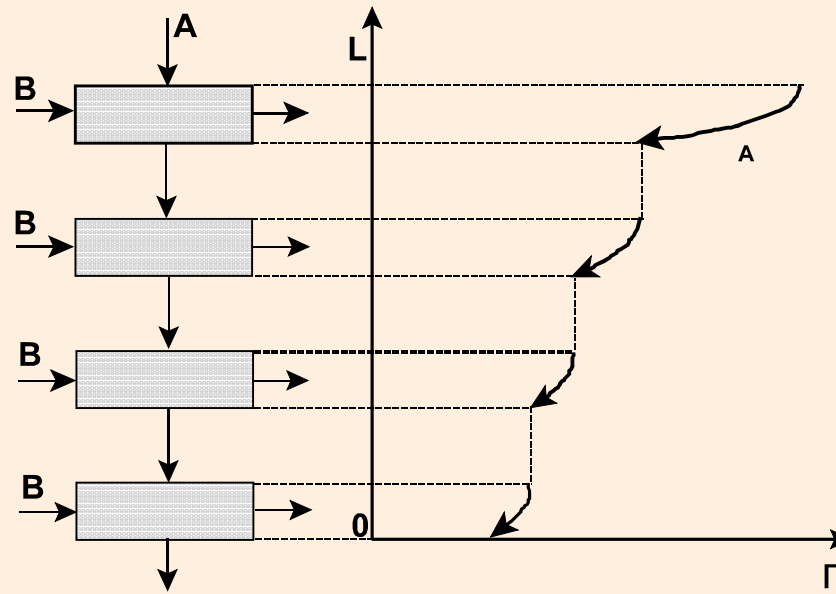
②

Figura 5.5: Flujo en contracorriente:
 1) Contacto continuo
 2) Contacto intermitente

- **Flujo cruzado (Figura 5.6)**: Las corrientes se mueven en direcciones perpendiculares entre sí a través del equipo; el transporte está limitado por las condiciones de salida, pero en cada zona del equipo, por lo que es equivalente a varias etapas de equilibrio; puede llevarse a cabo un *contacto repetido*, una de las salidas de una etapa es un producto y otra se pone de nuevo en contacto con alimento fresco.



1



2

Figura 5.6: Flujo cruzado:
 1) Contacto continuo
 2) Contacto repetido

- **Reflujo (Figura [5.7](#)):** Corriente procedente del producto de salida que se vuelve a introducir en el equipo para conseguir una separación más completa.

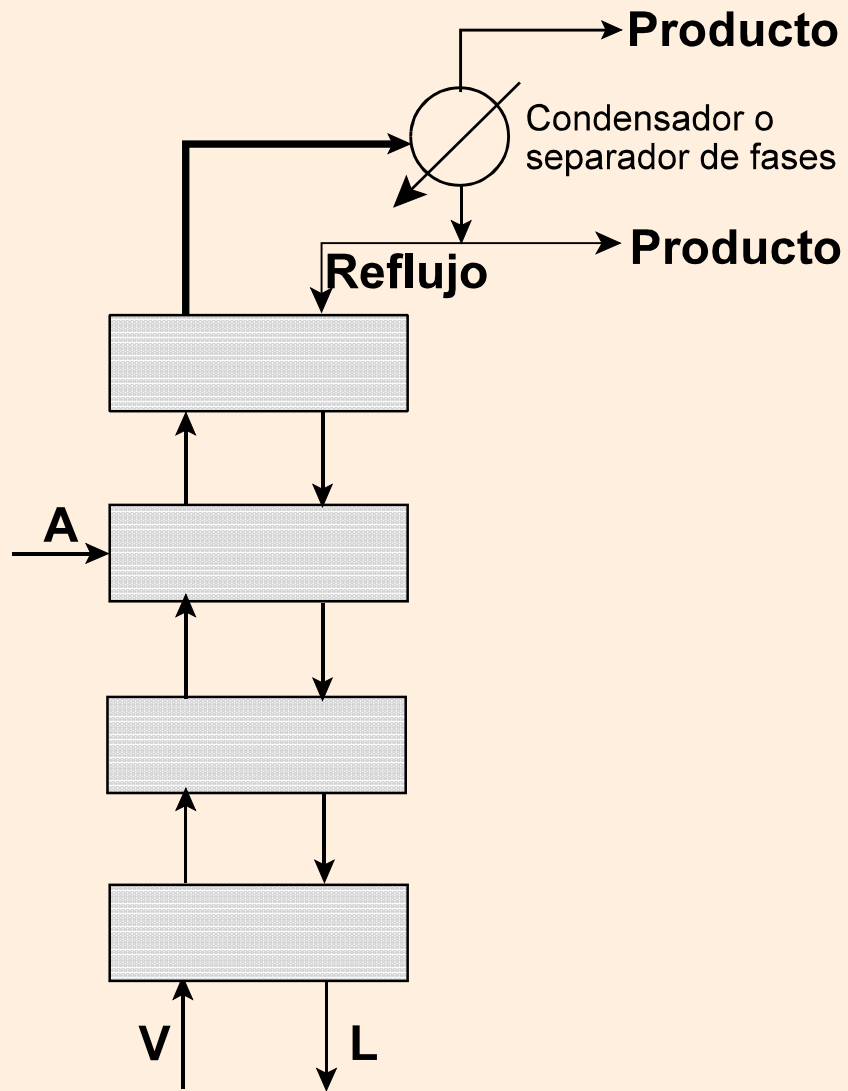


Figura 5.7: Reflujo.

5.5 Clasificación de las operaciones de separación

Criterios de clasificación de las operaciones de separación: superficie interfacial y mecanismo controlante:

- **Superficie interfacial:** Superficie que se forma entre las dos fases entre las que se produce el transporte de materia; la segunda fase puede generarse con un **agente energético de separación** (cambio de estado), o con un **agente material de separación** (fase ajena); en la migración selectiva de componentes la interfase es una membrana.
- **Mecanismo controlante:** Fenómeno mucho más lento que los demás y que determina la velocidad con que transcurre un proceso global; la transferencia de materia va acompañada de transporte de energía y cantidad de movimiento que pueden influir de modo decisivo.

La siguiente tabla muestra una relación de las operaciones de separación más habituales, clasificadas según los dos criterios mencionados.

OPERACIONES		Mecanismo controlante			
Fases		Materia	Energía	Materia + Energía	Momento
Sólido	Fluido (Gas o Líquido)	● Adsorción / Desorción			● Filtración ● Sedimentación / Centrifugación
Sólido	Gas			● Secado / Liofilización ● Sublimación	
Sólido	Líquido	● Lixiviación ● Intercambio iónico		● Cristalización	● Flotación
Líquido	Líquido	● Extracción			
Líquido	Vapor	● Destilación / Rectificación	● Evaporación		
Líquido	Gas	● Absorción / Desabsorción		● Interacción aire - agua (Deshumidificación de aire, Humidificación de aire, Enfriamiento de agua)	
Membranas		● Difusión de gases ● Permeación de gases ● Diálisis ● Ósmosis inversa ● Ultrafiltración			

5.6 Objetivos de las operaciones de separación

Se presentan en forma esquemática cada una de las operaciones de separación relacionadas en la tabla anterior. Se ofrece en cada caso la siguiente información:

- Denominación.
- Mecanismo controlante y superficie interfacial.
- Descripción del objetivo.
- Ejemplo de aplicación.

Adsorción (Materia; sólido - fluido):

Separación de uno o varios componentes de una mezcla fluida mediante un sólido adsorbente ajeno a la misma.

Separación de compuestos fenólicos en disolución acuosa mediante carbón activo.

Desorción (Materia; sólido - fluido):

Separación de las sustancias adsorbidas sobre un sólido mediante un disolvente líquido o gaseoso; operación inversa a la adsorción.

Recuperación de olefinas, previamente adsorbidas sobre zeolitas, mediante vapor de agua.

Lixiviación (Materia; sólido - líquido):

Separación de uno o varios componentes contenidos en una mezcla sólida mediante un disolvente líquido ajeno a la misma.

Separación del aceite de las semillas del cacahuete por tratamiento con n-hexano.

Intercambio iónico (Materia; sólido -líquido):

Separación de algunos de los iones de una disolución líquida mediante un sólido iónico con el que intercambia ciertos iones del mismo tipo de carga.

Ablandamiento de aguas duras (eliminación de iones Ca^{+2} y Mg^{+2}) utilizando resinas naturales (zeolitas) o sintéticas de intercambio catiónico, que liberan iones H^+ contenidos en su matriz.

Extracción (Materia; líquido - líquido):

Separación de los componentes de una mezcla líquida mediante un disolvente inmiscible con ella y ajeno a la misma.

Desparafinado (separación de hidrocarburos parafínicos) de aceites lubricantes mediante propano líquido.

Destilación (Materia; líquido - vapor):

Separación de los componentes de una mezcla líquida por vaporización parcial de la misma y condensación del vapor generado.

Obtención de etanol comercial a partir de mezclas hidroalcohólicas resultantes de fermentaciones artesanales.

Rectificación (Materia; líquido - vapor):

Separación de uno o varios componentes de una mezcla líquida por vaporizaciones y condensaciones parciales sucesivas para enriquecer el vapor en el componente más volátil.

Producción de aguardientes industriales a partir de residuos de fermentación.

Absorción (Materia; gas -líquido):

Separación de uno o más componentes de una mezcla gaseosa mediante su disolución selectiva en un líquido ajeno a la misma.

Separación del SO₂ de un gas de combustión mediante agua.

Agotamiento (Materia; líquido - gas):

Separación de uno o varios componentes de una mezcla líquida mediante un gas ajeno a la misma; operación inversa de la absorción.

Depuración de aguas contaminadas por compuestos volátiles mediante arrastre con aire.

Procesos con membranas (Materia; membranas):

Estos procesos no se fundamentan en el equilibrio entre fases, existiendo un medio ajeno al sistema que actúa como barrera de separación y que es atravesado por el componente que se separa, pero no por los demás. La separación se efectúa aprovechando algunos efectos especiales.

- ***Difusión de gases:***

- Separación de gases basada en la diferencia de difusividades efectivas de los componentes de la mezcla, que dependen del peso molecular del gas y del tamaño de los poros de la membrana.
- *Separación de los isótopos del uranio.*

- ***Permeación de gases:***

- Separación de gases basada en la diferencia de difusividad y solubilidad de los componentes de la mezcla a través de una membrana sólida no porosa.
- *Separación de helio del gas natural.*

- **Diálisis:**

- Separación de moléculas de distinto tamaño contenidas en líquidos a través de membranas porosas.
- *Reducción del contenido alcohólico de la cerveza.*

- **Ósmosis inversa:**

- Separación de disolventes a través de membranas semipermeables que permiten su paso, pero no el de solutos de bajo peso molecular, aplicando gradientes de presión superiores e inversos a la presión osmótica de la disolución.
- *Separación del agua de las sales en la potabilización del agua de mar.*

- **Ultrafiltración:**

- Separación de compuestos basada en su tamaño, forma o estructura química de su molécula, propiedades que son discriminadas por ciertas membranas poliméricas semipermeables.
- *Separación de sustancias coloidales en procesos de producción de vinos.*

Evaporación (Energía; líquido - vapor):

Separación de los componentes volátiles de una disolución en la que el soluto no es volátil, por generación de su vapor a partir de la misma mediante calefacción.

Concentración de zumos de fruta por eliminación del agua.

Secado (Materia + energía; sólido - gas):

Separación de un líquido que impregna un sólido mediante su vaporización en un gas, normalmente aire, ajeno al mismo.

Eliminación del agua de forrajes para su ensilado.

Liofilización (Materia + energía; sólido - gas):

Separación de un líquido que impregna un sólido mediante su congelación y posterior sublimación a vacío.

Deshidratación de extracto de café para la obtención de café instantáneo sólido.

Sublimación (Materia + energía; sólido - gas):

Separación de un componente de una mezcla sólida mediante su vaporización directa (sin pasar por estado líquido) por calefacción en el seno de una corriente gaseosa (frecuentemente aire) ajena a aquélla; cuando se trata de la operación inversa, es decir, se condensa directamente a sólido un componente de un vapor, recibe el mismo nombre.

*Separación del yodo contenido en las algas marinas (sólido a vapor);
purificación de azufre (vapor a sólido).*

Cristalización (Materia + energía; sólido - líquido):

Separación de un componente de una disolución líquida mediante contacto con una fase sólida generada a partir de aquélla.

Obtención de cloruro sólido a partir del agua del mar.

Interacción aire - agua (Materia + energía; líquido - gas):

La operación de separación incluida en las operaciones de interacción aire - agua es la deshumidificación de aire, es decir, la separación parcial del vapor de agua contenido en un aire húmedo mediante agua a una temperatura suficientemente baja. El proceso inverso, la humidificación de aire (incorporación de vapor de agua a un aire de baja humedad mediante agua a una temperatura suficientemente elevada), lleva aparejado un enfriamiento del agua; por ello, generalmente se estudia el proceso global de interacción aire - agua en conjunto.

Acondicionamiento de aire.

Filtración (Momento; sólido -fluido):

Separación de las partículas sólidas o líquidas suspendidas en un fluido mediante su retención sobre un material poroso que es atravesado por el fluido.

Clarificación de aguas residuales mediante lechos de arena.

Sedimentación (Momento; sólido -fluido):

Separación de partículas sólidas o líquidas de un fluido mediante la actuación de la gravedad.

Separación de la levadura en exceso en la fermentación de cerveza.

Centrifugación (Momento; sólido -fluido):

Separación de partículas sólidas o líquidas de un fluido aplicando una fuerza superior a la de la gravedad, acelerando el fluido mediante un movimiento giratorio; se trata en realidad de un proceso de sedimentación forzada.

Separación de la nata de la leche.

Flotación (Momento; sólido -líquido):

Separación de los componentes sólidos de una suspensión líquida por su diferencia de densidad y propiedades superficiales, que generalmente se potencian añadiendo “agentes de flotación”, como aire o agentes tensoactivos.

Separación de grasas minerales durante el tratamiento primario de las aguas residuales.

5.7 Las operaciones básicas de flujo de fluidos

Transporte de cantidad de movimiento debido a diferencias de velocidad. El rozamiento provocado por la viscosidad del fluido tiende a igualar las velocidades y produce una degradación de la energía mecánica.

Es necesario suministrar energía para conseguir la circulación del fluido; determinante en las operaciones, que se clasifican en dos grupos:

- **Operaciones de flujo interno:** El fluido circula por conducciones; se diseñan las tuberías, los dispositivos de impulsión, los de regulación del flujo y los de extracción de la energía mecánica contenida en el fluido.
- **Operaciones de flujo externo:** El fluido circula alrededor de partículas sólidas, en lechos; las operaciones más importantes son la **fluidización** (suspensión de partículas sólidas en el seno de un fluido ascendente), y el **transporte neumático** (arrastre de partículas sólidas por un gas).

5.8 Las operaciones básicas de transmisión de calor

Transporte de energía no mecánica, que se clasifica en dos grupos:

- **Aislamiento térmico:** Diseño de paredes con materiales de baja conductividad teórica para lograr condiciones adiabáticas.
- **Intercambio de calor sin cambio de fase:** **Calentamiento o enfriamiento de sólidos** a lo largo del tiempo, **diseño de cambiadores de calor**, dispositivos en los que se intercambia calor entre un fluido frío y otro caliente; **diseño de hornos**, en los que el calor generado por un combustible se transmite por radiación a un fluido que circula por tubos.

5.9 Otras operaciones básicas

Otras operaciones básicas que no encajan en las clasificaciones anteriores pero que pueden tener importancia:

- **Trituración y molienda:** Reducción de tamaño de materiales sólidos por compresión (trituration) o por fricción e impacto (molienda).
- **Tamizado:** Separación por tamaños de las partículas de un sólido a través de una malla (tamiz) de paso definido (luz).
- **Mezclado:** Puesta en contacto de diversos componentes para la obtención de una fase lo más homogénea posible; generalmente los líquidos se mezclan mediante un dispositivo de paletas introducido en el recipiente de mezcla, mientras que para mezclar sólidos se suele agitar el recipiente en su conjunto.
- **Almacenamiento:** Disposición de las materias primas o los productos en recipientes, principalmente para permitir la mejor interacción entre operaciones continuas y discontinuas; los sólidos suelen almacenarse a la intemperie o en silos, los líquidos en tanques y los gases en gasómetros o esferas (presión).

5.10 La selección del equipo

El equipo utilizado en la industria química puede ser clasificado en dos categorías:

- El **equipo genérico** (“proprietary”) es diseñado y construido por empresas especializadas: bombas, compresores, filtros, centrífugas.
- El **equipo específico** (“non-proprietary”) se diseña de forma especial y única para procesos particulares: cambiadores de calor, columnas de destilación, reactores.

El ingeniero químico ha de elegir y especificar el equipo necesario para una función particular:

- Consultar a los proveedores las especificaciones del equipo.
- Colaborar en la modificación de equipo normalizado.

Como la utilización de equipo normalizado reduce los costes, el ingeniero químico generalmente selecciona y escala el equipo.

Se presentan esquemáticamente los equipos más utilizados, ofreciendo la siguiente estructura:

- Denominación de la operación y referencia al esquema gráfico.
- Mención al equipo.
- Forma de operación
- Esquema gráfico.

5.11 Equipos para operaciones de separación

Adsorción / Desorción (Figura 5.8):

La adsorción normalmente se lleva a cabo en el interior de una columna rellena con el sólido adsorbente formando un lecho fijo, que una vez ha alcanzado su capacidad máxima de adsorción ha de ser sometido a la operación inversa de la desorción (regeneración del sólido).

En la mayoría de las ocasiones esta operación, que sería discontinua, se realiza en forma continua colocando dos lechos adsorbentes en paralelo; en un momento dado uno de ellos está en operación y el otro está siendo regenerado (calentando el lecho y/o por arrastre con un gas inerte), con lo que la alimentación puede circular de forma continua a pesar de que la operación en cada lecho es discontinua.

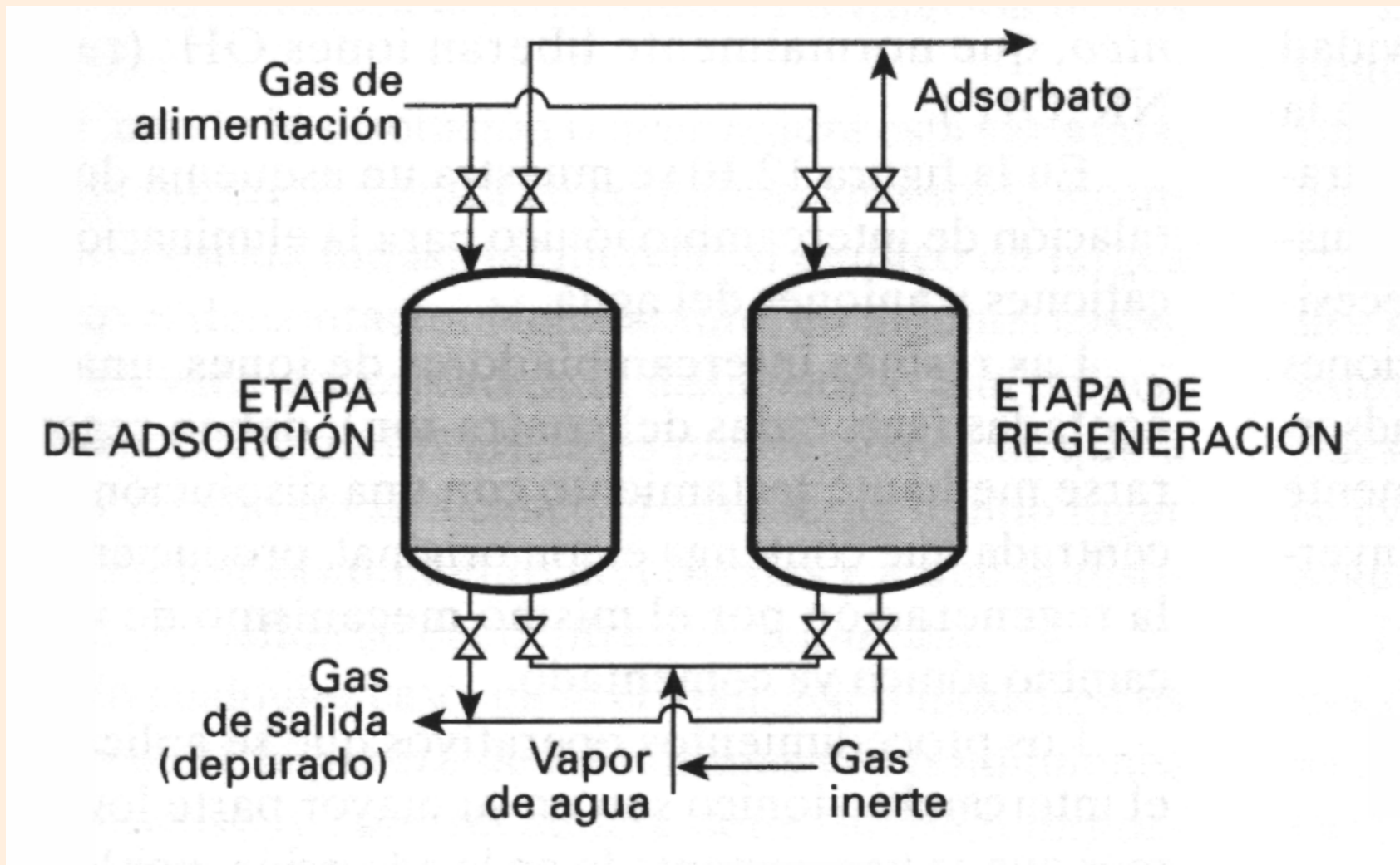


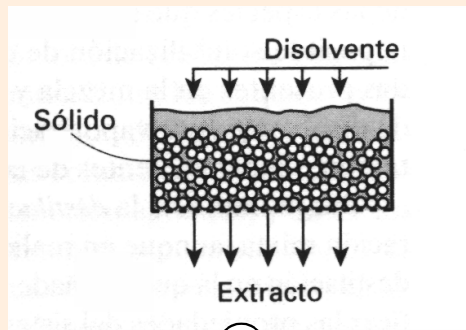
Figura 5.8: Adsorción por ciclos.

Lixiviación(Figura [5.9](#)):

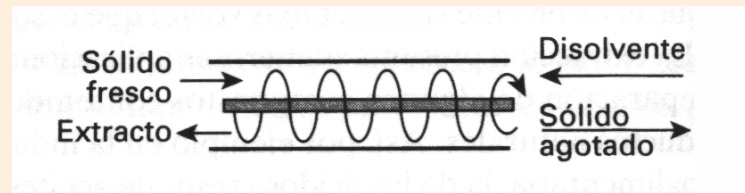
El equipo que se utiliza en lixiviación es muy variado, ya que la operación puede llevarse a cabo por cargas, en semicontinuo o en continuo, en función del sistema involucrado en la separación.

Si se atiende a la forma de manipular la fase sólida, la lixiviación puede realizarse en:

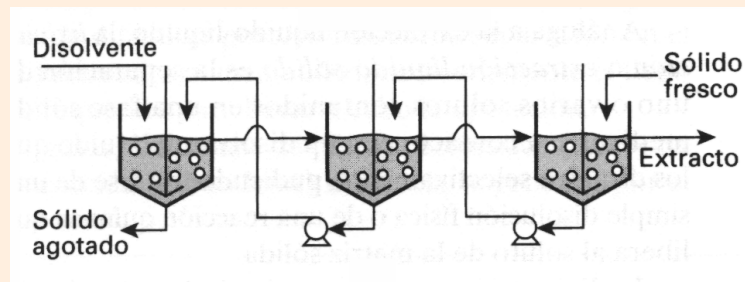
- **Lechos fijos**, a veces denominados “lechos percoladores”, sobre los que se vierte el disolvente líquido.
- **Lechos móviles**, en los que el disolvente se desplaza en contracorriente con el sólido, que se mueve mediante tornillos sinfín, cangilones, etc.
- **Tanques agitados**, en los que el sólido (generalmente si sus partículas son pequeñas) se suspende en el disolvente por agitación y luego se separa por sedimentación.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.9: Lixiviación:

- a) Lecho fijo.
- b) Lecho móvil.
- c) Tanques agitados.

Intercambio iónico (Figura [5.10](#)):

El intercambio iónico se aplica principalmente al tratamiento de aguas, utilizando de forma consecutiva resinas de intercambio catiónico y de intercambio aniónico.

La operación se lleva a cabo haciendo pasar la alimentación por sendos lechos fijos de resinas catiónica y aniónica dispuestos en el interior de columnas. Una vez agotadas las resinas, deben regenerarse mediante tratamiento con una disolución concentrada que contenga el ion original.

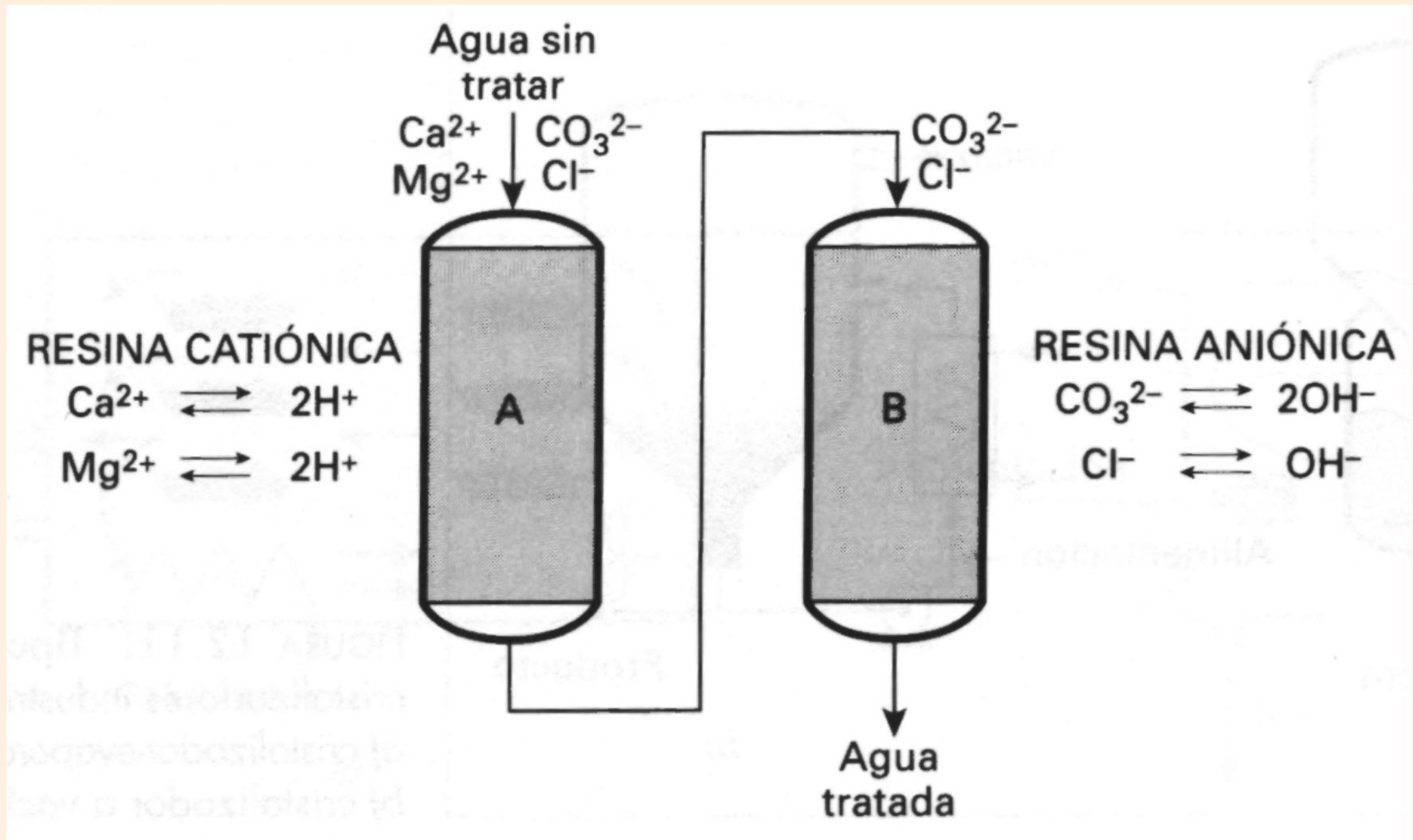


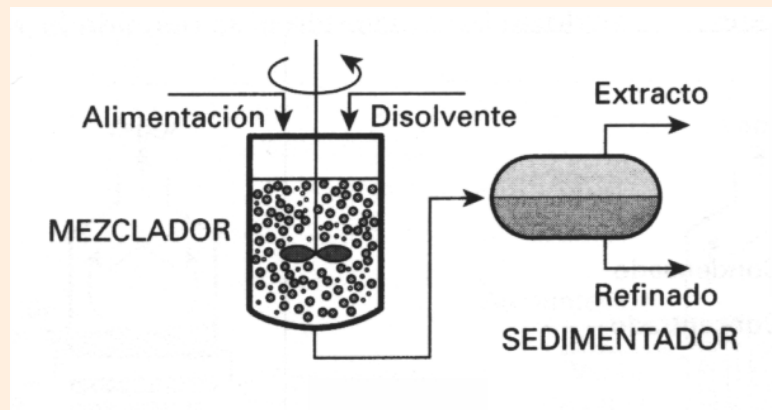
Figura 5.10: Intercambio iónico.

Extracción (Figura [5.11](#)):

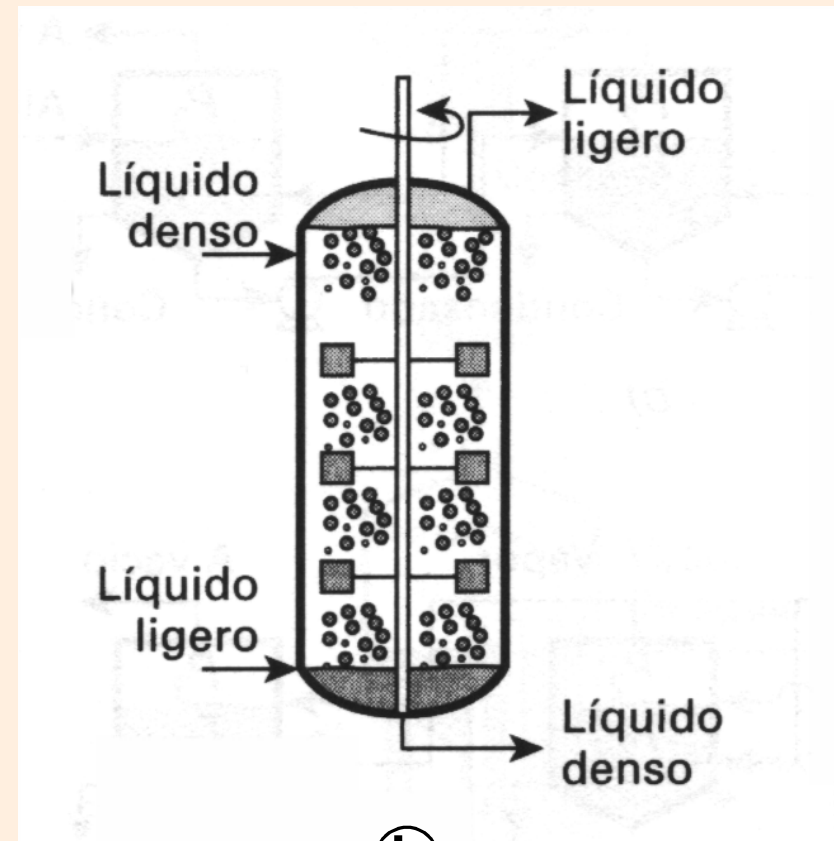
La extracción tiene lugar en **extractores**, en los que puede utilizarse agitación mecánica o en los que la agitación se puede producir por la propia circulación de los fluidos; una vez puestas en contacto íntimo las fases para conseguir la transferencia de materia, se procede a su separación.

Entre los equipos más utilizados se encuentran los de contacto discontinuo, dentro de los que se distinguen dos grandes grupos:

- En los **mezcladores-sedimentadores** los fluidos son agitados mecánicamente en el mezclador, dispersándose una de las dos fases en el seno de la otra. La dispersión resultante se lleva al sedimentador para separar de nuevo las dos fases.
- En las **columnas de extracción** (de platos o agitadas) la mezcla se produce por el propio movimiento de los fluidos, las gotas de la fase que ascienden dispersas coalescen entre las discontinuidades (platos o paletas) y vuelven a formarse cuando las atraviesan de nuevo. Por su parte, la fase pesada recorre las etapas en contacto con las gotas ascendentes y desciende como fase continua a la etapa inferior.



a



b

Figura 5.11: Extractores de contacto discontinuo:
 a) Mezclador-sedimentador.
 b) Columna de extracción (agitada).

Destilación / Rectificación (Figura [5.12](#)):

La destilación o la rectificación se llevan a cabo habitualmente en **columnas de platos**, aunque también pueden utilizarse columnas de relleno (véase Absorción / Desabsorción)

Las columnas de platos contienen superficies planas que dividen la columna en etapas y retienen una cierta cantidad de líquido en su superficie, a través del cual se hace burbujear la fase vapor que asciende por la columna, consiguiéndose así un buen contacto entre ambas fases. El líquido de un plato cae al plato siguiente por un rebosadero situado en un extremo. Según la forma del dispositivo que dispersa la fase vapor a través del líquido se distingue entre *platos perforados* (simples orificios con tapas que hacen de válvulas) o *platos de campanas* (más sofisticados y, por tanto, más costosos).

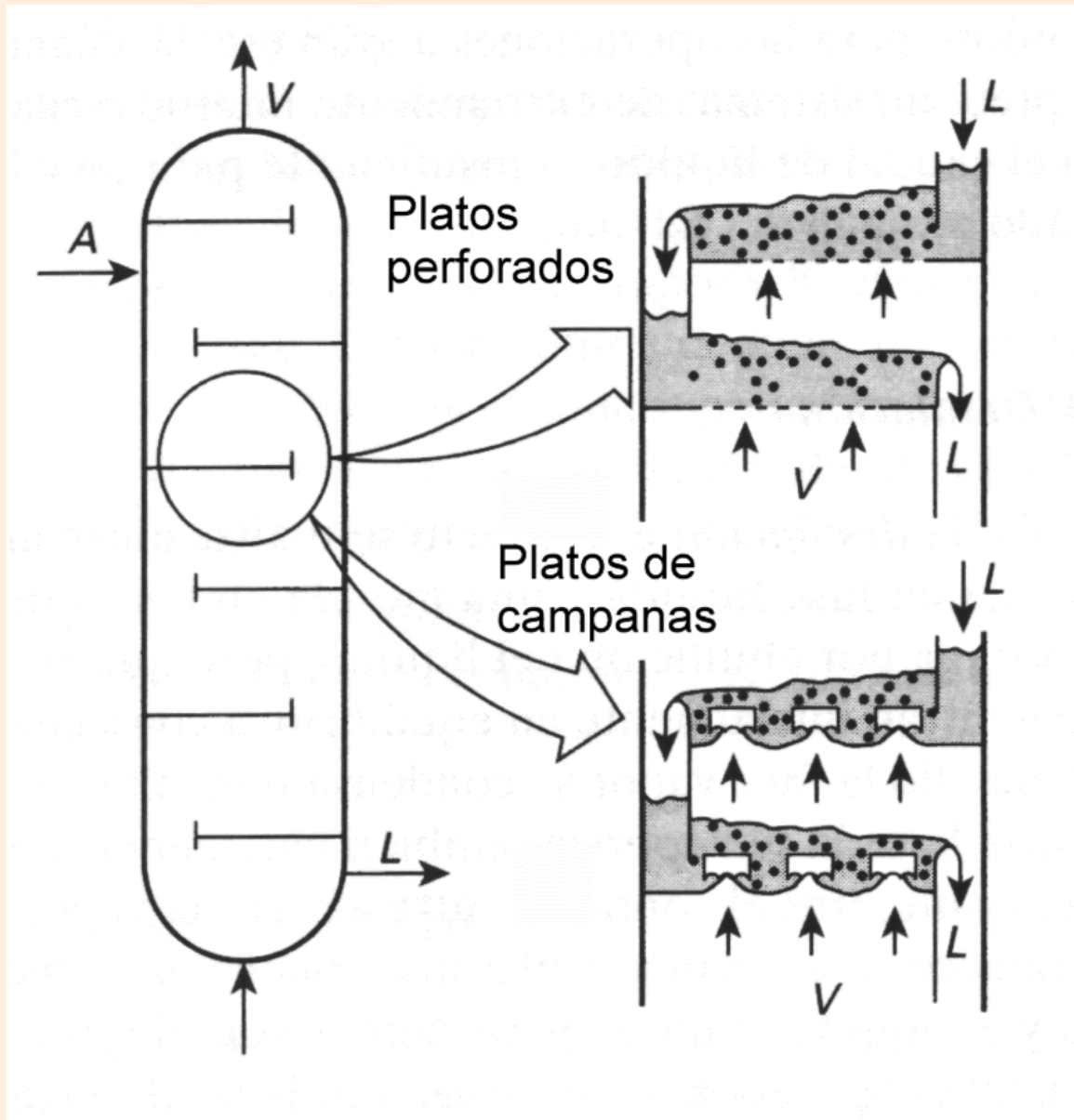


Figura 5.12: Columna de platos.

Absorción / Desabsorción (Figura [5.13](#)):

La absorción o la desabsorción se llevan a cabo habitualmente en **columnas de relleno**, aunque también pueden utilizarse columnas de platos (véase Destilación / Rectificación).

Las columnas de relleno suelen ser cilindros de relación altura/diámetro elevada (alrededor de 10), llenas en su interior de elementos sólidos pequeños (menores que la octava parte del diámetro) distribuidos al azar o empaquetados e inertes a las fases circulantes. La corriente de líquido se rompe en pequeñas corrientes al caer sobre los elementos de relleno y se dispersa resbalando por su superficie en forma de película o gotas, lo que permite un íntimo contacto con la fase gaseosa que circula en sentido contrario. En el diseño de los rellenos se persigue el objetivo principal de lograr una elevada superficie por unidad de volumen, baja densidad y alta resistencia mecánica.

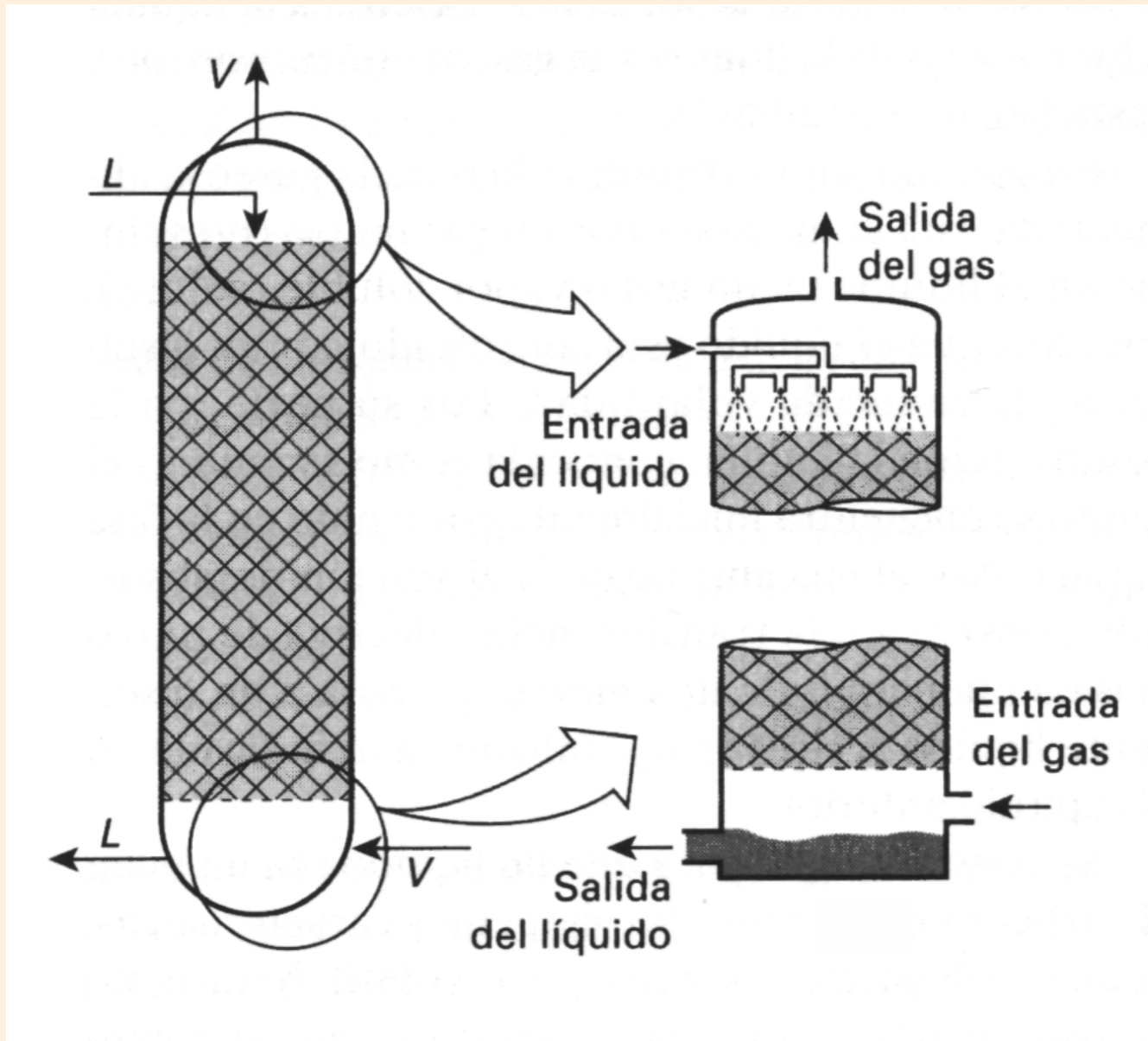


Figura 5.13: Columna de relleno.

Procesos con membranas (Figura [5.14](#)):

Existen diversos modelos de aparatos para llevar a cabo los procesos con membranas (de los cuáles el más utilizado es la ósmosis inversa), siendo los más extendidos los de difusión radial o cartuchos, ya que están formados por membranas planas, fáciles de fabricar, arrolladas en espiral formando un cilindro, lo que incrementa su relación superficie/volumen.

La disolución que se va a separar entra por la periferia de uno de los extremos del cilindro y va circulando hacia el otro extremo. Durante su recorrido el disolvente atraviesa las membranas semipermeables migrando hacia el centro, por donde sale, mientras que la disolución concentrada no atraviesa las membranas y sale por la periferia. La separación entre las membranas que forman el cartucho se consigue con láminas espaciadoras impermeables y una rejilla.

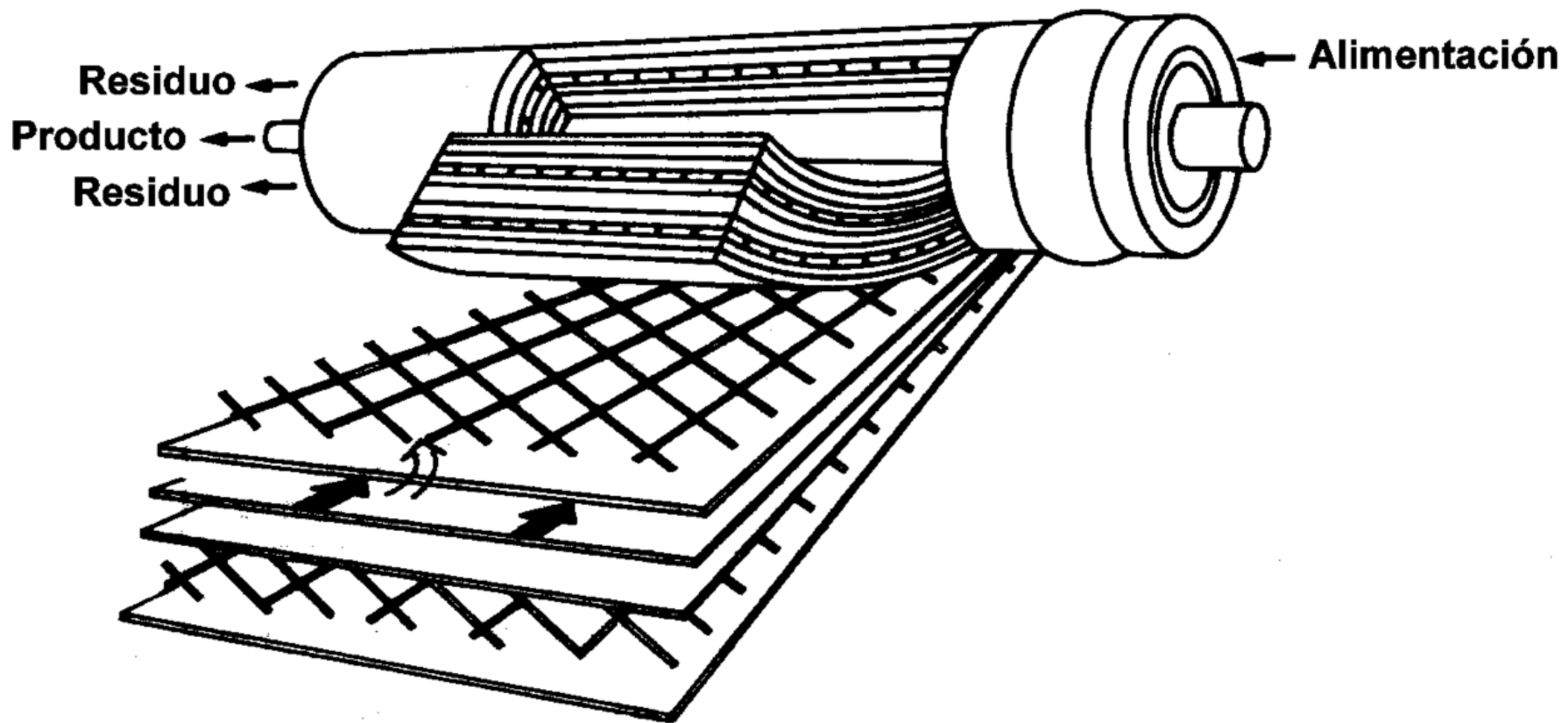
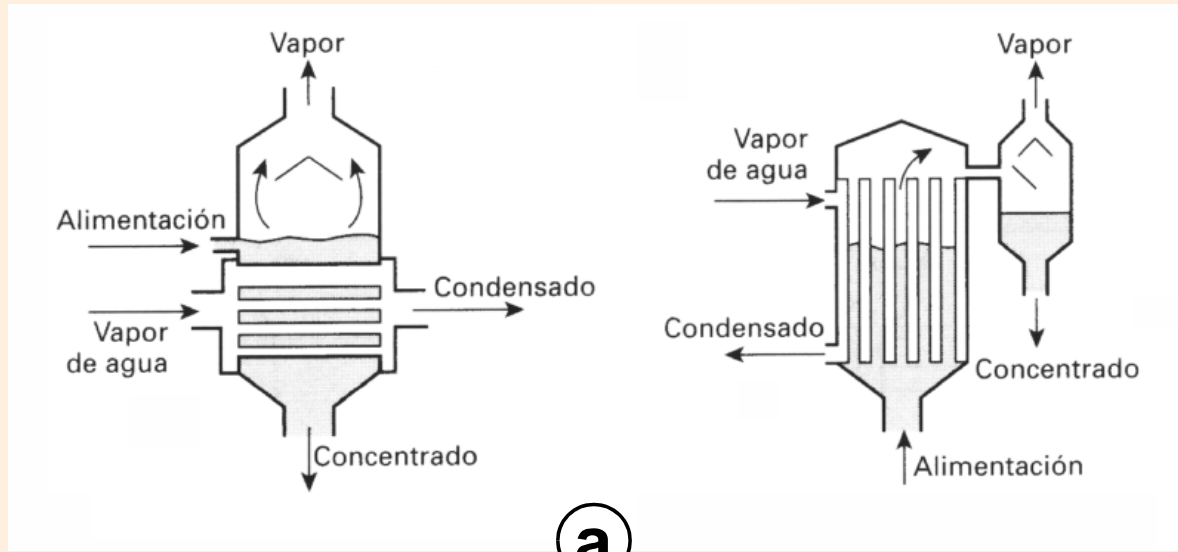


Figura 5.14: Cartucho para ósmosis inversa.

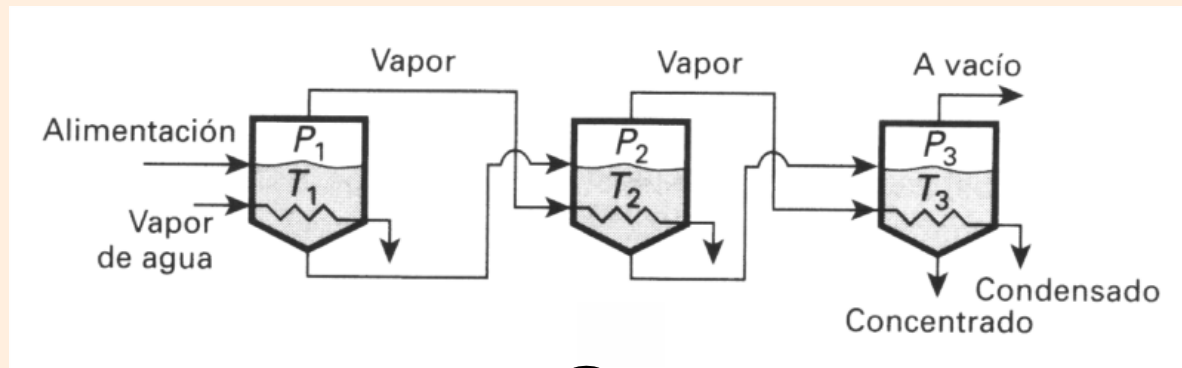
Evaporación (Figura [5.15](#)):

Esta operación se lleva a cabo en aparatos denominados **evaporadores**, cuyos tipos y condiciones de operación dependen de la disolución que se va a tratar.

El calor, que controla el proceso, se suministra generalmente en forma de vapor de agua condensante en el interior de tubos sumergidos en la disolución. Generalmente la evaporación se lleva a cabo en varias etapas para mejorar el aprovechamiento energético (*“múltiple efecto”*): el vapor generado en un efecto se aprovecha en otro como medio de calefacción.



a



b

Figura 5.15:

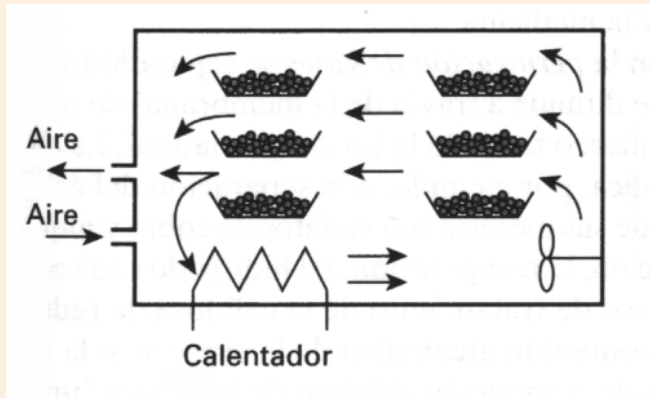
- a) Evaporadores de tubos.
- b) Evaporación en múltiple efecto.

Secado / Liofilización / Sublimación (Figura [5.16](#)):

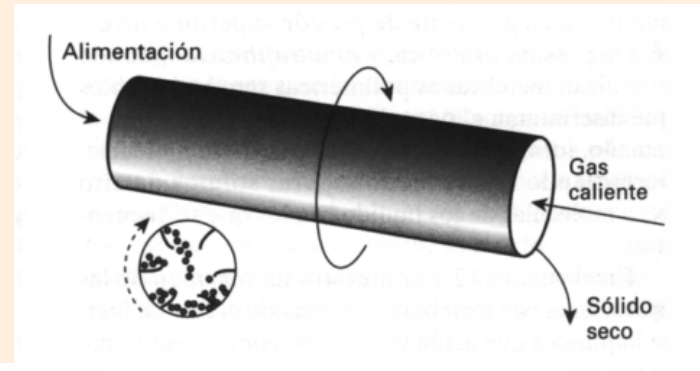
Hay muchos tipos de aparatos secadores, denominados genéricamente **secaderos**. Casi todos ellos están basados en poner en contacto el sólido húmedo finamente dividido con una corriente de aire caliente no saturado. Para la liofilización se congela previamente el sólido húmedo y posteriormente se somete a vacío para producir una sublimación.

Los secaderos comerciales más comunes son:

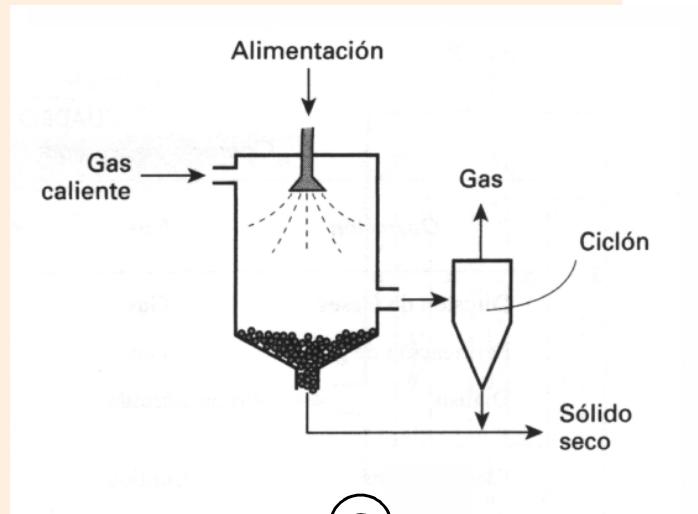
- Los **secaderos de bandejas**, en los que el sólido se deposita en capas de poca profundidad y el aire circula por la superficie del sólido.
- Los **secaderos rotativos**, en los que el sólido desciende a lo largo de un cilindro rotatorio inclinado, secándose por acción del aire caliente que circula en contracorriente.
- Los **secaderos de pulverización**, en los que la suspensión de sólido, en forma de gotas, se pone en contacto brusco con aire caliente a elevada temperatura.



a



b



c

Figura 5.16: Secaderos:

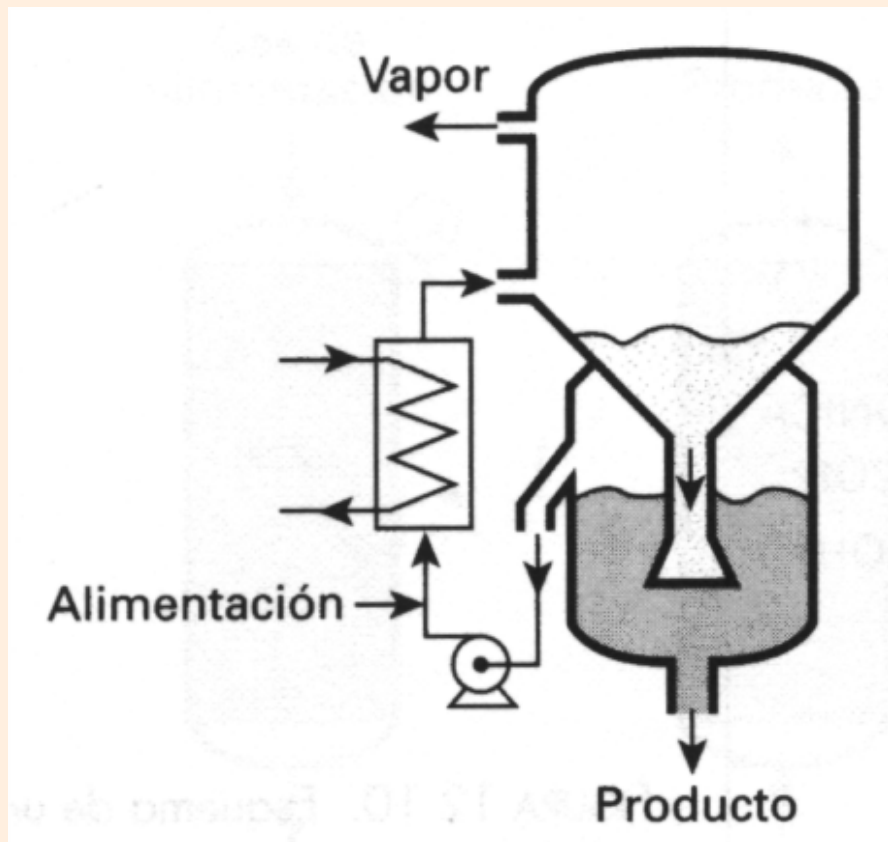
- a) De bandejas.
- b) Rotativo.
- c) De pulverización.

Cristalización (Figura [5.17](#)):

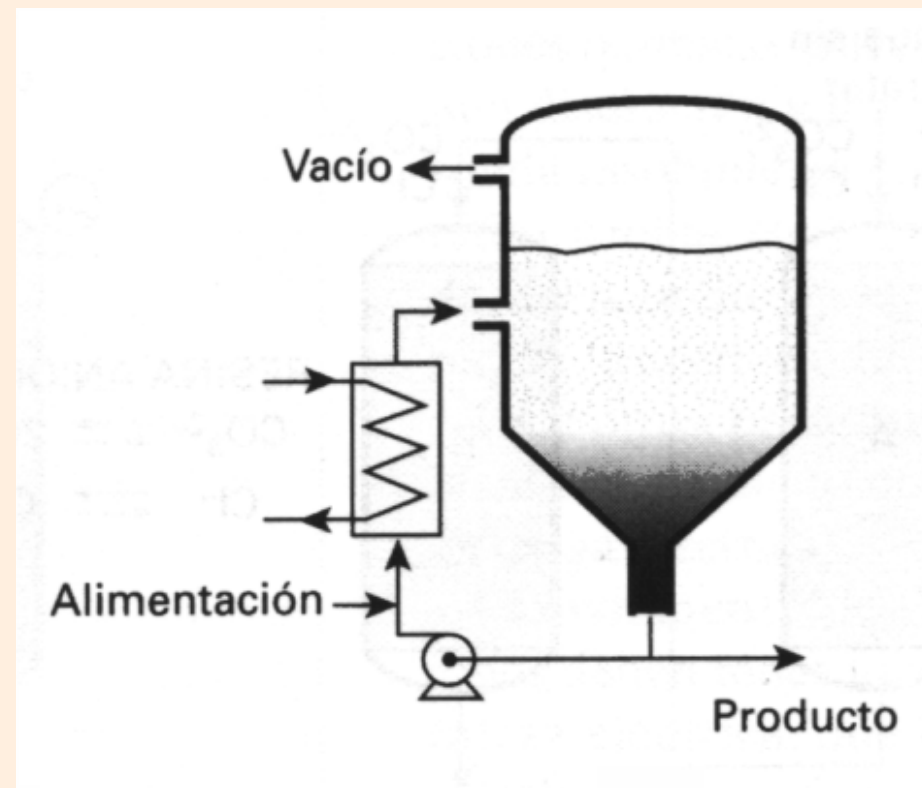
La cristalización se lleva a cabo en dispositivos denominados **cristalizadores**, cuyo tipo y modo de operación dependen de la forma de la curva de solubilidad y de la naturaleza de la disolución. Si bien en algunas aplicaciones se emplea la operación por cargas, en general los cristalizadores operan de modo continuo.

Según el modo en que se produce la sobresaturación de la disolución, los cristalizadores pueden ser:

- **Cristalizadores de tanque** (por cargas), en los que la sobre saturación se produce por enfriamiento, sin evaporación apreciable (útiles cuando la solubilidad varía mucho con la temperatura).
- **Cristalizadores-evaporadores**, en los que la sobresaturación se produce por evaporación, sin enfriamiento apreciable (útiles cuando la solubilidad no varía con la temperatura).
- **Cristalizadores de vacío**, en los que se combina el enfriamiento adiabático y la evaporación (útiles a bajas temperaturas).



a



b

Figura 5.17: Cristalizadores continuos:
 a) Cristalizador-evaporador.
 b) Cristalizador de vacío.

Interacción aire - agua (Figura [5.18](#)):

Bajo el punto de vista de los procesos industriales, la faceta más importante de las operaciones de interacción aire-agua es el enfriamiento de agua, que se lleva a cabo en **torres de enfriamiento** y se utiliza para enfriar grandes volúmenes de agua caliente procedentes de cambiadores de calor.

En las torres de enfriamiento, el agua caliente, que se introduce mediante pulverizadores por la parte superior, desciende atravesando el relleno dispuesto en su interior en contracorriente con el aire ascendente y abandona el sistema por su parte inferior. A su vez, el aire asciende por convección natural o forzada (impulsado por una soplante o un ventilador).

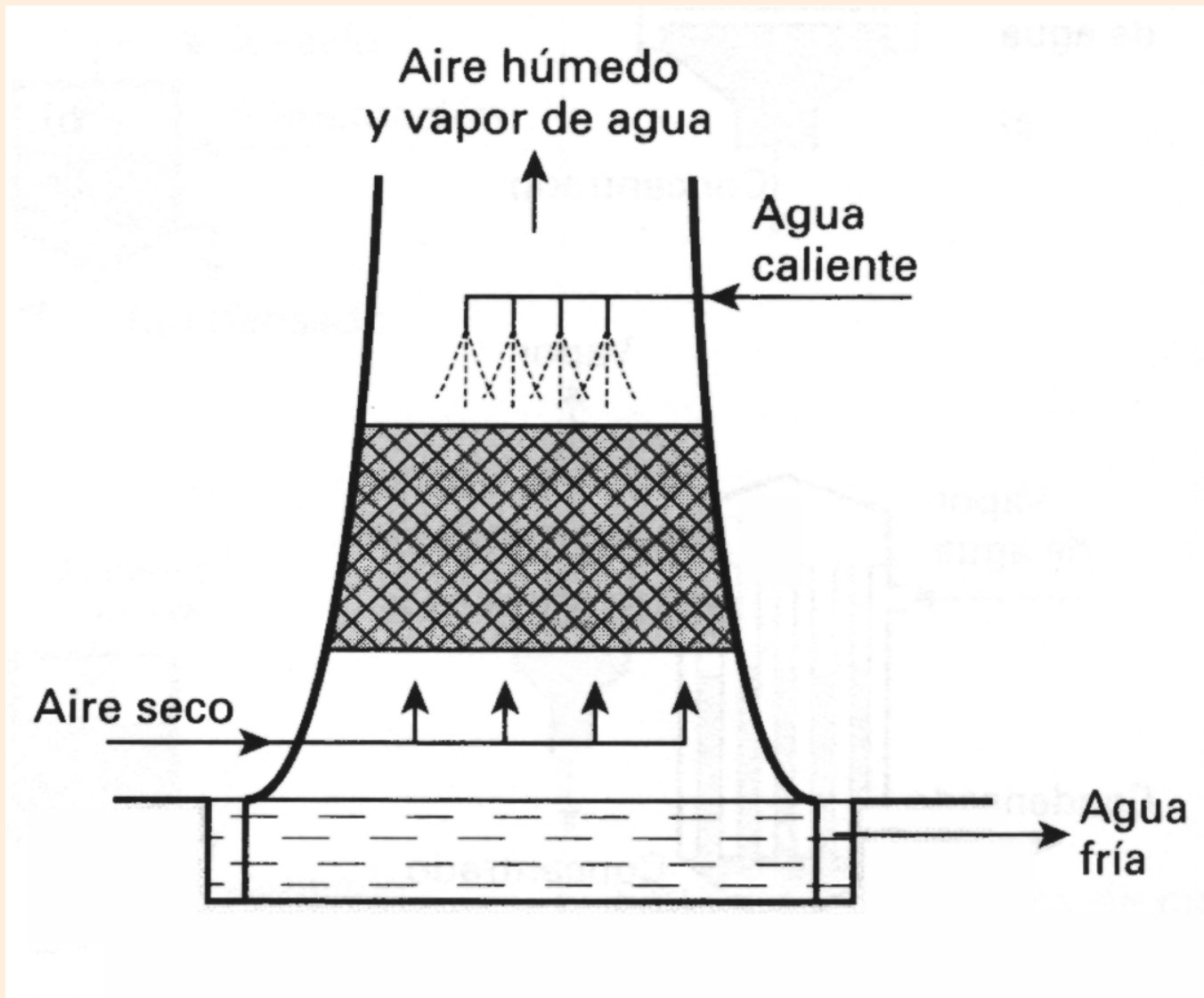


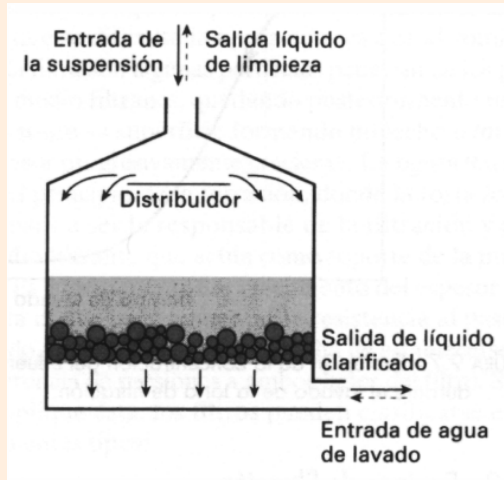
Figura 5.18: Torre de enfriamiento de agua.

Filtración (Figura [5.19](#)):

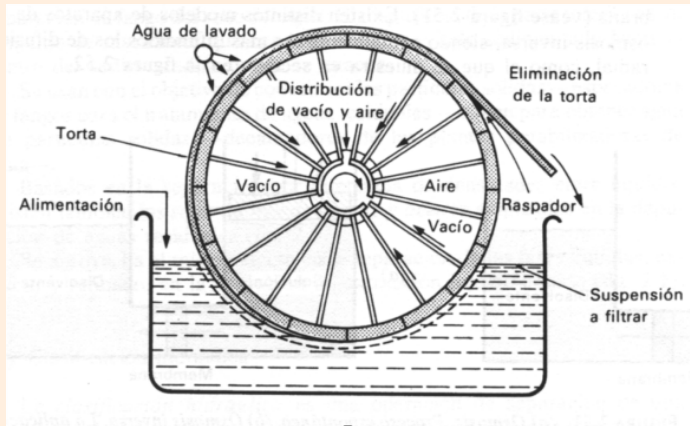
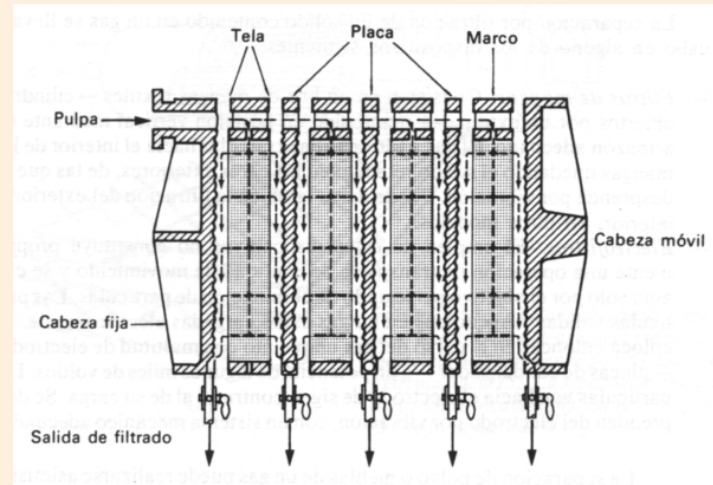
Los dispositivos en los que se lleva a cabo la filtración se denominan **filtros** y el factor más importante en su elección es la resistencia de la torta, ya que el crecimiento de su espesor hace que esa resistencia aumente y, por tanto, ha de establecerse una diferencia de presiones a ambos lados del filtro.

Según se aplique la diferencia de presión, los filtros de sólidos suspendidos en líquidos se clasifican en:

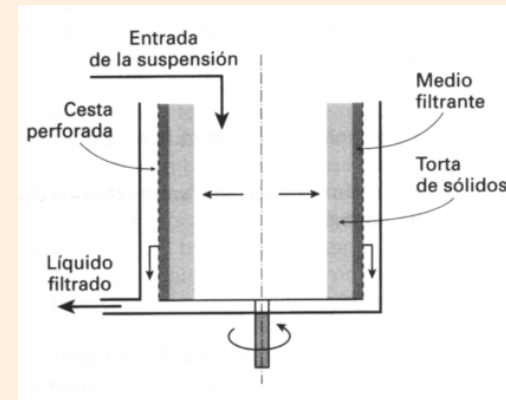
- **Filtros de presión**, en los que el filtrado se encuentra a presión atmosférica y la suspensión alimentada a una presión superior, lo que puede conseguirse mediante la simple aplicación de la fuerza de la gravedad (*filtros de gravedad*) o aplicando fuerza de impulsión mediante una bomba (*filtros prensa*).
- **Filtros de vacío**, en los que la alimentación está a presión atmosférica y el filtrado a una presión inferior, lo que se consigue haciendo vacío en *tambores* o *discos* rotatorios.
- **Filtros centrífugos**, en los que la diferencia de presiones se aumenta por centrifugación, haciendo girar un tambor sobre un eje a velocidad elevada.



a



b



c

Figura 5.19: Filtros:

- a) De presión.
- b) De vacío.
- c) Centrífugo.

Sedimentación (Figura [5.20](#)):

La sedimentación se lleva a cabo en dispositivos denominados **sedimentadores**, **decantadores** (si el producto valioso es el líquido) o **espesadores** (si el producto valioso es el sólido).

Un sedimentador continuo consiste en un depósito cilíndrico que suele tener fondo cónico de poca inclinación. La suspensión se alimenta por el centro del sedimentador, a una cierta profundidad por debajo del nivel del líquido y el líquido claro se retira por la parte superior a través de un rebosadero. Para facilitar la separación, estos equipos están dotados de unos rastrillos que giran lentamente, desplazando los sólidos hacia la parte central del fondo, desde donde se retiran mediante una bomba de lodos.

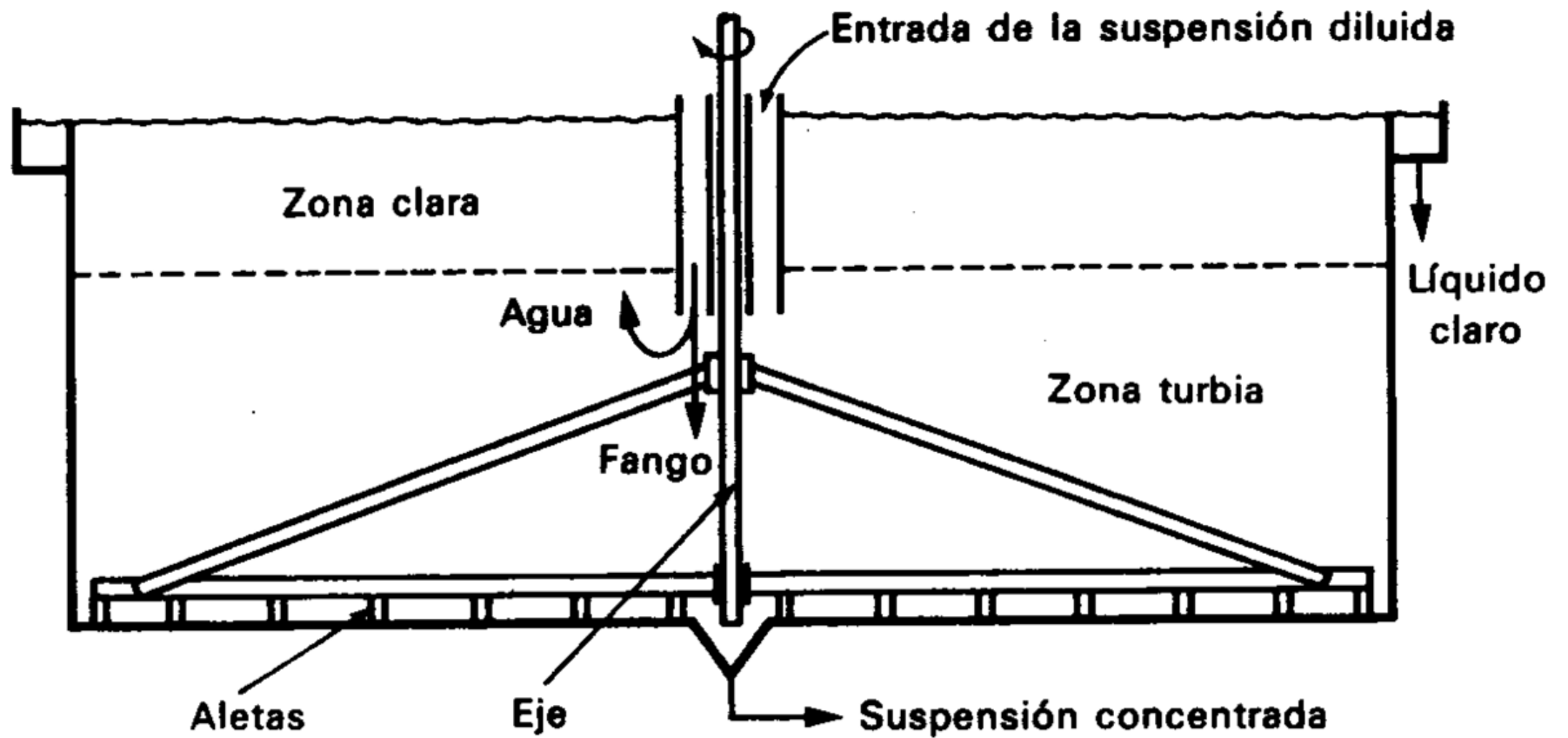


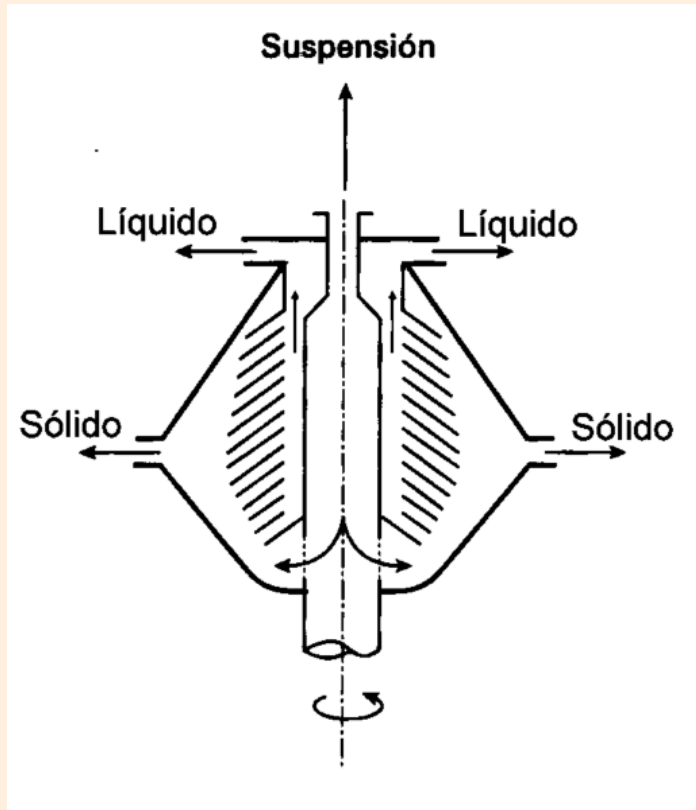
Figura 5.20: Sedimentador

Centrifugación (Figura [5.21](#)):

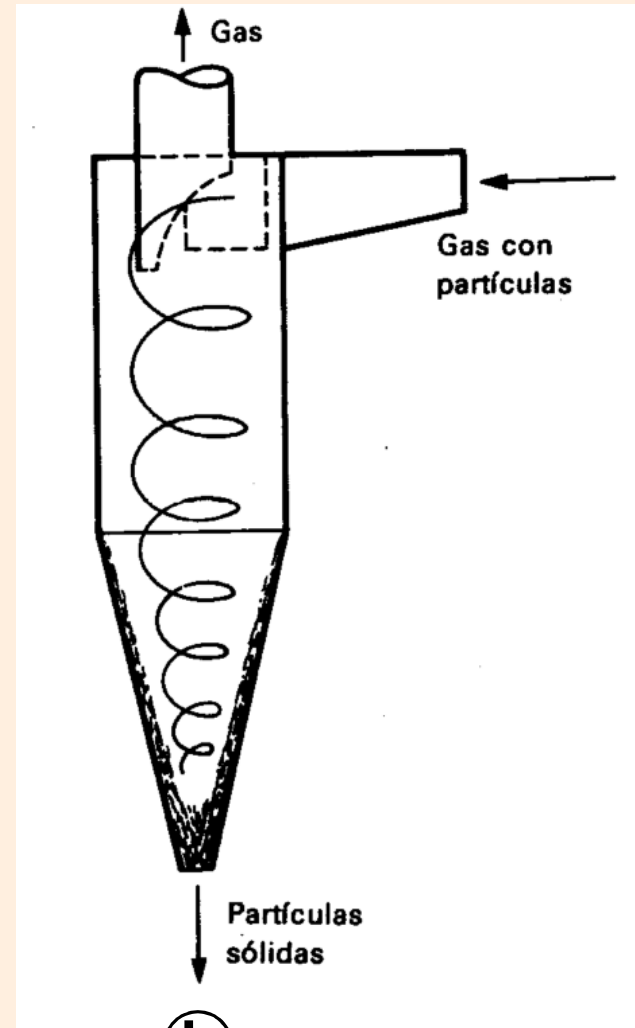
La centrifugación para la separación de sólidos de un líquido se desarrolla en aparatos denominados sedimentadores centrífugos, o simplemente, **centrífugas**; la centrifugación para la separación de sólidos de un gas se desarrolla en aparatos denominados separadores ciclónicos, o simplemente, **ciclones**.

Las centrífugas más habituales operan de forma continua y disponen de una parte móvil giratoria (rotor), que proporciona la energía de rotación a la suspensión y una parte fija diseñada para guiar y separar las dos fases, densa y ligera, que constituyen las dos corrientes de salida.

Los ciclones no tienen partes móviles y se basan en aprovechar la energía cinética de la corriente gaseosa que entra tangencialmente, haciendo que ésta recorra una trayectoria en espiral o hélice, donde la inercia hace desplazarse hacia el exterior a las partículas más densas; en la parte cónica inferior se recogen los sólidos y el gas sale por la parte superior.



a



b

Figura 5.21: Aparatos de centrifugación:
 a) Centrifuga de discos.
 b) Ciclón.

Flotación (Figura [5.22](#)):

La flotación se lleva a cabo en grandes recipientes abiertos denominados **células de flotación**, en los que penetra por su parte inferior una corriente de aire muy subdividida. La entrada de la suspensión es continua y en la mayoría de los casos el aire se inyecta a presión (células neumáticas).

En las células neumáticas de flotación la suspensión penetra por un extremo del tanque, atravesándolo longitudinalmente; en su recorrido la suspensión encuentra una corriente ascendente de burbujas de aire que arrastra las partículas, formando la espuma, que se retira por la parte superior, y mantiene el baño en continua agitación.

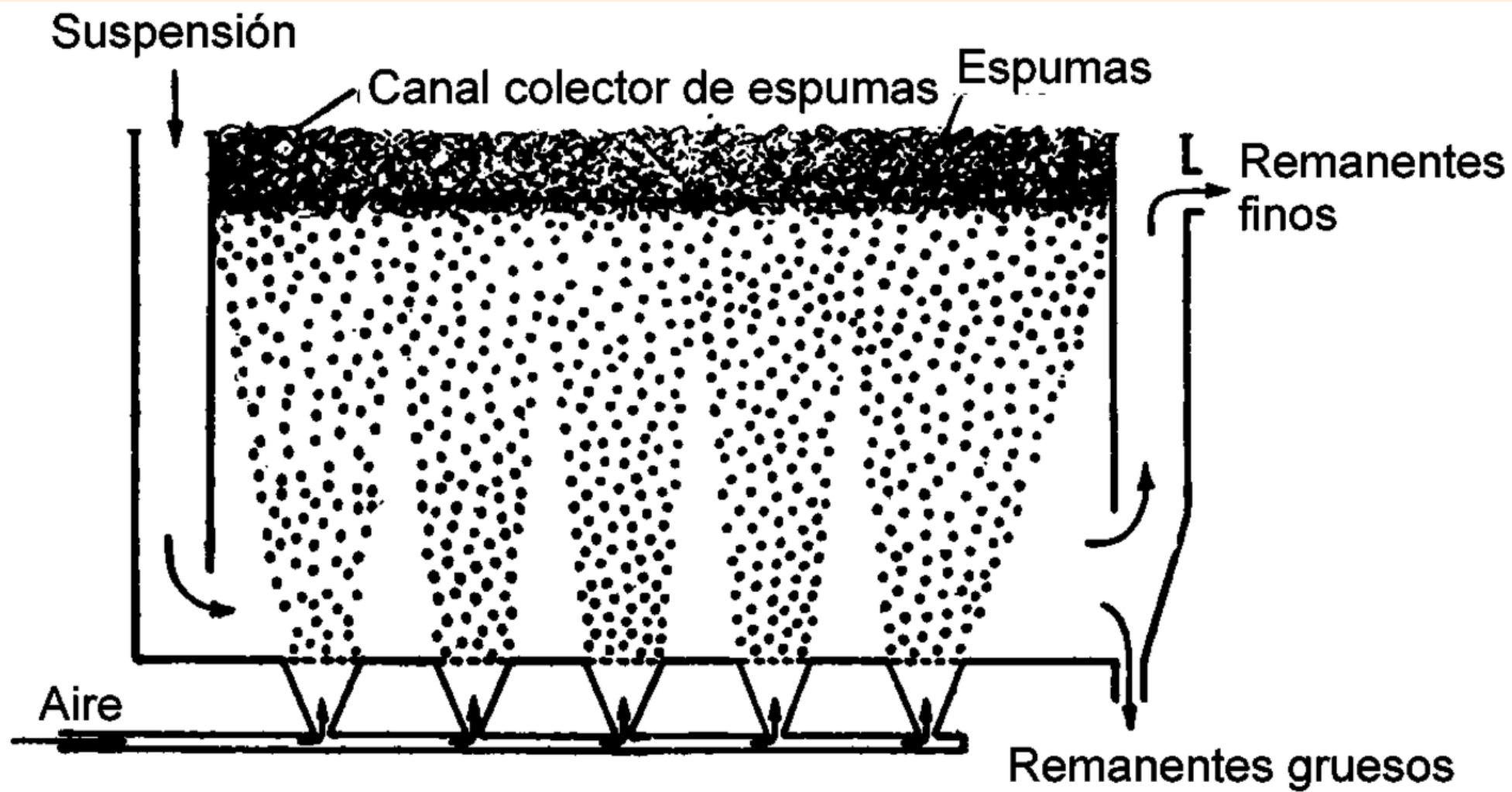


Figura 5.22: Célula neumática de flotación.

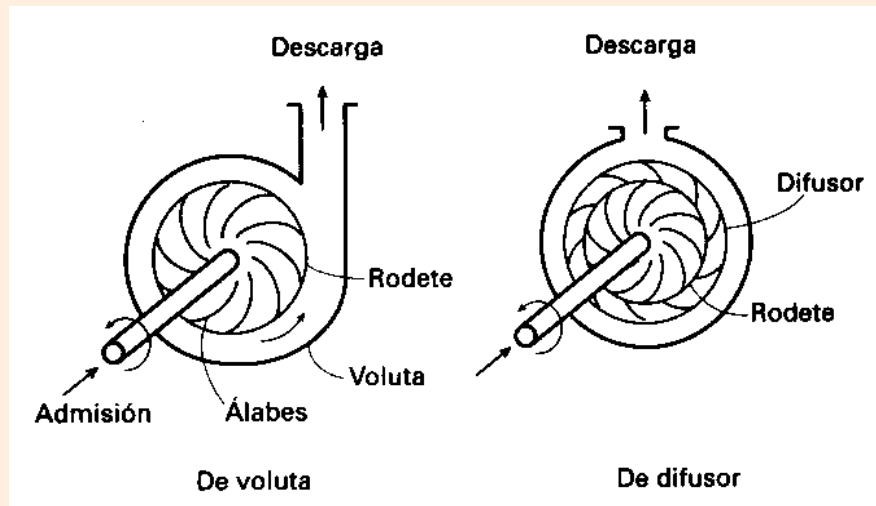
5.12 Equipos para flujo de fluidos

Impulsión de líquidos (Figura [5.23](#)):

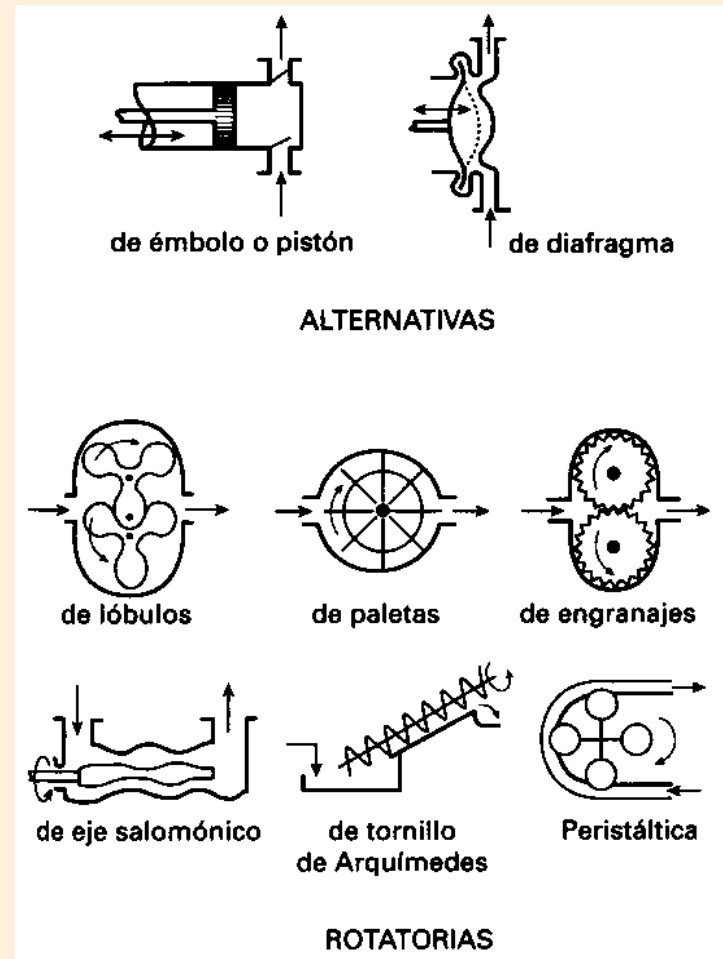
Los aparatos utilizados para la impulsión de líquidos se denominan **bombas**, que presentan en cada caso unas características determinadas, como su *capacidad* (caudal que pueden suministrar) y su *carga* (altura a la que pueden impulsar un líquido).

Pueden distinguirse dos tipos principales de bombas:

- Las **bombas centrífugas** están basadas en suministrar al líquido energía cinética de rotación mediante unas paletas o álabes giratorios, lo que proporciona elevadas capacidades de circulación pero con una carga limitada.
- Las **bombas volumétricas** se basan en impulsar el líquido por acción de unas palas que empujan porciones del líquido, a una capacidad relativamente baja, pero pudiendo conseguir cargas muy elevadas.



a



b

Figura 5.23: Bombas:

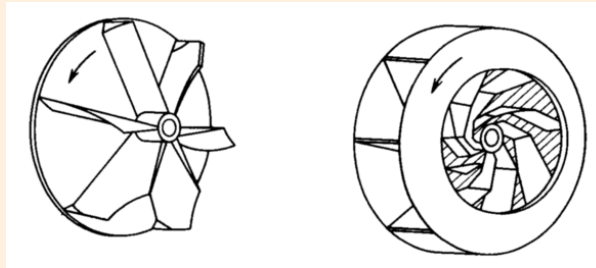
- a) Centrífugas.
- b) Volumétricas.

Impulsión de gases (Figura [5.24](#)):

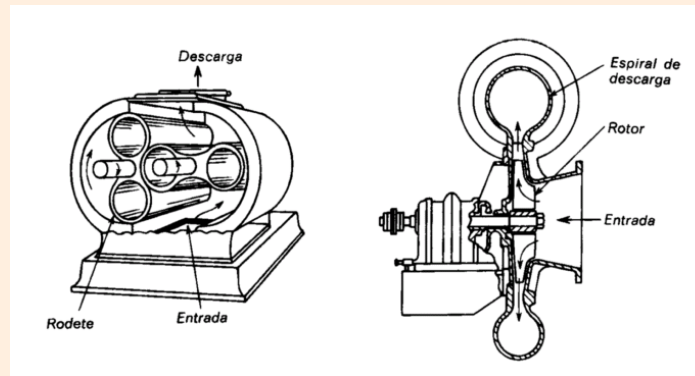
Los aparatos utilizados para impulsar gases se clasifican según el intervalo de aumento de presión que pueden producir; las presiones más altas pueden conseguirse con más de una etapa de operación.

Cabe distinguir entre los tres tipos principales de dispositivos:

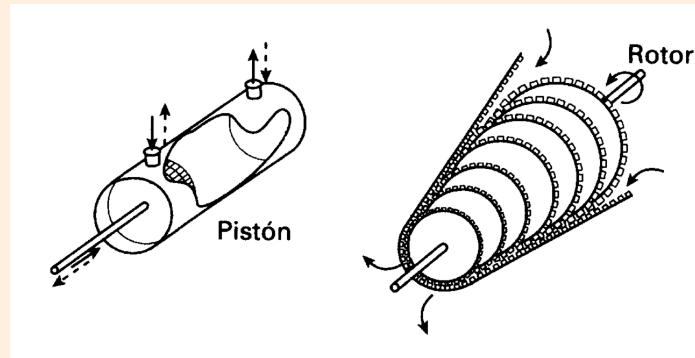
- Los **ventiladores** proporcionan normalmente caudales elevados de gas, con un pequeño aumento de presión; los gases son impulsados, no comprimidos. Generalmente son centrífugos.
- Las **soplantes** son dispositivos que pueden proporcionar caudales medianos, con aumento de presión intermedio. Pueden ser de desplazamiento positivo o centrifugas (turbosoplantes)
- Los **compresores** pueden suministrar caudales variables con aumentos de presión muy elevados. Los alternativos están formados por uno o varios cilindros en serie, refrigerados, mientras que los centrífugos (turbocompresores) son similares a las bombas centrífugas.



a



b



c

Figura 5.24: Aparatos de impulsión de gases:
 a) Rodetes de ventiladores.
 b) Soplantes.
 c) Compresores.

Regulación de flujo (Figura [5.25](#)):

Para conseguir que por una conducción circule una cantidad determinada de fluido se regula su caudal mediante **válvulas**, dispositivos que introducen un rozamiento adicional en el sistema que restringe el caudal que circula.

Aunque hay muchos tipos de válvulas, los dos más característicos son los siguientes:

- La **válvula de compuerta** tiene como objetivo principal interrumpir el paso del fluido introduciendo un disco en su trayectoria, siendo la más adecuada para abrir o cerrar completamente la conducción; cuando está completamente abierta introduce muy pequeñas pérdidas de presión.
- La **válvula de asiento** se utiliza principalmente para regular el caudal de circulación, lo que se logra haciendo cambiar varias veces de dirección el fluido a través de una pequeña abertura; la caída de presión es, por tanto, relativamente grande en este tipo de válvula.

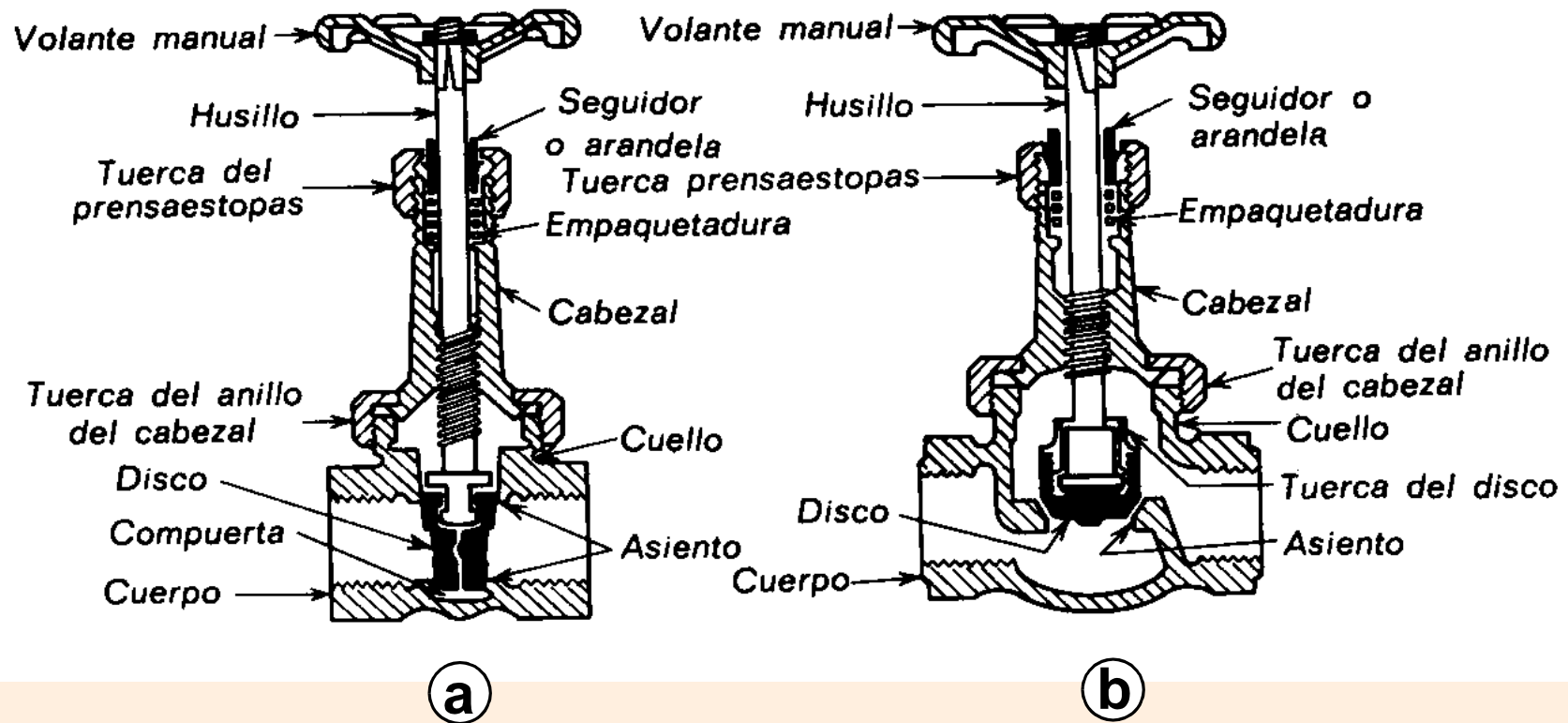


Figura 5.25: Válvulas:

- a) De compuerta.
- b) De asiento.

Fluidización (Figura [5.26](#)):

La fluidización se aplica a escala industrial a numerosos procesos, ya que la utilización de lechos fluidizados permite un elevado grado de mezcla, mayor facilidad de operación en continuo y un volumen más reducido para una capacidad de tratamiento determinada

En una instalación típica que opera en lecho fluidizado, las condiciones de fluidización se mantienen por acción de una corriente de gas. Las partículas que se van degradando se eliminan y son sustituidas simultáneamente por partículas nuevas. El gas que abandona el lecho puede arrastrar pequeñas partículas que se separan mediante sedimentadores (ciclones).

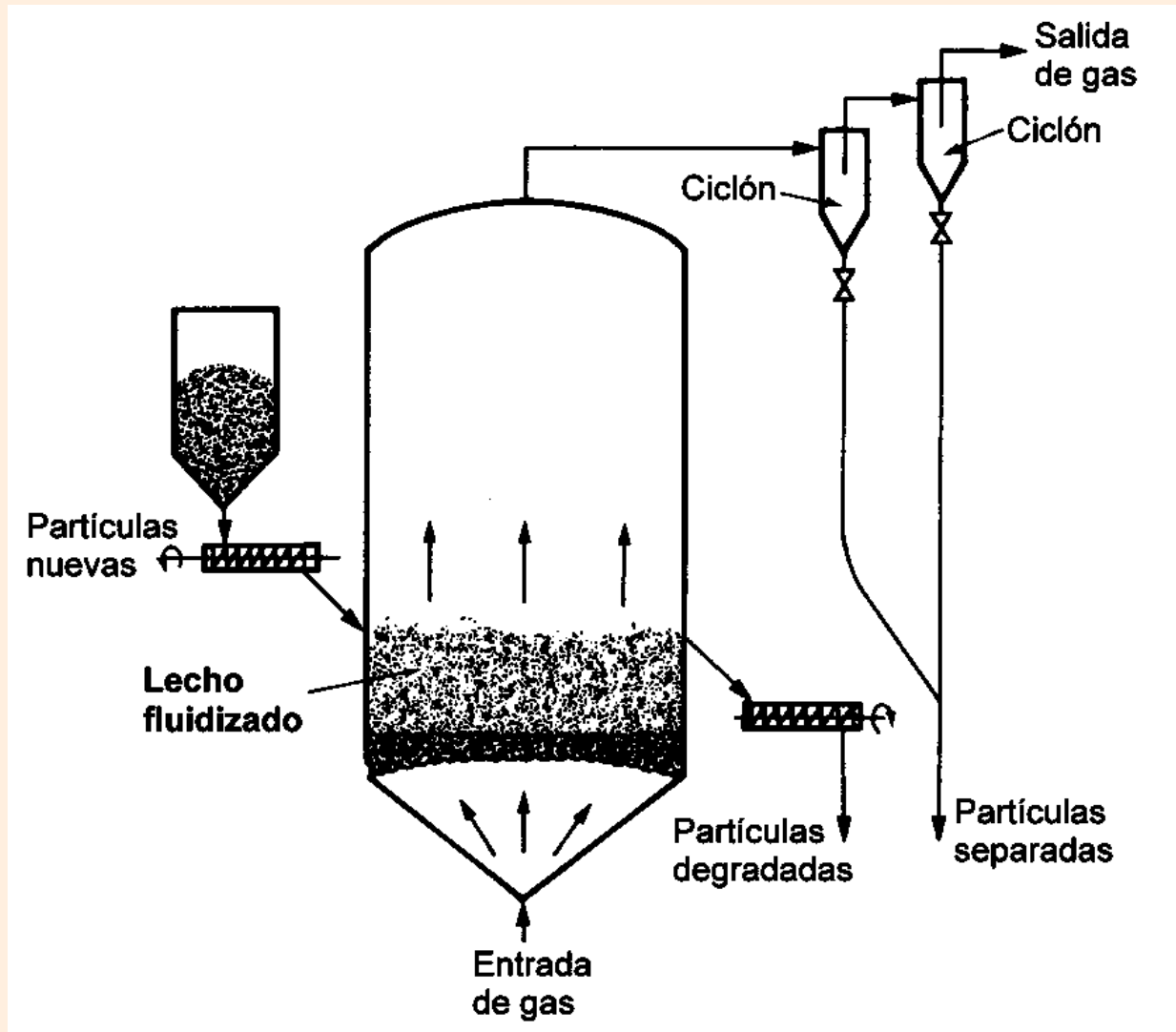


Figura 5.26: Fluidización.

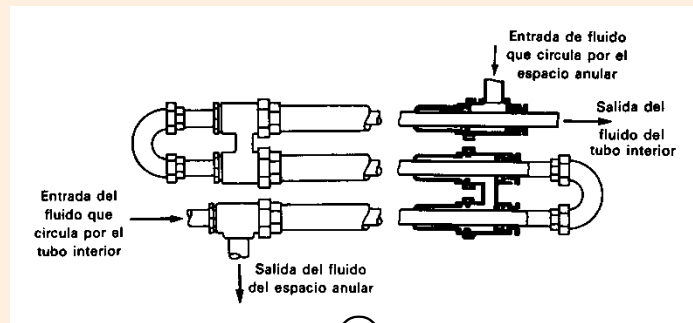
5.13 Equipos para transmisión de calor

Intercambio de calor sin cambio de fase (Figura [5.27](#)):

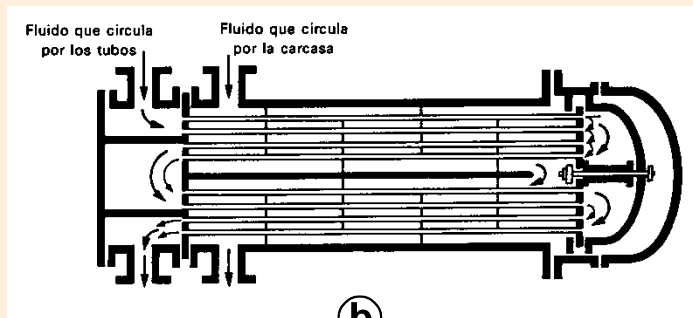
Los equipos donde se intercambia calor entre fluidos sin que se produzca cambio de fase se denominan **cambiadores de calor** y son unos de los dispositivos más utilizados en los procesos químicos, donde siempre es necesario proporcionar a las distintas corrientes sus niveles térmicos adecuados, además de intentar conseguir el máximo ahorro de energía.

Los tipos de cambiadores de calor mas utilizados son los siguientes:

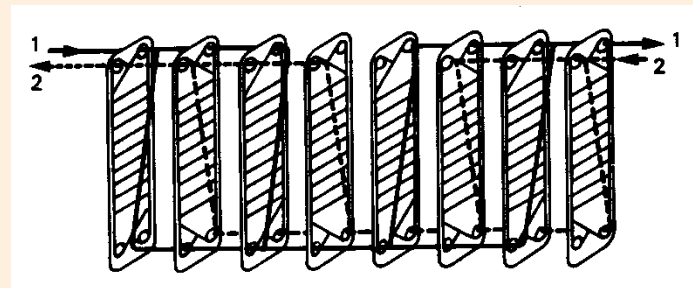
- Los **cambiadores de calor de doble tubo** están constituidos por dos tubos concéntricos, por los que circula un fluido por el interior del tubo interno y otro fluido por el espacio anular; intercambian calor a través de la pared que separa ambos fluidos.
- Los **cambiadores de calor de carcasa y tubos** están compuestos por una carcasa cilíndrica en cuyo interior se dispone un haz de tubos de pequeño diámetro, paralelamente al eje del cilindro. Un fluido se hace circular por el interior de los tubos, mientras que el segundo fluido circula por el interior de la carcasa, bañando los tubos del haz por su parte exterior. Uno o los dos fluidos pueden realizar múltiples recorridos o *pasos* por el cambiador, $m-n$, siendo m el número de pasos por la carcasa y n el número de pasos por los tubos.
- Los **cambiadores de calor de placas** están basados en la sustitución de las superficies tubulares por superficies planas con ciertas rugosidades, muy fácilmente desmontables para su limpieza.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.27: Cambiadores de calor:

- a) De doble tubo.
- b) De carcasa y tubos (2-4).
- c) De placas.

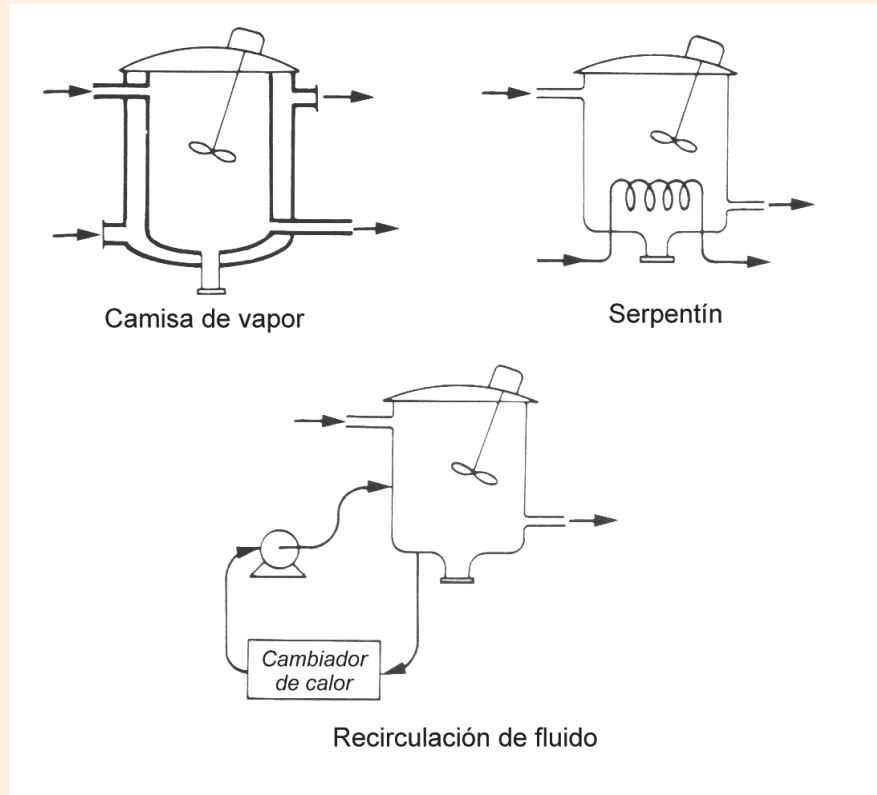
5.14 Equipos para reacciones químicas

Reacciones homogéneas (Figura [5.28](#)):

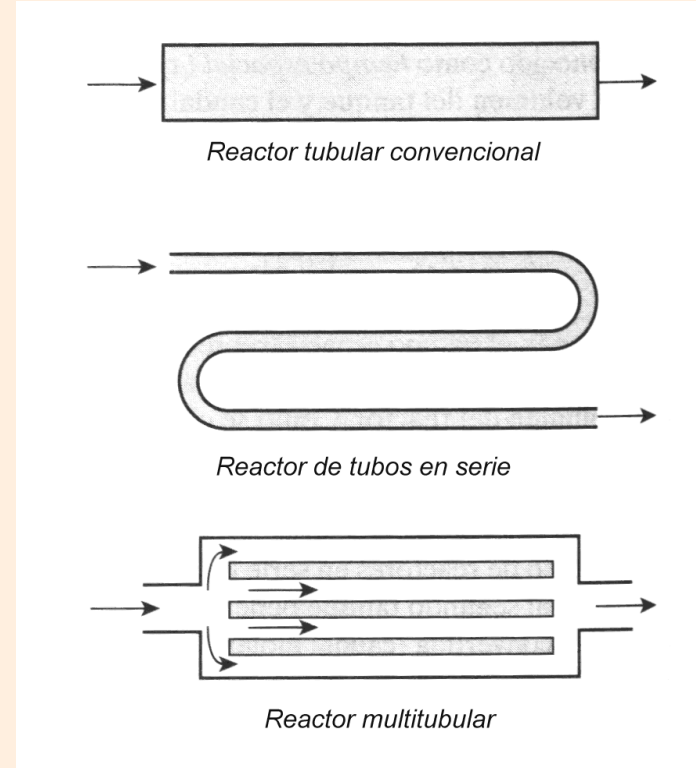
Las reacciones homogéneas transcurren en una sola fase y para conseguir las condiciones que permitan a la reacción transcurrir con la velocidad y en el grado deseados se suelen diseñar los dispositivos para que su comportamiento se acerque lo más posible a los modelos ideales de flujo: mezcla perfecta y flujo en pistón.

Los reactores que mejor se ajustan a los modelos de flujo mencionados son:

- **Reactores tipo tanque agitado**, que no son más que recipientes donde permanece la masa del fluido reaccionante, perfectamente agitados para favorecer una buena mezcla; permiten operar de forma continua o discontinua en un amplio rango de caudales, temperaturas y presiones.
- **Reactores tubulares**, consistentes en simples tubos o haces de tubos, por los que circula la masa de fluido reaccionante sin mezclarse.



a



b

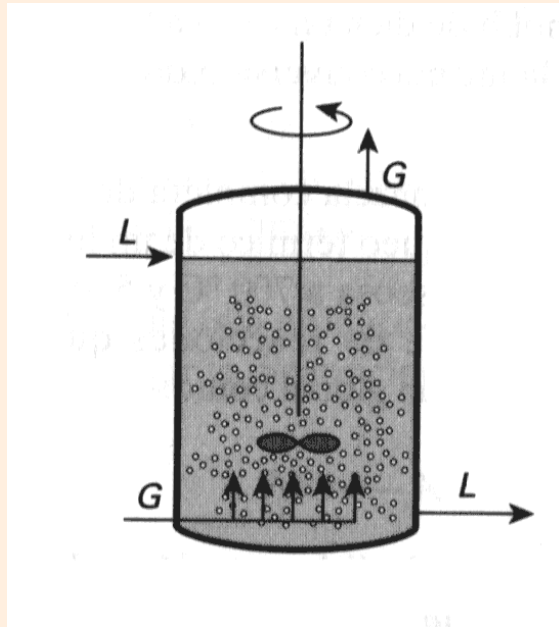
Figura 5.28: Reactores homogéneos:
a) Tipo tanque agitado.
b) Tubulares.

Reacciones heterogéneas (Figura [5.29](#)):

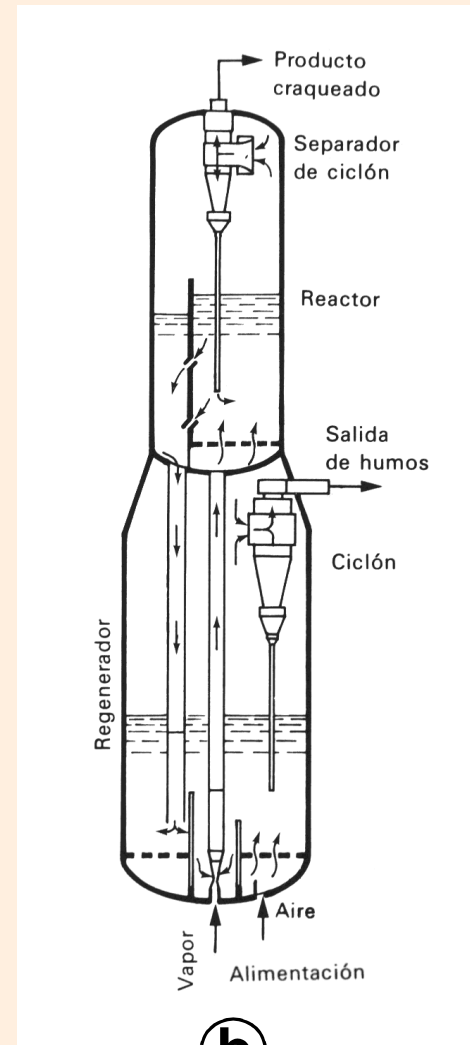
Los reactores heterogéneos (catalíticos o no) se caracterizan por la presencia de más de una fase, lo que hace del modo de contacto entre las fases el principal factor que se ha de considerar.

Según el tipo de reacción que se lleve a cabo, pueden distinguirse dos grupos principales de reactores:

- **Reactores gas-líquido**, usándose generalmente como tales las *torres de absorción*, de platos o relleno, o diferentes *contactores de burbujeo*.
- **Reactores gas-sólido**, entre los que destacan aquéllos en los que el sólido es un catalizador, dispuesto en *lecho fijo* en el interior de una estructura tubular, o como un *lecho fluidizado*, cada vez más empleado en la industria por sus ventajas respecto a la transmisión de calor y al mezclado.



a



b

Figura 5.29: Reactores heterogéneos:
 a) Contactor de burbujeo.
 b) Lecho fluidizado.

TEMA 6: INTRODUCCIÓN A LA INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

6.1 La etapa de reacción en el proceso químico

Ingeniería de la Reacción Química: Disciplina que sintetiza la información, los conocimientos y la experiencia en una gran variedad de campos para diseñar el equipo necesario en el que se puedan desarrollar las reacciones químicas.

Reactor químico: Unidad de proceso diseñada para llevar a cabo una o varias reacciones químicas o procesos en los que unos “reactivos” se convierten en unos “productos”.

Cambios energéticos que se producen en las reacciones químicas (Termodinámica Química):

- Efecto térmico durante la reacción (calor de reacción).
- Grado de extensión de la reacción (equilibrio químico).

Reacción en un tiempo aceptable y con un rendimiento adecuado (Cinética Química):

- Velocidad de reacción.
- Variables que influyen sobre la velocidad de reacción.

Si interviene más de una fase (la velocidad global puede ser la velocidad de transporte):

- Etapas físicas de transporte en las fases.
- Etapas físicas de transporte entre las fases.

6.2 El medio de reacción

Según el número y tipos de fases implicadas, las reacciones se consideran como:

- **Reacciones homogéneas:** Transcurren solamente en una fase (normalmente entre gases o entre líquidos miscibles entre sí).
- **Reacciones heterogéneas:** Requieren, al menos, la presencia de más de una fase para transcurrir del modo en que lo hacen (normalmente, bifásicas, fluido-fluido o fluido-sólido).

En ambos tipos puede influir la presencia de **catalizadores**.

Catalizador: Sustancia que cambia la velocidad de reacción (acelerándola o retardándola) y que no es ni un reactivo ni un producto, ni necesita estar presente en grandes cantidades; generalmente no sufre variación.

6.3 La ecuación cinética

Ecuación cinética: Expresión de la velocidad de la reacción que contempla la influencia de los factores que influyen sobre ella.

Velocidad de reacción: Cantidad de reactivo o producto transformado por unidad de tiempo; la cantidad se expresa en moles y el tamaño del sistema según la facilidad de cálculo:

- Velocidad respecto a un **volumen** (de fluido, de reactor, de sólido):

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \quad [6.1]$$

- Velocidad respecto a una **superficie interfacial** (fluido-fluido, sólido-fluido):

$$r_i = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} \quad [6.2]$$

- Velocidad respecto a una **masa sólida** (reacciones fluido-sólido, catalíticas o no catalíticas):

$$r_i = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} \quad [6.3]$$

Para una ecuación general del tipo:



las velocidades respecto a cada uno de los componentes reacción se relacionan de la forma:

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_S}{s} \quad [6.5]$$

La velocidad de reacción depende (comprobado experimentalmente) de:

- Composición.
- Temperatura.
- Otros factores del medio (reacciones heterogéneas).

El análisis de cada factor por separado permitirá obtener una ecuación cinética representativa.

6.3.1 Influencia de la concentración

El modelo más sencillo y útil de expresar la dependencia de la velocidad con la concentración es:

$$r_i = k C_A^\alpha C_B^\beta \dots \quad [6.6]$$

- Exponentes: Órdenes de reacción (individuales o global).
- Parámetro: Coeficiente cinético o velocidad específica de reacción (incluye la dependencia con la temperatura).

6.3.2 Influencia de la temperatura

Se ha encontrado experimentalmente una dependencia del coeficiente cinético con la temperatura del tipo (Arrhenius, 1885):

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad [6.7]$$

- k_0 : “Factor de frecuencia”.
- E : “Energía de activación”.

Los parámetros de esta ecuación se determinan a partir de datos experimentales a varias temperaturas; si se linealiza la ecuación [\[6.7\]](#):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad [6.8]$$

Representando convenientemente los datos, habrá de obtenerse una recta, cuyos parámetros permiten obtener los parámetros de Arrhenius.

6.3.3 Influencia del medio

En las reacciones **heterogéneas** se producen fenómenos de transferencia de materia y transmisión de calor simultáneos a la propia reacción y que pueden controlar la velocidad global.

Estos fenómenos siguen modelos diferentes a los de las reacciones y han de obtenerse específicamente para cada caso concreto:

- Reacciones fluido-fluido.
- Reacciones fluido-sólido no catalíticas.
- Reacciones fluido-sólido catalíticas.

6.3.4 Parámetros para la utilización de la ecuación cinética

Definiciones de uso generalizado en la Ingeniería de la Reacción Química:

- **Reactivo limitante:** Reactivo que se agota en primer lugar si la reacción es completa; normalmente es el reactivo que interviene en menor proporción con respecto al valor estequiométrico y es el que se utiliza generalmente para aplicar la ecuación cinética.
- **Conversión:** También llamada “conversión fraccional”, es la fracción de un reactivo (generalmente, el reactivo limitante) que se ha convertido en productos:

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = 1 - \frac{N_A}{N_{A0}} \quad [6.9]$$

A volumen constante:

$$x_A = \frac{\frac{N_{A0}}{V} - \frac{N_A}{V}}{\frac{N_{A0}}{V}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad [6.10]$$

y la relación entre concentración y conversión será:

$$C_A = C_{A0} (1 - x_A) \quad [6.11]$$

6.4 Formulación de la ecuación cinética

La ecuación cinética expresa la velocidad en función de concentraciones de las sustancias o de factores relacionados con el transporte.

Reacciones elementales: Generación de productos a través de una interacción entre las moléculas de reactivos en una sola etapa.

Reacciones no elementales: Generación de productos a través de un conjunto de etapas de reacción en las que aparecen compuestos intermedios.

Mecanismo de reacción: Conjunto de etapas de reacción individuales consideradas como reacciones elementales; las etapas pueden desarrollarse de forma consecutiva (en serie) o de forma competitiva (en paralelo).

Etapas controlantes (limitantes): Etapa más lenta de un mecanismo, que determina la velocidad del proceso global (puede ser una etapa física en los sistemas heterogéneos).

Objetivo del diseño: Determinar una ecuación cinética aplicable para diseñar el reactor (el mecanismo no interesa, pero podría ser útil).

Formulación de la ecuación cinética: Conocimiento de los valores numéricos de los parámetros (coeficiente cinético y órdenes de reacción) determinados **experimentalmente** por:

- Ajuste a ecuaciones cinéticas enunciadas empíricamente.
- Ajuste a ecuaciones cinéticas emanadas de modelos de reacción o de transporte-reacción.

6.5 Obtención experimental de la ecuación cinética

Ecuación cinética: Cálculo del coeficiente cinético y de los órdenes de reacción.

Obtención de datos experimentales en condiciones adecuadas:

- Sistema de laboratorio de operación sencilla y fácil control.
- Seguimiento del avance de la reacción mediante la concentración de alguna especie o propiedad proporcional a ella.

Ajuste de los datos experimentales a:

- Ecuaciones de velocidad basadas en mecanismos hipotéticos.
- Ecuaciones empíricas potenciales.

En sistemas **homogéneos**: Reactores discontinuos agitados operando de forma isoterma.

En sistemas **heterogéneos**: Reactores de flujo diferenciales (tubulares) en los que se considera constante la velocidad de reacción.

Complejidad de los sistemas heterogéneos:

- Velocidad de etapas físicas y químicas.
- Referencia a una base (superficie interfacial, masa de sólido).
- Uso de concentraciones conocidas (no interfaciales).
- Si se producen etapas en serie, sus velocidades en estado estacionario son iguales.
- Identificación de una posible etapa controlante, que determina la velocidad global.

El análisis de los datos experimentales se hace mediante dos métodos (considerando sistemas isoterms y a volumen constante):

- Método integral.
- Método diferencial.

6.5.1 Método integral

Ensayo de una ecuación cinética propuesta de la forma genérica:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k f(C_A) \quad [6.12]$$

Como esta ecuación diferencial es de variables separables:

$$-\frac{dC_A}{f(C_A)} = k dt \quad [6.13]$$

Si se integra esta ecuación:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k t \quad [6.14]$$

La representación del primer miembro frente al tiempo conduciría a una recta teórica de pendiente **k** (**Figura 6.1**); si los valores experimentales estuvieran bien distribuidos sobre esta recta, podrá afirmarse que la ecuación ajusta los datos; si no, se propondrá otro modelo.

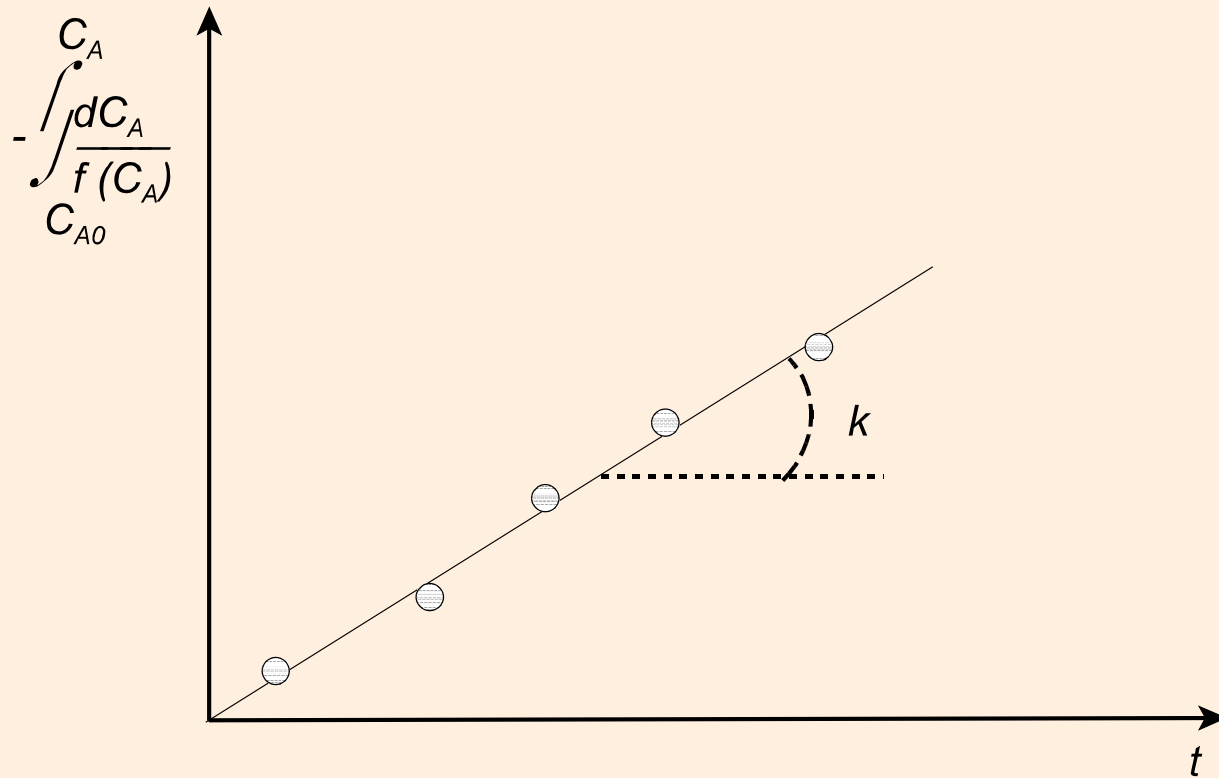


Figura 6.1: Método integral de análisis de datos cinéticos.

El método integral es fácil de aplicar y está recomendado cuando:

- Se ensayan ecuaciones cinéticas sencillas.
- Los datos son escasos o están dispersos.

La siguiente tabla muestra la aplicación del método integral a los modelos más sencillos de ecuaciones cinéticas.

Integración de los modelos más sencillos de ecuaciones cinéticas

Reacción	Ecuación cinética	Forma Integrada $f(C_A)$	Forma Integrada $f(x_A)$
- Orden cero $A \rightarrow \text{Productos}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k$	$C_{A0} - C_A = k t$	$C_{A0} x_A = k t$
- Primer orden $A \rightarrow \text{Productos}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A$	$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k t$	$\ln \frac{1}{1 - x_A} = k t$
- Segundo orden $2A \rightarrow \text{Productos}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k t$	$\frac{1}{C_{A0}} - \frac{x_A}{1 - x_A} = k t$
- Orden n $A \rightarrow \text{Productos}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$	$\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} = (n-1) k t$	$\frac{1}{(1 - x_A)^{n-1}} - 1 = C_{A0}^{n-1} (n-1) k t$

6.5.2 Método diferencial

Uso directo de la ecuación cinética propuesta, determinado la velocidad a partir de los datos experimentales.

Es necesario aplicar técnicas de obtención de derivadas para obtener la velocidad a partir de una serie de puntos discretos (**Figura 6.2**):

- Gráfica: Trazado de curvas y pendientes.
- Numérica: Cálculo de incrementos.
- Ajuste: Obtención de la función por ajuste y su derivación analítica.

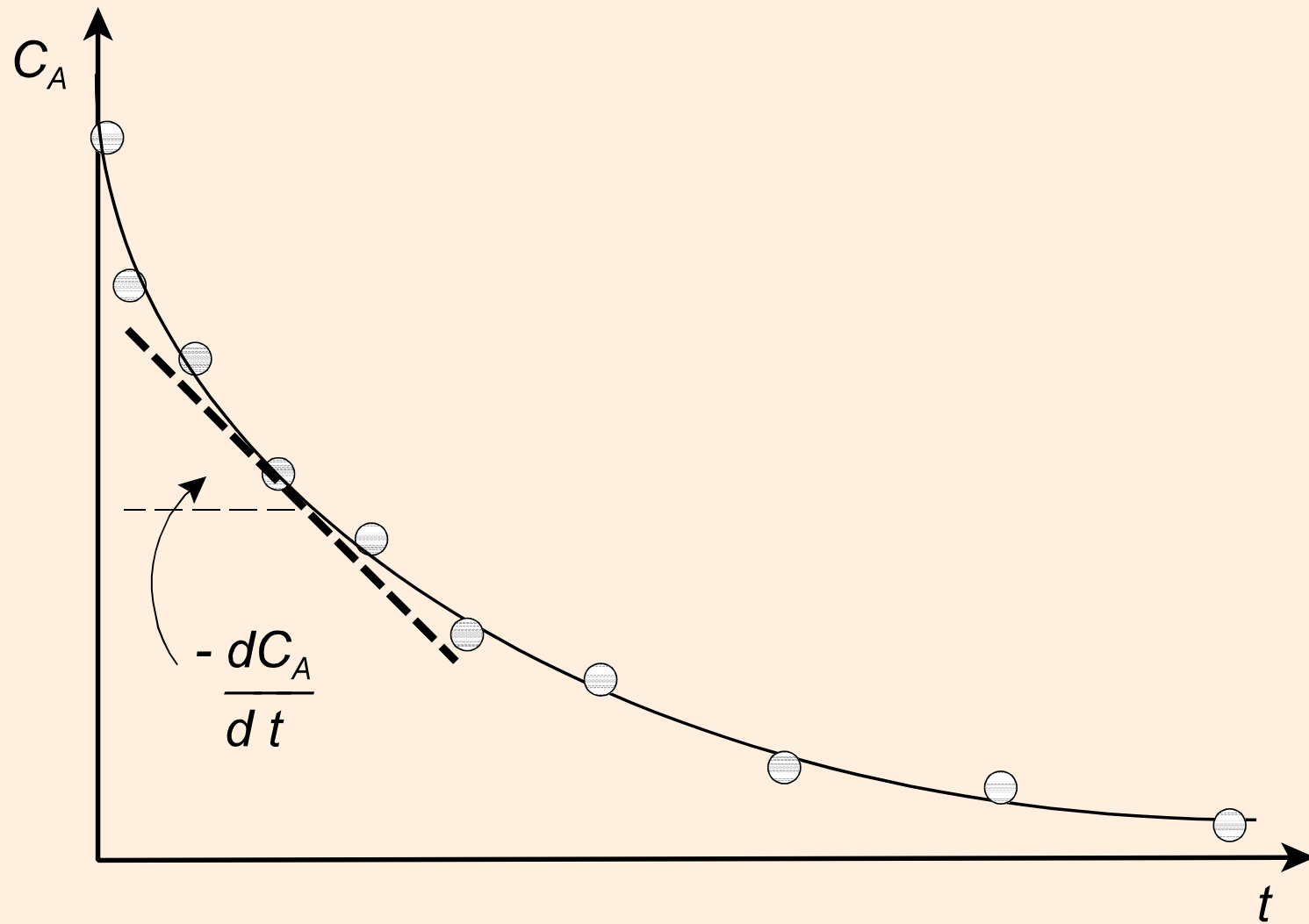


Figura 6.2: Método diferencial de análisis de datos cinéticos: Obtención de la velocidad experimental.

Las pendientes obtenidas son las velocidades; si se utiliza un modelo de ecuación cinética como:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k f(c_A) \quad [6.15]$$

Al representar las pendientes frente a la función de C_A expresada por el modelo propuesto, si se obtuviese una recta, la ecuación cinética estaría de acuerdo con los datos experimentales (**Figura 6.3**).

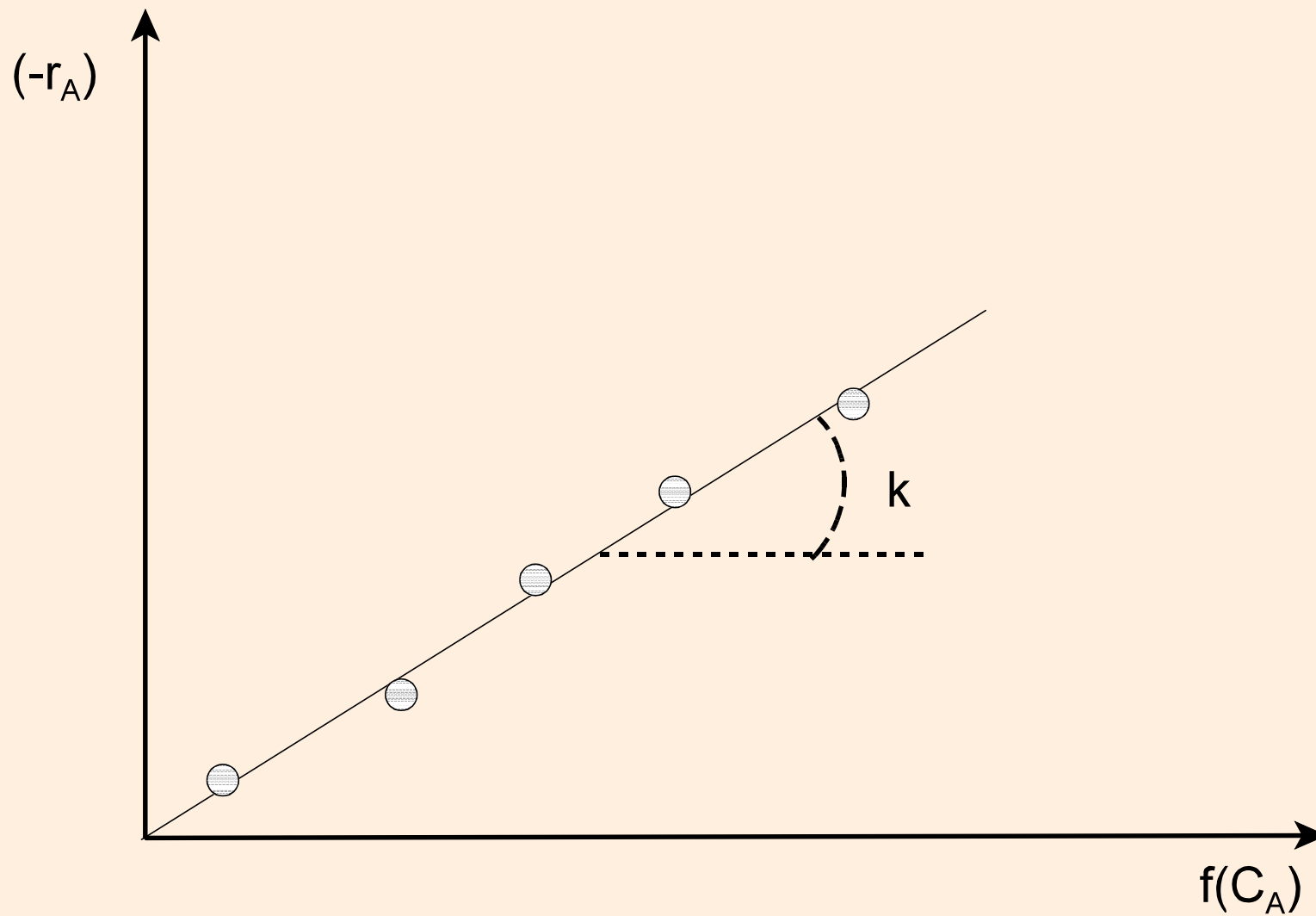


Figura 6.3: Método diferencial de análisis de datos cinéticos: Obtención del coeficiente cinético.

Si se ensaya una cinética del tipo:

$$-r_A = k C_A^n \quad [6.16]$$

se podrá poner:

$$\log (-r_A) = \log k + n \log C_A \quad [6.17]$$

Realizando una representación doble logarítmica de la velocidad frente a la concentración se podrá obtener el coeficiente cinético y el orden de reacción, si los datos ajustan a una recta

El método diferencial es muy útil para el análisis de comportamientos complejos pero:

- Requiere mayor cantidad de datos.
- Los datos han de ser más exactos.

6.6 Fundamentos del diseño de reactores

Diseño: Determinación del tamaño (volumen del reactor) para obtener una determinada cantidad de producto bajo unas condiciones establecidas.

La información necesaria sobre el sistema de reacción (**Figura 6.4**) se describe a continuación.

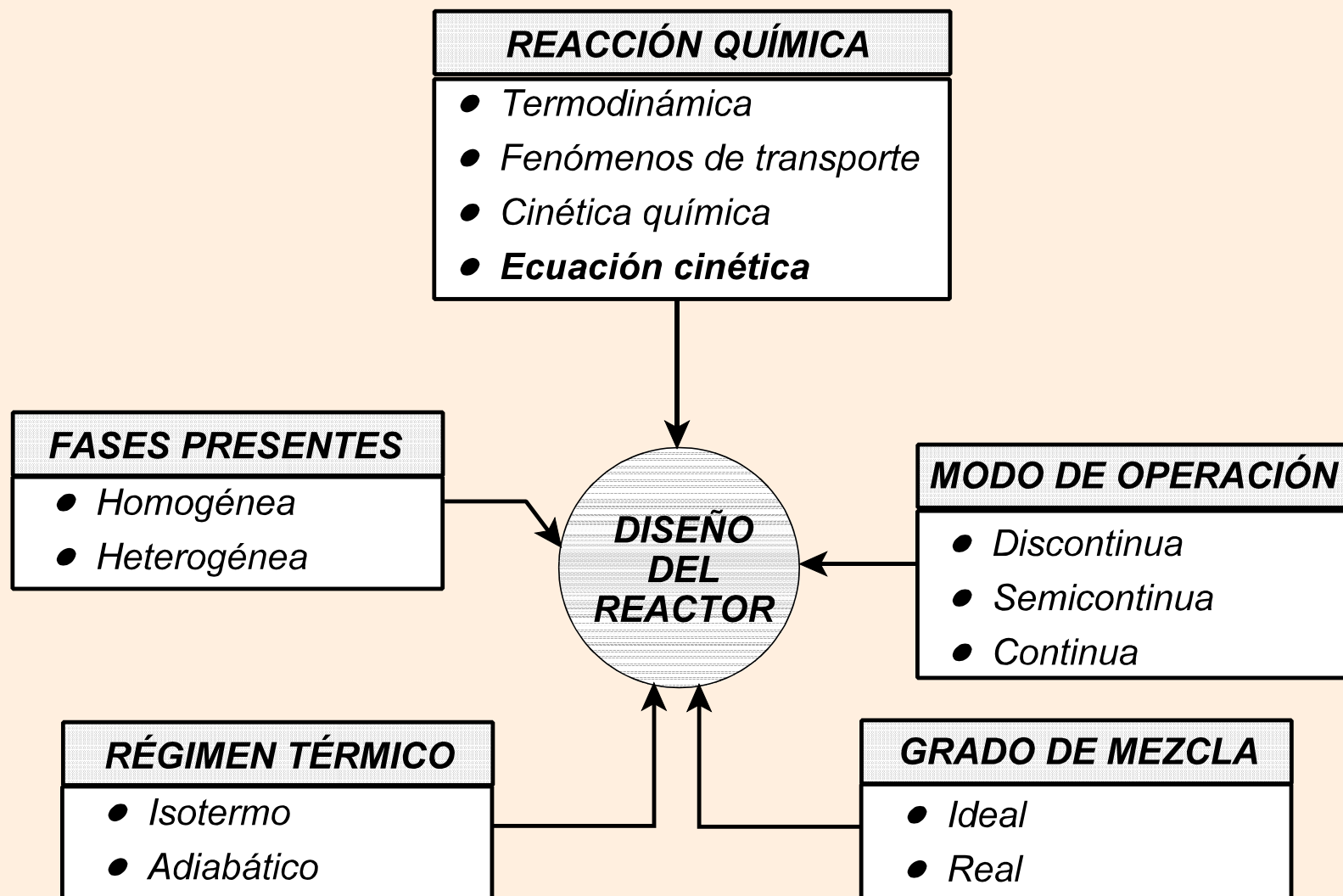


Figura 6.4: Información necesaria para el diseño de reactores químicos.

Fases presentes:

- **Homogéneos:** Una sola fase y sólo interviene en la velocidad la etapa química.
- **Heterogéneos:** Varias fases; pueden intervenir en la velocidad las etapas físicas y las químicas; diversas posibilidades de contacto.

Modo de operación:

- **Discontinuos:** Carga de reactivos, reacción química y descarga de productos, en régimen no estacionario (“por cargas” o “batch”).
- **Semicontinuos:** Una de los reactivos se carga y otro se añade de forma continua durante el tiempo de reacción.
- **Continuos:** Operación es estado estacionario según dos modelos de flujo correspondientes a grados extremos de mezcla:
 - Mezcla perfecta: Mezcla completa en el interior del “**reactor tipo tanque agitado**”.
 - Flujo en pistón: Mezcla nula en el interior del “**reactor tubular**”.

Grados de mezcla:

- **Flujo ideal:** Condiciones que posee los dos grados de mezcla extremos (mezcla perfecta y flujo en pistón).
- **Flujo real:** Condiciones intermedias que se abordan como desviaciones de los modelos ideales, debido a la existencia de zonas estancadas, recirculaciones internas o cortocircuitos.

Régimen térmico:

- **Isotermo:** Operación a temperatura constante durante la reacción.
- **Adiabático:** Operación sin transferencia de energía que produce variaciones de temperatura que permiten aprovechar mejor la velocidad o el equilibrio de la reacción.

6.7 Reactores ideales básicos

Se definen 3 tipos de reactores, combinando el modo de operación y los modelos ideales de flujo:

- Reactor discontinuo
- Reactor tipo tanque agitado
- Reactor tubular

Se analizan mediante ecuaciones de conservación y se obtienen sus ecuaciones de diseño para reacciones homogéneas (para reacciones heterogéneas se combinan o adaptan estos tres tipos básicos).

El **balance de materia** se aplica de forma general:

$$E + G = S + A \quad [6.18]$$

Simplificaciones:

- Reactores discontinuos: Entrada y salida nulas.
- Reactores continuos: Acumulación nula.
- Generación: Negativa cuando el componente desaparece (reactivos) y positiva si aparece (productos).

Según el grado de mezcla:

- Si es completa: Balance macroscópico referido a todo el volumen.
- Si es nula: Balance microscópico referido a un elemento de volumen.

Balance de energía: Necesario en operaciones no isoterma (generación positiva en reacciones exotérmicas).

Para poder comparar las ecuaciones del reactor discontinuo (en función del tiempo) con las de los reactores de flujo, se define para éstos el “**tiempo espacial**” (tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor).

El tiempo espacial se obtiene como el cociente entre el volumen del reactor y el caudal de alimentación; su inversa se llama “**velocidad espacial**”.

6.7.1 Ecuación de diseño del reactor discontinuo

Reactor discontinuo: Recipiente agitado en el que se introducen los reactivos, se deja transcurrir la reacción y se retiran los productos resultantes (**Figura 6.5**).

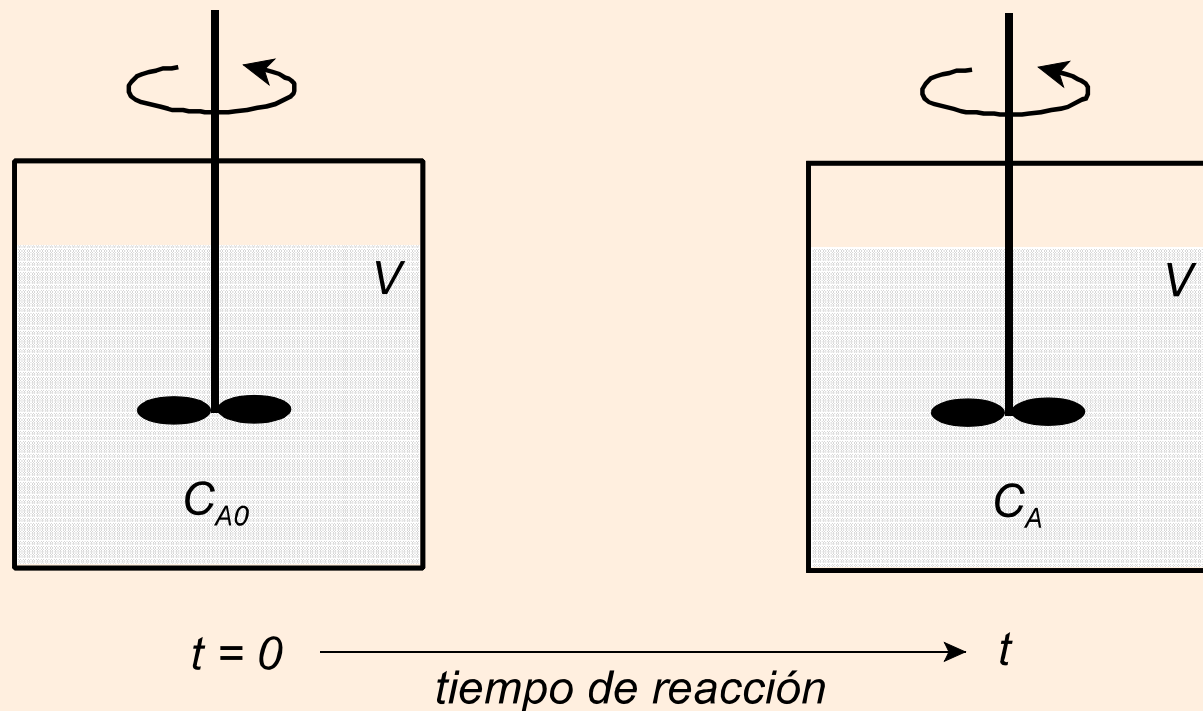


Figura 6.5: Reactor discontinuo.

Se determina el tiempo necesario para un volumen de reactor conocido.

Balance de materia:

- Macroscópico (composición uniforme, mezcla completa).
- Entrada y salida nulas.

La ecuación [6.18] se simplifica a:

$$G = A \quad [6.19]$$

donde:

$$G = - (-r_A) \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] \cdot V \left[\text{m}^3 \right] \quad [6.20]$$

$$A = \frac{dN_A}{dt} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right]$$

y, por tanto:

$$- \frac{dN_A}{dt} = (-r_A) V \quad [6.21]$$

Integrando:

$$t = - \int_{N_{A0}}^{N_A} \frac{dN_A}{(-r_A) V} \quad [6.22]$$

Utilizando la conversión y siendo el volumen constante:

$$t = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [6.23]$$

$$t = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [6.24]$$

Estas ecuaciones se resuelven analítica, numérica o gráficamente, siempre conociendo la **ecuación cinética**; se obtendrá el tiempo que es necesario tener los reactivos en el interior de un reactor de volumen **V** para alcanzar un grado de conversión determinado.

6.7.2 Ecuación de diseño del reactor tipo tanque agitado

Reactor tipo tanque agitado: Recipiente agitado en el que existe una entrada y una salida que circulan sin interrupción, existiendo homogeneidad en todos los puntos de su interior (**Figura 6.6**).

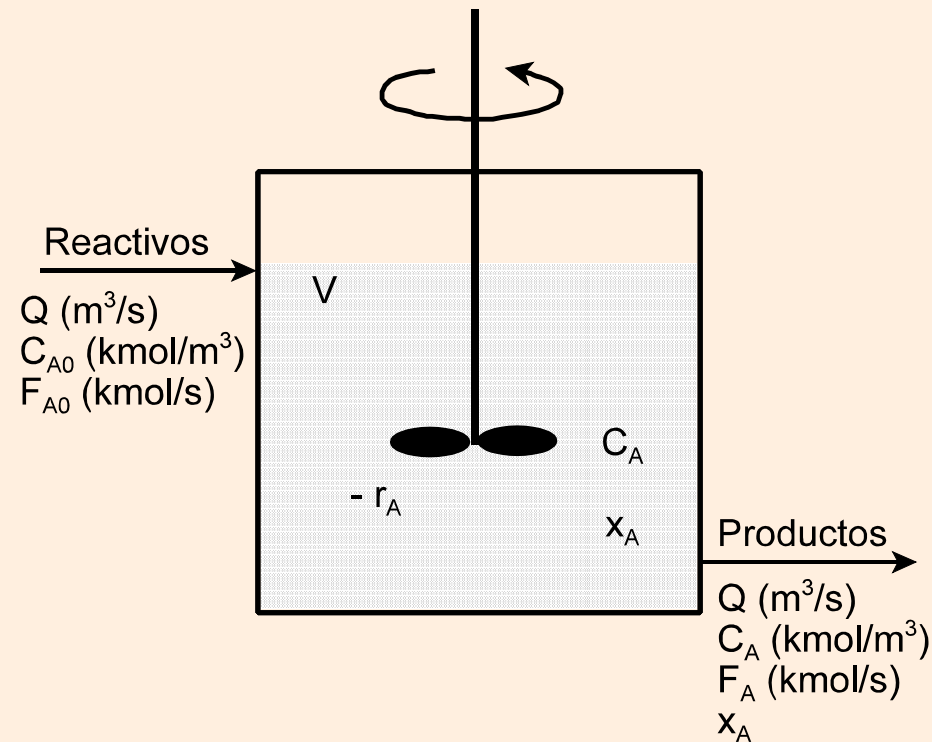


Figura 6.6: Reactor tipo tanque agitado.

El reactor opera en estado estacionario.

Balance de materia:

- Macroscópico (composición uniforme, mezcla completa).
- Acumulación nula.

La ecuación [6.18] se simplifica a:

$$E + G = S \quad [6.25]$$

donde:

$$E = Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_{A0} \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = F_{A0} \left[\frac{kmol}{s} \right]$$

$$G = - (-r_A) \left[\frac{kmol}{m^3 s} \right] \cdot V \left[m^3 \right] \quad [6.26]$$

$$S = Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_A \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = F_A \left[\frac{kmol}{s} \right]$$

y, por tanto:

$$Q C_{A0} - (-r_A) V = Q C_A \quad [6.27]$$

Utilizando el concepto de tiempo espacial, concentraciones y conversiones:

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_A)} \quad [6.28]$$

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{C_{A0} x_A}{(-r_A)} \quad [6.29]$$

Si se utilizan caudales molares, el balance tomaría la forma:

$$F_{A0} x_A = (-r_A) V \quad [6.30]$$

de donde:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{x_A}{(-r_A)} \quad [6.31]$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} (-r_A)} \quad [6.32]$$

Las formas de la ecuación de diseño relacionan (hay que conocer 3 de ellas):

- Volumen de reacción.
- Caudal de alimentación (volumétrico o molar).
- Extensión de la reacción (concentración o conversión).
- Velocidad de reacción (ha de ser conocida).

Si se comparan las ecuaciones de diseño del reactor tipo tanque agitado con las del reactor discontinuo, se ve que son formalmente iguales; las primeras, algebraicas y las segundas, diferenciales.

6.7.3 Ecuación de diseño del reactor tubular

Reactor tubular: Recipiente cilíndrico por el que circula el fluido de un extremo a otro sin mezclarse, siguiendo el modelo de un pistón en un cilindro; los elementos de fluido están el mismo tiempo en el interior y las propiedades son constantes en cada sección transversal, pero no longitudinal (**Figura 6.7**).

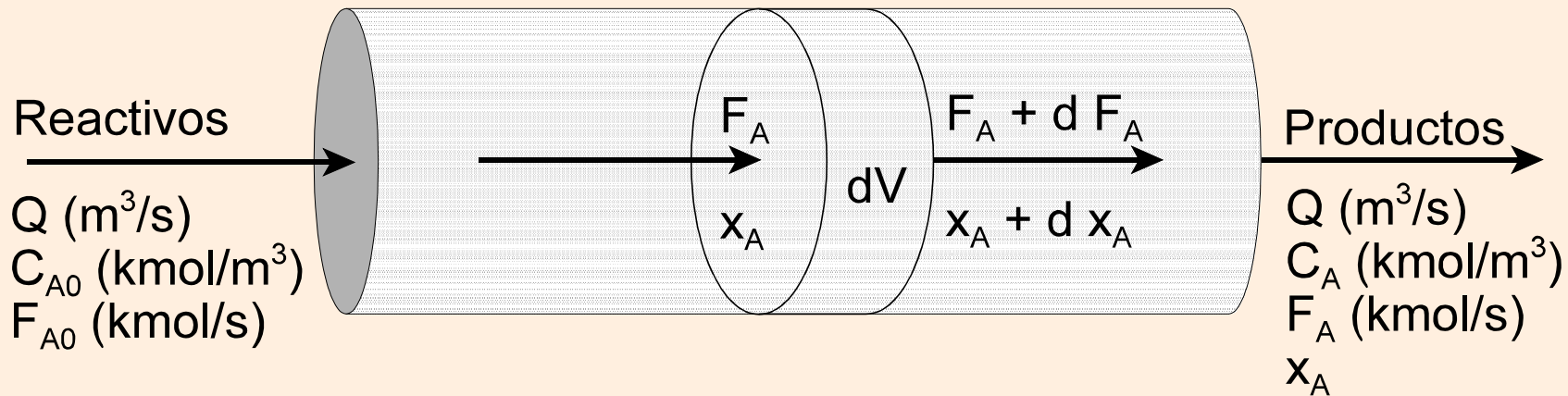


Figura 6.7: Reactor tubular.

El reactor opera en estado estacionario.

Balance de materia:

- Microscópico (en un volumen en el que existe homogeneidad).
- Acumulación nula.

La ecuación [6.18] se simplifica a:

$$E + G = S \quad [6.33]$$

donde:

$$E = Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_A \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = F_A \left[\frac{kmol}{s} \right]$$

$$G = - (-r_A) \left[\frac{kmol}{m^3 s} \right] \cdot dV \left[m^3 \right] \quad [6.34]$$

$$S = Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot (C_A + dC_A) \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = (F_A + dF_A) \left[\frac{kmol}{s} \right]$$

y, por tanto:

$$Q C_A - (-r_A) dV = Q (C_A + dC_A) \quad [6.35]$$

o bien:

$$\frac{dV}{Q} = - \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [6.36]$$

Integrando:

$$\tau = \frac{V}{Q} = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [6.37]$$

$$\tau = \frac{V}{Q} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [6.38]$$

Si se utilizan caudales molares, el balance tomaría la forma:

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dV \quad [6.39]$$

de donde:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [6.40]$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = - \frac{1}{C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [6.41]$$

Las formas de la ecuación de diseño relacionan (hay que conocer 3 de ellas):

- Volumen de reacción.
- Caudal de alimentación (volumétrico o molar).
- Extensión de la reacción (concentración o conversión).
- Velocidad de reacción (ha de ser conocida).

Si se comparan las ecuaciones de diseño del reactor tubular con las del reactor discontinuo, se ve que son idénticas.

Si se comparan las ecuaciones de diseño del reactor tubular con las del reactor tipo tanque agitado, se ve que son formalmente iguales; las primeras, diferenciales y las segundas, algebraicas.

**TEMA 1:
LA INGENIERÍA QUÍMICA Y SU
ENTORNO. CONCEPTOS
FUNDAMENTALES**

1.1 Evolución histórica de la industria química

Industria química:

Industria que se ocupa de transformar químicamente materias primas o productos iniciales (de origen natural) en otros de mayor interés, valor añadido y utilidad.

Elaboración de productos naturales usando el fuego:

Cocción cerámica, preparación de pigmentos, obtención de vidrio y metales, conservación de alimentos y otras materias orgánicas.

Evolución artesanal y movimiento alquimista (siglo XIV):

Relación de ciencia y tecnología experimentando al azar (destiladores, cristalizadores, evaporadores, hornos).

Revolución Industrial (Gran Bretaña, siglo XVIII): Invención de la máquina de vapor aplicada a nuevas industrias; textil, papel, jabón, vidrio; se necesitaban grandes cantidades de **ácidos y álcalis fuertes**.

Procesos innovadores:

- Obtención de ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo (Roerbruck, 1749).
- Obtención de carbonato sódico mediante el proceso Leblanc (Leblanc, 1789).

En siglo XIX se establecen las **leyes químicas**: Avanza la industria química, descubriéndose nuevos productos y procesos; colorantes artificiales, neumáticos, productos farmacéuticos, explosivos, plásticos.

Renovación de los procesos clásicos:

- Obtención de ácido sulfúrico por el método de contacto (Phillips, 1870).
- Obtención de carbonato sódico mediante el proceso Solvay (Solvay, 1863).

Principios del siglo XX:

Importante desarrollo de la industria química en Alemania; proceso Haber-Bosch de síntesis de amoníaco, desarrollado por BASF en 1913.

I Guerra Mundial:

En EE.UU. desarrollan plantas de amoníaco para producir explosivos y craqueo térmico para obtener gasolina para los automóviles que Ford fabrica en serie.

II Guerra Mundial:

En EE.UU. desarrollan el proceso de fabricación de caucho artificial para producir neumáticos y el de reformado catalítico para obtener combustible octanado para aviones de combate; en Alemania desarrollan la obtención de gasolinas a partir de carbón y gas natural (proceso Fischer-Tropsch).

En la segunda mitad del siglo XX se desarrolla la Petroleoquímica (combustibles, plásticos, química fina) compitiendo al mismo nivel las industrias químicas alemanas (BASF, Bayer, Hoechst) y estadounidenses (Du Pont).

A principios del siglo XXI la industria química está madura y ha evolucionado respecto a dos condicionantes externos: crisis energética y deterioro del medio ambiente.

1.1.1 La industria química en España

España posee algunas materia primas (pirita, sal común, silvinita), pero se incorpora tarde al movimiento social producido por la Revolución Industrial.

A finales del siglo XIX se comienzan a instalar empresas químicas en España, pero el estancamiento económico debido a la I Guerra Mundial, a la recesión de 1928 y a la Guerra Civil Española limitan el desarrollo (CEPSA, 1930; UNQUINESA, 1939).

Los Planes de Desarrollo (1964) crean los “polos” de Huelva, Tarragona y Puertollano, principalmente dedicados a la Petroquímica.

Debido a su dependencia del petróleo, se produce una crisis en la industria química española entre 1975 y 1981.

En la década de 1980 se supera la crisis racionalizando los procesos productivos, pero en la década de 1990 vuelve a producirse una crisis de inversión y producción debido a la globalización de los mercados.

A comienzos del siglo XXI el futuro de la industria química española está ligado al de la Unión Europea, siendo necesario favorecer innovaciones tecnológicas que mejoren la competitividad.

1.2 Los procesos químicos actuales

Los **procesos** químicos los llevan a cabo las **empresas** químicas, que fabrican sus productos en la **plantas** químicas.

Factores que determinan la **localización de la planta** química:

- Posibilidad comercial del producto: Capacidad de producción.
- Disponibilidad y coste de materias primas: Selección de la fuente de suministro.
- Tecnología disponible: Elección del procedimiento.
- Servicios auxiliares necesarios: Combustibles, electricidad, agua, vapor.
- Consideraciones socio-económicas: Disponibilidad y coste de la mano de obra, coste del terreno, incentivos económicos.
- Consideraciones ambientales: Normativa legal, mercado de subproductos.

Características de la industria química:

- Elevada inversión en investigación y desarrollo (I+D) de nuevos productos.
- Reducción del intervalo de tiempo comprendido entre la aparición de un nuevo producto y su fabricación industrial.
- Gran cantidad de capital necesario para la construcción y puesta en marcha de una planta industrial.
- Creciente automatización de los procesos.
- Disminución progresiva de la mano de obra necesaria, debido a la automatización.
- Aumento de la fracción de capital invertido en ahorro de energía y depuración.
- Tendencia a la integración vertical de la actividad empresarial (obtención de toda una gama de productos, desde los más básicos hasta los más transformados), para absorber las fluctuaciones en la demanda de productos.

Tipos de productos químicos:

- **Productos básicos** (*commodities*): son aquéllos de gran volumen de producción y coste reducido obtenidos a partir de las materias primas naturales, utilizándose cada uno de ellos en la fabricación de un gran número de otros más elaborados (*ácido sulfúrico, amoníaco, etileno*).
- **Productos intermedios** (*pseudocommodities*): son aquéllos de gran volumen de producción que se obtienen a partir de materias primas o de productos básicos, utilizándose cada uno de ellos en la fabricación de unos pocos productos más elaborados (*fenol, cloruro de vinilo*).
- **Productos de química fina** (*fine chemicals*): son aquellos productos intermedios de elevada pureza y especificaciones rigurosas, obtenidos en cantidades moderadas, y que se emplean en la fabricación de aditivos, fármacos o reactivos (*aminoácidos, vitaminas*).
- **Especialidades** (*specialties*): son aquellos productos que tienen las características deseada (incluido su envasado) para su utilización final y que se fabrican en menor escala pero en un gran número, siendo su valor añadido muy elevado (*insecticidas, detergentes*).

Algunos importantes procesos químicos actuales

Fuente	Materia prima	Industrias y productos básicos	Utilización
Atmósfera	Aire	Destilación: nitrógeno, oxígeno	Atmósferas inertes Combustiones
	Agua dulce	Electrólisis: hidrógeno	Hidrogenaciones
Hidrosfera	Agua de mar	Evaporación: cloruro sódico Proceso Solvay: carbonato sódico	Álcalis Vidrio Cloraciones
		Electrólisis húmeda: cloro, sosa cáustica Electrólisis seca: cloro, sodio	
		Bromo	Diversos usos

Algunos importantes procesos químicos actuales

Fuente	Materia prima	Industrias y productos básicos	Utilización
Litosfera	Sílice	Industria del vidrio	Construcción, Óptica
	Arcilla	Industria cerámica	Construcción
	Caliza	Horno de cal	Álcalis
		Industria del cemento	Aglomerante
	Yeso	Industria del yeso	Aglomerante
	Azufre y sulfuros metálicos	Industria metalúrgica	Diversos usos
		Tostación: ácido sulfúrico	Abonos
	Rocas fosfáticas	Ácido fosfórico, fosfato potásico	Abonos
	Sales potásicas	Cloruro potásico, nitrato potásico	Abonos
Carbón	Carboquímica	Colorantes, perfumes Plásticos, cauchos Droguería, farmacia	
Petróleo	Petroleoquímica	Abonos, explosivos Disolventes, pinturas	

Algunos importantes procesos químicos actuales

Fuente	Materia prima	Industrias y productos básicos	Utilización
Biosfera	Vegetales	Almidón, sacarosa	Alimentación
		Látex, caucho, aguarrás	Neumáticos Pinturas
		Celulosa, rayón, industria papelera	Papel Vestido
	Animales	Algas, agar-agar	Alimentación
		Leche, lana, huesos, piel	Diversos usos
		Grasas, alcoholes grasos	Jabones Alimentación

1.3 Racionalización de la industria química: la Ingeniería Química

Ingeniería Química:

Disciplina que aporta un patrón de análisis y solución de los problemas de la industria química.

Orígenes europeos (G.E. Davis, Gran Bretaña, 1887) pero rápida expansión americana (L.M. Norton, EE.UU., 1888); en Alemania prevalece el “ingeniero de procesos” (“Verfahrensingénieur”) hasta 1960.

Primera etapa:

Descripción de secuencias de operaciones que tienen lugar en los procesos químicos.

Operación básica (A.D. Little, 1918):

Primera herramienta conceptual que considera etapas comunes a diferentes procesos que pueden ser estudiados de forma independiente.

Fenómenos de transporte (R.B. Bird, 1960):

Nuevo concepto que hace énfasis en la comprensión de los principios físicos; las operaciones básicas se fundamentan en el transporte de tres propiedades, cuya analogía puede permitir un tratamiento unificado.

Independencia de las disciplinas madres (generalización y abstracción):

Estudio de los procesos químicos mediante un conocimiento detallado de las operaciones básicas que se fundamentan en el transporte de propiedades (materia, energía, momento), la termodinámica y la cinética química.

Etapas de diversificación:

Tecnología ambiental, energética y alimentaria; polímeros, plásticos, materiales cerámicos y materiales compuestos; dinámica, simulación y control de procesos; economía y estrategia de procesos.

Principios del siglo XXI:

Técnicas de cálculo para resolver modelos complejos, utilización de ordenadores como herramientas de análisis y diseño.

Tecnologías de tratamiento de residuos

Tipo de tratamiento	Contaminante tratado	Operación empleada
<i>Efluentes gaseosos</i>		
Físico	Partículas en suspensión	Sedimentación Centrifugación Filtración
	Olores	Adsorción
Químico	Partículas en suspensión	Lavado
	Óxidos de azufre	Absorción
	Óxidos de nitrógeno	Absorción Reducción catalítica

Tecnologías de tratamiento de residuos

Tipo de tratamiento	Contaminante tratado	Operación empleada
<i>Aguas residuales</i>		
Previo	Sólidos gruesos	Sedimentación Trituración Cribado
	Aceites y grasas	Sedimentación
Primario	Sólidos en suspensión	Sedimentación Floculación Flotación
	Acidez	Neutralización
Secundario	Materia orgánica	Lagunas de aireación Filtros percoladores Fangos activados Digestión aerobia Digestión anaerobia Microfiltración
	Sólidos en suspensión	Sedimentación Flotación

Tecnologías de tratamiento de residuos

Tipo de tratamiento	Contaminante tratado	Operación empleada
<i>Aguas residuales</i>		
Terciario	Diversos contaminantes específicos	Sedimentación; Filtración Adsorción Intercambio iónico Destilación; Extracción Congelación Ósmosis inversa Electrodiálisis
Diverso	Diversos contaminantes específicos	Precipitación Oxidación Reducción Desorción
	Desinfección	Cloración Ozonización Irradiación

Tecnologías de tratamiento de residuos

Tipo de tratamiento	Contaminante tratado	Operación empleada
<i>Residuos sólidos</i>		
Eliminación	Residuos agrarios, urbanos e industriales	Vertido controlado Incineración
Aprovechamiento químico	Residuos agrarios	Compostaje
	Residuos urbanos	Compostaje
	Residuos industriales	Tratamientos específicos
Aprovechamiento energético	Residuos agrarios	Procesos termoquímicos (combustión, gasificación, pirólisis) Procesos bioquímicos (fermentación alcohólica, digestión anaerobia)
	Residuos urbanos	Procesos termoquímicos
Reciclado	Residuos urbanos	Separación selectiva y reutilización

1.3.1 La Ingeniería Química en España

Modelos paralelos desde 1922 (modelo alemán), adecuados a las circunstancias de la industria química española:

- **Licenciado en Química (Especialidad Industrial)**, por las Facultades de Ciencias o Facultades de Química, considerando la Ingeniería Química como un anexo sobre ingeniería.
- **Ingeniero Industrial (Especialidad Química)**, por las Escuelas Técnicas Superiores de Ingenieros Industriales, considerando la Ingeniería Química como un anexo sobre química.

En la década de 1980 ambas enseñanzas incluían programas homologables internacionalmente; **se hacía Ingeniería Química sin existir Ingenieros Químicos.**

En 1987 se reforman los planes de estudio y se establece el título universitario oficial de Ingeniero Químico. Se dispone así del marco que permitirá desarrollar los contenidos conceptuales propios de la Ingeniería Química de forma independiente

El llamado “proceso de Bolonia” ya es otra historia

1.4 Nuevas tendencias de la Ingeniería Química

Procesos:

- Desarrollo de procesos socialmente aceptables.
- Desarrollo de procesos con materias primas alternativas.
- Diseño de plantas de menor tamaño.
- Desarrollo de procesos híbridos.

Productos:

- Productos ambientalmente aceptables.
- Materiales avanzados.
- Productos químicos especiales.

Herramientas:

- Instrumentación avanzada.
- Simulación por ordenador.
- Aplicaciones de la inteligencia artificial:
 - Sistemas expertos.
 - Redes neuronales.
 - Lógica difusa.
 - Algoritmos genéticos.

Aparatos utilizados para algunas operaciones

Operación	En el laboratorio	En una planta de proceso
Medida de fluidos	Medidores de volumen: <ul style="list-style-type: none"> ● Probetas ● Pipetas ● Buretas 	Medidores de caudal: <ul style="list-style-type: none"> ● Venturímetros ● Diafragmas ● Rotámetros
Transporte de fluidos	Recipientes: <ul style="list-style-type: none"> ● Botellas ● Frascos ● Bombonas 	Tuberías Aparatos de impulsión: <ul style="list-style-type: none"> ● Bombas ● Compresores Aparatos de regulación: <ul style="list-style-type: none"> ● Válvulas
Calentamiento	Mechero Bunsen	Horno
	Manta calefactora	Cambiador de calor: <ul style="list-style-type: none"> ● de doble tubo ● de carcasa y tubos ● de placas

Aparatos utilizados para algunas operaciones

Operación	En el laboratorio	En una planta de proceso
Enfriamiento	Refrigerante	
Separación líquido-líquido	Embudo de decantación	Sedimentadores: <ul style="list-style-type: none"> ● Decantador ● Espesador
Separación sólido-líquido	Embudo y papel de filtro Embudo Buchner	Filtros: <ul style="list-style-type: none"> ● de presión ● de vacío ● centrifugo
Lavado de gases	Burbujeador	Columna de relleno: <ul style="list-style-type: none"> ● con anillos ● con sillas

Aparatos utilizados para algunas operaciones

Operación	En el laboratorio	En una planta de proceso
Destilación	Alambique	Columna de platos: <ul style="list-style-type: none">● perforados● de campanas
Reacciones químicas	Matraces: <ul style="list-style-type: none">● Erlenmeyer● Esférico Vasos de precipitado	Reactores: <ul style="list-style-type: none">● tanques agitados● tubulares
Instrumentación	De análisis químico	De control de procesos

1.5 Ingeniería Química y procesos industriales

Definición de Ingeniería Química (J. Cathalá, 1951 y M. Letort, 1961):

“Arte de concebir, calcular, diseñar, hacer construir y hacer funcionar instalaciones donde efectuar a escala industrial cualquier transformación química u operación física de separación inmediata”.

Disciplina que **sistematiza** los conceptos físicos y químicos para su aplicación al diseño, desarrollo y operación de procesos a **escala industrial**.

Participa en el **sector químico** y en otros sectores industriales:

- Metalurgia
- Producción de energía
- Tecnología ambiental
- Tecnología alimentaria

Industria química: Obtención de **productos** a partir de **materias primas**.

Proceso químico: Diversas operaciones relacionadas entre sí; reacciones químicas y operaciones físicas de tratamiento o separación (**Figura 1.1**).

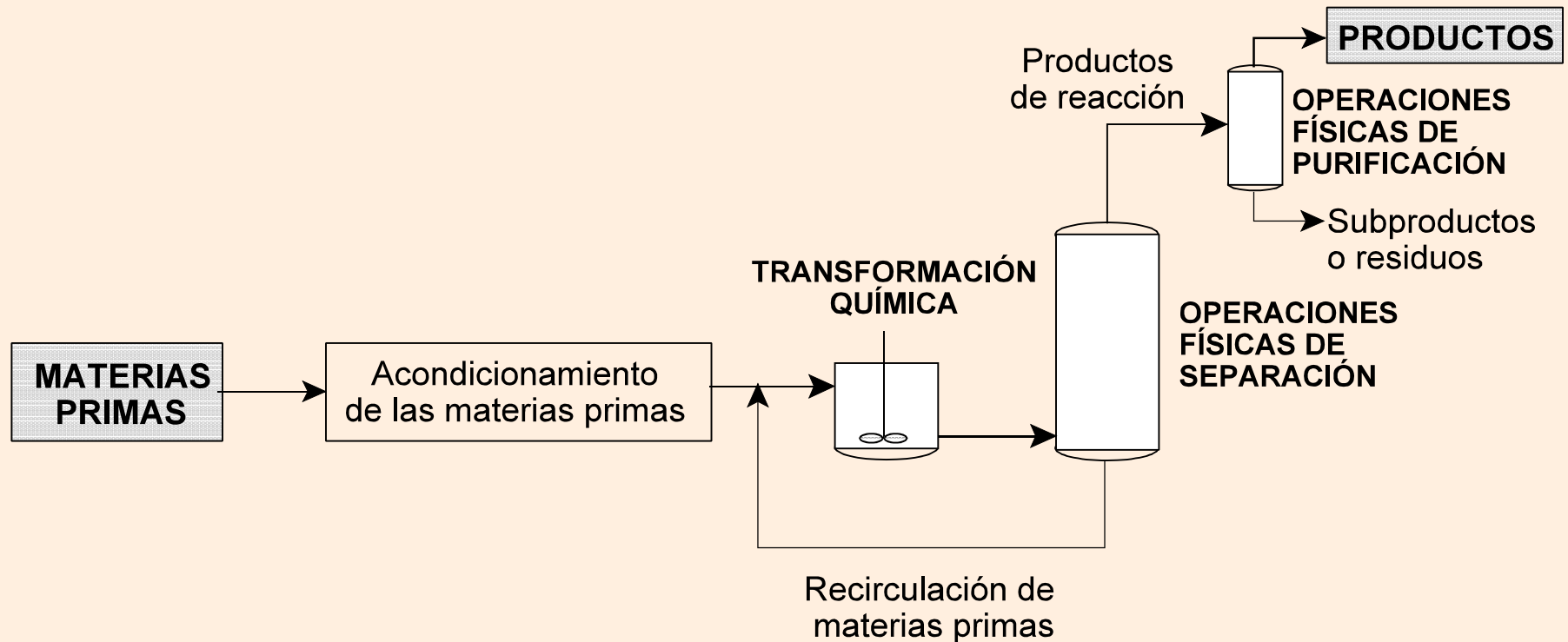


Figura 1.1: Procesos químico-industriales.

Bases del conocimiento para el estudio de los procesos químicos:
(Figura [1.2](#)):

- Estado de equilibrio: Equilibrio entre fases, equilibrio químico.
- Procesos cinéticos: Fenómenos de transporte, cinética química.
- **Ecuaciones de conservación** (balances): Materia, energía, momento.
- Aspectos complementarios: Propiedades de los materiales; instrumentación y control; economía, estrategia, optimización.

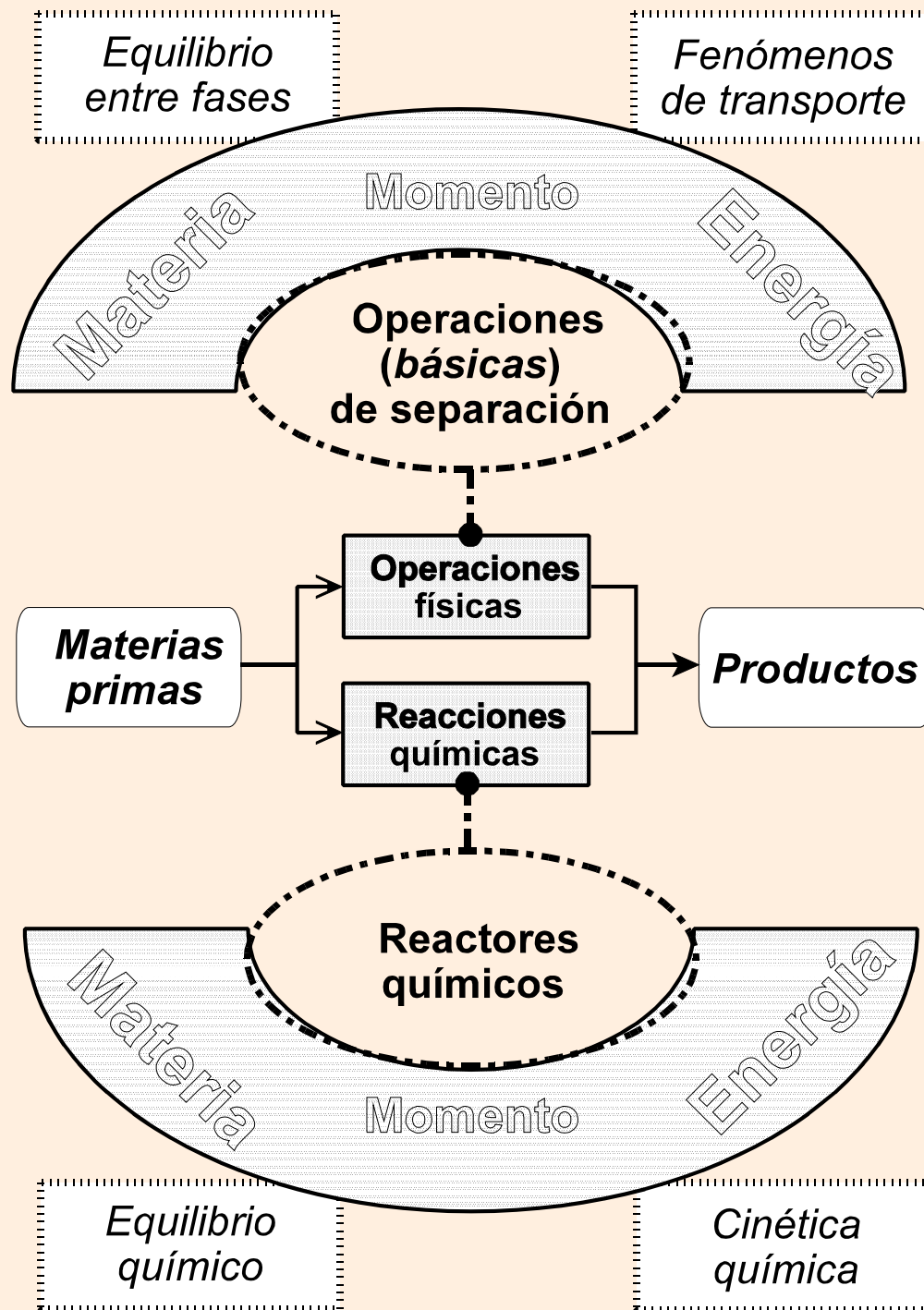


Figura 1.2: Estudio de los procesos químico-industriales.

1.6 Sistemas de magnitudes y unidades

Magnitud: Propiedad o cualidad física susceptible de medida, por lo que puede ser expresada cuantitativamente.

Unidad: Valor obtenido al fijar arbitrariamente la cantidad de una magnitud y que va a ser utilizada como referencia para medir su valor por comparación.

Sistema de magnitudes: Conjunto de magnitudes **fundamentales** (elegidas arbitrariamente) y **derivadas** (obtenidas a partir de las fundamentales mediante ecuaciones de definición) con las cuáles se pueden definir todas las variables y propiedades que intervienen en un fenómeno.

Sistema de unidades: Conjunto reducido de unidades, elegido arbitrariamente, que permite medir todas las magnitudes.

Diversos sistemas de magnitudes (absolutos, técnicos, ingenieriles) y de unidades (métrico, inglés), normalizados por la *XI Conferencia General de Pesas y Medidas* (París, 1960) en el **Sistema Internacional de Unidades, S.I.**, declarado de uso legal en España (Ley 3/1987, de 18 de marzo, de Metrología, y Reales Decretos posteriores que la desarrollan).

Se definen:

- Magnitudes fundamentales básicas y suplementarias.
- Magnitudes derivadas.
- Unidades fundamentales básicas y suplementarias.
- Unidades derivadas.
- Múltiplos, submúltiplos y nombres especiales de unidades.

1.6.1 Conversión de unidades

Factor de conversión: Número de unidades de una magnitud de un sistema de unidades en una unidad de la misma magnitud de otro sistema.

Los factores de conversión de las magnitudes fundamentales de los distintos sistemas de unidades son siempre experimentales.

Los factores de conversión de las magnitudes derivadas de los distintos sistemas de unidades se calculan a partir de los factores de conversión de las magnitudes fundamentales.

1.6.2 Ecuaciones dimensionales

Dimensión: Característica de una magnitud física expresada en términos de sus unidades fundamentales, de forma simbólica (M, L, t, T).

Las ecuaciones deducidas a partir de leyes físicas son siempre dimensionalmente homogéneas.

Módulo adimensional: Combinación de variables tal, que sus dimensiones se anulan.

Las ecuaciones empíricas deducidas como resultado de la experimentación pueden no ser dimensionalmente homogéneas (por lo que sólo serán válidas si se utilizan con las unidades empleadas para obtenerlas).

Generalmente se representan las ecuaciones empíricas mediante módulos adimensionales con ayuda de una técnica denominada **análisis dimensional**.

1.7 Definiciones básicas relativas a un sistema

Sistema: Región del espacio perfectamente definida y circunscrita por unos **límites** a los efectos de su análisis; la región externa a los límites se denomina **entorno**.

La elección de un sistema es **arbitraria**, aunque **no** necesariamente **sencilla**.

Sistema abierto (continuo; con flujo): Sistema en el que se producen intercambios de **materia** con su entorno.

Sistema cerrado (por lotes; sin flujo): Sistema aislado de su entorno.

Propiedad: Característica medible o calculable de un sistema.

Propiedad intensiva: Propiedad **independiente** de la cantidad de materia del sistema.

Propiedad extensiva: Propiedad **dependiente** de la cantidad de materia del sistema.

Estado: Conjunto único de propiedades de un sistema en un momento dado; sólo depende de sus propiedades intensivas.

Ecuación de estado: Relación matemática entre las propiedades que caracterizan el estado de un sistema.

Fase: Estado completamente homogéneo y uniforme de la materia.

1.8 El estado de equilibrio

Un sistema está en equilibrio cuando su estado no puede experimentar ningún cambio espontáneo.

Características:

- El equilibrio es dinámico, consecuencia de la igualdad de velocidades para alcanzarlo y abandonarlo.
- Un sistema tiende espontáneamente a alcanzar el equilibrio.
- Si se modifica alguno de los factores que determinan el equilibrio, el sistema tenderá a compensar esta modificación (principio de **LeChate-lier**).
- El estado de equilibrio no depende del camino seguido para alcanzarlo.
- El equilibrio se logra cuando se compensan dos tendencias opuestas: mínima energía y máxima entropía.

Grados de libertad: Número de propiedades de un sistema que definen el estado de equilibrio.

Regla de las fases (Gibbs): Relaciona los grados de libertad con el número de componentes y el número de fases de un sistema:

$$F + L = C + 2 \quad [1.1]$$

1.8.1 Equilibrio entre fases

La condición de equilibrio entre fases implica el reparto de cada componente entre las fases según proporciones que sólo dependen de T y P.

Coefficiente de reparto: Relación utilizada para expresar el equilibrio entre las fases:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} \quad [1.2]$$

- Sistemas líquido - vapor: **Ley de Dalton - Raoult:**

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^0}{P} \quad [1.3]$$

- Sistemas líquido - gas: **Ley de Henry:**

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{H_i}{P} \quad [1.4]$$

Diagramas de equilibrio: Representaciones gráficas sobre el estado de equilibrio en diferentes condiciones.

1.8.2 Equilibrio químico

Ecuación estequiométrica: Representación de la naturaleza de un cambio químico, según las proporciones (coeficientes estequiométricos) en que se combinan las especies:



Constante de equilibrio: Descripción del estado de equilibrio químico; para sistemas ideales (para P y T constantes):

$$K = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b} \quad [1.6]$$

1.9 La evolución hacia el equilibrio

Los cambios de un sistema que tiende hacia el equilibrio se expresan mediante **leyes cinéticas**, que no están tan bien establecidas como las del estado de equilibrio.

1.9.1 Fenómenos de transporte

La velocidad con la que un sistema evoluciona hacia el equilibrio, provocando un transporte, es directamente proporcional al **potencial impulsor** (diferencia entre las condiciones real y de equilibrio) e inversamente proporcional a la **resistencia** que el sistema opone a dicho transporte (formalismo de ley de Ohm):

$$\phi = \frac{d\Gamma}{dt} = \frac{\Delta \Pi}{R} \quad [1.7]$$

1.9.2 Cinética química

La velocidad con que un sistema reaccionante evoluciona hacia el equilibrio depende de diversos factores, cuya formulación se denomina **ecuación cinética**:

$$r_i = \frac{dN_i}{dt} = f(C, T, \eta) \quad [1.8]$$

TEMA 2: ECUACIONES DE CONSERVACIÓN

2.1 Ecuaciones de conservación: modelos

Únicos cambios posibles que puede sufrir un sistema:

- Materia (masa o composición).
- Energía (cantidad o calidad).
- Movimiento (velocidad o dirección).

Leyes de conservación de las propiedades extensivas: El estado de un sistema está absolutamente definido cuando están especificadas su cantidad y composición de materia, su energía total y las componentes de velocidad de que está animado:

- Conservación de la materia.
- Conservación de la energía.
- Conservación del momento.

Ecuación de conservación (balance): Expresión de una ley de conservación de una propiedad extensiva de un sistema:

$$E + G = S + A \quad [2.1]$$

E: Velocidad de entrada de propiedad al sistema.

G: Velocidad de generación de propiedad en el interior del sistema.

S: Velocidad de salida de propiedad del sistema.

A: Velocidad de acumulación de propiedad en el interior del sistema.

Modelo matemático:

- Ecuaciones de conservación
- Ecuaciones de estado
- Ecuaciones de equilibrio
- Ecuaciones cinéticas

Tipos de modelos (materia como medio continuo):

- **Macroscópico**, fenomenológico, o de “caja negra”:

- Se desconoce el funcionamiento interno del sistema.
- Se representa el sistema como relación entre salidas y entradas.
- Baja complejidad matemática: aplicación de ecuaciones de conservación a recintos finitos produce ecuaciones algebraicas.

- **Microscópico**, representacional, o de “caja con mecanismos”:
 - Se establecen hipótesis sobre mecanismos internos (que hay que comprobar).
 - Se intenta representar conceptualmente el sistema.
 - Alta complejidad matemática: aplicación de ecuaciones de conservación a elementos diferenciales produce ecuaciones diferenciales.

2.2 La ecuación general de conservación

Ecuación de conservación genérica para las tres propiedades extensivas (materia, energía, momento):

$$A = (E - S) + G \quad [2.2]$$

Aplicarla al elemento que se indica en la **Figura 2.1**.

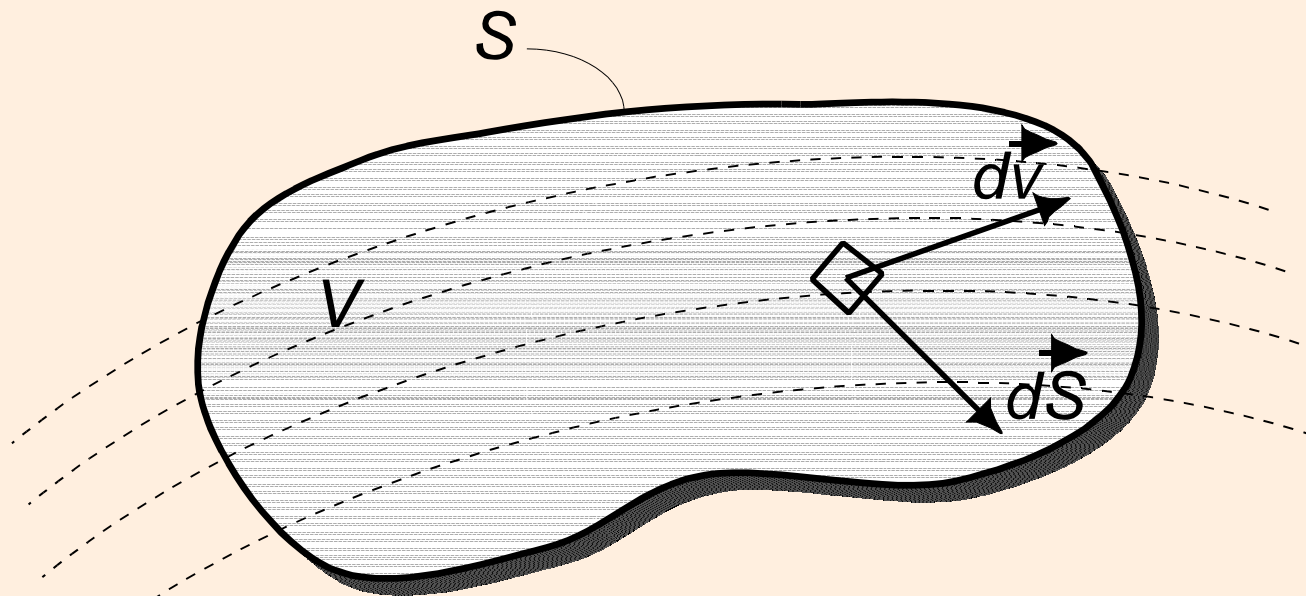


Figura 2.1: Elemento microscópico de fluido.

Acumulación:

$$A = \int_V \frac{\partial \Pi}{\partial t} dV \quad [2.3]$$

Salida neta ($E - S$), debida a la circulación del fluido (**transporte másico** o **flujo advectivo**) o al potencial impulsor (que origina un flujo):

$$(E - S) = - \int_S \Pi \cdot \vec{v} \cdot d\vec{S} - \int_S \phi dS \quad [2.4]$$

Generación:

$$G = \int_V G dV \quad [2.5]$$

Sustituyendo términos en [\[2.2\]](#):

$$\int_V \frac{\partial \Pi}{\partial t} dV = - \int_S \Pi \cdot \vec{v} \cdot d\vec{S} - \int_S \phi d\vec{S} + \int_V G dV \quad [2.6]$$

Ecuación general para aplicación microscópica o macroscópica, aplicando condiciones límites para facilitar su resolución.

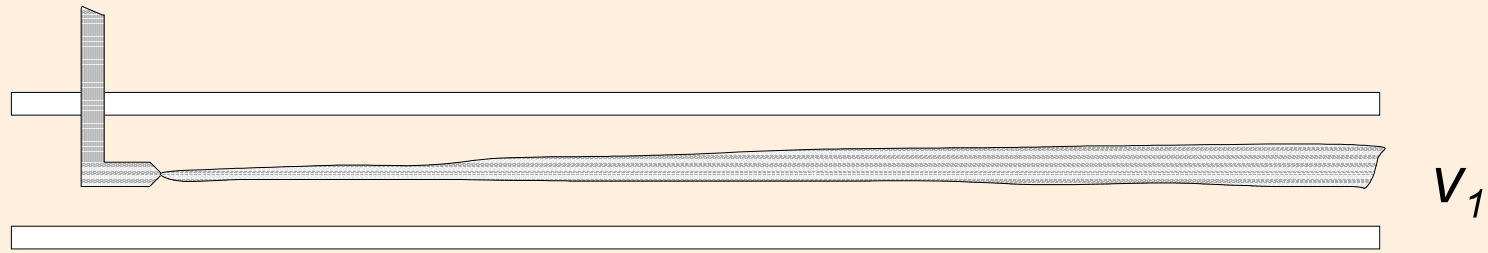
2.3 Análisis microscópico

Integrando [\[2.6\]](#) transformada a integrales de volumen (teorema de Gauss-Ostrogradskii):

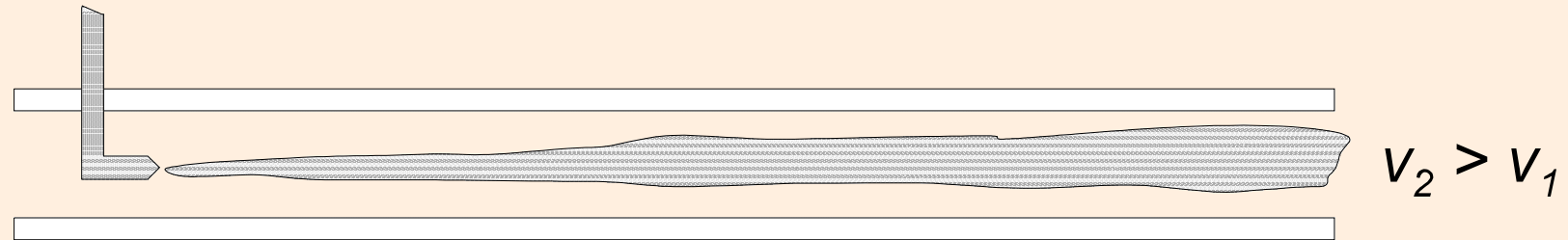
$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} = - \nabla \cdot (\Pi \cdot \vec{v}) - \nabla \cdot \phi + G \quad [2.7]$$

2.3.1 Régimen de circulación de un fluido: mecanismos de transporte

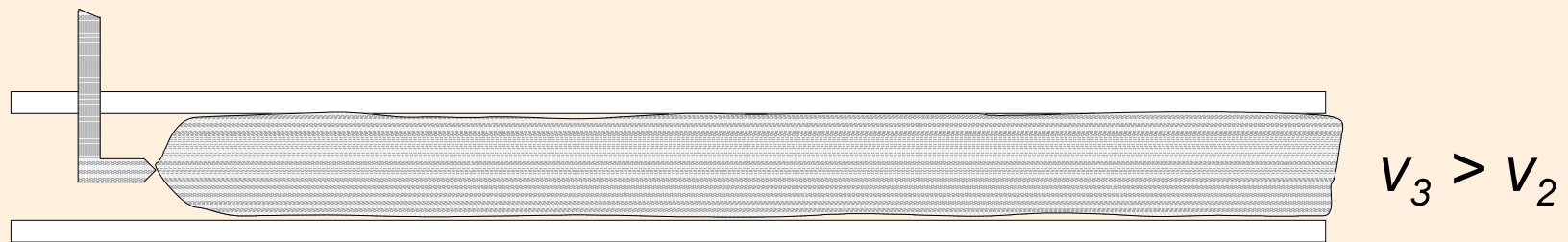
Cuando la velocidad de un fluido no es nula, pueden darse distintas condiciones de circulación (Reynolds, 1883), según muestra la **Figura 2.2**:



Laminar



Transición



Turbulento

Figura 2.2: Experimento de Reynolds.

Definición de **regímenes de circulación** del fluido y los **mecanismos de transporte** de las propiedades extensivas:

- **Régimen laminar:** Velocidad baja del fluido, sus partículas circulan en trayectorias paralelas, no hay mezcla macroscópica y las moléculas se desplazan debido al gradiente de concentración de propiedad (**transporte molecular**).
- **Régimen turbulento:** Velocidad alta del fluido, sus partículas se desplazan en todas direcciones, hay mezcla de grupos de moléculas al azar y los grupos de moléculas se desplazan debido a una contribución adicional dominante, superpuesta al transporte molecular (**transporte convectivo**).

Los regímenes de circulación se distinguen mediante el **módulo de Reynolds**, cociente entre las fuerzas de inercia y las fuerzas de rozamiento:

$$Re = \frac{v \rho D}{\mu} \quad [2.8]$$

Para régimen *laminar* predomina el rozamiento, y **Re < 2.100**.

Para régimen *turbulento* predomina la inercia, y **Re > 10.000**.

2.3.2 Ecuaciones cinéticas de transporte

2.3.2.1 Transporte molecular: propiedades de transporte

En régimen laminar se produce transporte molecular, definido mediante la ecuación cinética genérica:

$$\phi = \frac{\textit{Potencial impulsor}}{\textit{Resistencia}} = \frac{\Delta \Pi}{R} \quad [2.9]$$

Materia: Ley de Fick

$$\phi_z = N_{Az} \left[\frac{\text{mol } A}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = - D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad [2.10]$$

Energía: Ley de Fourier

$$\phi_z = q_z \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = - k \frac{dT}{dz} = - \frac{k}{\rho C_p} \frac{d(\rho C_p T)}{dz} \quad [2.11]$$

Cantidad de movimiento: Ley de Newton

$$\vec{\Phi}_z = \vec{\tau}_{zx} \left[\frac{\text{kg } m}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = - \mu \frac{dv_x}{dz} = - \frac{\mu}{\rho} \frac{d(\rho v_x)}{dz} \quad [2.12]$$

Ecuaciones generalizables a las tres dimensiones para sustituirla en la ecuación de conservación microscópica, [\[2.7\]](#):

$$\phi = - \delta \nabla \Pi \quad [2.13]$$

Simplificando la ecuación de conservación para régimen laminar pueden obtenerse **en algunos casos** los valores de concentración, temperatura o velocidad en todos los puntos del sistema.

2.3.2.2 Transporte convectivo: coeficientes de transporte

En régimen turbulento se produce transporte convectivo, que obliga a un análisis empírico formalmente similar al del transporte molecular, [\[2.9\]](#), definiendo el **coeficiente de transporte individual** (referido a una sola fase):

$$\phi = \frac{\Delta \Pi}{R} = \frac{\Delta \Pi}{\frac{1}{\epsilon}} = \epsilon \Delta \Pi \quad [2.14]$$

Materia (Coeficiente individual de transferencia de materia):

$$\phi = N_A \left[\frac{\text{mol } A}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = k_C (C_{A0} - C_A) \quad [2.15]$$

Energía (Coeficiente individual de transmisión de calor):

$$\phi = q \left[\frac{J}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = h (T_o - T) \quad [2.16]$$

Cantidad de movimiento (Factor de rozamiento superficial):

$$\phi = \tau \left[\frac{\text{kg } m}{\text{m}^2 \text{ s}^2} \right] = - \frac{1}{2} f \rho v^2 \quad [2.17]$$

Transporte convectivo en sistemas de más de una fase (**Figura 2.3**).

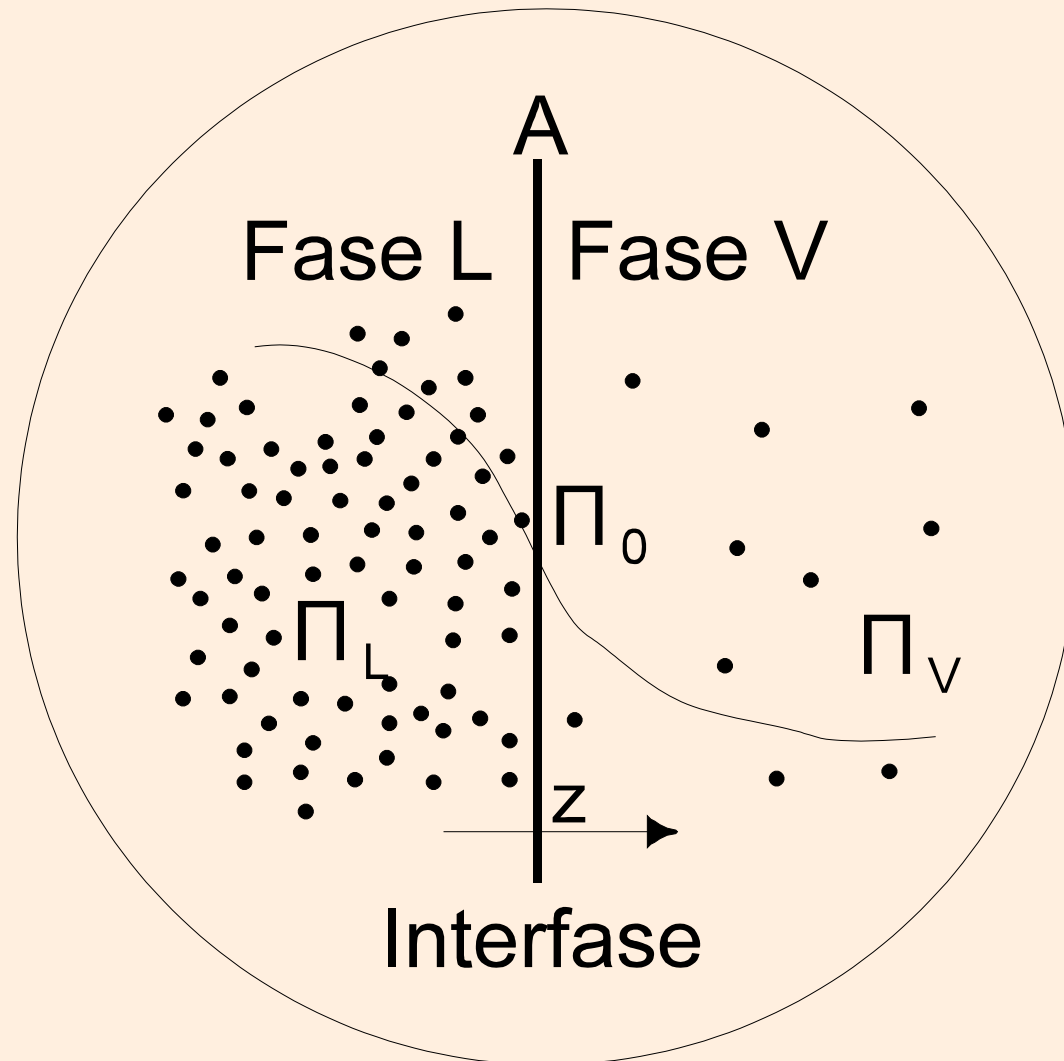


Figura 2.3: Transporte de propiedad entre fases.

Resistencias en serie (la resistencia interfacial se desprecia porque puede considerarse en equilibrio) producen un flujo:

$$\phi = \frac{\Pi_V - \Pi_o}{\frac{1}{\epsilon_V}} = \frac{\Pi_o - \Pi_L}{\frac{1}{\epsilon_L}} = \frac{\Pi_V - \Pi_L}{\frac{1}{\epsilon_V} + \frac{1}{\epsilon_L}} \quad [2.18]$$

Se define un **coeficiente de transporte global**, basado en la suma de resistencias:

$$\frac{1}{\zeta} = \frac{1}{\epsilon_V} + \frac{1}{\epsilon_L} \quad [2.19]$$

2.4 Análisis macroscópico

Se aplica la ecuación general de conservación:

$$\int_V \frac{\partial \Pi}{\partial t} dV = - \int_S \Pi \cdot \vec{v} \cdot d\vec{S} - \int_S \phi d\vec{S} + \int_V G dV \quad [2.20]$$

Se aplica a un sistema genérico como el de la **Figura 2.4**:

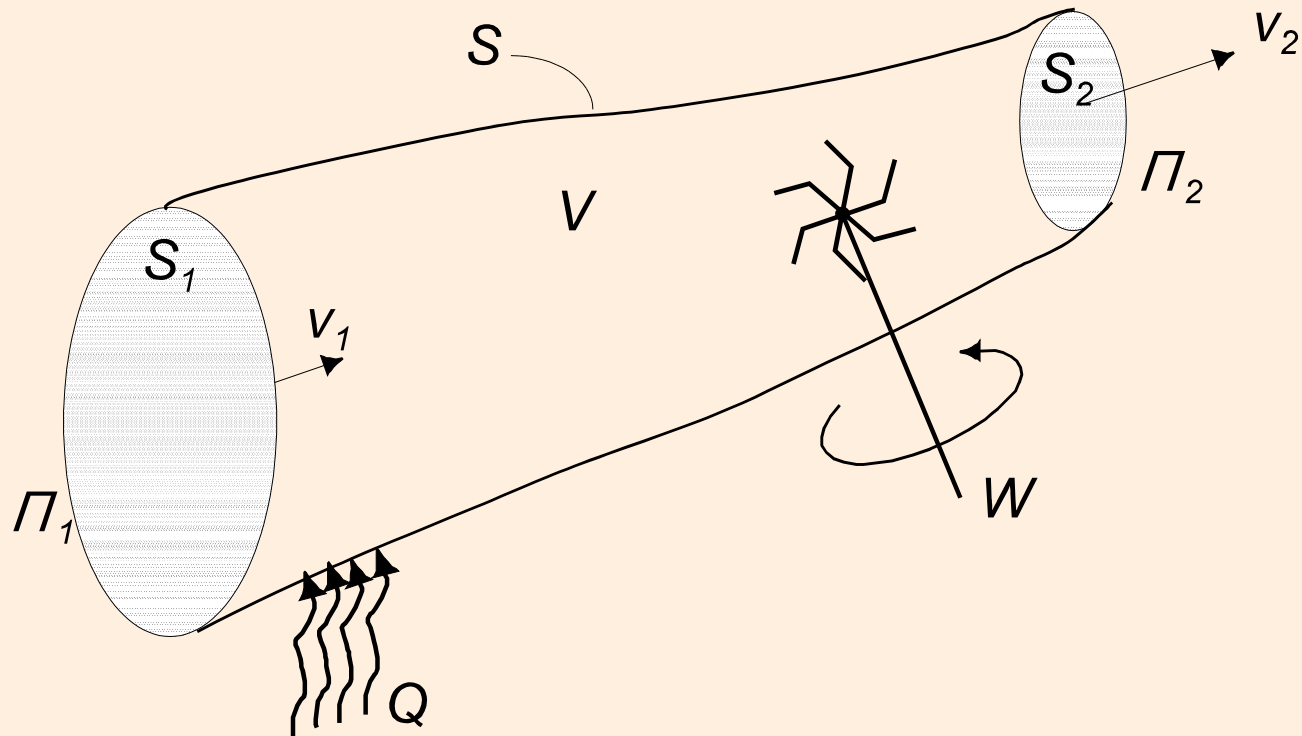


Figura 2.4: Elemento macroscópico de fluido.

Se obtiene la ecuación de conservación **macroscópica**:

$$\frac{d}{d t} \left(\Pi_m V \right) = \left[\Pi_1 Q_1 - \Pi_2 Q_2 \right] - \sum_S \phi \cdot \vec{S} + G_m V \quad [2.21]$$

2.4.1 Balance macroscópico de materia

Aplicación de la ecuación [\[2.21\]](#) a un componente i :

$$\begin{aligned}\Pi &= \rho_i \\ \Pi_m V &= \rho_{im} V = m_{iT} \\ - \sum_S \phi \cdot \vec{S} &= \vec{n}_{i1} \vec{S}_1 - \vec{n}_{i2} \vec{S}_2 + \vec{n}_i \vec{S} \\ G_m V &= r_{im} V\end{aligned}\tag{2.22}$$

Resultando:

$$\frac{d}{dt} (m_{iT}) = \left[\rho_{i1} Q_1 - \rho_{i2} Q_2 \right] + \left[\vec{n}_{i1} \vec{S}_1 - \vec{n}_{i2} \vec{S}_2 + \vec{n}_i \vec{S} \right] \quad [2.23]$$
$$+ r_{im} V$$

Simplificaciones:

- No hay flujo de materia a través de \mathbf{S} .
- El transporte molecular a través de \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 es despreciable cuando hay movimiento del fluido.

Resulta la **ecuación macroscópica de conservación del componente i**:

$$\frac{d}{dt} (m_{iT}) = [\rho_{i1} Q_1 - \rho_{i2} Q_2] + r_{im} V \quad [2.24]$$

Sumando todas las ecuaciones de los componentes individuales:

$$\sum_i m_{iT} = m_T$$

$$\sum_i \rho_i = \rho$$

[2.25]

$$\sum_i r_{im} = 0$$

Resulta la **ecuación macroscópica de conservación de la materia total**:

$$\frac{d}{dt} (m_T) = [\rho_1 Q_1 - \rho_2 Q_2]$$

[2.26]

Desaparece el término de generación, ya que la materia total generada en el sistema es nula en unidades másicas; en unidades molares podría permanecer, ya que el número total de moles no necesariamente se conserva.

2.4.2 Balance macroscópico de energía

Aplicación de la ecuación [2.21] con los siguientes términos:

$$\begin{aligned}\Pi &= \rho (E_c + E_p + U) \\ \Pi_m V &= E_{cT} + E_{pT} + U_T \\ - \sum_S \phi \cdot \vec{S} &= \bar{q}_1 \vec{S}_1 - \bar{q}_2 \vec{S}_2 + \bar{q} \vec{S} \\ G_m V &= P_1 (\vec{v}_1 \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \vec{S}_2) + W\end{aligned}\tag{2.27}$$

Resultando:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (E_{cT} + E_{pT} + U_T) = & \\ & \left[(E_{c1} + E_{p1} + U_1) \rho_1 Q_1 - (E_{c2} + E_{p2} + U_2) \rho_2 Q_2 \right] + \quad [2.28] \\ & + \left[\vec{q}_1 \vec{S}_1 - \vec{q}_2 \vec{S}_2 + \vec{q} \vec{S} \right] + \\ & + \left[P_1 (\vec{v}_1 \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \vec{S}_2) + W \right] \end{aligned}$$

Simplificaciones:

- El transporte molecular a través de \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 es despreciable cuando hay movimiento del fluido.
- El flujo de calor a través de \mathbf{S} se representa por Q .

Resulta la **ecuación macroscópica de conservación de la energía total**:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (E_{cT} + E_{pT} + U_T) = \\ \left[(E_{c1} + E_{p1} + U_1) \rho_1 Q_1 - (E_{c2} + E_{p2} + U_2) \rho_2 Q_2 \right] + \text{[2.29]} \\ + Q + \left[P_1 (\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2) + W \right] \end{aligned}$$

2.4.3 Balance macroscópico de cantidad de movimiento

Aplicación de la ecuación [2.21] con los siguientes términos:

$$\Pi = \rho \vec{v}$$

$$\Pi_m V = \vec{p}_T$$

$$- \sum_S \phi \cdot \vec{S} = \vec{R}_1 \vec{S}_1 - \vec{R}_2 \vec{S}_2 - \vec{T} \vec{S} \quad [2.30]$$

$$G_m V = P_1 (\vec{v}_1 \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \vec{S}_2) + F + m_T g$$

Resultando:

$$\frac{d}{dt} \vec{p}_T = \left[\rho_1 \vec{v}_1 Q_1 - \rho_2 \vec{v}_2 Q_2 \right] + \left[\vec{R}_1 \vec{S}_1 - \vec{R}_2 \vec{S}_2 - \vec{T} \vec{S} \right] + \left[P_1 (\vec{v}_1 \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \vec{S}_2) + F + m_T g \right] \quad [2.31]$$

Simplificaciones:

- El transporte molecular a través de \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 es despreciable cuando hay movimiento del fluido.

Resulta la **ecuación macroscópica de conservación de cantidad de movimiento** (balance de fuerzas), cuya aplicación es muy poco frecuente:

$$\frac{d}{dt} \vec{p}_T = \left[\rho_1 \vec{v}_1 Q_1 - \rho_2 \vec{v}_2 Q_2 \right] - \left[\vec{T} \vec{S} \right] + \left[P_1 \left(\vec{v}_1 \vec{S}_1 \right) - P_2 \left(\vec{v}_2 \vec{S}_2 \right) + F + m_T g \right] \quad [2.32]$$

TEMA 3: BALANCES DE MATERIA

3.1 Conceptos básicos

Aplicación de la ecuación de conservación genérica:

$$E + G = S + A \quad [3.1]$$

Ecuación de conservación del componente i , macroscópica:

$$\frac{d}{dt} (m_{iT}) = \left[\rho_{i1} Q_1 - \rho_{i2} Q_2 \right] + r_{im} V \quad [3.2]$$

Ecuación de conservación de la materia total, macroscópica:

$$\frac{d}{dt} (m_T) = \left[\rho_1 Q_1 - \rho_2 Q_2 \right] \quad [3.3]$$

Balance de materia indispensable para:

- Tratamiento teórico de operaciones de separación y de reactores químicos.
- Completar datos en la elaboración de un proyecto.
- Comprobación de instalaciones en funcionamiento para determinar sus rendimientos.

3.1.1 Diagrama de flujo

Diagrama de flujo: Representación simbólica de los diferentes componentes de un proceso, con objeto de organizar la información disponible de la forma más conveniente para efectuar los cálculos posteriores.

Se representan **operaciones** (separadores, reactores) con **bloques geométricos** (rectángulos, círculos); se representan **corrientes** con **líneas con flechas**.

Se suelen añadir los valores (con unidades) de las variables conocidas y símbolos algebraicos (con unidades) para las variables desconocidas.

Sobre el diagrama de flujo se definen los límites del sistema, cuyo tamaño variará según las necesidades de cálculo (**Figura 3.1**):

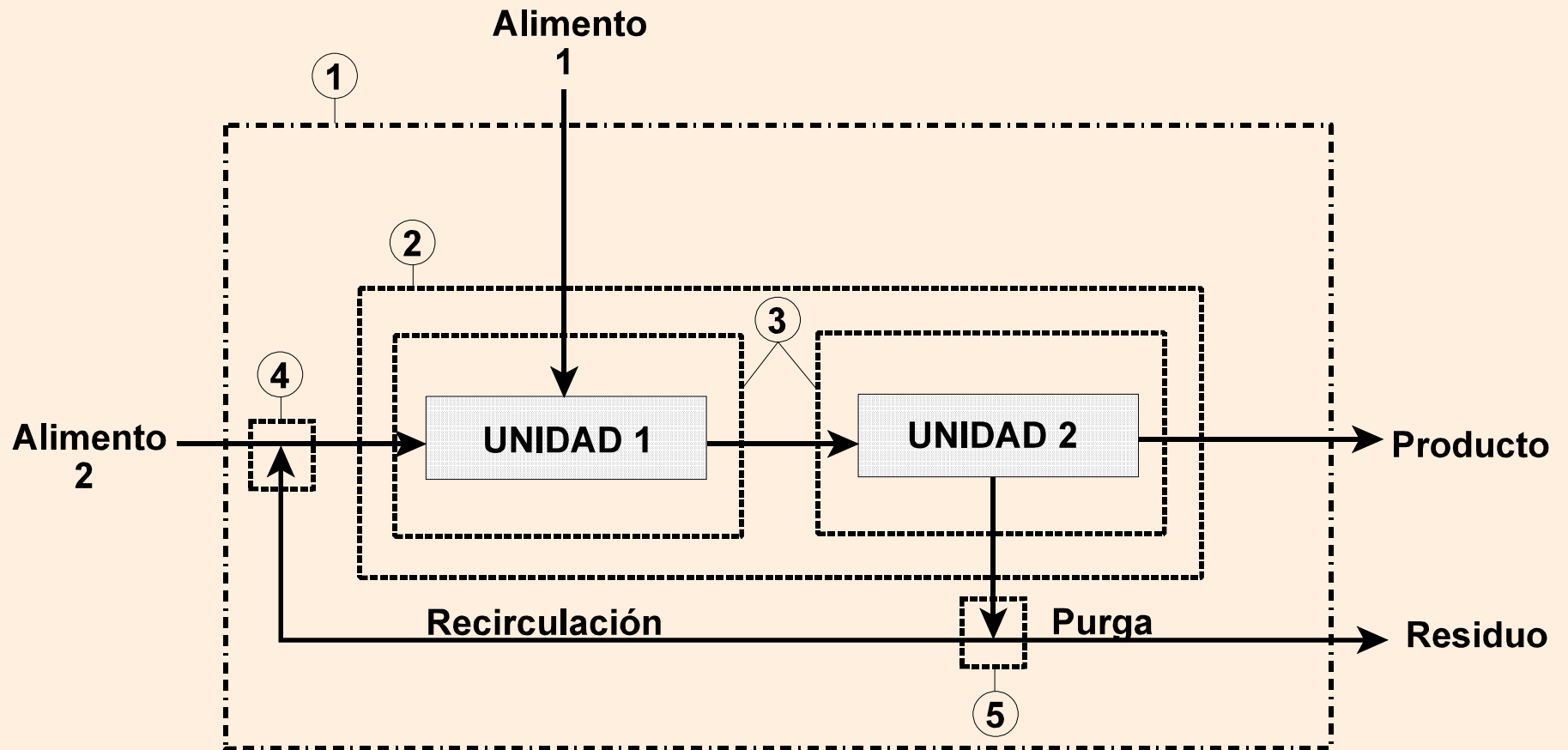


Figura 3.1: Diagrama de flujo para balances de materia.

- Una planta completa.
- Un proceso de una planta [*recinto 1*].
- Una parte del proceso [*recinto 2*].
- Una unidad [*recinto 3*].
- Una parte de una unidad.
- Un tramo de una conducción [*recintos 4 y 5*].

3.1.2 Base de cálculo

Base de cálculo: Valor numérico de una magnitud extensiva, generalmente sencillo (1, 100, 1.000, etc.), que se elige de forma arbitraria para facilitar los cálculos y sobre el cual están referidas otras magnitudes extensivas resultantes.

Criterios de prioridad para la elección de la base de cálculo:

1. **Una cantidad de uno de los componentes** del sistema, que no reaccione químicamente y que entre y salga del sistema formando parte de una sola corriente.
2. **Una cantidad de una de las corrientes** que entre o salga del sistema, generalmente de la que se disponga de más información.
3. **Un intervalo de tiempo.**

3.1.3 Tipos de balance

El balance de componente, [3.2], puede plantearse para cualquier especie, lo que permite distinguir los siguientes tipos de balance:

- De todos los componente (balance total, ecuación [3.3]).
- De un compuesto.
- De un grupo de átomos.
- De un tipo de átomos
- De cualquier sustancia que permanezca constante en el sistema, aunque su composición no esté especificada.

Las ecuaciones de balance planteadas han de ser independientes; obsérvese que el balance total es la suma de todos los balances de los componentes

3.2 Balances de materia en régimen estacionario

La mayoría de los procesos industriales están basados en **operaciones continuas**, que funcionan en **régimen estacionario** (las variables no dependen del tiempo, aunque pueden cambiar con la posición).

En régimen estacionario se anula el primer miembro (acumulación) de las ecuaciones [3.2] y [3.3], quedando:

$$\rho_{i1} Q_1 - \rho_{i2} Q_2 = r_{im} V \quad [3.4]$$

$$\rho_1 Q_1 - \rho_2 Q_2 = 0 \quad [3.5]$$

O expresada como caudales másicos (unidades másicas):

$$M_{i1} - M_{i2} = r_{im} V \quad [3.6]$$

$$M_1 = M_2 \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \quad [3.7]$$

Si el balance se realiza de un tipo de átomos, la ecuación de componentes, [\[3.6\]](#), se simplifica a:

$$M_{i1} = M_{i2} \left[\frac{kg}{s} \right] \text{ ó } \left[\frac{kmol}{s} \right] \quad [3.8]$$

3.2.1 Derivación, recirculación y purga

Derivación (“*bypass*”): Corriente que se ha desviado de la principal para evitar que sufra una o más etapas de un proceso, llegando directamente a una etapa posterior para obtener una composición final deseada (**Figura 3.2**); se efectúa un balance alrededor de todo el sistema y un balance en el punto de mezcla.

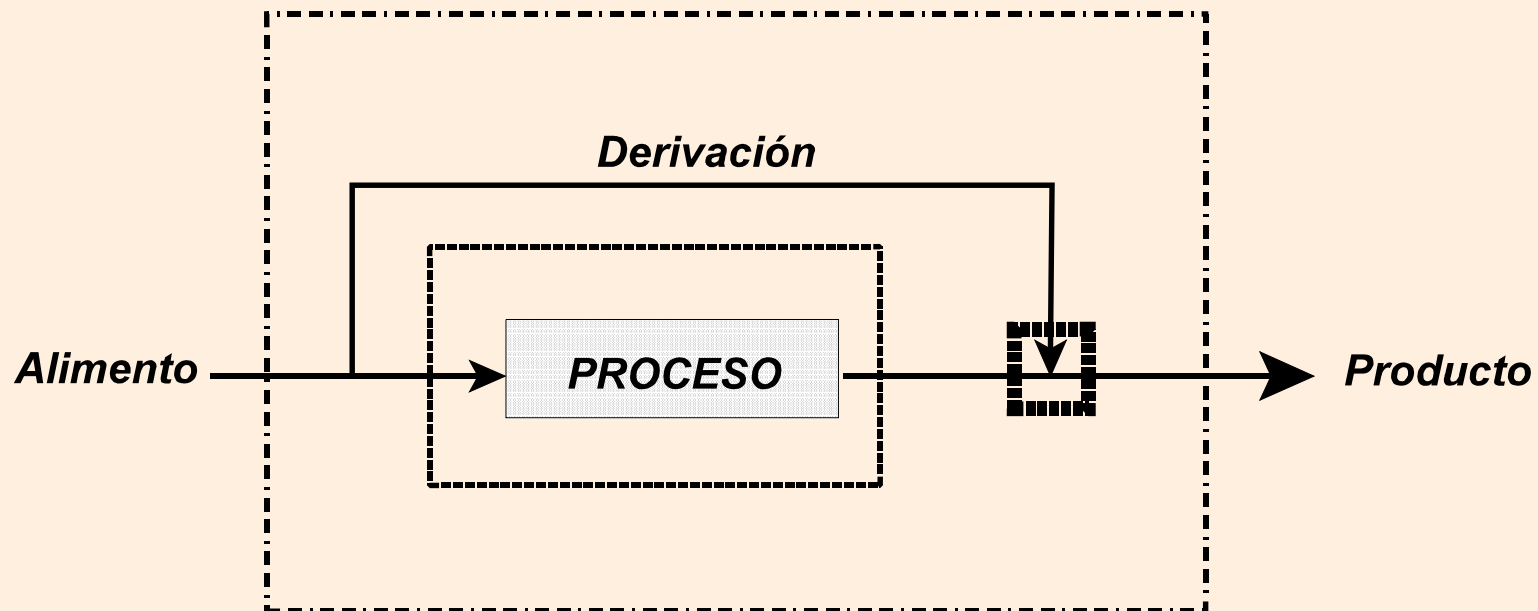


Figura 3.2: Derivación.

Recirculación (“recycle”): Corriente que se devuelve a la corriente de alimentación como resultado de una separación efectuada en la corriente de salida de un proceso para aprovechar disolventes valiosos o aumentar la conversión de reacciones reversibles (**Figura 3.3**); se efectúa un balance alrededor de todo el sistema, alrededor de cada bloque y en el punto de mezcla.

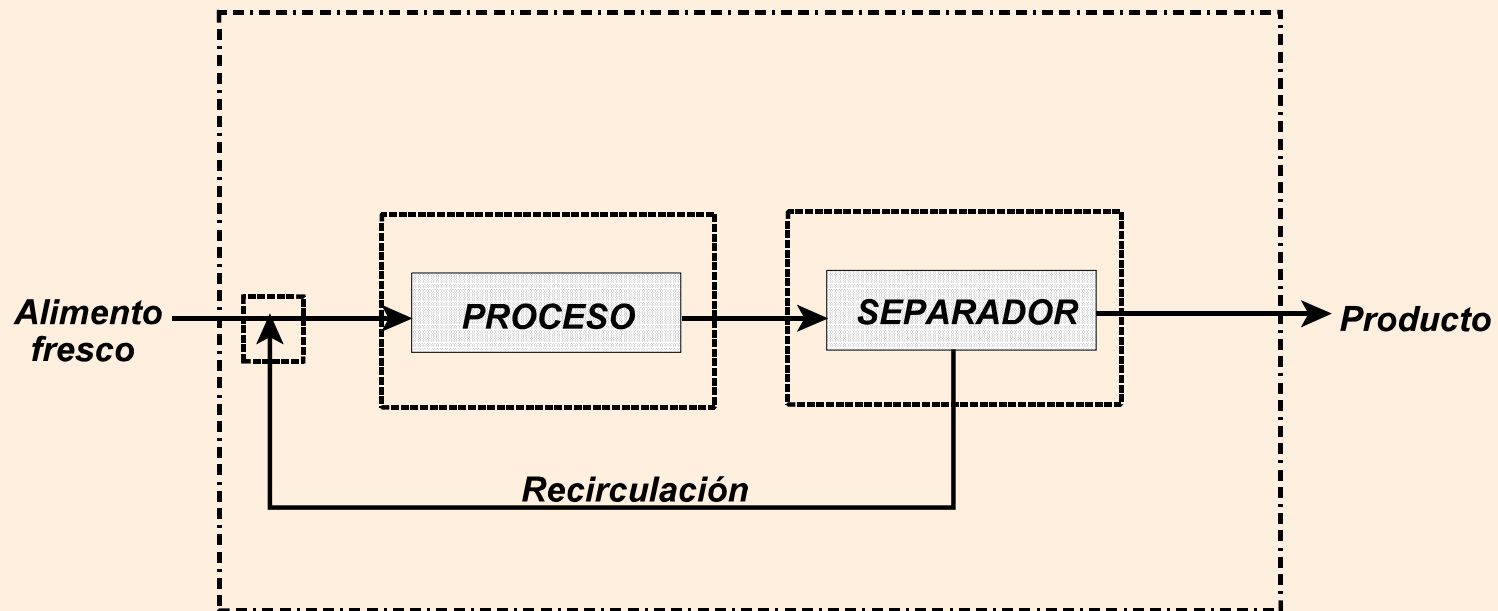


Figura 3.3: Recirculación.

Purga (“*purge*”): Corriente desviada de una recirculación hacia el exterior del sistema, con objeto de eliminar ciertas sustancias que de otra manera se acumularían en el interior del sistema (**Figura 3.4**); se efectúa un balance alrededor de todo el sistema, alrededor de cada bloque, en el punto de mezcla y en el de extracción de la purga.

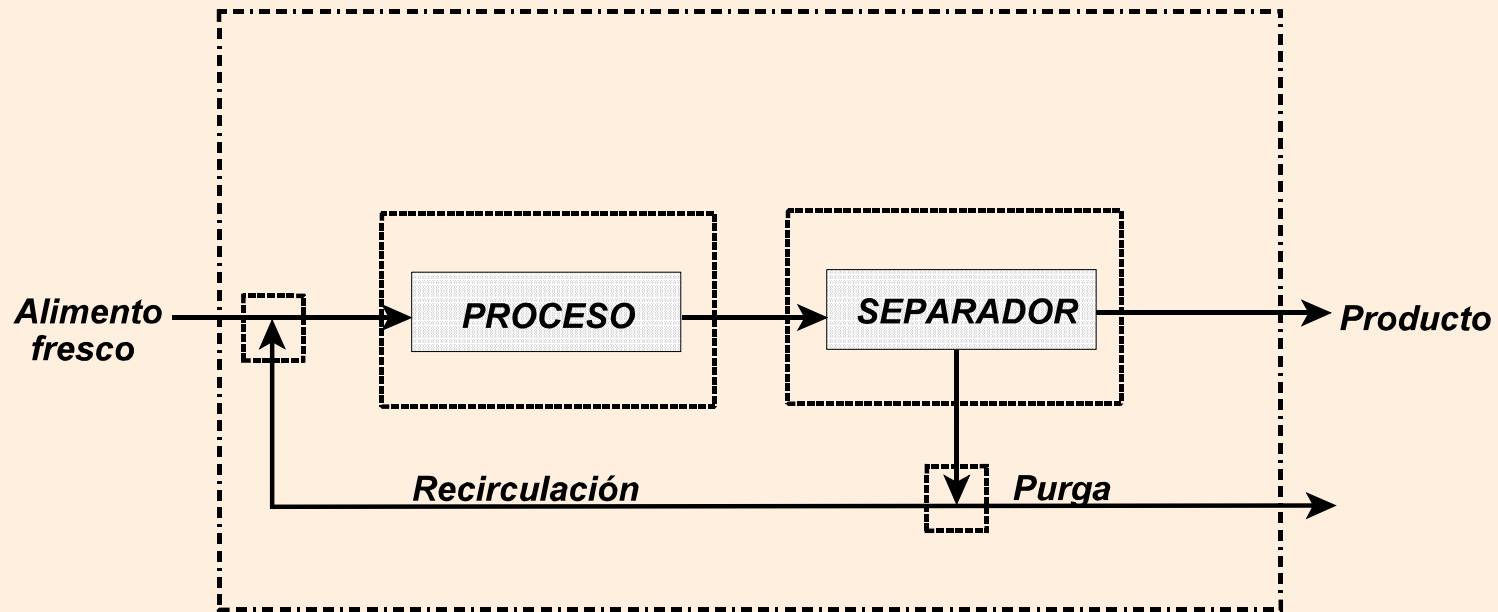


Figura 3.4: Purga.

3.2.2 Sistemas con reacciones químicas

Generalmente no se utilizan cantidades estequiométricas en los procesos químicos, lo que hace necesarias algunas definiciones:

- **Reactivo limitante:** Reactivo que está presente en la menor cantidad estequiométrica, es decir, aquél que desaparecería en primer lugar si la reacción se llevara a cabo hasta su término.
- **Reactivo en exceso:** Reactivo que está presente en cantidad superior a la necesaria para reaccionar con el reactivo limitante.
- **Conversión:** Fracción de un compuesto alimentado que reacciona.
- **Rendimiento:** Fracción de un compuesto alimentado que se transforma en el producto deseado.
- **Selectividad:** Fracción de producto que se transforma en el producto deseado.

Relación entre parámetros:

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento} & \left[\frac{\text{mol A transformados en producto deseado}}{\text{mol A alimentados}} \right] = \\ \text{Selectividad} & \left[\frac{\text{mol A transformados en producto deseado}}{\text{mol A transformados}} \right] \cdot \text{[3.9]} \\ \text{Conversión} & \left[\frac{\text{mol A transformados}}{\text{mol A alimentados}} \right] \end{aligned}$$

3.2.2.1 La reacción de combustión

Combustión: Reacción rápida de un combustible con oxígeno.

Los productos de reacción no son valiosos, pero sí lo es la **producción de calor**.

Combustibles: Carbono o hidrocarburos (sólidos, líquidos o gaseosos), que producen como gases de combustión **CO₂ y H₂O**.

Comburente: Aire (fuente de oxígeno), que se suministra siempre en exceso y se considera con una composición de **21% O₂ y 79% N₂**.

Oxígeno teórico: Cantidad molar necesaria para una combustión estequiométrica completa de un combustible (**C a CO₂ y H a H₂O**).

Aire teórico: Cantidad de aire que contiene el oxígeno teórico.

Aire en exceso: Cantidad de aire alimentada por encima del valor teórico; suele expresarse como **porcentaje de aire en exceso**.

Expresión de la composición de los gases de combustión:

- **Base húmeda:** Composición de los gases, incluido su contenido en agua, tal como salen de la unidad de combustión.
- **Base seca:** Composición de los gases, excluido su contenido en agua, tal como se expresan en las técnicas de análisis usuales.

3.3 Balances de materia en régimen no estacionario

Algunos procesos industriales están basados en **operaciones discontinuas**, que funcionan en **régimen no estacionario** (las variables dependen del tiempo, variando desde un valor inicial hasta uno final).

Muchas veces, no hay corrientes de entrada ni de salida, por lo que las ecuaciones [\[3.2\]](#) y [\[3.3\]](#) se simplifican a:

$$\frac{d}{dt} (m_{iT}) = r_{im} V \quad [3.10]$$

$$\frac{d}{dt} (m_T) = 0 \quad [3.11]$$

Quando se trata de **operaciones semicontinuas** (carga inicial y corrientes que entran o salen durante la transformación), también se tiene un funcionamiento en **régimen no estacionario**, pero las ecuaciones [\[3.2\]](#) y [\[3.3\]](#) no pueden ser simplificadas.

TEMA 4: BALANCES DE ENERGÍA

4.1 Conceptos básicos

Aplicación de la ecuación de conservación genérica:

$$E + G = S + A \quad [4.1]$$

Ecuación de conservación de la energía total, macroscópica:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (E_{cT} + E_{pT} + U_T) = \\ \left[(E_{c1} + E_{p1} + U_1) \rho_1 Q_1 - (E_{c2} + E_{p2} + U_2) \rho_2 Q_2 \right] + [4.2] \\ + Q + \left[P_1 (\vec{v}_1 \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \vec{S}_2) + W \right] \end{aligned}$$

Bases de cálculo:

- Proceso continuo: Unidad de tiempo.
- Proceso discontinuo: Duración de una operación completa o masa total del sistema.

El balance de energía **complementa** al balance de materia para conocer temperaturas y presiones de una operación.

4.1.1 Formas de expresión de la energía

Componentes de la **energía total** de un sistema:

- **Energía cinética:** Energía debida al movimiento del sistema respecto a un sistema de referencia:

$$E_{cT} = \frac{1}{2} m v^2 \quad [4.3]$$

- **Energía potencial:** Energía debida a la posición del sistema en un campo potencial de fuerzas o a su configuración respecto a un estado de equilibrio:

$$E_{pT} = m g z \quad [4.4]$$

- **Energía interna:** Energía debida al movimiento de las moléculas y a la interacción entre ellas, que se manifiesta a través de la temperatura del sistema; no es posible expresarla mediante una relación de las variables de estado, ni calcularla de forma absoluta (sólo **diferencias**).

La **transferencia de energía** entre un sistema cerrado y sus alrededores puede realizarse de dos formas:

- **Calor:** Energía que fluye como resultado de una diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores (calor positivo si lo recibe el sistema).
- **Trabajo:** Energía que fluye en respuesta a la aplicación de una fuerza (trabajo positivo si es realizado sobre el sistema).

4.1.2 Entalpía

Entalpía: Función de estado resultado de la combinación de la energía interna con una parte del trabajo que genera el sistema:

$$h \text{ [J]} = u + P V \quad [4.5]$$

Entalpía específica: Entalpía por unidad de masa:

$$H \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right] = U + \frac{P}{\rho} \quad [4.6]$$

Sólo es posible calcular **diferencias** de entalpía, por lo que hay que establecer **estados de referencia**.

Entalpía de formación (estándar): Variación de la entalpía producida en la formación de un mol de un compuesto a partir de sus elementos constituyentes, en el estado estándar (298 K y 1 atm), cuyas respectivas entalpías de formación se definen como nulas en este estado.

Entalpía de combustión (estándar): Variación de entalpía producida en la combustión completa de un mol de un compuesto, en el estado estándar (298 K y 1 atm), definiendo como nulas las respectivas entalpías de combustión de los productos finales de oxidación.

4.1.3 Cambios de entalpía en procesos físicos

Calor sensible: Cambios de entalpía debidos a cambios de temperatura en **una sola fase**.

Capacidad calorífica a presión constante (calor específico): Variación de la entalpía con la temperatura (cantidad de energía necesaria para elevar en un grado la temperatura de una sustancia):

$$C_P \left[\frac{J}{kg \ K} \right] = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad [4.7]$$

Cambio de entalpía que se produce (si no hay cambio de fase) como consecuencia de un cambio de temperatura:

$$\Delta H_s = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad [4.8]$$

La capacidad calorífica de una sustancia es un valor empírico que para pequeñas variaciones de temperatura se considera constante, por lo que:

$$\Delta H_s = (C_P)_m (T_2 - T_1) \quad [4.9]$$

Calor latente: Cambio de entalpía debido a **transiciones de fase**, a temperatura constante.

El calor latente de una sustancia para sus diferentes transiciones de fase es un valor empírico en determinadas condiciones de presión.

En la **Figura 4.1** se muestran los cambios de entalpía de una sustancia con la temperatura.

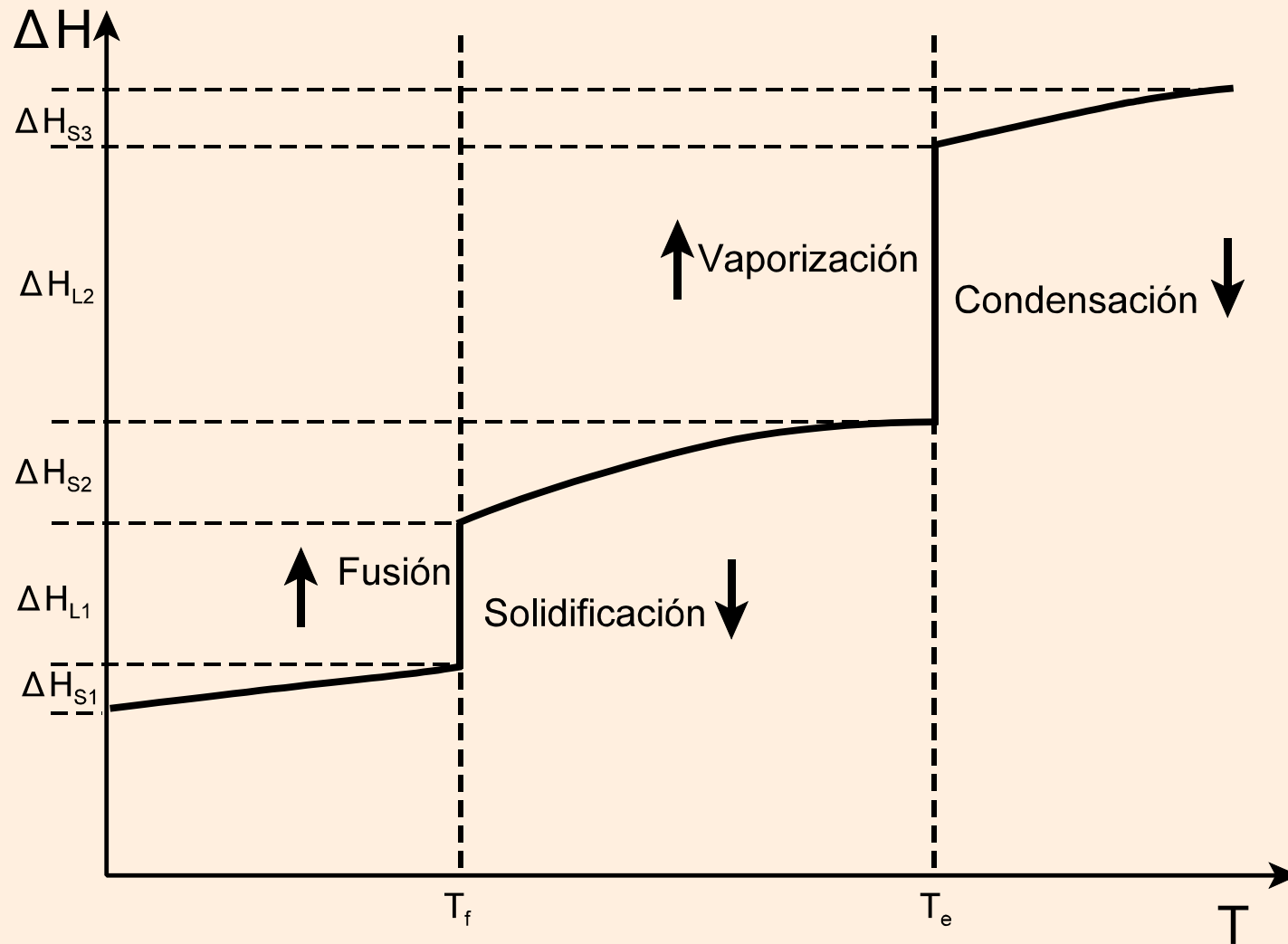


Figura 4.1: Cambios de entalpía en procesos físicos.

4.1.4 Cambios de entalpía en procesos químicos

Ley de Hess: *“La entalpía intercambiada a presión constante en un cambio químico es independiente del camino por el que transcurre dicho cambio”.*

Los cambios de entalpía de una reacción química pueden ser calculados a partir de estándares tabulados en entalpías de **formación o combustión** (Figura [4.2](#)).

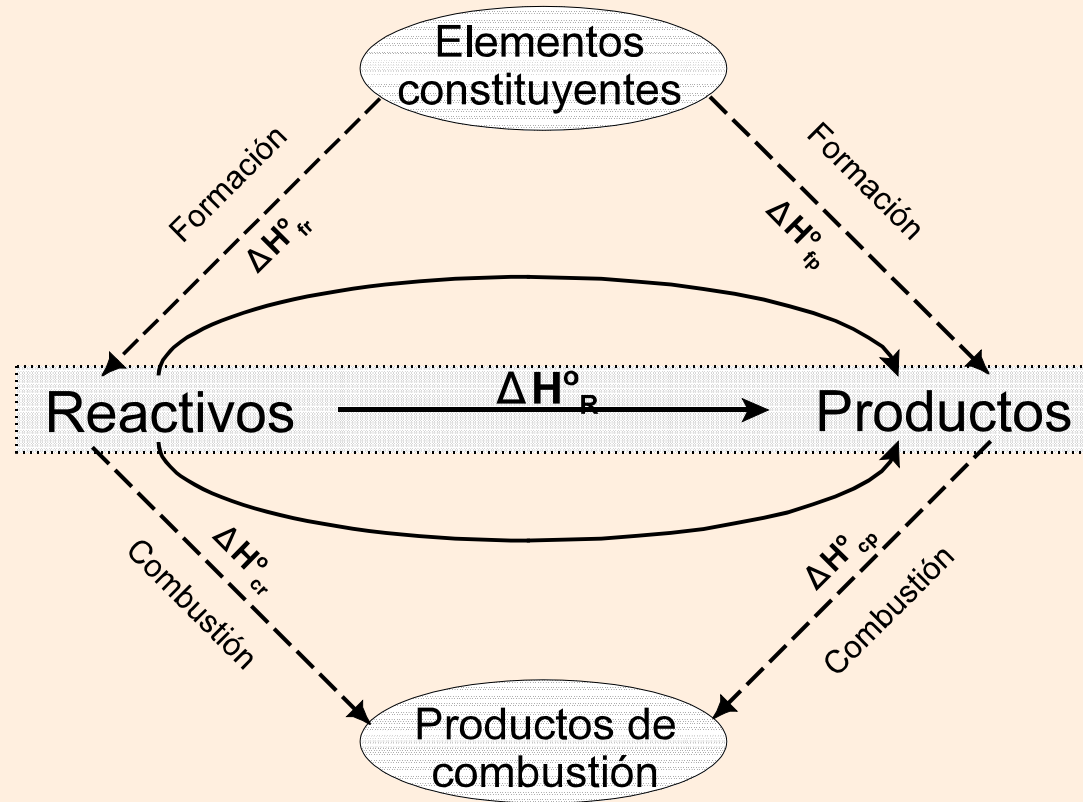


Figura 4.2: Ley de Hess, entalpías de reacción a 25°C.

Entalpía de reacción a temperatura estándar:

$$\Delta H_R^{\circ} = -\Delta H_{fr}^{\circ} + \Delta H_{fp}^{\circ} = \Delta H_{cr}^{\circ} - \Delta H_{cp}^{\circ} \quad [4.10]$$

A cualquier temperatura (**Figura 4.3**):

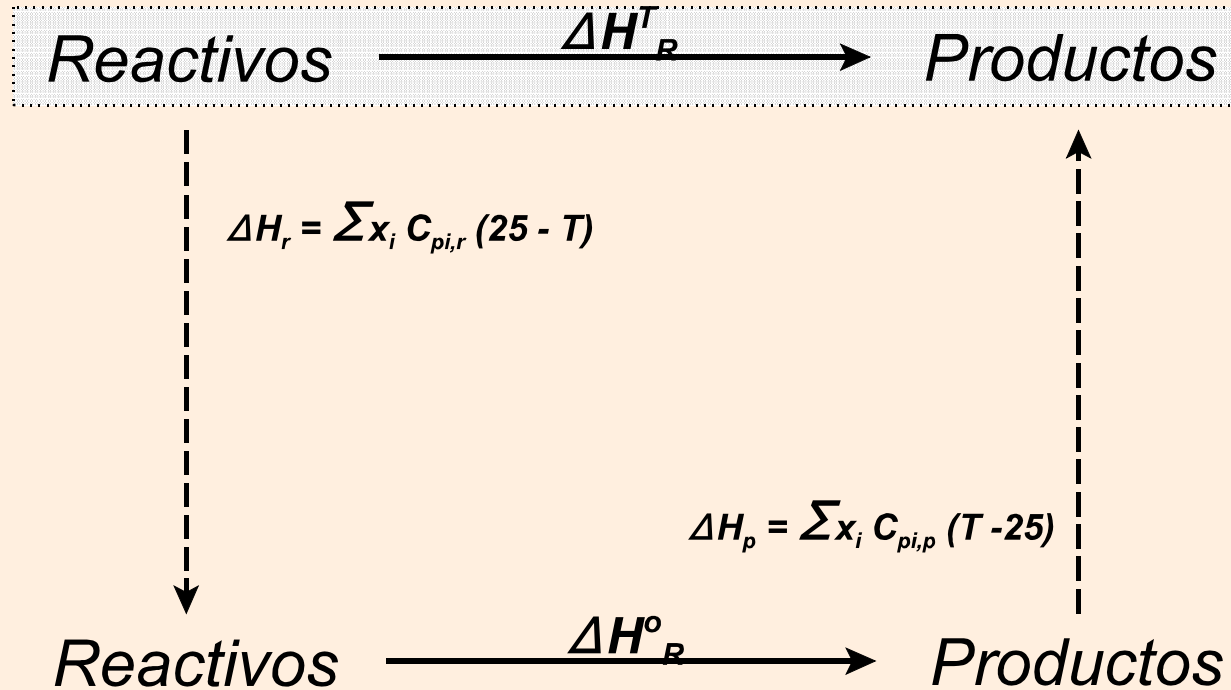


Figura 4.3: Ley de Hess, entalpías de reacción a temperatura T.

Entalpía de reacción a cualquier temperatura:

$$\Delta H_R^T = \sum m_r C_{Pr} (25 - T) + \Delta H_R^0 + \sum m_p C_{Pp} (T - 25) \quad [4.11]$$

4.2 Balance de energía para sistemas abiertos en régimen estacionario

Primer miembro (acumulación) de [\[4.2\]](#) nulo y definición de caudal, lleva a:

$$\left[\rho_2 Q_2 (E_{c2} + E_{p2} + U_2) + P_2 Q_2 \right] - \left[\rho_1 Q_1 (E_{c1} + E_{p1} + U_1) + P_1 Q_1 \right] = Q + W \quad [4.12]$$

La definición de caudal másico y el balance de materia total ($M_1 = M_2$), hacen que:

$$M \left[\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U + \Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) \right] = Q + W \quad [4.13]$$

Dividiendo por el caudal másico se expresa la ecuación con variables específicas (J/kg):

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U + \Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) = Q + W \quad [4.14]$$

Según el sistema analizado se pueden obtener simplificaciones, las más conocidas de las cuáles son:

- Balance de energía mecánica.
- Balance de entalpía.

4.2.1 Balance de energía mecánica: Ecuación de Bernuilli

En el flujo de fluidos por conducciones, los factores significativos del balance de energía son las formas mecánicas y el trabajo.

Variación de energía interna y calor casi son nulos, pero parte de la energía mecánica se convierte en calor por fricción (2º principio de la Termodinámica); **pérdidas por fricción**, representadas como:

$$\sum F = \Delta U - Q \quad [4.15]$$

El balance de energía [4.14] se transforma en el **balance de energía mecánica** o **ecuación de Bernuilli**:

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) + \sum F = W \quad [4.16]$$

De la forma más usual:

$$\left(\frac{v_2^2}{2 \alpha_2} - \frac{v_1^2}{2 \alpha_1} \right) + g (z_2 - z_1) + \frac{P_2}{\rho_2} - \frac{P_1}{\rho_1} + \sum F = W \quad [4.17]$$

El factor α corrige el perfil de velocidad según el régimen de circulación, laminar ($\alpha = 0,5$) o turbulento ($\alpha = 1$), y las pérdidas de energía por rozamiento hay que correlacionarlas con las propiedades del fluido y su régimen de circulación.

Régimen laminar: Balance microscópico de cantidad de movimiento produce la **ecuación de Poiseuille**:

$$\sum F \left[\frac{J}{kg} \right] = \frac{\Delta P}{\rho} = \frac{32 \mu v L}{\rho D^2} \quad [4.18]$$

Régimen turbulento: Análisis dimensional empírico produce la **ecuación de Fanning** (f: factor de rozamiento, correlacionado por Moody o Chen):

$$\sum F \left[\frac{J}{kg} \right] = \frac{\Delta P}{\rho} = 2 f \frac{v^2 L}{D} \quad [4.19]$$

4.2.2 Balance de entalpía

En muchas operaciones donde se intercambia energía los factores significativos del balance de energía son el flujo de calor y los cambios de energía interna.

El balance de energía, [\[4.14\]](#), se transforma en:

$$\Delta U + \Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) = Q \quad [4.20]$$

o según la definición de la entalpía, [\[4.6\]](#), en el **balance de entalpía**:

$$\Delta H = Q \quad [4.21]$$

Si el sistema está térmicamente aislado (adiabático), se tendrá:

$$\Delta H = 0$$

[4.22]

Estado de referencia: Estado de los elementos libres de todas las sustancias del sistema a la presión de mismo y a una temperatura igual o menor a la del sistema.

Entalpías relativas: Entalpías de formación más variación de entalpía por temperatura, calor sensible (suponiendo que no hay cambios de estado):

$$H = \sum x_i H_{fi}^{T_{ref}} + \sum x_i (C_{Pi})_m (T - T_{ref}) \quad [4.23]$$

Aplicando el balance de entalpía, [\[4.21\]](#):

$$\left[\sum x_{i2} (C_{Pi})_m (T_2 - T_{ref}) - \sum x_{i1} (C_{Pi})_m (T_1 - T_{ref}) \right] + \left[\sum x_{i2} H_{fi}^{T_{ref}} - \sum x_{i1} H_{fi}^{T_{ref}} \right] = Q \quad [4.24]$$

De forma más compacta:

$$\sum \Delta H_{s2} - \sum \Delta H_{s1} + \sum \Delta H_R^{T_{ref}} = Q \quad [4.25]$$

Generalmente se toma como temperatura de referencia, 25°C (entalpías estándar); es necesario **cuidar las unidades** de referencia de los calores específicos.

Si **no** hay reacción química no habrá entalpía de reacción y la composición será constante, por lo que [\[4.25\]](#) se simplificaría a:

$$\sum x_i (C_{Pi})_m (T_2 - T_1) = Q \quad [4.26]$$

4.3 Balance de energía para sistemas cerrados: Primer principio de la Termodinámica

En un sistema cerrado no existen intercambios de materia con su entorno (discontinuo); los términos de entrada, salida y velocidad de [\[4.2\]](#) se anulan, y queda:

$$\frac{d}{dt} (E_{cT} + E_{pT} + U_T) = Q + W \quad [4.27]$$

Tomando como base de cálculo un intervalo de tiempo:

$$\left[E_{cf} - E_{ci} \right] + \left[E_{pf} - E_{pi} \right] + \left[U_f - U_i \right] = Q + W \quad [4.28]$$

Representando las variaciones **en el tiempo**, no en el estado:

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = Q + W \quad [4.29]$$

Generalmente en los sistemas cerrados no se producen variaciones de energía mecánica (cinética y potencial), por lo que la ecuación anterior se transforma en la expresión el **primer principio de la Termodinámica**:

$$\Delta U = Q + W \quad [4.30]$$

TEMA 5: INTRODUCCIÓN A LAS OPERACIONES BÁSICAS

5.1 Conceptos de operación básica y operación de separación

Operación básica (operación unitaria): Cada una de las operaciones o etapas individuales con una función específica diferenciada que, coordinadas, permiten llevar a cabo un proceso químico; se basan en principios científicos comunes y tienen técnicas de cálculo semejantes.

Operaciones de separación: Conjunto de operaciones básicas en las que se produce una transferencia de materia; actúan sobre una corriente formada por una mezcla de componentes y separan éstos en diferentes corrientes.

Componentes **en una sola fase**: Se necesita una segunda fase inmiscible para separar algunos componentes; la segunda fase se forma a partir de la primera (cambiando P y T) o añadiendo una nueva fase, independiente de la original.

Componentes **en varias fases**: Al estar las fases dispersas, es necesario cambiar las condiciones para que se separen las fases y, con ellas, los componentes.

Aplicación de **barreras**: Métodos actuales de separación en una sola fase, aplicando barreras o campos para que los componentes migren selectivamente a través de ellas.

Otras operaciones básicas que **no** son de separación (pero muy importantes): **flujo de fluidos** y **transmisión de calor**.

5.2 Tipos de operaciones

Tres tipos de operaciones (**Figura 5.1**): continuas, discontinuas o semicontinuas.

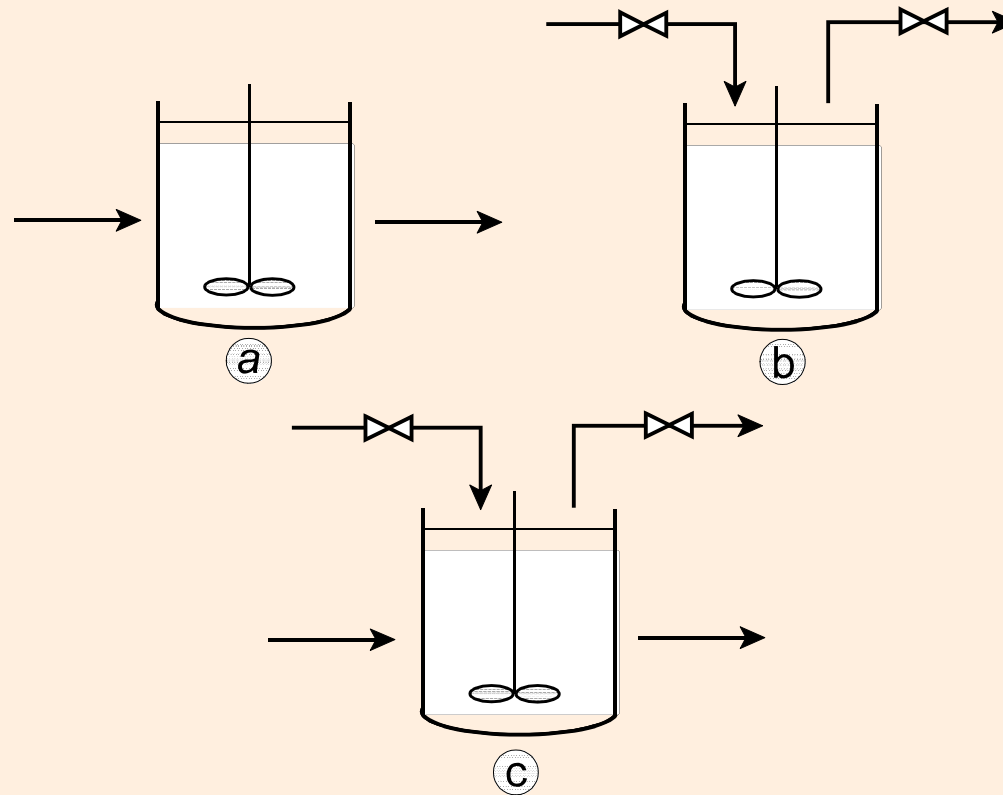


Figura 5.1: Esquemas de tipos de operaciones:

- a) Continua.
- b) Discontinua.
- c) Semicontinua.

- **Operaciones continuas:** Las corrientes de entrada fluyen permanentemente al equipo y las corrientes de salida fluyen de la misma forma; el tamaño del equipo viene determinado por el caudal y la velocidad de la operación; el tiempo no influye y se opera en *régimen estacionario*.
- **Operaciones discontinuas:** El producto se carga en el equipo, se procesa y finalmente se descarga; el tamaño del equipo viene determinado por el tiempo necesario para alcanzar las características deseadas; el funcionamiento es en *régimen no estacionario*.
- **Operaciones semicontinuas:** Una corriente entra y sale continuamente del equipo, mientras que otras se cargan y descargan de forma discontinua; se opera en *régimen no estacionario*.

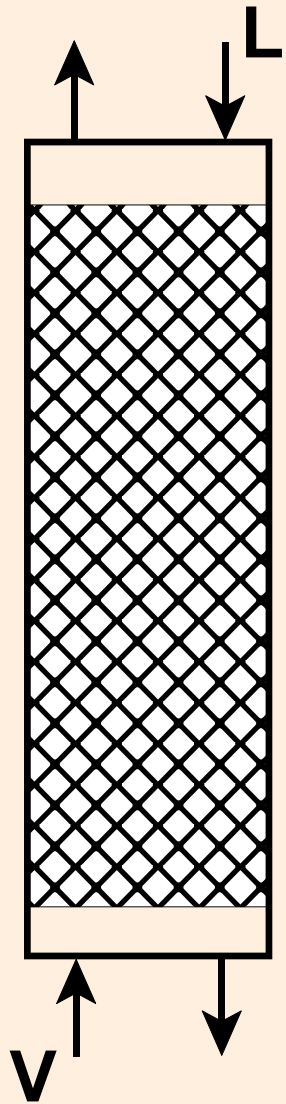
Diferentes **escalas de operación** o tamaño de la planta:

- Escala de **laboratorio**: Usada para estudiar detalles, empleando pequeñas cantidades de materias primas; económica.
- Escala de **planta piloto**: Usada para estudiar restricciones del proceso industrial; las cantidades procesadas varían mucho.
- Escala **semiindustrial** (demostración): Instalación industrial de menor tamaño (10%) que sólo se utiliza en ocasiones específicas; muy costosa.
- Escala **industrial**: Tamaño final de la planta comercial que ha de reproducir los resultados de laboratorio.

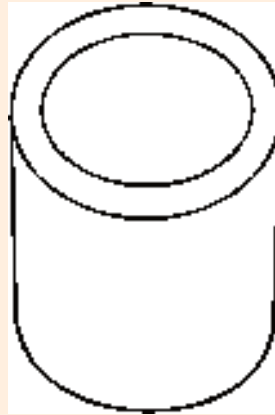
5.3 Modos de contacto entre fases

Dos modos de contacto: continuo o intermitente.

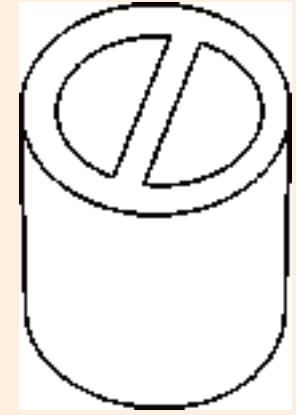
- **Contacto continuo (Figura 5.2):** Cada una de las fases fluye sobre la otra sin interrupción y ambas están permanentemente en contacto; los componentes se transfieren de fase a lo largo de todo el aparato; las dimensiones dependen de los caudales de transferencia; los equipos son las *columnas de relleno*, cilindros que encierran cuerpos sólidos de distintas características que intentan proporcionar máxima superficie con mínima pérdida de presión.



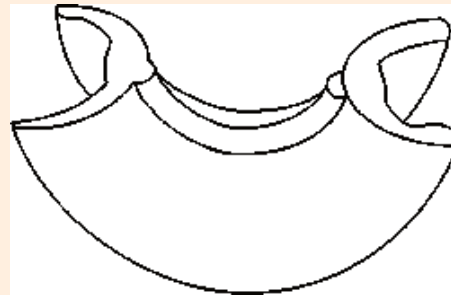
Columna
de
Relleno



Anillo Raschig



Anillo Lessing



Silla Intalox



Silla Berl

Figura 5.2: Contacto continuo en columna de relleno.

- **Contacto intermitente (Figura 5.3):** Las fases se mezclan durante cierto tiempo, se separan y se vuelven a mezclar en intervalos sucesivos (etapas de contacto múltiple); si la mezcla es tan efectiva que las fases salen en equilibrio se habla de “*etapa ideal*”; las dimensiones dependen del número de etapas y de su eficacia; los equipos en las *columnas de platos*, cilindros divididos en pisos, a cada uno de los cuáles acceden las fases y se ponen en contacto mediante los dispositivos adecuados.

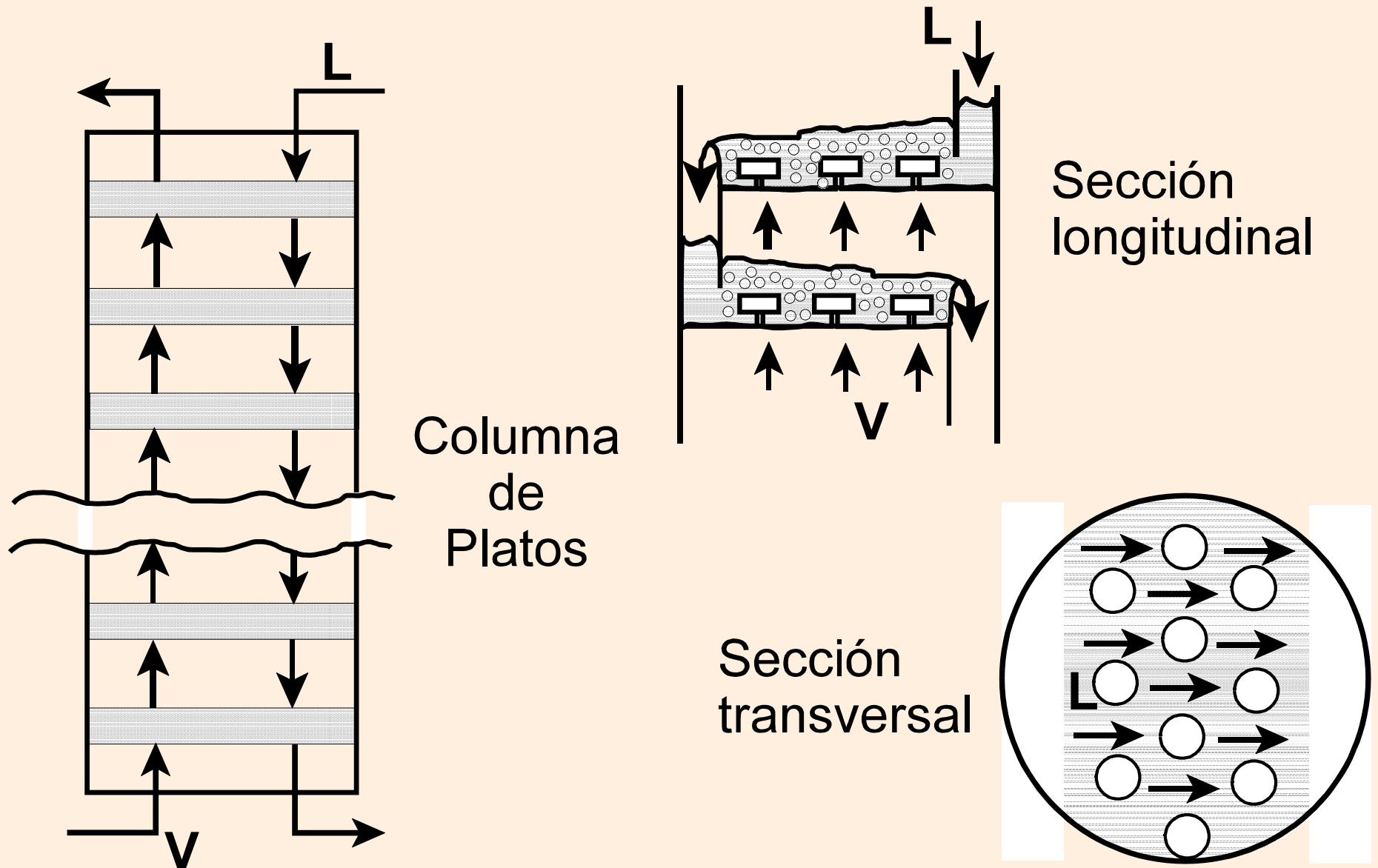


Figura 5.3: Contacto intermitente en columna de platos.

5.4 Tipos de flujo

Tres tipos de flujo o características de circulación de las fases a través del equipo: en paralelo, en contracorriente o cruzado.

- **Flujo en paralelo (Figura 5.4):** Las corrientes se mueven en la misma dirección y sentido a través del equipo; el transporte máximo entre las corrientes está limitado por el equilibrio entre las fases a la salida del equipo; baja eficacia.

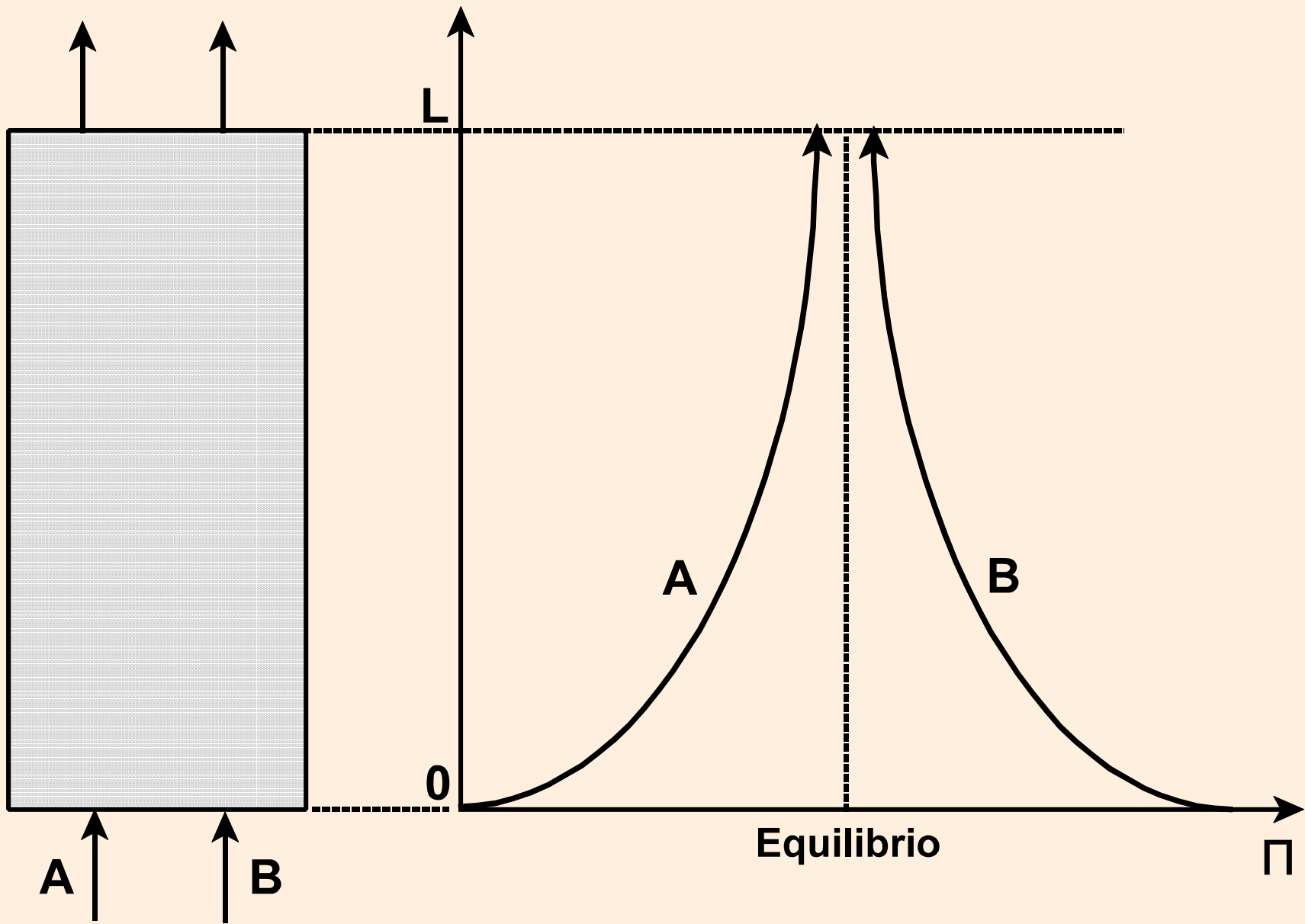
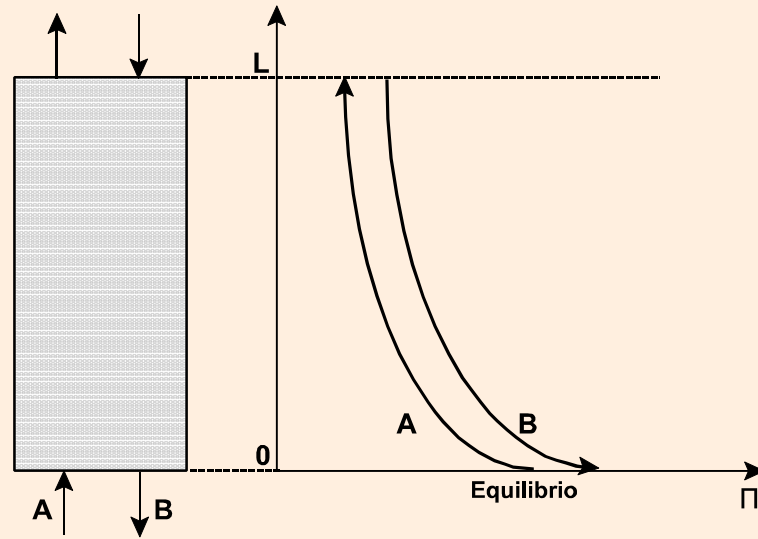
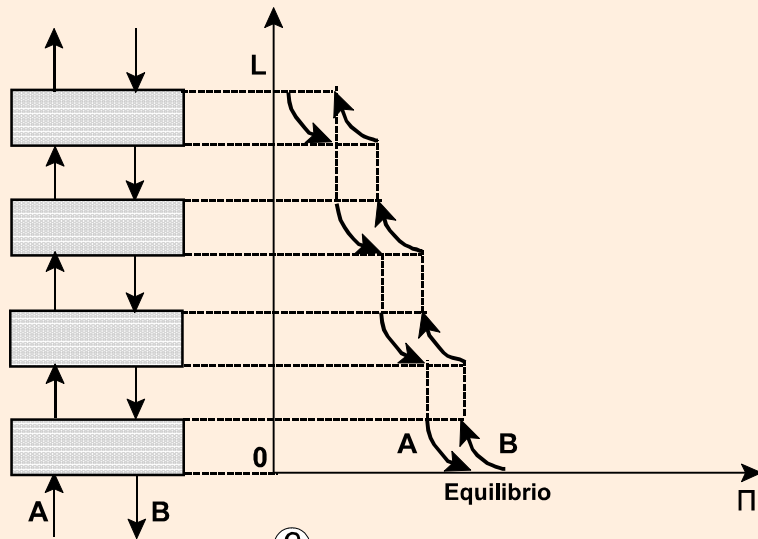


Figura 5.4: Flujo en paralelo.

- **Flujo en contracorriente (Figura [5.5](#)):** Las corrientes se mueven en la misma dirección pero en sentidos opuestos a través del equipo; el equilibrio puede alcanzarse en cualquiera de los extremos del equipo, por lo que la operación es equivalente a varias etapas ideales; mayor eficacia.



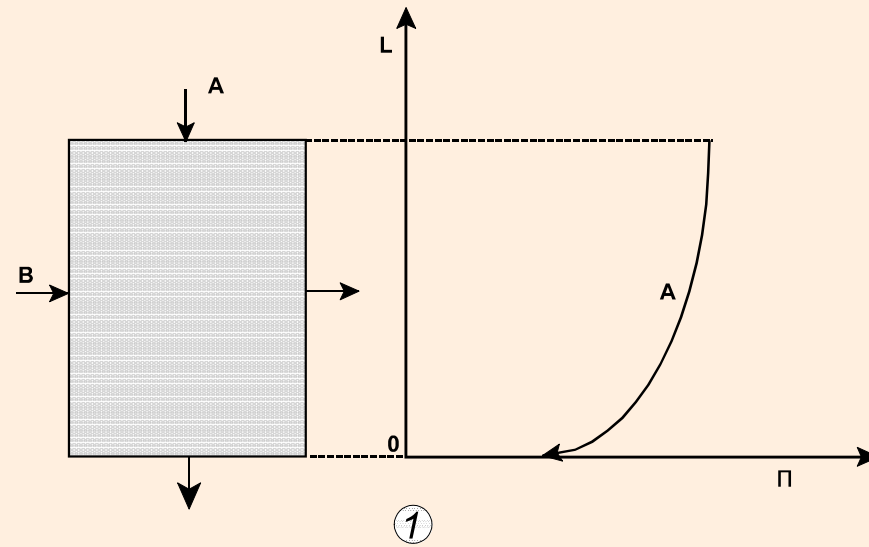
①



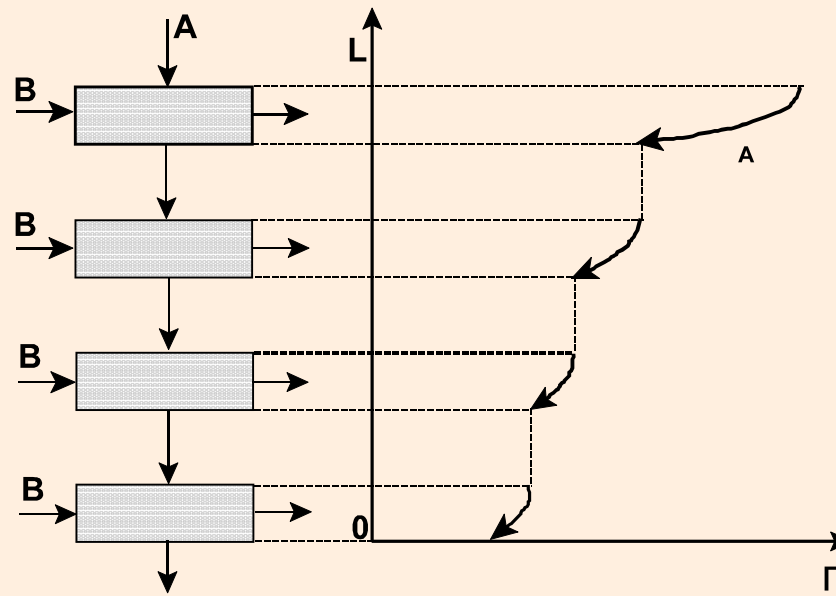
②

Figura 5.5: Flujo en contracorriente:
 1) Contacto continuo
 2) Contacto intermitente

- **Flujo cruzado (Figura 5.6):** Las corrientes se mueven en direcciones perpendiculares entre sí a través del equipo; el transporte está limitado por las condiciones de salida, pero en cada zona del equipo, por lo que es equivalente a varias etapas de equilibrio; puede llevarse a cabo un *contacto repetido*, una de las salidas de una etapa es un producto y otra se pone de nuevo en contacto con alimento fresco.



1



2

Figura 5.6: Flujo cruzado:
 1) Contacto continuo
 2) Contacto repetido

- **Reflujo (Figura [5.7](#)):** Corriente procedente del producto de salida que se vuelve a introducir en el equipo para conseguir una separación más completa.

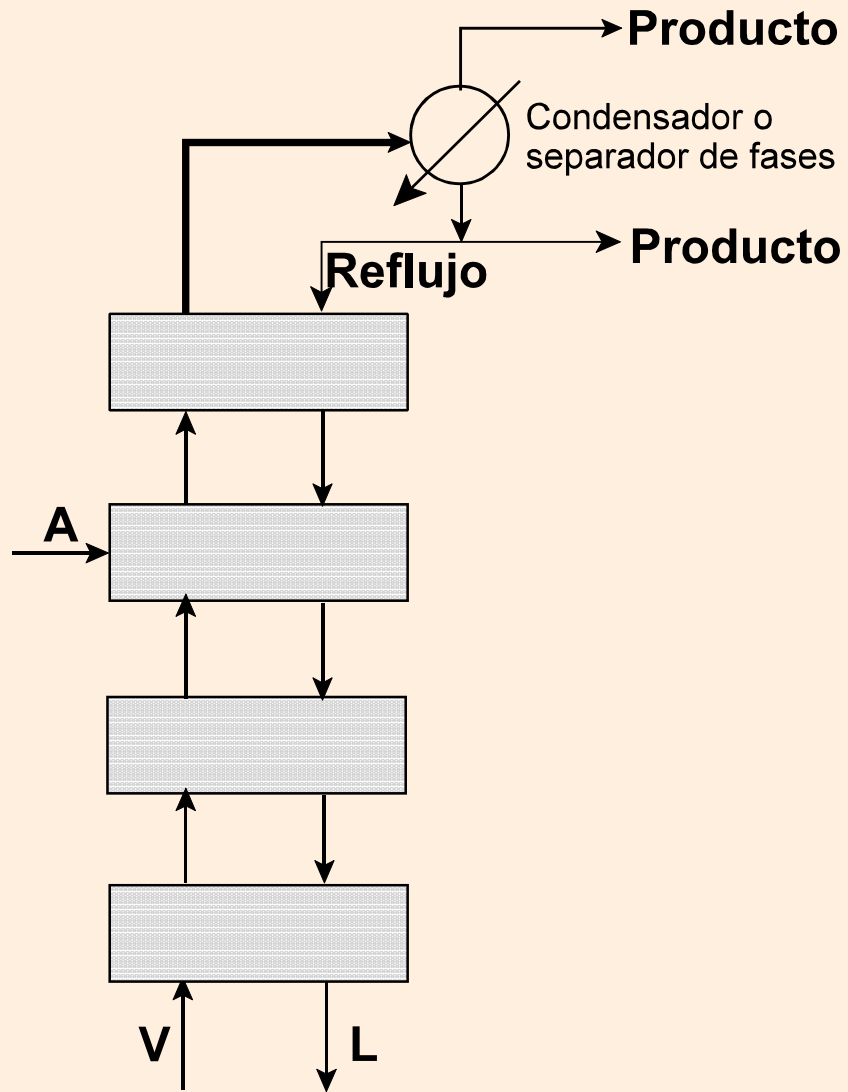


Figura 5.7: Reflujo.

5.5 Clasificación de las operaciones de separación

Criterios de clasificación de las operaciones de separación: superficie interfacial y mecanismo controlante:

- **Superficie interfacial:** Superficie que se forma entre las dos fases entre las que se produce el transporte de materia; la segunda fase puede generarse con un **agente energético de separación** (cambio de estado), o con un **agente material de separación** (fase ajena); en la migración selectiva de componentes la interfase es una membrana.
- **Mecanismo controlante:** Fenómeno mucho más lento que los demás y que determina la velocidad con que transcurre un proceso global; la transferencia de materia va acompañada de transporte de energía y cantidad de movimiento que pueden influir de modo decisivo.

La siguiente tabla muestra una relación de las operaciones de separación más habituales, clasificadas según los dos criterios mencionados.

OPERACIONES		Mecanismo controlante			
Fases		Materia	Energía	Materia + Energía	Momento
Sólido	Fluido (Gas o Líquido)	<ul style="list-style-type: none"> ● Adsorción / Desorción 			<ul style="list-style-type: none"> ● Filtración ● Sedimentación / Centrifugación
Sólido	Gas			<ul style="list-style-type: none"> ● Secado / Liofilización ● Sublimación 	
Sólido	Líquido	<ul style="list-style-type: none"> ● Lixiviación ● Intercambio iónico 		<ul style="list-style-type: none"> ● Cristalización 	<ul style="list-style-type: none"> ● Flotación
Líquido	Líquido	<ul style="list-style-type: none"> ● Extracción 			
Líquido	Vapor	<ul style="list-style-type: none"> ● Destilación / Rectificación 	<ul style="list-style-type: none"> ● Evaporación 		
Líquido	Gas	<ul style="list-style-type: none"> ● Absorción / Desabsorción 		<ul style="list-style-type: none"> ● Interacción aire - agua (Deshumidificación de aire, Humidificación de aire, Enfriamiento de agua) 	
Membranas		<ul style="list-style-type: none"> ● Difusión de gases ● Permeación de gases ● Diálisis ● Ósmosis inversa ● Ultrafiltración 			

5.6 Objetivos de las operaciones de separación

Se presentan en forma esquemática cada una de las operaciones de separación relacionadas en la tabla anterior. Se ofrece en cada caso la siguiente información:

- Denominación.
- Mecanismo controlante y superficie interfacial.
- Descripción del objetivo.
- Ejemplo de aplicación.

Adsorción (Materia; sólido - fluido):

Separación de uno o varios componentes de una mezcla fluida mediante un sólido adsorbente ajeno a la misma.

Separación de compuestos fenólicos en disolución acuosa mediante carbón activo.

Desorción (Materia; sólido - fluido):

Separación de las sustancias adsorbidas sobre un sólido mediante un disolvente líquido o gaseoso; operación inversa a la adsorción.

Recuperación de olefinas, previamente adsorbidas sobre zeolitas, mediante vapor de agua.

Lixiviación (Materia; sólido - líquido):

Separación de uno o varios componentes contenidos en una mezcla sólida mediante un disolvente líquido ajeno a la misma.

Separación del aceite de las semillas del cacahuete por tratamiento con n-hexano.

Intercambio iónico (Materia; sólido -líquido):

Separación de algunos de los iones de una disolución líquida mediante un sólido iónico con el que intercambia ciertos iones del mismo tipo de carga.

Ablandamiento de aguas duras (eliminación de iones Ca^{+2} y Mg^{+2}) utilizando resinas naturales (zeolitas) o sintéticas de intercambio catiónico, que liberan iones H^+ contenidos en su matriz.

Extracción (Materia; líquido - líquido):

Separación de los componentes de una mezcla líquida mediante un disolvente inmiscible con ella y ajeno a la misma.

Desparafinado (separación de hidrocarburos parafínicos) de aceites lubricantes mediante propano líquido.

Destilación (Materia; líquido - vapor):

Separación de los componentes de una mezcla líquida por vaporización parcial de la misma y condensación del vapor generado.

Obtención de etanol comercial a partir de mezclas hidroalcohólicas resultantes de fermentaciones artesanales.

Rectificación (Materia; líquido - vapor):

Separación de uno o varios componentes de una mezcla líquida por vaporizaciones y condensaciones parciales sucesivas para enriquecer el vapor en el componente más volátil.

Producción de aguardientes industriales a partir de residuos de fermentación.

Absorción (Materia; gas -líquido):

Separación de uno o más componentes de una mezcla gaseosa mediante su disolución selectiva en un líquido ajeno a la misma.

Separación del SO_2 de un gas de combustión mediante agua.

Agotamiento (Materia; líquido - gas):

Separación de uno o varios componentes de una mezcla líquida mediante un gas ajeno a la misma; operación inversa de la absorción.

Depuración de aguas contaminadas por compuestos volátiles mediante arrastre con aire.

Procesos con membranas (Materia; membranas):

Estos procesos no se fundamentan en el equilibrio entre fases, existiendo un medio ajeno al sistema que actúa como barrera de separación y que es atravesado por el componente que se separa, pero no por los demás. La separación se efectúa aprovechando algunos efectos especiales.

- ***Difusión de gases:***

- Separación de gases basada en la diferencia de difusividades efectivas de los componentes de la mezcla, que dependen del peso molecular del gas y del tamaño de los poros de la membrana.
- *Separación de los isótopos del uranio.*

- ***Permeación de gases:***

- Separación de gases basada en la diferencia de difusividad y solubilidad de los componentes de la mezcla a través de una membrana sólida no porosa.
- *Separación de helio del gas natural.*

- **Diálisis:**

- Separación de moléculas de distinto tamaño contenidas en líquidos a través de membranas porosas.
- *Reducción del contenido alcohólico de la cerveza.*

- **Ósmosis inversa:**

- Separación de disolventes a través de membranas semipermeables que permiten su paso, pero no el de solutos de bajo peso molecular, aplicando gradientes de presión superiores e inversos a la presión osmótica de la disolución.
- *Separación del agua de las sales en la potabilización del agua de mar.*

- **Ultrafiltración:**

- Separación de compuestos basada en su tamaño, forma o estructura química de su molécula, propiedades que son discriminadas por ciertas membranas poliméricas semipermeables.
- *Separación de sustancias coloidales en procesos de producción de vinos.*

Evaporación (Energía; líquido - vapor):

Separación de los componentes volátiles de una disolución en la que el soluto no es volátil, por generación de su vapor a partir de la misma mediante calefacción.

Concentración de zumos de fruta por eliminación del agua.

Secado (Materia + energía; sólido - gas):

Separación de un líquido que impregna un sólido mediante su vaporización en un gas, normalmente aire, ajeno al mismo.

Eliminación del agua de forrajes para su ensilado.

Liofilización (Materia + energía; sólido - gas):

Separación de un líquido que impregna un sólido mediante su congelación y posterior sublimación a vacío.

Deshidratación de extracto de café para la obtención de café instantáneo sólido.

Sublimación (Materia + energía; sólido - gas):

Separación de un componente de una mezcla sólida mediante su vaporización directa (sin pasar por estado líquido) por calefacción en el seno de una corriente gaseosa (frecuentemente aire) ajena a aquélla; cuando se trata de la operación inversa, es decir, se condensa directamente a sólido un componente de un vapor, recibe el mismo nombre.

*Separación del yodo contenido en las algas marinas (sólido a vapor);
purificación de azufre (vapor a sólido).*

Cristalización (Materia + energía; sólido - líquido):

Separación de un componente de una disolución líquida mediante contacto con una fase sólida generada a partir de aquélla.

Obtención de cloruro sólido a partir del agua del mar.

Interacción aire - agua (Materia + energía; líquido - gas):

La operación de separación incluida en las operaciones de interacción aire - agua es la deshumidificación de aire, es decir, la separación parcial del vapor de agua contenido en un aire húmedo mediante agua a una temperatura suficientemente baja. El proceso inverso, la humidificación de aire (incorporación de vapor de agua a un aire de baja humedad mediante agua a una temperatura suficientemente elevada), lleva aparejado un enfriamiento del agua; por ello, generalmente se estudia el proceso global de interacción aire - agua en conjunto.

Acondicionamiento de aire.

Filtración (Momento; sólido -fluido):

Separación de las partículas sólidas o líquidas suspendidas en un fluido mediante su retención sobre un material poroso que es atravesado por el fluido.

Clarificación de aguas residuales mediante lechos de arena.

Sedimentación (Momento; sólido -fluido):

Separación de partículas sólidas o líquidas de un fluido mediante la actuación de la gravedad.

Separación de la levadura en exceso en la fermentación de cerveza.

Centrifugación (Momento; sólido -fluido):

Separación de partículas sólidas o líquidas de un fluido aplicando una fuerza superior a la de la gravedad, acelerando el fluido mediante un movimiento giratorio; se trata en realidad de un proceso de sedimentación forzada.

Separación de la nata de la leche.

Flotación (Momento; sólido -líquido):

Separación de los componentes sólidos de una suspensión líquida por su diferencia de densidad y propiedades superficiales, que generalmente se potencian añadiendo “agentes de flotación”, como aire o agentes tensoactivos.

Separación de grasas minerales durante el tratamiento primario de las aguas residuales.

5.7 Las operaciones básicas de flujo de fluidos

Transporte de cantidad de movimiento debido a diferencias de velocidad. El rozamiento provocado por la viscosidad del fluido tiende a igualar las velocidades y produce una degradación de la energía mecánica.

Es necesario suministrar energía para conseguir la circulación del fluido; determinante en las operaciones, que se clasifican en dos grupos:

- **Operaciones de flujo interno:** El fluido circula por conducciones; se diseñan las tuberías, los dispositivos de impulsión, los de regulación del flujo y los de extracción de la energía mecánica contenida en el fluido.
- **Operaciones de flujo externo:** El fluido circula alrededor de partículas sólidas, en lechos; las operaciones más importantes son la **fluidización** (suspensión de partículas sólidas en el seno de un fluido ascendente), y el **transporte neumático** (arrastre de partículas sólidas por un gas).

5.8 Las operaciones básicas de transmisión de calor

Transporte de energía no mecánica, que se clasifica en dos grupos:

- **Aislamiento térmico:** Diseño de paredes con materiales de baja conductividad teórica para lograr condiciones adiabáticas.
- **Intercambio de calor sin cambio de fase: Calentamiento o enfriamiento de sólidos** a lo largo del tiempo, **diseño de cambiadores de calor**, dispositivos en los que se intercambia calor entre un fluido frío y otro caliente; **diseño de hornos**, en los que el calor generado por un combustible se transmite por radiación a un fluido que circula por tubos.

5.9 Otras operaciones básicas

Otras operaciones básicas que no encajan en las clasificaciones anteriores pero que pueden tener importancia:

- **Trituración y molienda:** Reducción de tamaño de materiales sólidos por compresión (trituration) o por fricción e impacto (molienda).
- **Tamizado:** Separación por tamaños de las partículas de un sólido a través de una malla (tamiz) de paso definido (luz).
- **Mezclado:** Puesta en contacto de diversos componentes para la obtención de una fase lo más homogénea posible; generalmente los líquidos se mezclan mediante un dispositivo de paletas introducido en el recipiente de mezcla, mientras que para mezclar sólidos se suele agitar el recipiente en su conjunto.
- **Almacenamiento:** Disposición de las materias primas o los productos en recipientes, principalmente para permitir la mejor interacción entre operaciones continuas y discontinuas; los sólidos suelen almacenarse a la intemperie o en silos, los líquidos en tanques y los gases en gasómetros o esferas (presión).

5.10 La selección del equipo

El equipo utilizado en la industria química puede ser clasificado en dos categorías:

- El **equipo genérico** (“proprietary”) es diseñado y construido por empresas especializadas: bombas, compresores, filtros, centrífugas.
- El **equipo específico** (“non-proprietary”) se diseña de forma especial y única para procesos particulares: cambiadores de calor, columnas de destilación, reactores.

El ingeniero químico ha de elegir y especificar el equipo necesario para una función particular:

- Consultar a los proveedores las especificaciones del equipo.
- Colaborar en la modificación de equipo normalizado.

Como la utilización de equipo normalizado reduce los costes, el ingeniero químico generalmente selecciona y escala el equipo.

Se presentan esquemáticamente los equipos más utilizados, ofreciendo la siguiente estructura:

- Denominación de la operación y referencia al esquema gráfico.
- Mención al equipo.
- Forma de operación
- Esquema gráfico.

5.11 Equipos para operaciones de separación

Adsorción / Desorción (Figura [5.8](#)):

La adsorción normalmente se lleva a cabo en el interior de una columna rellena con el sólido adsorbente formando un lecho fijo, que una vez ha alcanzado su capacidad máxima de adsorción ha de ser sometido a la operación inversa de la desorción (regeneración del sólido).

En la mayoría de las ocasiones esta operación, que sería discontinua, se realiza en forma continua colocando dos lechos adsorbentes en paralelo; en un momento dado uno de ellos está en operación y el otro está siendo regenerado (calentando el lecho y/o por arrastre con un gas inerte), con lo que la alimentación puede circular de forma continua a pesar de que la operación en cada lecho es discontinua.

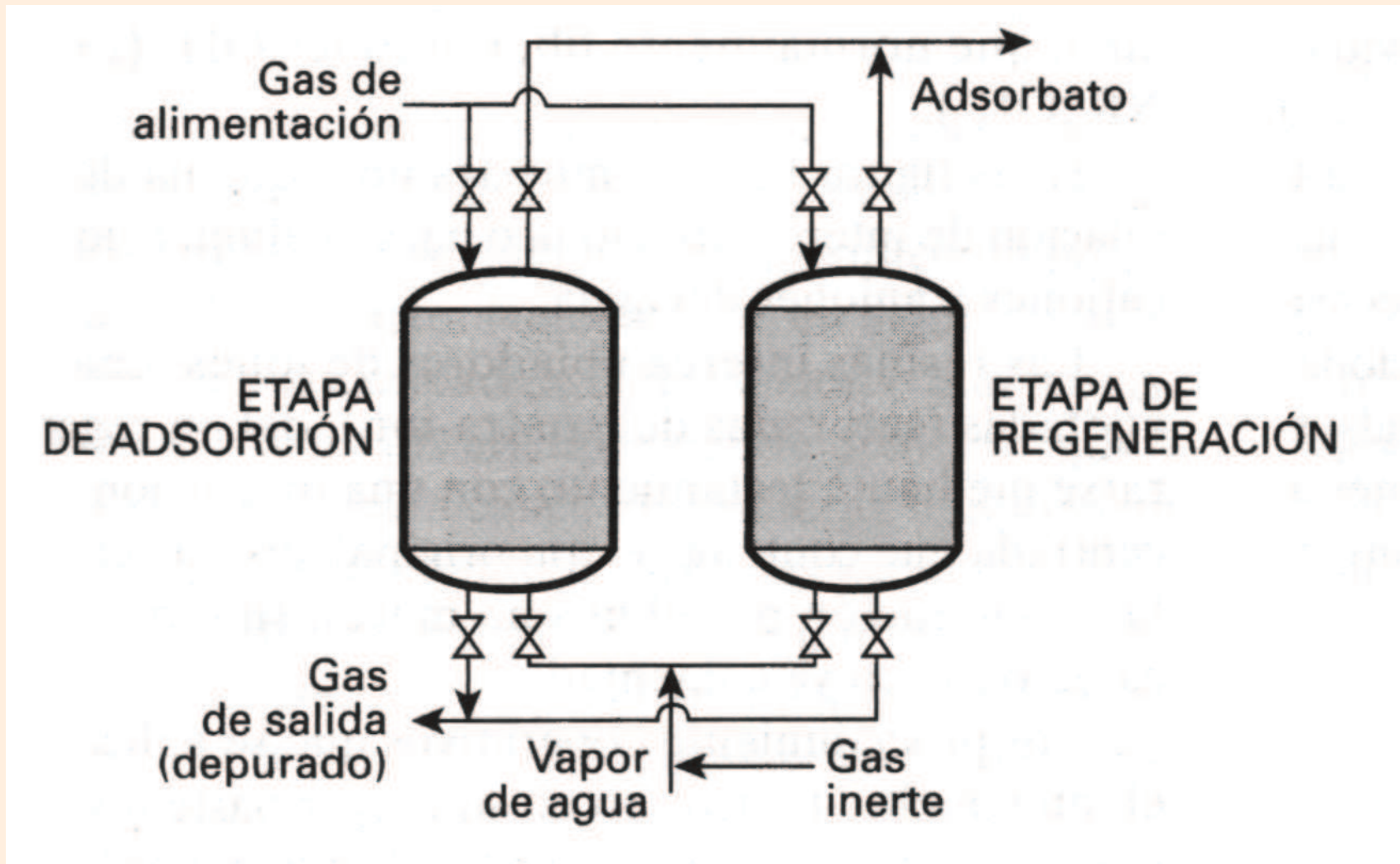


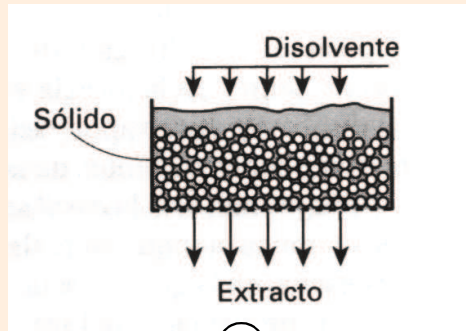
Figura 5.8: Adsorción por ciclos.

Lixiviación(Figura [5.9](#)):

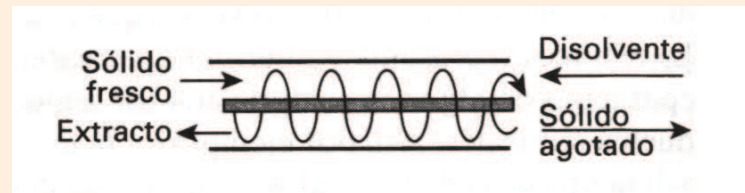
El equipo que se utiliza en lixiviación es muy variado, ya que la operación puede llevarse a cabo por cargas, en semicontinuo o en continuo, en función del sistema involucrado en la separación.

Si se atiende a la forma de manipular la fase sólida, la lixiviación puede realizarse en:

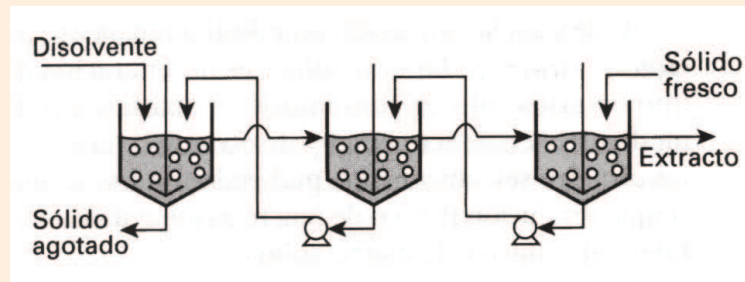
- **Lechos fijos**, a veces denominados “lechos percoladores”, sobre los que se vierte el disolvente líquido.
- **Lechos móviles**, en los que el disolvente se desplaza en contracorriente con el sólido, que se mueve mediante tornillos sinfín, cangilones, etc.
- **Tanques agitados**, en los que el sólido (generalmente si sus partículas son pequeñas) se suspende en el disolvente por agitación y luego se separa por sedimentación.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.9: Lixiviación:

- a) Lecho fijo.
- b) Lecho móvil.
- c) Tanques agitados.

Intercambio iónico (Figura [5.10](#)):

El intercambio iónico se aplica principalmente al tratamiento de aguas, utilizando de forma consecutiva resinas de intercambio catiónico y de intercambio aniónico.

La operación se lleva a cabo haciendo pasar la alimentación por sendos lechos fijos de resinas catiónica y aniónica dispuestos en el interior de columnas. Una vez agotadas las resinas, deben regenerarse mediante tratamiento con una disolución concentrada que contenga el ion original.

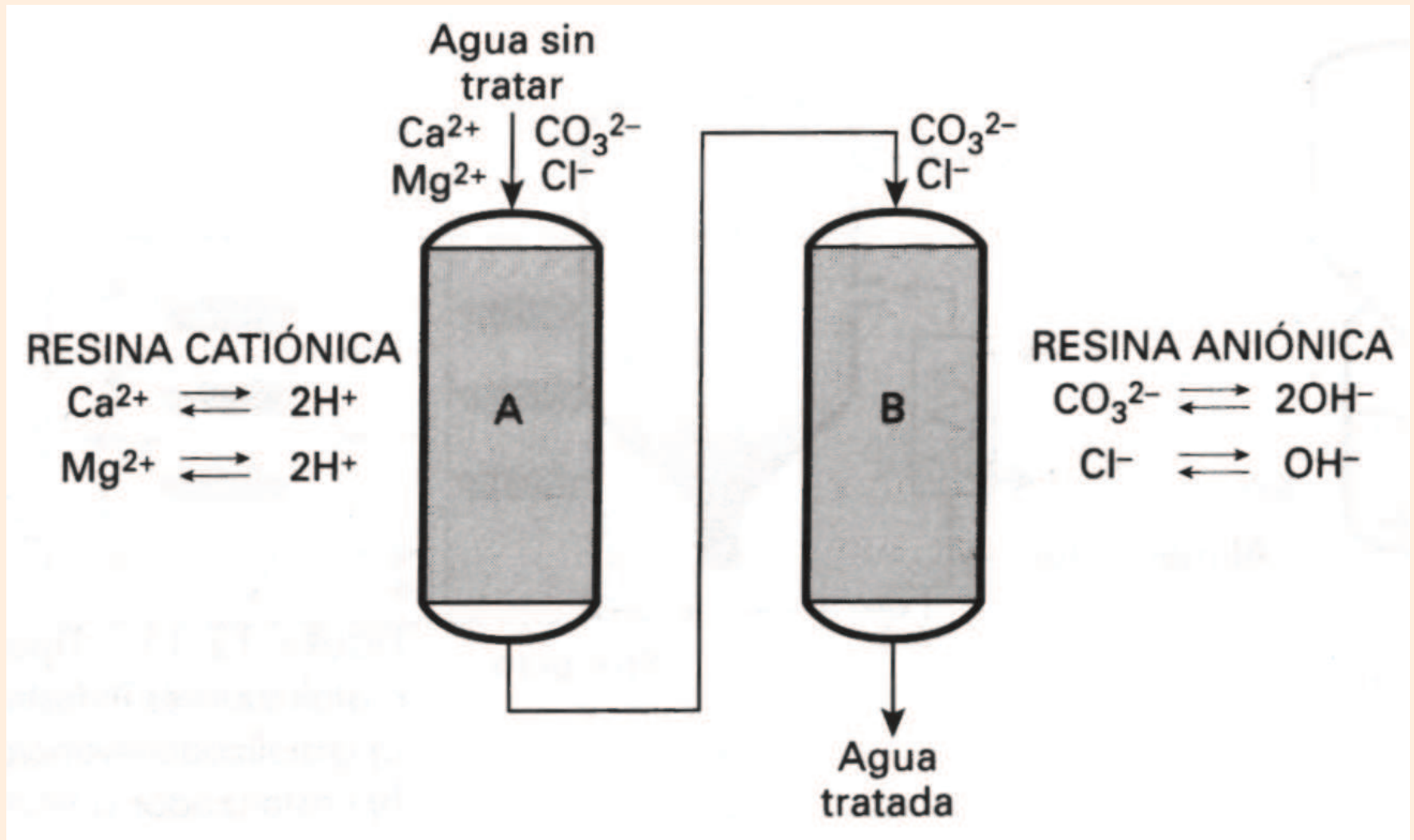


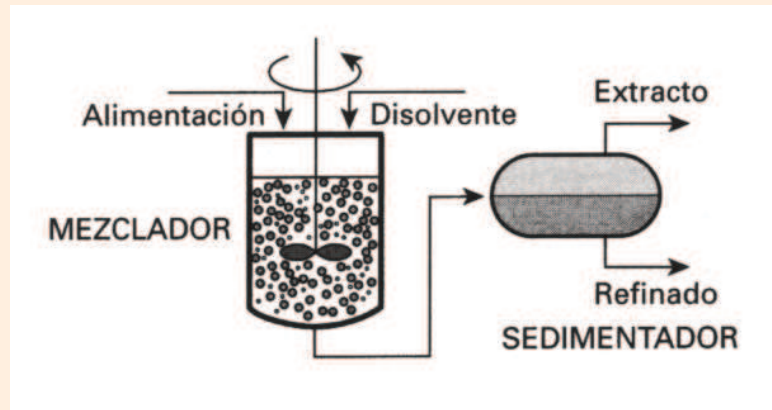
Figura 5.10: Intercambio iónico.

Extracción (Figura [5.11](#)):

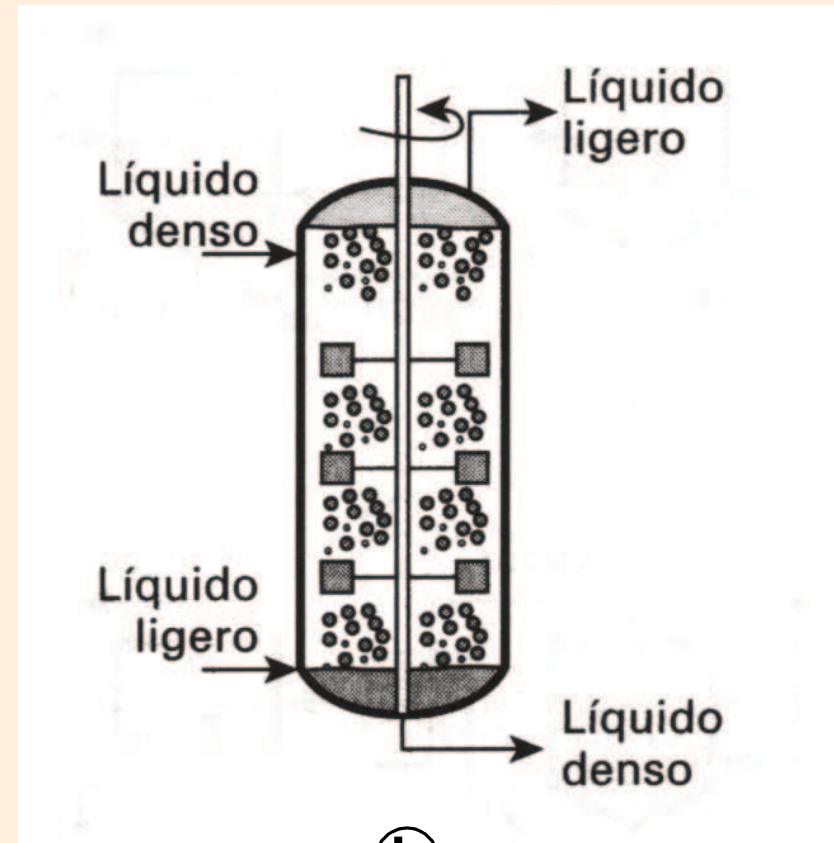
La extracción tiene lugar en **extractores**, en los que puede utilizarse agitación mecánica o en los que la agitación se puede producir por la propia circulación de los fluidos; una vez puestas en contacto íntimo las fases para conseguir la transferencia de materia, se procede a su separación.

Entre los equipos más utilizados se encuentran los de contacto discontinuo, dentro de los que se distinguen dos grandes grupos:

- En los **mezcladores-sedimentadores** los fluidos son agitados mecánicamente en el mezclador, dispersándose una de las dos fases en el seno de la otra. La dispersión resultante se lleva al sedimentador para separar de nuevo las dos fases.
- En las **columnas de extracción** (de platos o agitadas) la mezcla se produce por el propio movimiento de los fluidos, las gotas de la fase que ascienden dispersas coalescen entre las discontinuidades (platos o paletas) y vuelven a formarse cuando las atraviesan de nuevo. Por su parte, la fase pesada recorre las etapas en contacto con las gotas ascendentes y desciende como fase continua a la etapa inferior.



a



b

Figura 5.11: Extractores de contacto discontinuo:
 a) Mezclador-sedimentador.
 b) Columna de extracción (agitada).

Destilación / Rectificación (Figura [5.12](#)):

La destilación o la rectificación se llevan a cabo habitualmente en **columnas de platos**, aunque también pueden utilizarse columnas de relleno (véase Absorción / Desabsorción)

Las columnas de platos contienen superficies planas que dividen la columna en etapas y retienen una cierta cantidad de líquido en su superficie, a través del cual se hace burbujear la fase vapor que asciende por la columna, consiguiéndose así un buen contacto entre ambas fases. El líquido de un plato cae al plato siguiente por un rebosadero situado en un extremo. Según la forma del dispositivo que dispersa la fase vapor a través del líquido se distingue entre *platos perforados* (simples orificios con tapas que hacen de válvulas) o *platos de campanas* (más sofisticados y, por tanto, más costosos).

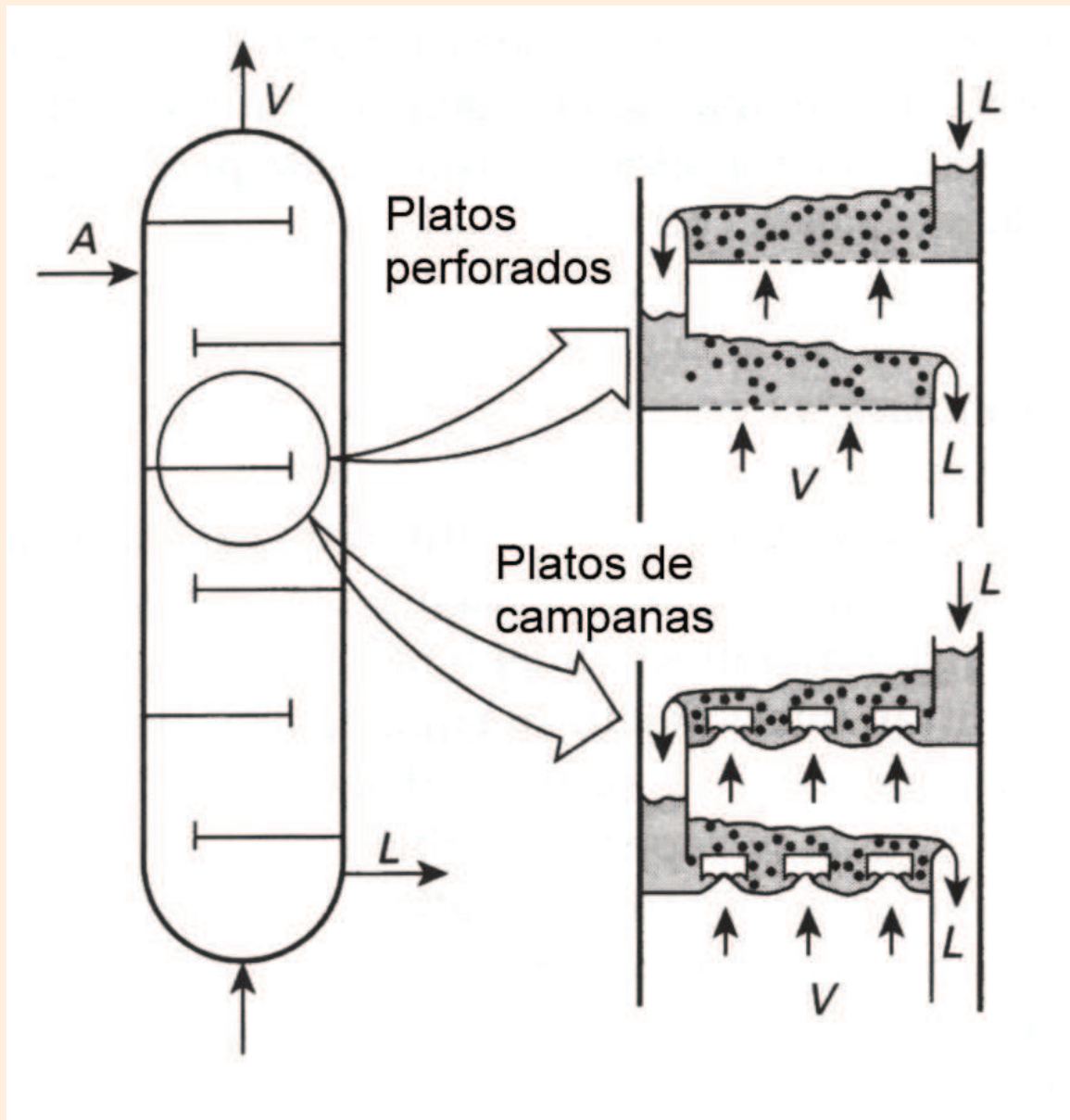


Figura 5.12: Columna de platos.

Absorción / Desabsorción (Figura [5.13](#)):

La absorción o la desabsorción se llevan a cabo habitualmente en **columnas de relleno**, aunque también pueden utilizarse columnas de platos (véase Destilación / Rectificación).

Las columnas de relleno suelen ser cilindros de relación altura/diámetro elevada (alrededor de 10), llenas en su interior de elementos sólidos pequeños (menores que la octava parte del diámetro) distribuidos al azar o empaquetados e inertes a las fases circulantes. La corriente de líquido se rompe en pequeñas corrientes al caer sobre los elementos de relleno y se dispersa resbalando por su superficie en forma de película o gotas, lo que permite un íntimo contacto con la fase gaseosa que circula en sentido contrario. En el diseño de los rellenos se persigue el objetivo principal de lograr una elevada superficie por unidad de volumen, baja densidad y alta resistencia mecánica.

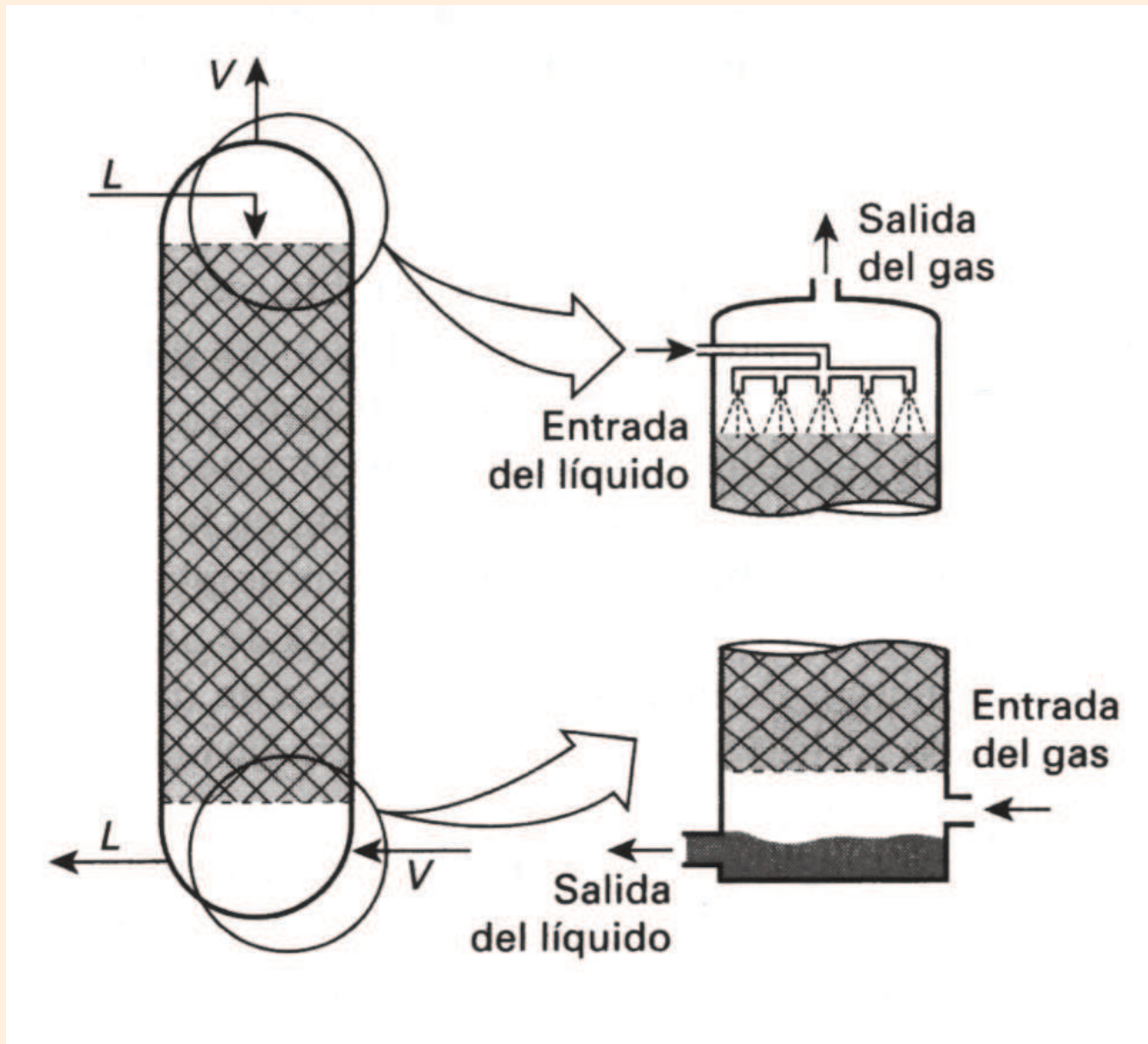


Figura 5.13: Columna de relleno.

Procesos con membranas (Figura [5.14](#)):

Existen diversos modelos de aparatos para llevar a cabo los procesos con membranas (de los cuáles el más utilizado es la ósmosis inversa), siendo los más extendidos los de difusión radial o cartuchos, ya que están formados por membranas planas, fáciles de fabricar, arrolladas en espiral formando un cilindro, lo que incrementa su relación superficie/volumen.

La disolución que se va a separar entra por la periferia de uno de los extremos del cilindro y va circulando hacia el otro extremo. Durante su recorrido el disolvente atraviesa las membranas semipermeables migrando hacia el centro, por donde sale, mientras que la disolución concentrada no atraviesa las membranas y sale por la periferia. La separación entre las membranas que forman el cartucho se consigue con láminas espaciadoras impermeables y una rejilla.

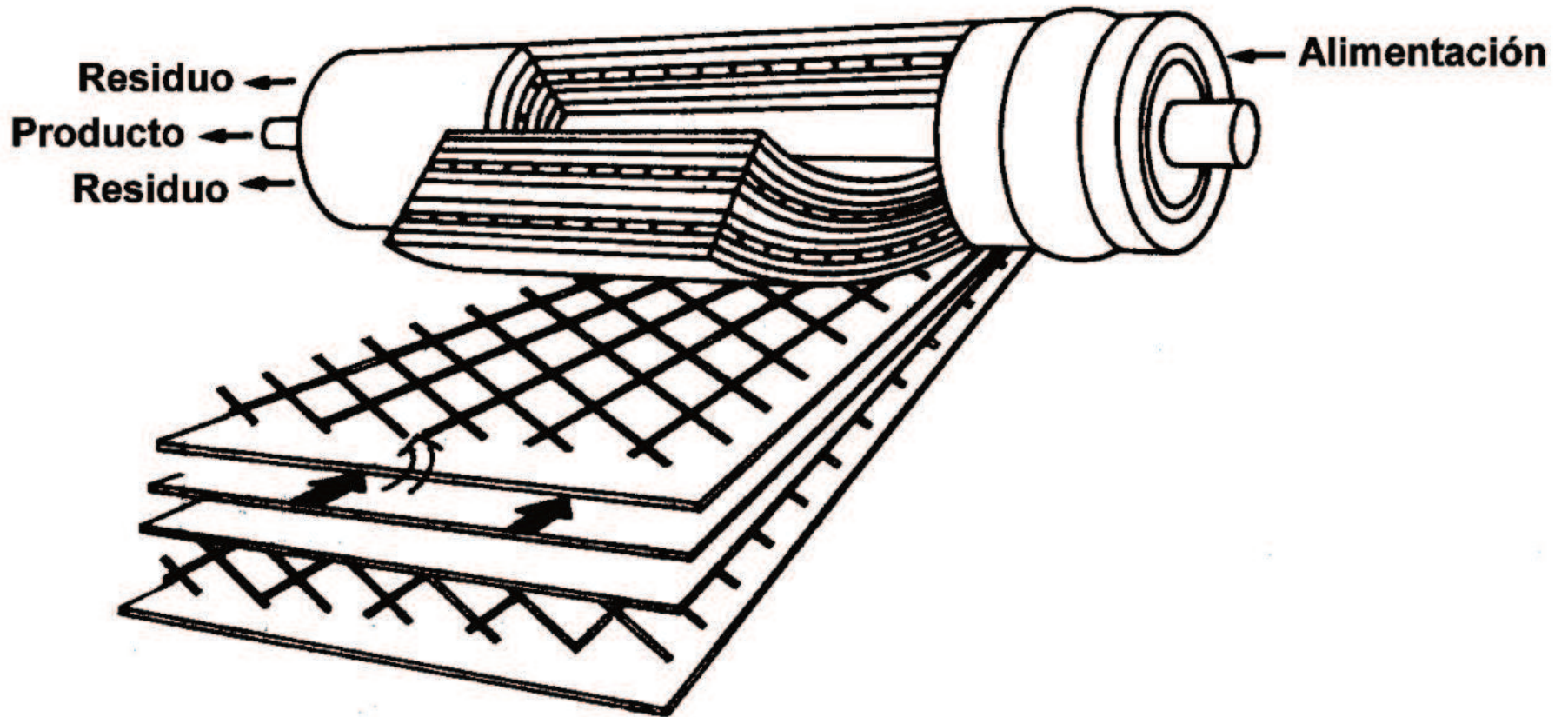
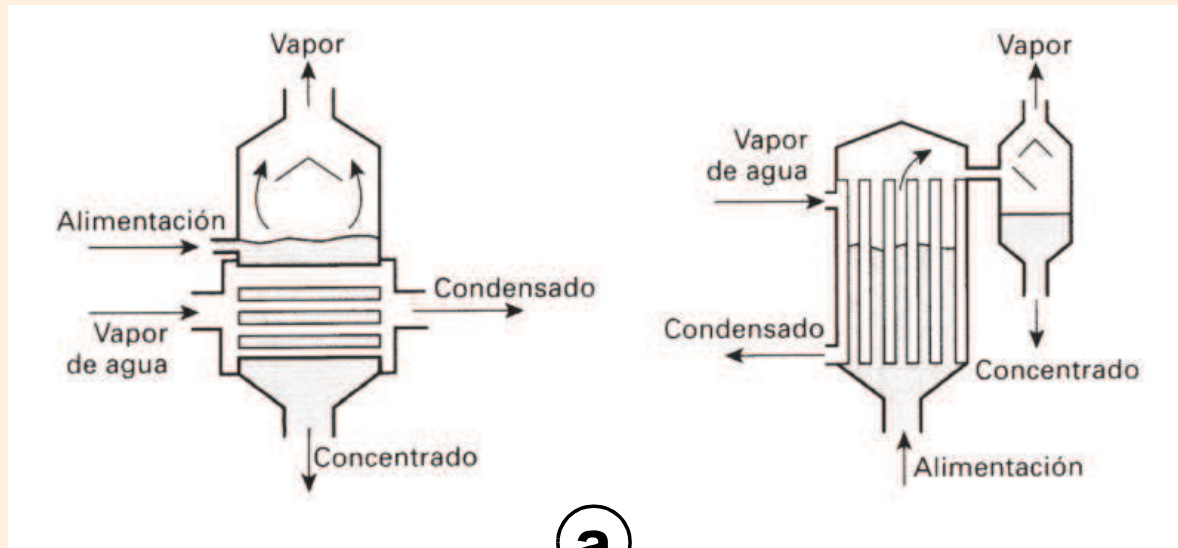


Figura 5.14: Cartucho para ósmosis inversa.

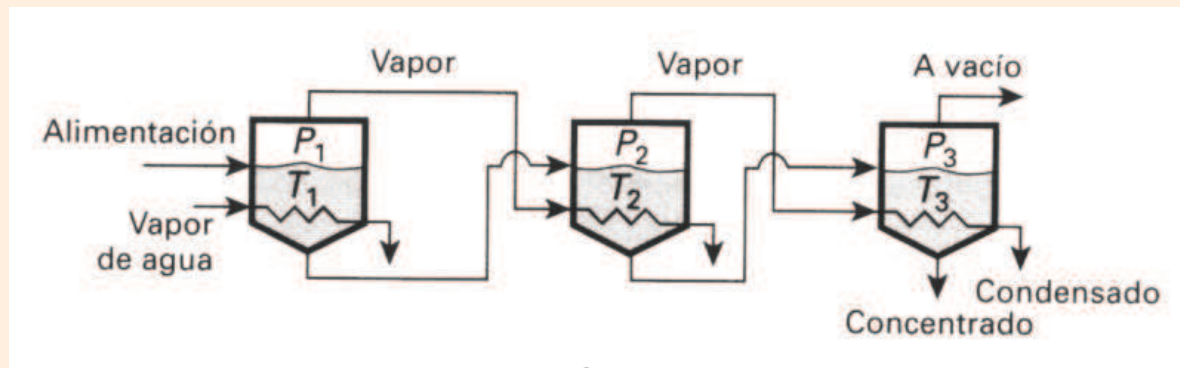
Evaporación (Figura [5.15](#)):

Esta operación se lleva a cabo en aparatos denominados **evaporadores**, cuyos tipos y condiciones de operación dependen de la disolución que se va a tratar.

El calor, que controla el proceso, se suministra generalmente en forma de vapor de agua condensante en el interior de tubos sumergidos en la disolución. Generalmente la evaporación se lleva a cabo en varias etapas para mejorar el aprovechamiento energético (*“múltiple efecto”*): el vapor generado en un efecto se aprovecha en otro como medio de calefacción.



a



b

Figura 5.15:

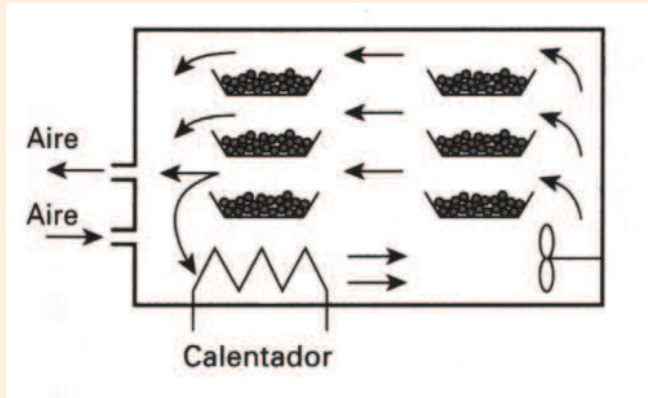
- a) Evaporadores de tubos.
- b) Evaporación en múltiple efecto.

Secado / Liofilización / Sublimación (Figura [5.16](#)):

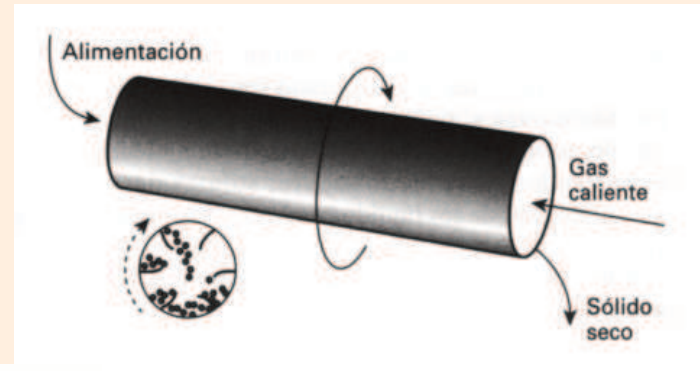
Hay muchos tipos de aparatos secadores, denominados genéricamente **secaderos**. Casi todos ellos están basados en poner en contacto el sólido húmedo finamente dividido con una corriente de aire caliente no saturado. Para la liofilización se congela previamente el sólido húmedo y posteriormente se somete a vacío para producir una sublimación.

Los secaderos comerciales más comunes son:

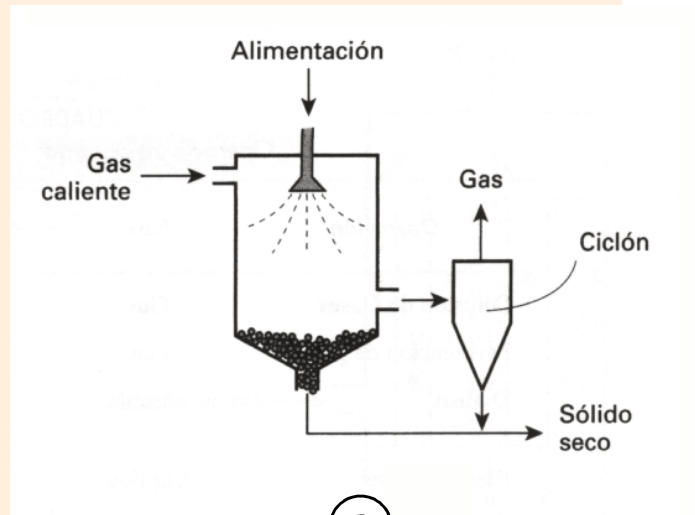
- Los **secaderos de bandejas**, en los que el sólido se deposita en capas de poca profundidad y el aire circula por la superficie del sólido.
- Los **secaderos rotativos**, en los que el sólido desciende a lo largo de un cilindro rotatorio inclinado, secándose por acción del aire caliente que circula en contracorriente.
- Los **secaderos de pulverización**, en los que la suspensión de sólido, en forma de gotas, se pone en contacto brusco con aire caliente a elevada temperatura.



a



b



c

Figura 5.16: Secaderos:

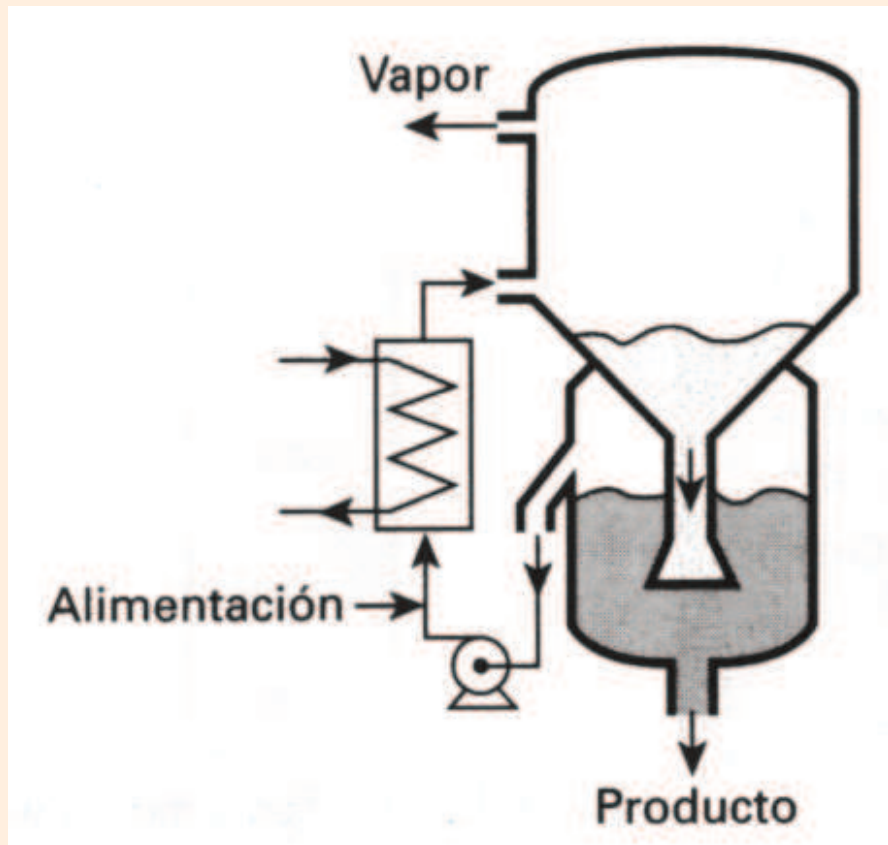
- a) De bandejas.
- b) Rotativo.
- c) De pulverización.

Cristalización (Figura [5.17](#)):

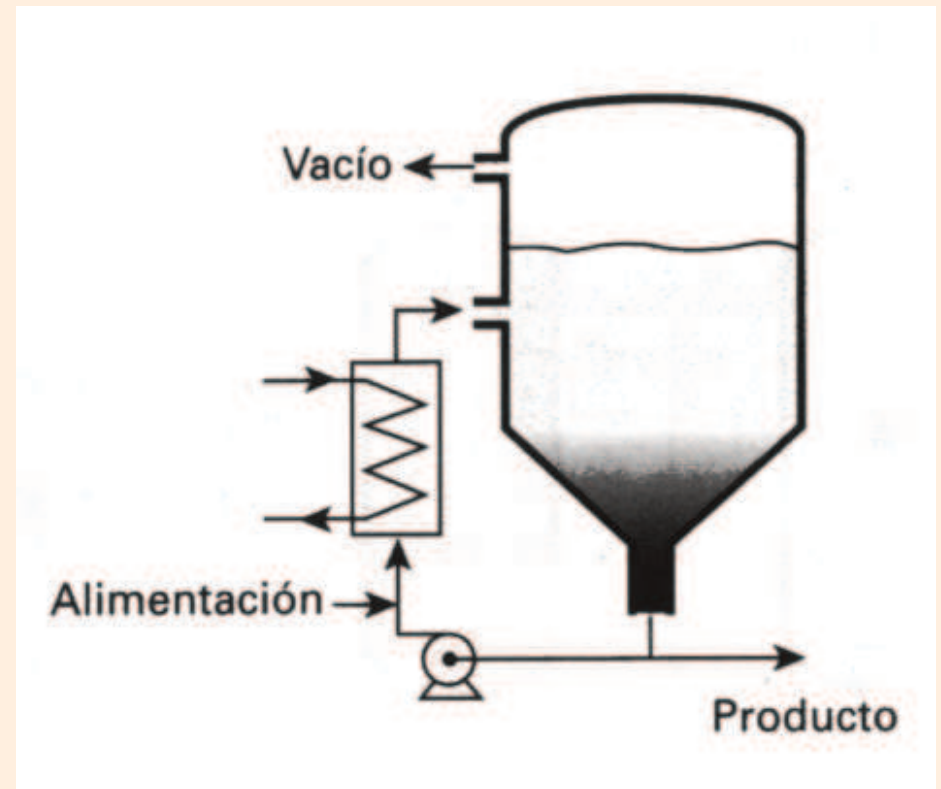
La cristalización se lleva a cabo en dispositivos denominados **cristalizadores**, cuyo tipo y modo de operación dependen de la forma de la curva de solubilidad y de la naturaleza de la disolución. Si bien en algunas aplicaciones se emplea la operación por cargas, en general los cristalizadores operan de modo continuo.

Según el modo en que se produce la sobresaturación de la disolución, los cristalizadores pueden ser:

- **Cristalizadores de tanque** (por cargas), en los que la sobre saturación se produce por enfriamiento, sin evaporación apreciable (útiles cuando la solubilidad varía mucho con la temperatura).
- **Cristalizadores-evaporadores**, en los que la sobresaturación se produce por evaporación, sin enfriamiento apreciable (útiles cuando la solubilidad no varía con la temperatura).
- **Cristalizadores de vacío**, en los que se combina el enfriamiento adiabático y la evaporación (útiles a bajas temperaturas).



a



b

Figura 5.17: Cristalizadores continuos:
a) Cristalizador-evaporador.
b) Cristalizador de vacío.

Interacción aire - agua (Figura [5.18](#)):

Bajo el punto de vista de los procesos industriales, la faceta más importante de las operaciones de interacción aire-agua es el enfriamiento de agua, que se lleva a cabo en **torres de enfriamiento** y se utiliza para enfriar grandes volúmenes de agua caliente procedentes de cambiadores de calor.

En las torres de enfriamiento, el agua caliente, que se introduce mediante pulverizadores por la parte superior, desciende atravesando el relleno dispuesto en su interior en contracorriente con el aire ascendente y abandona el sistema por su parte inferior. A su vez, el aire asciende por convección natural o forzada (impulsado por una soplante o un ventilador).

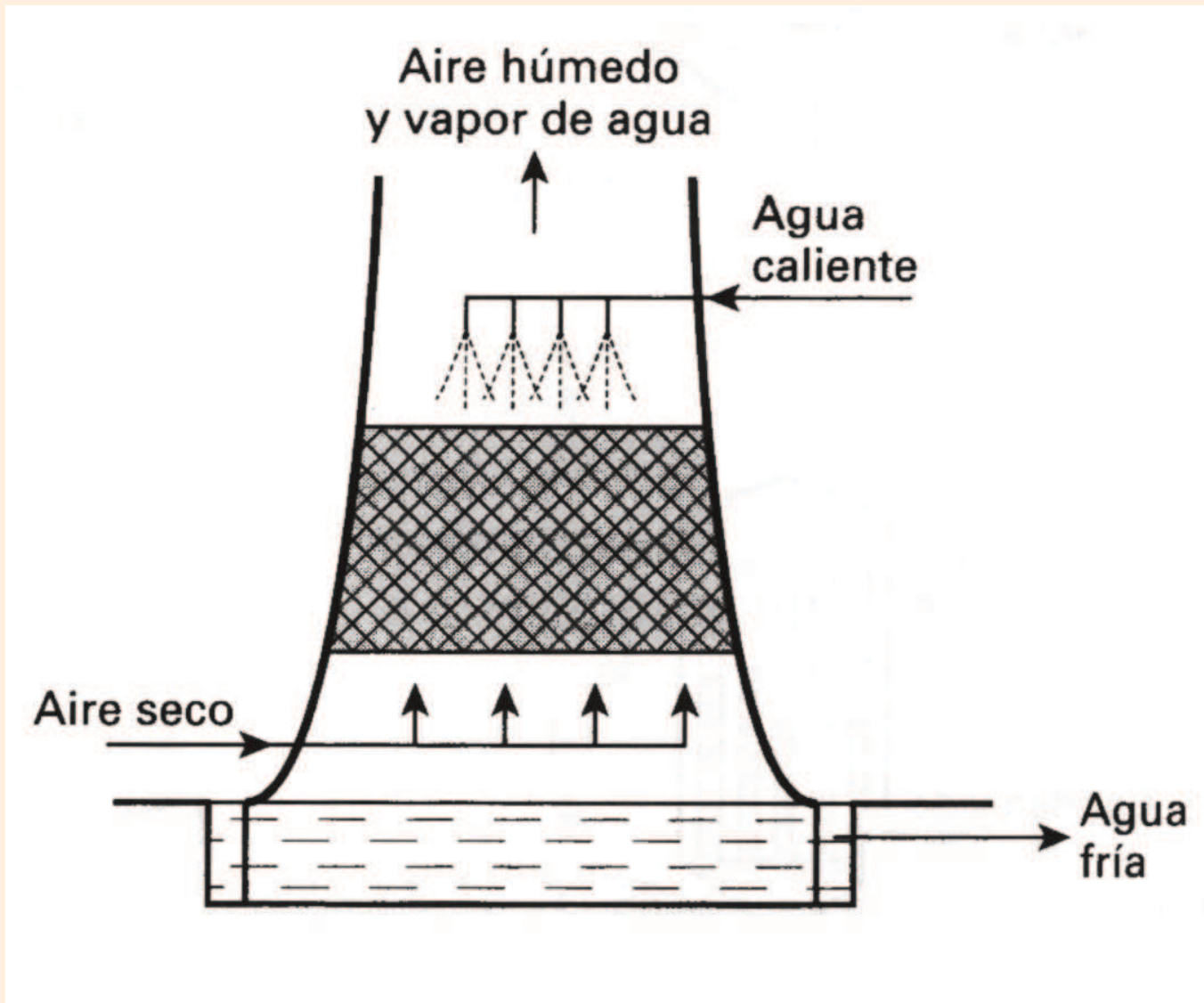


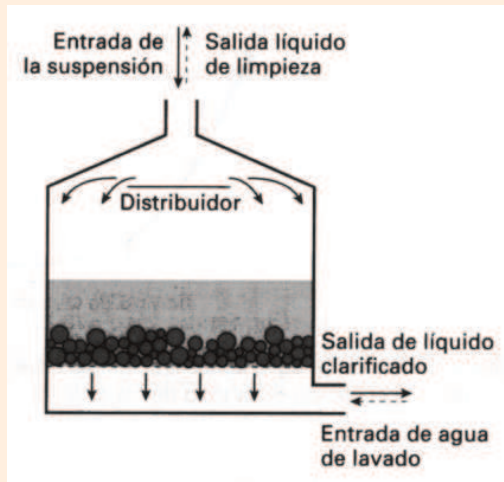
Figura 5.18: Torre de enfriamiento de agua.

Filtración (Figura [5.19](#)):

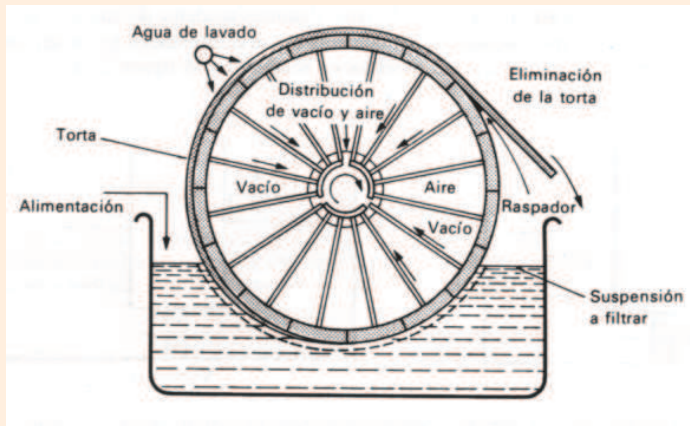
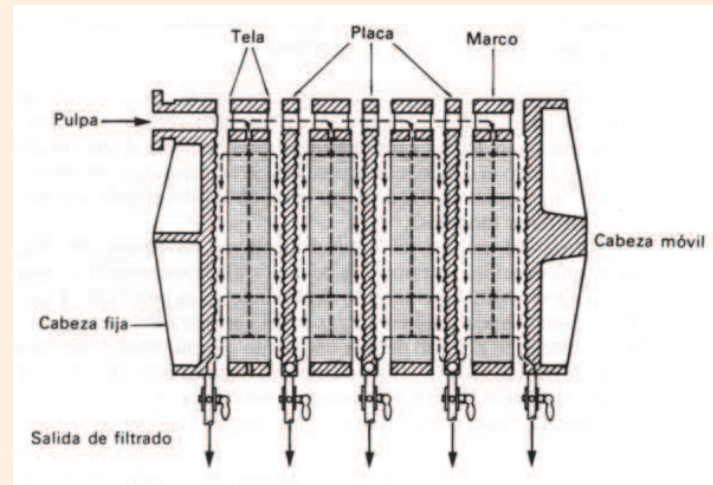
Los dispositivos en los que se lleva a cabo la filtración se denominan **filtros** y el factor más importante en su elección es la resistencia de la torta, ya que el crecimiento de su espesor hace que esa resistencia aumente y, por tanto, ha de establecerse una diferencia de presiones a ambos lados del filtro.

Según se aplique la diferencia de presión, los filtros de sólidos suspendidos en líquidos se clasifican en:

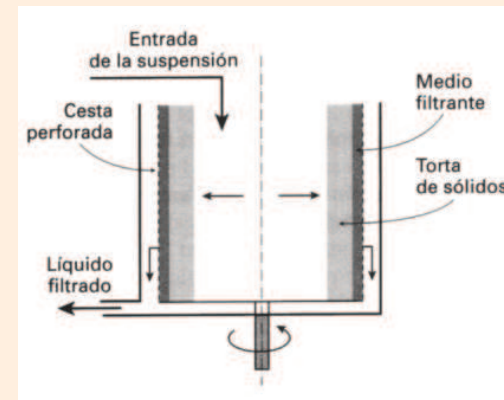
- **Filtros de presión**, en los que el filtrado se encuentra a presión atmosférica y la suspensión alimentada a una presión superior, lo que puede conseguirse mediante la simple aplicación de la fuerza de la gravedad (*filtros de gravedad*) o aplicando fuerza de impulsión mediante una bomba (*filtros prensa*).
- **Filtros de vacío**, en los que la alimentación está a presión atmosférica y el filtrado a una presión inferior, lo que se consigue haciendo vacío en *tambores* o *discos* rotatorios.
- **Filtros centrífugos**, en los que la diferencia de presiones se aumenta por centrifugación, haciendo girar un tambor sobre un eje a velocidad elevada.



a



b



c

Figura 5.19: Filtros:

- a) De presión.
- b) De vacío.
- c) Centrífugo.

Sedimentación (Figura [5.20](#)):

La sedimentación se lleva a cabo en dispositivos denominados **sedimentadores**, **decantadores** (si el producto valioso es el líquido) o **espesadores** (si el producto valioso es el sólido).

Un sedimentador continuo consiste en un depósito cilíndrico que suele tener fondo cónico de poca inclinación. La suspensión se alimenta por el centro del sedimentador, a una cierta profundidad por debajo del nivel del líquido y el líquido claro se retira por la parte superior a través de un rebosadero. Para facilitar la separación, estos equipos están dotados de unos rastrillos que giran lentamente, desplazando los sólidos hacia la parte central del fondo, desde donde se retiran mediante una bomba de lodos.

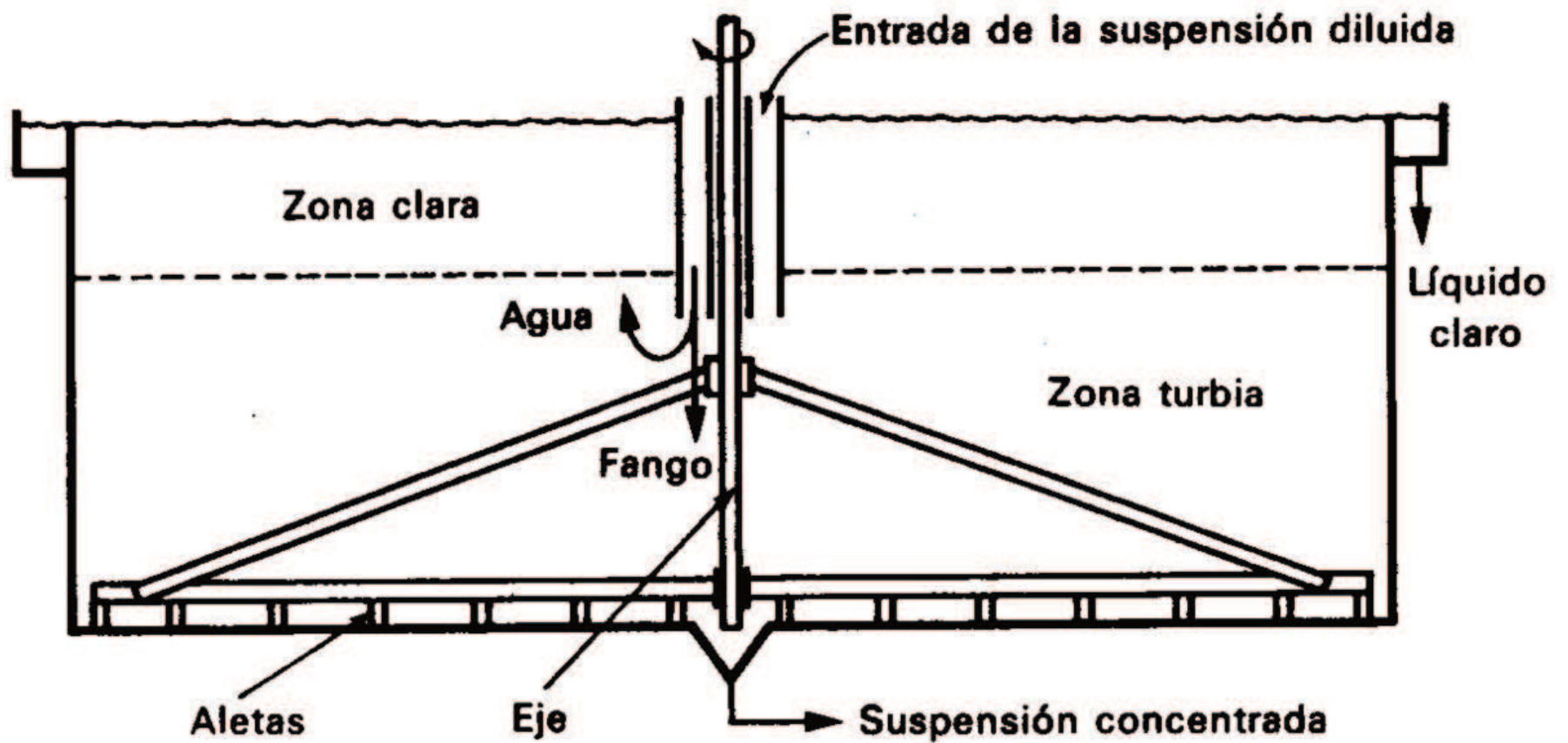


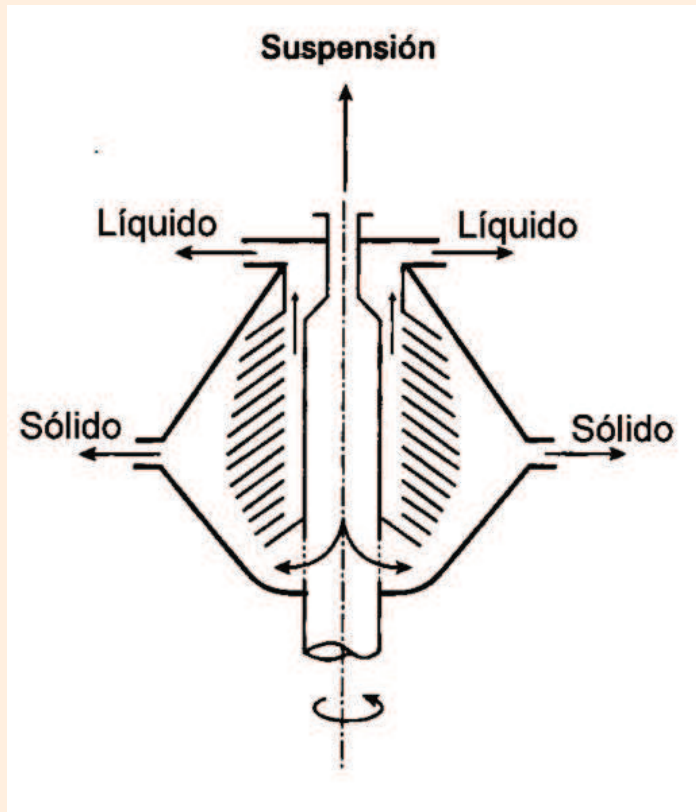
Figura 5.20: Sedimentador

Centrifugación (Figura [5.21](#)):

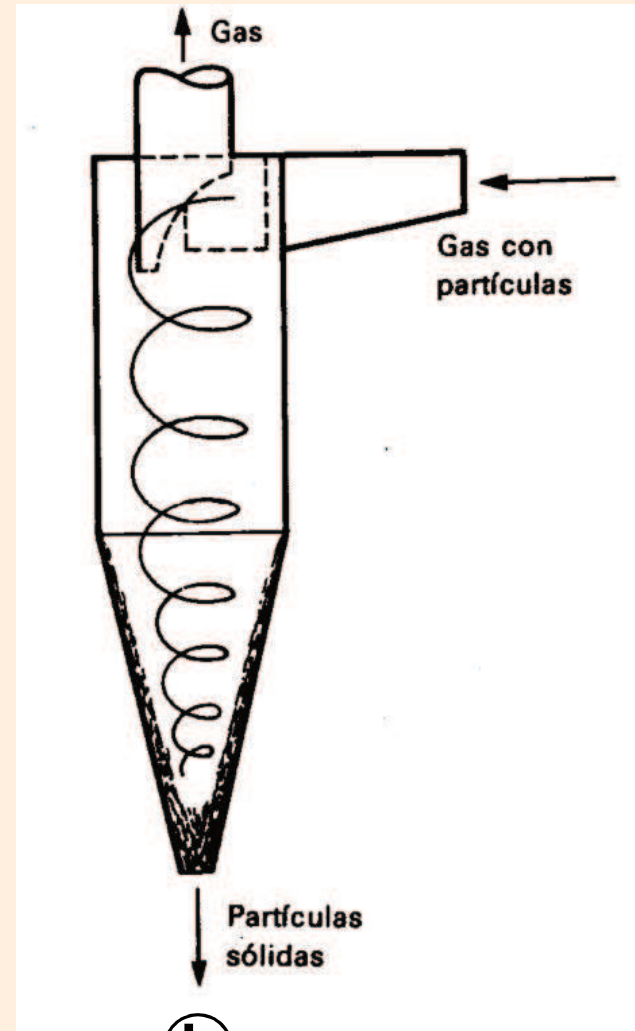
La centrifugación para la separación de sólidos de un líquido se desarrolla en aparatos denominados sedimentadores centrífugos, o simplemente, **centrífugas**; la centrifugación para la separación de sólidos de un gas se desarrolla en aparatos denominados separadores ciclónicos, o simplemente, **ciclones**.

Las centrífugas más habituales operan de forma continua y disponen de una parte móvil giratoria (rotor), que proporciona la energía de rotación a la suspensión y una parte fija diseñada para guiar y separar las dos fases, densa y ligera, que constituyen las dos corrientes de salida.

Los ciclones no tienen partes móviles y se basan en aprovechar la energía cinética de la corriente gaseosa que entra tangencialmente, haciendo que ésta recorra una trayectoria en espiral o hélice, donde la inercia hace desplazarse hacia el exterior a las partículas más densas; en la parte cónica inferior se recogen los sólidos y el gas sale por la parte superior.



a



b

Figura 5.21: Aparatos de centrifugación:
 a) Centrifuga de discos.
 b) Ciclón.

Flotación (Figura [5.22](#)):

La flotación se lleva a cabo en grandes recipientes abiertos denominados **células de flotación**, en los que penetra por su parte inferior una corriente de aire muy subdividida. La entrada de la suspensión es continua y en la mayoría de los casos el aire se inyecta a presión (células neumáticas).

En las células neumáticas de flotación la suspensión penetra por un extremo del tanque, atravesándolo longitudinalmente; en su recorrido la suspensión encuentra una corriente ascendente de burbujas de aire que arrastra las partículas, formando la espuma, que se retira por la parte superior, y mantiene el baño en continua agitación.

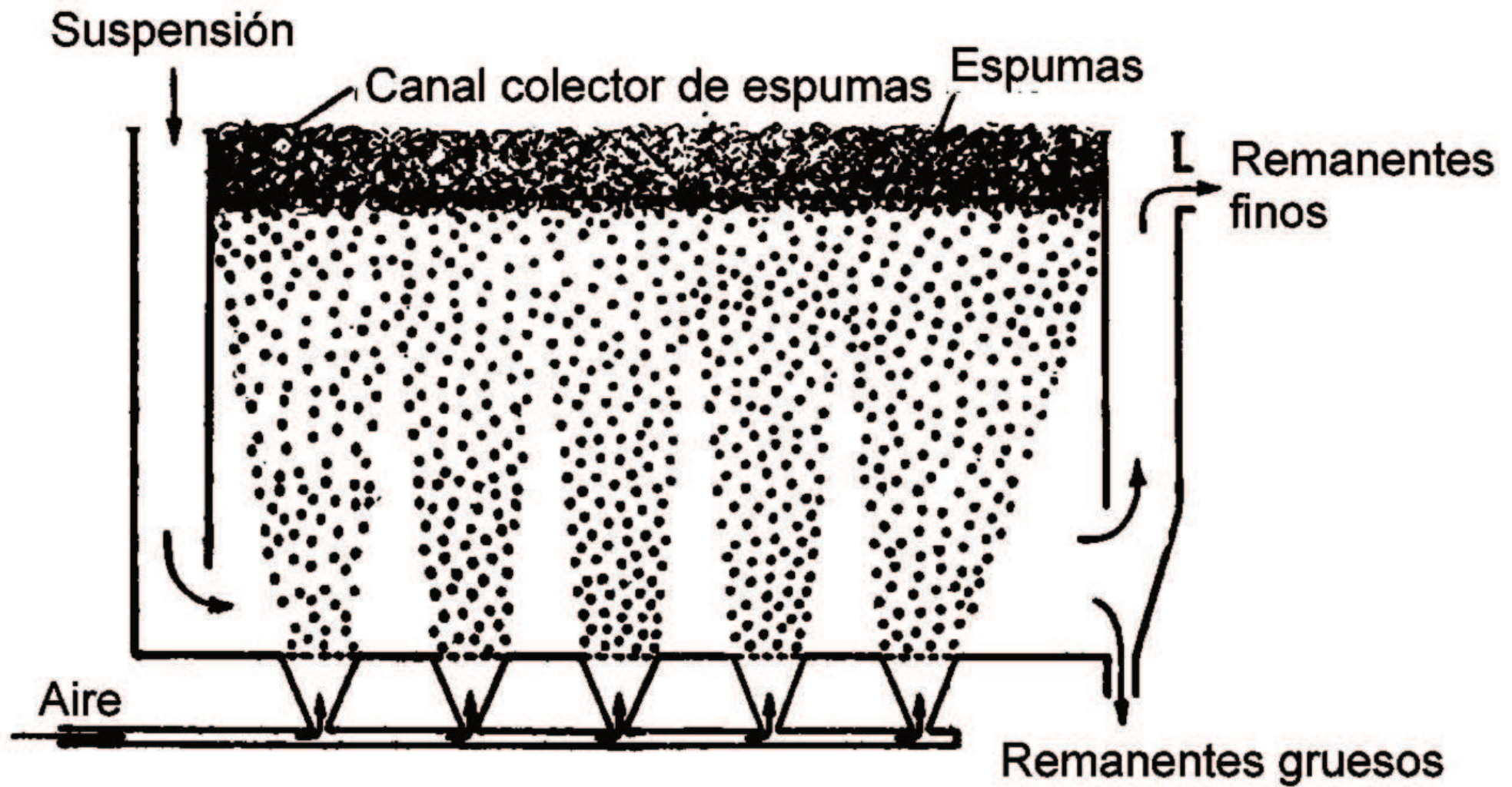


Figura 5.22: Célula neumática de flotación.

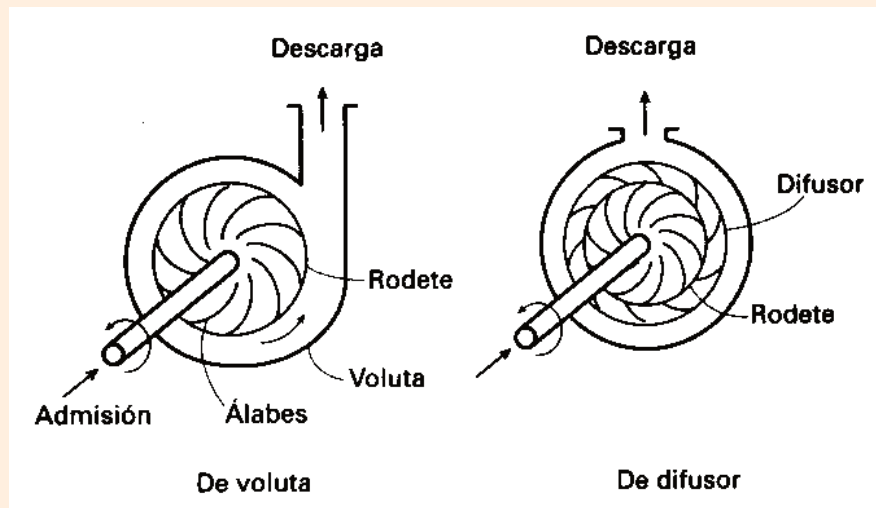
5.12 Equipos para flujo de fluidos

Impulsión de líquidos (Figura [5.23](#)):

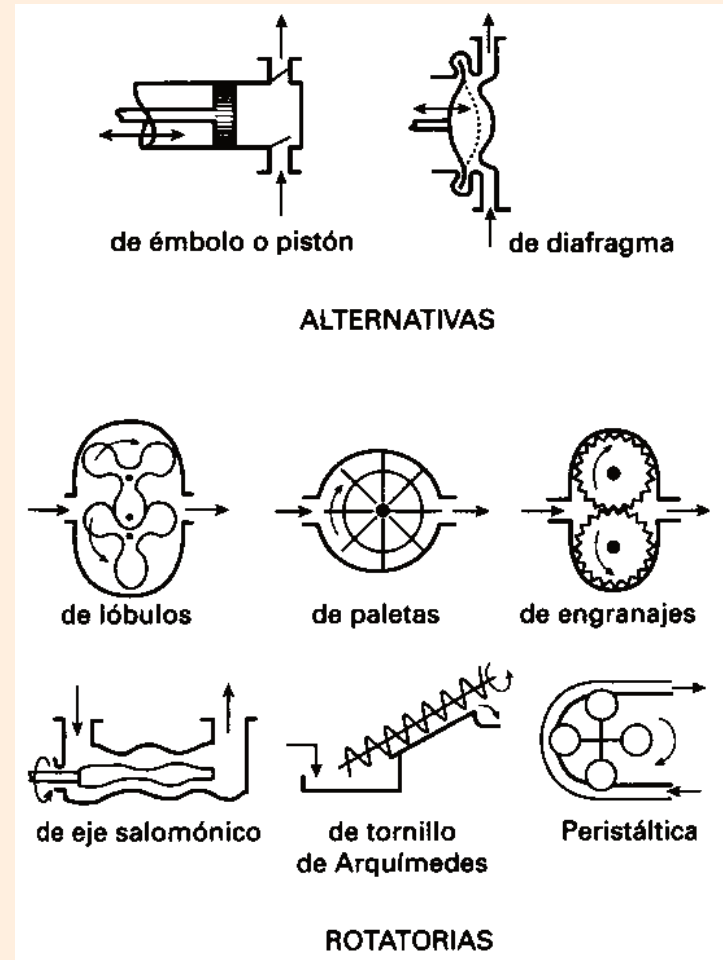
Los aparatos utilizados para la impulsión de líquidos se denominan **bombas**, que presentan en cada caso unas características determinadas, como su *capacidad* (caudal que pueden suministrar) y su *carga* (altura a la que pueden impulsar un líquido).

Pueden distinguirse dos tipos principales de bombas:

- Las **bombas centrífugas** están basadas en suministrar al líquido energía cinética de rotación mediante unas paletas o álabes giratorios, lo que proporciona elevadas capacidades de circulación pero con una carga limitada.
- Las **bombas volumétricas** se basan en impulsar el líquido por acción de unas palas que empujan porciones del líquido, a una capacidad relativamente baja, pero pudiendo conseguir cargas muy elevadas.



a



b

Figura 5.23: Bombas:

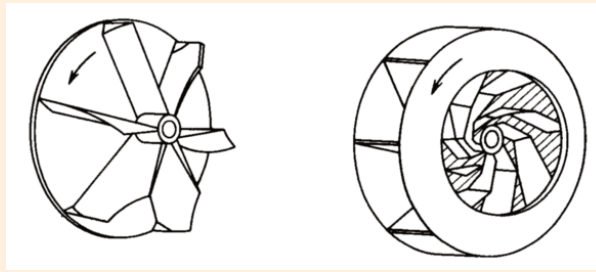
- a) Centrífugas.
- b) Volumétricas.

Impulsión de gases (Figura 5.24):

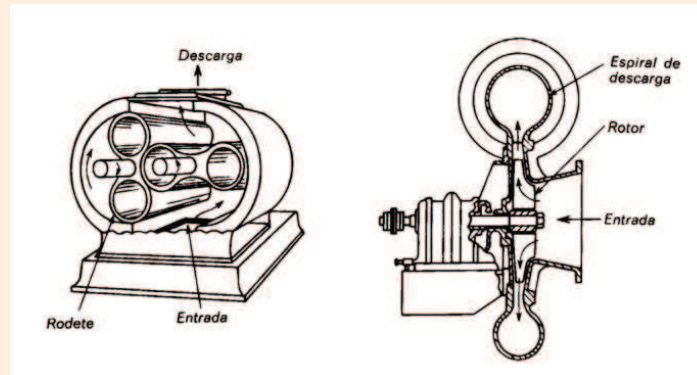
Los aparatos utilizados para impulsar gases se clasifican según el intervalo de aumento de presión que pueden producir; las presiones más altas pueden conseguirse con más de una etapa de operación.

Cabe distinguir entre los tres tipos principales de dispositivos:

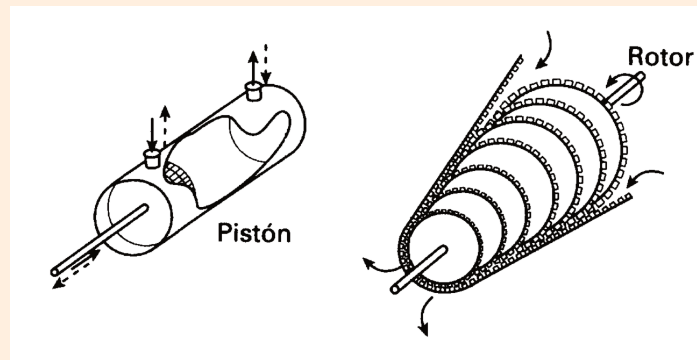
- Los **ventiladores** proporcionan normalmente caudales elevados de gas, con un pequeño aumento de presión; los gases son impulsados, no comprimidos. Generalmente son centrífugos.
- Las **soplantes** son dispositivos que pueden proporcionar caudales medianos, con aumento de presión intermedio. Pueden ser de desplazamiento positivo o centrifugas (turbosoplantes)
- Los **compresores** pueden suministrar caudales variables con aumentos de presión muy elevados. Los alternativos están formados por uno o varios cilindros en serie, refrigerados, mientras que los centrífugos (turbocompresores) son similares a las bombas centrífugas.



a



b



c

Figura 5.24: Aparatos de impulsión de gases:

a) Rodetes de ventiladores.

b) Soplantes.

c) Compresores.

Regulación de flujo (Figura [5.25](#)):

Para conseguir que por una conducción circule una cantidad determinada de fluido se regula su caudal mediante **válvulas**, dispositivos que introducen un rozamiento adicional en el sistema que restringe el caudal que circula.

Aunque hay muchos tipos de válvulas, los dos más característicos son los siguientes:

- La **válvula de compuerta** tiene como objetivo principal interrumpir el paso del fluido introduciendo un disco en su trayectoria, siendo la más adecuada para abrir o cerrar completamente la conducción; cuando está completamente abierta introduce muy pequeñas pérdidas de presión.
- La **válvula de asiento** se utiliza principalmente para regular el caudal de circulación, lo que se logra haciendo cambiar varias veces de dirección el fluido a través de una pequeña abertura; la caída de presión es, por tanto, relativamente grande en este tipo de válvula.

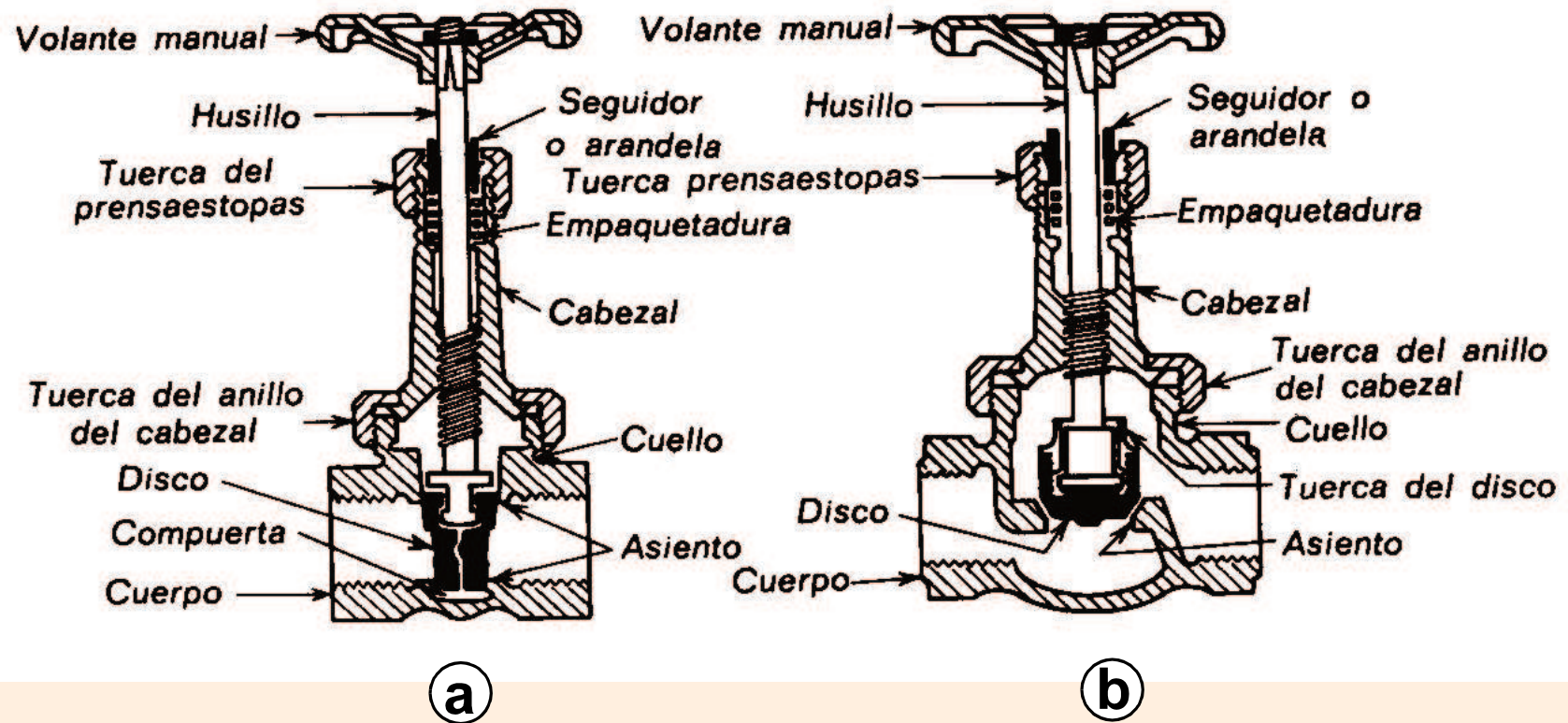


Figura 5.25: Válvulas:

- a) De compuerta.
- b) De asiento.

Fluidización (Figura [5.26](#)):

La fluidización se aplica a escala industrial a numerosos procesos, ya que la utilización de lechos fluidizados permite un elevado grado de mezcla, mayor facilidad de operación en continuo y un volumen más reducido para una capacidad de tratamiento determinada

En una instalación típica que opera en lecho fluidizado, las condiciones de fluidización se mantienen por acción de una corriente de gas. Las partículas que se van degradando se eliminan y son sustituidas simultáneamente por partículas nuevas. El gas que abandona el lecho puede arrastrar pequeñas partículas que se separan mediante sedimentadores (ciclones).

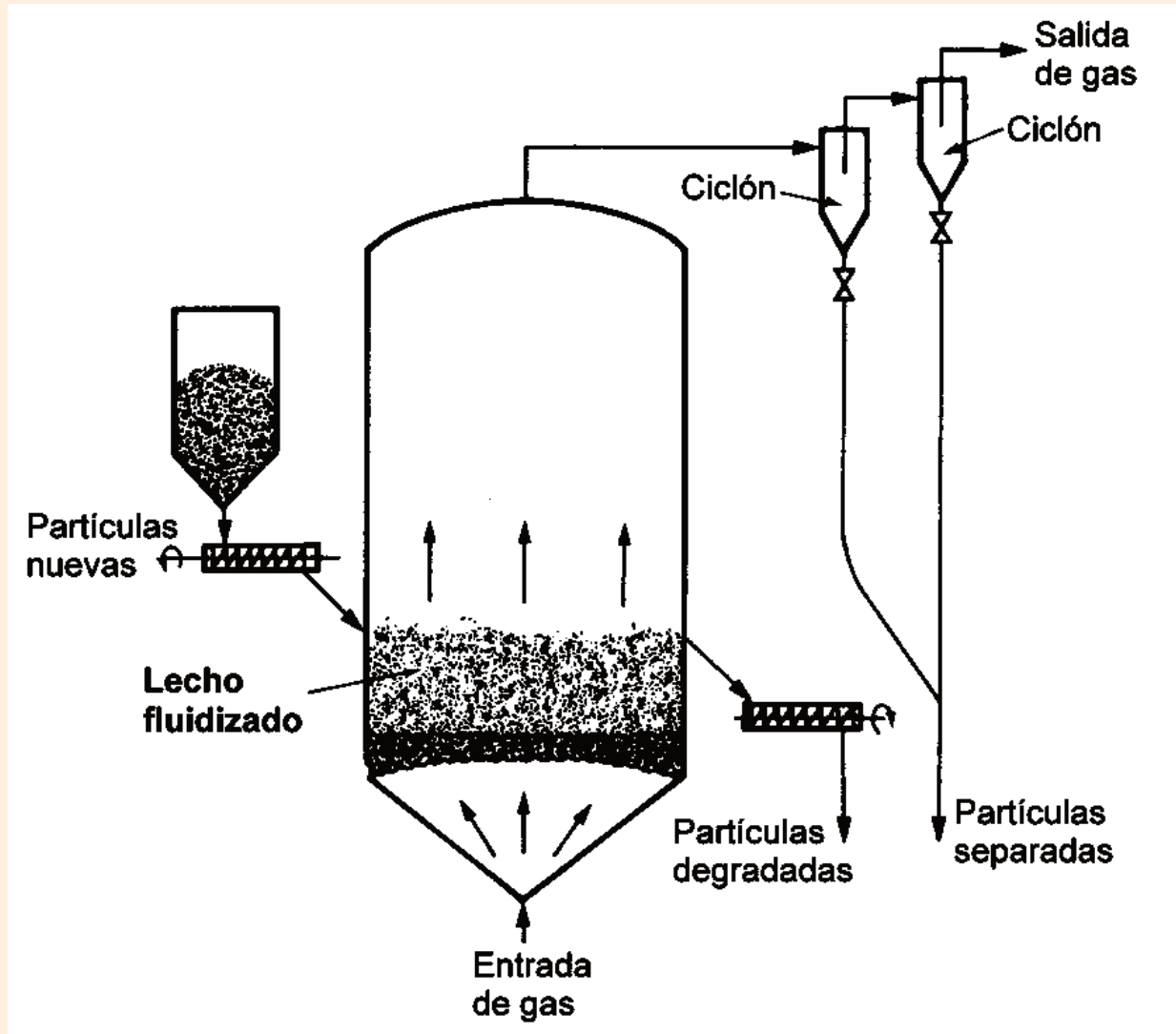


Figura 5.26: Fluidización.

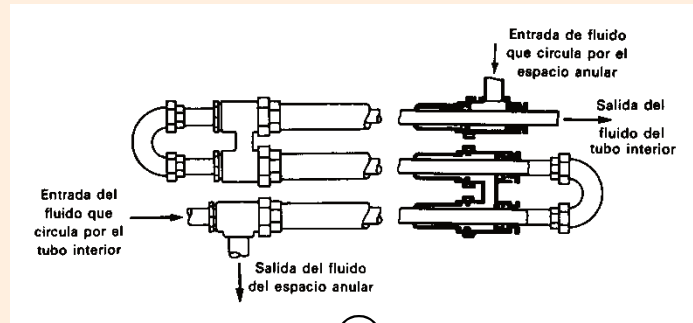
5.13 Equipos para transmisión de calor

Intercambio de calor sin cambio de fase (Figura [5.27](#)):

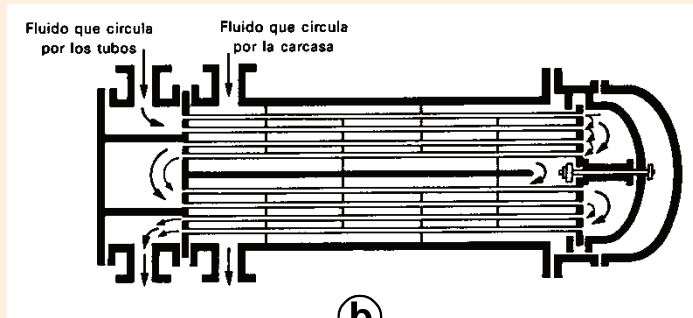
Los equipos donde se intercambia calor entre fluidos sin que se produzca cambio de fase se denominan **cambiadores de calor** y son unos de los dispositivos más utilizados en los procesos químicos, donde siempre es necesario proporcionar a las distintas corrientes sus niveles térmicos adecuados, además de intentar conseguir el máximo ahorro de energía.

Los tipos de cambiadores de calor mas utilizados son los siguientes:

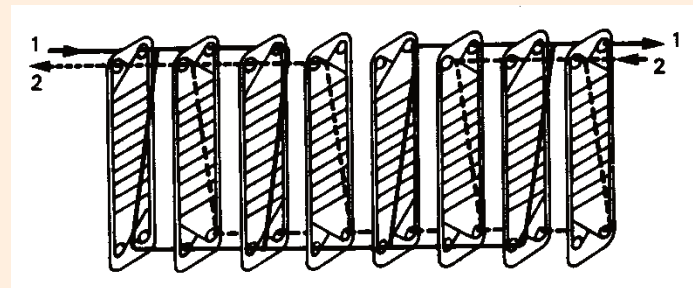
- Los **cambiadores de calor de doble tubo** están constituidos por dos tubos concéntricos, por los que circula un fluido por el interior del tubo interno y otro fluido por el espacio anular; intercambian calor a través de la pared que separa ambos fluidos.
- Los **cambiadores de calor de carcasa y tubos** están compuestos por una carcasa cilíndrica en cuyo interior se dispone un haz de tubos de pequeño diámetro, paralelamente al eje del cilindro. Un fluido se hace circular por el interior de los tubos, mientras que el segundo fluido circula por el interior de la carcasa, bañando los tubos del haz por su parte exterior. Uno o los dos fluidos pueden realizar múltiples recorridos o *pasos* por el cambiador, $m-n$, siendo m el número de pasos por la carcasa y n el número de pasos por los tubos.
- Los **cambiadores de calor de placas** están basados en la sustitución de las superficies tubulares por superficies planas con ciertas rugosidades, muy fácilmente desmontables para su limpieza.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.27: Cambiadores de calor:

- a) De doble tubo.
- b) De carcasa y tubos (2-4).
- c) De placas.

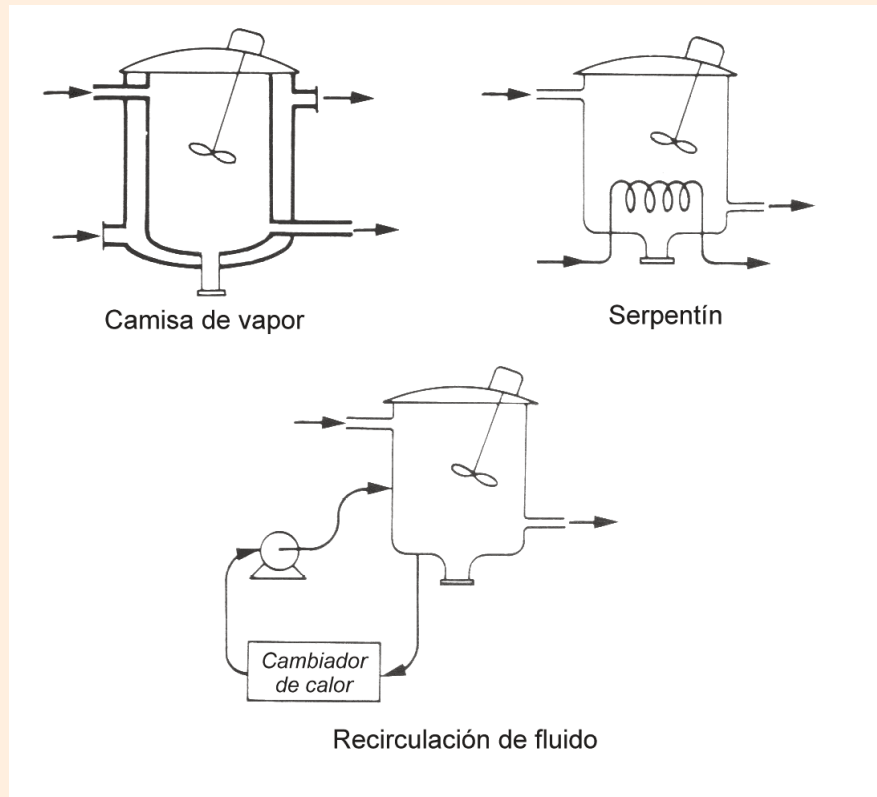
5.14 Equipos para reacciones químicas

Reacciones homogéneas (Figura [5.28](#)):

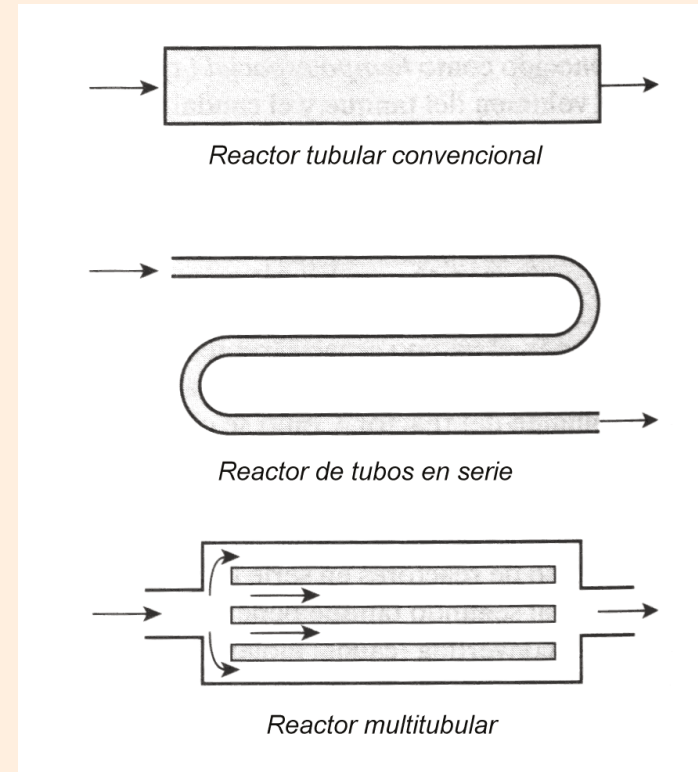
Las reacciones homogéneas transcurren en una sola fase y para conseguir las condiciones que permitan a la reacción transcurrir con la velocidad y en el grado deseados se suelen diseñar los dispositivos para que su comportamiento se acerque lo más posible a los modelos ideales de flujo: mezcla perfecta y flujo en pistón.

Los reactores que mejor se ajustan a los modelos de flujo mencionados son:

- **Reactores tipo tanque agitado**, que no son más que recipientes donde permanece la masa del fluido reaccionante, perfectamente agitados para favorecer una buena mezcla; permiten operar de forma continua o discontinua en un amplio rango de caudales, temperaturas y presiones.
- **Reactores tubulares**, consistentes en simples tubos o haces de tubos, por los que circula la masa de fluido reaccionante sin mezclarse.



a



b

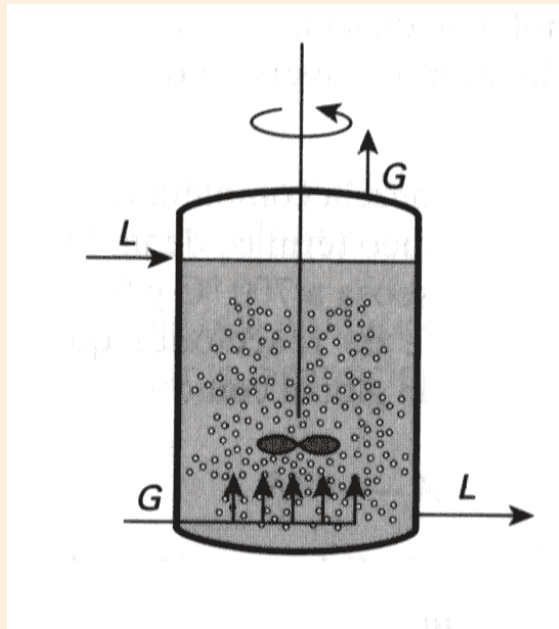
Figura 5.28: Reactores homogéneos:
 a) Tipo tanque agitado.
 b) Tubulares.

Reacciones heterogéneas (Figura [5.29](#)):

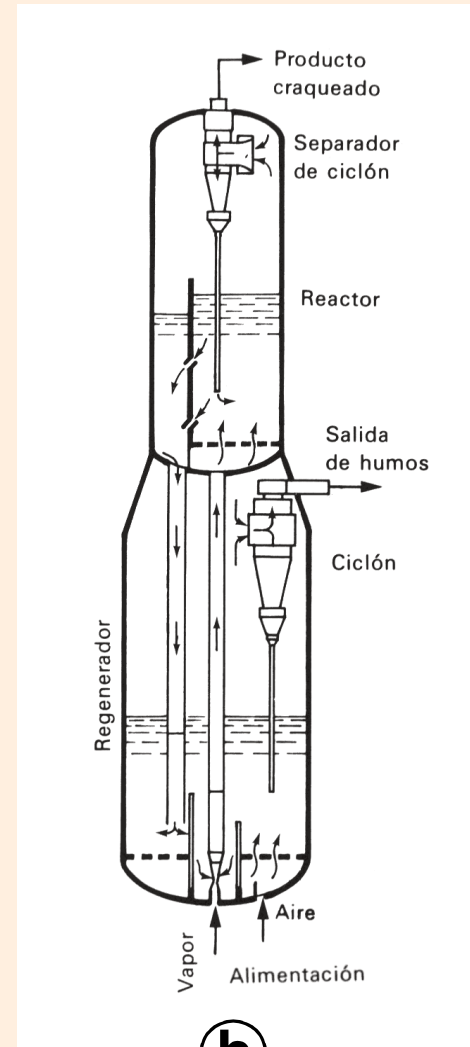
Los reactores heterogéneos (catalíticos o no) se caracterizan por la presencia de más de una fase, lo que hace del modo de contacto entre las fases el principal factor que se ha de considerar.

Según el tipo de reacción que se lleve a cabo, pueden distinguirse dos grupos principales de reactores:

- **Reactores gas-líquido**, usándose generalmente como tales las *torres de absorción*, de platos o relleno, o diferentes *contactores de burbujeo*.
- **Reactores gas-sólido**, entre los que destacan aquéllos en los que el sólido es un catalizador, dispuesto en *lecho fijo* en el interior de una estructura tubular, o como un *lecho fluidizado*, cada vez más empleado en la industria por sus ventajas respecto a la transmisión de calor y al mezclado.



a



b

Figura 5.29: Reactores heterogéneos:
 a) Contactor de burbujeo.
 b) Lecho fluidizado.

TEMA 6: INTRODUCCIÓN A LA INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

6.1 La etapa de reacción en el proceso químico

Ingeniería de la Reacción Química: Disciplina que sintetiza la información, los conocimientos y la experiencia en una gran variedad de campos para diseñar el equipo necesario en el que se puedan desarrollar las reacciones químicas.

Reactor químico: Unidad de proceso diseñada para llevar a cabo una o varias reacciones químicas o procesos en los que unos “reactivos” se convierten en unos “productos”.

Cambios energéticos que se producen en las reacciones químicas (Termodinámica Química):

- Efecto térmico durante la reacción (calor de reacción).
- Grado de extensión de la reacción (equilibrio químico).

Reacción en un tiempo aceptable y con un rendimiento adecuado (Cinética Química):

- Velocidad de reacción.
- Variables que influyen sobre la velocidad de reacción.

Si interviene más de una fase (la velocidad global puede ser la velocidad de transporte):

- Etapas físicas de transporte en las fases.
- Etapas físicas de transporte entre las fases.

6.2 El medio de reacción

Según el número y tipos de fases implicadas, las reacciones se consideran como:

- **Reacciones homogéneas:** Transcurren solamente en una fase (normalmente entre gases o entre líquidos miscibles entre sí).
- **Reacciones heterogéneas:** Requieren, al menos, la presencia de más de una fase para transcurrir del modo en que lo hacen (normalmente, bifásicas, fluido-fluido o fluido-sólido).

En ambos tipos puede influir la presencia de **catalizadores**.

Catalizador: Sustancia que cambia la velocidad de reacción (acelerándola o retardándola) y que no es ni un reactivo ni un producto, ni necesita estar presente en grandes cantidades; generalmente no sufre variación.

6.3 La ecuación cinética

Ecuación cinética: Expresión de la velocidad de la reacción que contempla la influencia de los factores que influyen sobre ella.

Velocidad de reacción: Cantidad de reactivo o producto transformado por unidad de tiempo; la cantidad se expresa en moles y el tamaño del sistema según la facilidad de cálculo:

- Velocidad respecto a un **volumen** (de fluido, de reactor, de sólido):

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \quad [6.1]$$

- Velocidad respecto a una **superficie interfacial** (fluido-fluido, sólido-fluido):

$$r_i = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} \quad [6.2]$$

- Velocidad respecto a una **masa sólida** (reacciones fluido-sólido, catalíticas o no catalíticas):

$$r_i = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} \quad [6.3]$$

Para una ecuación general del tipo:



las velocidades respecto a cada uno de los componentes reacción se relacionan de la forma:

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_S}{s} \quad [6.5]$$

La velocidad de reacción depende (comprobado experimentalmente) de:

- Composición.
- Temperatura.
- Otros factores del medio (reacciones heterogéneas).

El análisis de cada factor por separado permitirá obtener una ecuación cinética representativa.

6.3.1 Influencia de la concentración

El modelo más sencillo y útil de expresar la dependencia de la velocidad con la concentración es:

$$r_i = k C_A^\alpha C_B^\beta \dots \quad [6.6]$$

- Exponentes: Órdenes de reacción (individuales o global).
- Parámetro: Coeficiente cinético o velocidad específica de reacción (incluye la dependencia con la temperatura).

6.3.2 Influencia de la temperatura

Se ha encontrado experimentalmente una dependencia del coeficiente cinético con la temperatura del tipo (Arrhenius, 1885):

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad [6.7]$$

- k_0 : “Factor de frecuencia”.
- E : “Energía de activación”.

Los parámetros de esta ecuación se determinan a partir de datos experimentales a varias temperaturas; si se linealiza la ecuación [\[6.7\]](#):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad [6.8]$$

Representando convenientemente los datos, habrá de obtenerse una recta, cuyos parámetros permiten obtener los parámetros de Arrhenius.

6.3.3 Influencia del medio

En las reacciones **heterogéneas** se producen fenómenos de transferencia de materia y transmisión de calor simultáneos a la propia reacción y que pueden controlar la velocidad global.

Estos fenómenos siguen modelos diferentes a los de las reacciones y han de obtenerse específicamente para cada caso concreto:

- Reacciones fluido-fluido.
- Reacciones fluido-sólido no catalíticas.
- Reacciones fluido-sólido catalíticas.

6.3.4 Parámetros para la utilización de la ecuación cinética

Definiciones de uso generalizado en la Ingeniería de la Reacción Química:

- **Reactivo limitante:** Reactivo que se agota en primer lugar si la reacción es completa; normalmente es el reactivo que interviene en menor proporción con respecto al valor estequiométrico y es el que se utiliza generalmente para aplicar la ecuación cinética.
- **Conversión:** También llamada “conversión fraccional”, es la fracción de un reactivo (generalmente, el reactivo limitante) que se ha convertido en productos:

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = 1 - \frac{N_A}{N_{A0}} \quad [6.9]$$

A volumen constante:

$$x_A = \frac{\frac{N_{A0}}{V} - \frac{N_A}{V}}{\frac{N_{A0}}{V}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad [6.10]$$

y la relación entre concentración y conversión será:

$$C_A = C_{A0} (1 - x_A) \quad [6.11]$$

6.4 Formulación de la ecuación cinética

La ecuación cinética expresa la velocidad en función de concentraciones de las sustancias o de factores relacionados con el transporte.

Reacciones elementales: Generación de productos a través de una interacción entre las moléculas de reactivos en una sola etapa.

Reacciones no elementales: Generación de productos a través de un conjunto de etapas de reacción en las que aparecen compuestos intermedios.

Mecanismo de reacción: Conjunto de etapas de reacción individuales consideradas como reacciones elementales; las etapas pueden desarrollarse de forma consecutiva (en serie) o de forma competitiva (en paralelo).

Etapas controlantes (limitantes): Etapa más lenta de un mecanismo, que determina la velocidad del proceso global (puede ser una etapa física en los sistemas heterogéneos).

Objetivo del diseño: Determinar una ecuación cinética aplicable para diseñar el reactor (el mecanismo no interesa, pero podría ser útil).

Formulación de la ecuación cinética: Conocimiento de los valores numéricos de los parámetros (coeficiente cinético y órdenes de reacción) determinados **experimentalmente** por:

- Ajuste a ecuaciones cinéticas enunciadas empíricamente.
- Ajuste a ecuaciones cinéticas emanadas de modelos de reacción o de transporte-reacción.

6.5 Obtención experimental de la ecuación cinética

Ecuación cinética: Cálculo del coeficiente cinético y de los órdenes de reacción.

Obtención de datos experimentales en condiciones adecuadas:

- Sistema de laboratorio de operación sencilla y fácil control.
- Seguimiento del avance de la reacción mediante la concentración de alguna especie o propiedad proporcional a ella.

Ajuste de los datos experimentales a:

- Ecuaciones de velocidad basadas en mecanismos hipotéticos.
- Ecuaciones empíricas potenciales.

En sistemas **homogéneos**: Reactores discontinuos agitados operando de forma isoterma.

En sistemas **heterogéneos**: Reactores de flujo diferenciales (tubulares) en los que se considera constante la velocidad de reacción.

Complejidad de los sistemas heterogéneos:

- Velocidad de etapas físicas y químicas.
- Referencia a una base (superficie interfacial, masa de sólido).
- Uso de concentraciones conocidas (no interfaciales).
- Si se producen etapas en serie, sus velocidades en estado estacionario son iguales.
- Identificación de una posible etapa controlante, que determina la velocidad global.

El análisis de los datos experimentales se hace mediante dos métodos (considerando sistemas isoterms y a volumen constante):

- Método integral.
- Método diferencial.

6.5.1 Método integral

Ensayo de una ecuación cinética propuesta de la forma genérica:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k f(C_A) \quad [6.12]$$

Como esta ecuación diferencial es de variables separables:

$$-\frac{dC_A}{f(C_A)} = k dt \quad [6.13]$$

Si se integra esta ecuación:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k t \quad [6.14]$$

La representación del primer miembro frente al tiempo conduciría a una recta teórica de pendiente **k** (**Figura 6.1**); si los valores experimentales estuvieran bien distribuidos sobre esta recta, podrá afirmarse que la ecuación ajusta los datos; si no, se propondrá otro modelo.

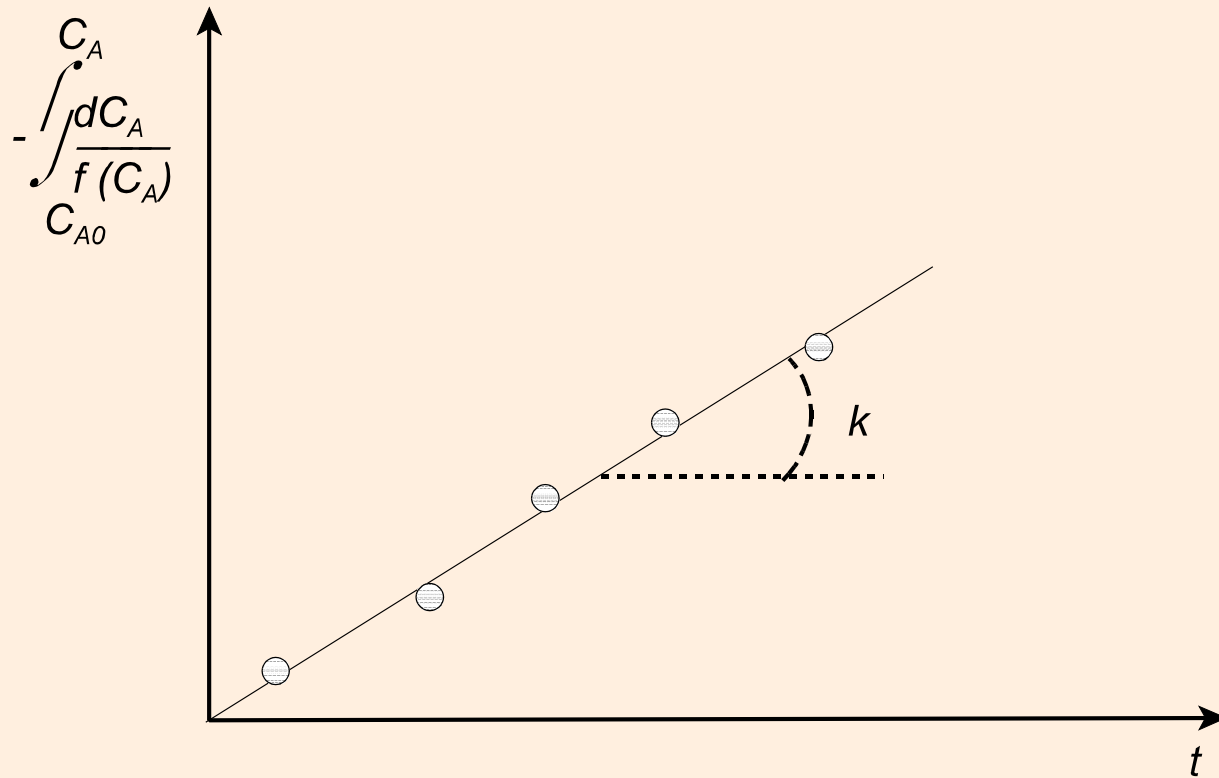


Figura 6.1: Método integral de análisis de datos cinéticos.

El método integral es fácil de aplicar y está recomendado cuando:

- Se ensayan ecuaciones cinéticas sencillas.
- Los datos son escasos o están dispersos.

La siguiente tabla muestra la aplicación del método integral a los modelos más sencillos de ecuaciones cinéticas.

Integración de los modelos más sencillos de ecuaciones cinéticas

Reacción	Ecuación cinética	Forma Integrada $f(C_A)$	Forma Integrada $f(x_A)$
- Orden cero $A \rightarrow \text{Productos}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k$	$C_{A0} - C_A = k t$	$C_{A0} x_A = k t$
- Primer orden $A \rightarrow \text{Productos}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A$	$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k t$	$\ln \frac{1}{1 - x_A} = k t$
- Segundo orden $2A \rightarrow \text{Productos}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k t$	$\frac{1}{C_{A0}} - \frac{x_A}{1 - x_A} = k t$
- Orden n $A \rightarrow \text{Productos}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$	$\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} = (n-1) k t$	$\frac{1}{(1 - x_A)^{n-1}} - 1 = C_{A0}^{n-1} (n-1) k t$

6.5.2 Método diferencial

Uso directo de la ecuación cinética propuesta, determinado la velocidad a partir de los datos experimentales.

Es necesario aplicar técnicas de obtención de derivadas para obtener la velocidad a partir de una serie de puntos discretos (**Figura 6.2**):

- Gráfica: Trazado de curvas y pendientes.
- Numérica: Cálculo de incrementos.
- Ajuste: Obtención de la función por ajuste y su derivación analítica.

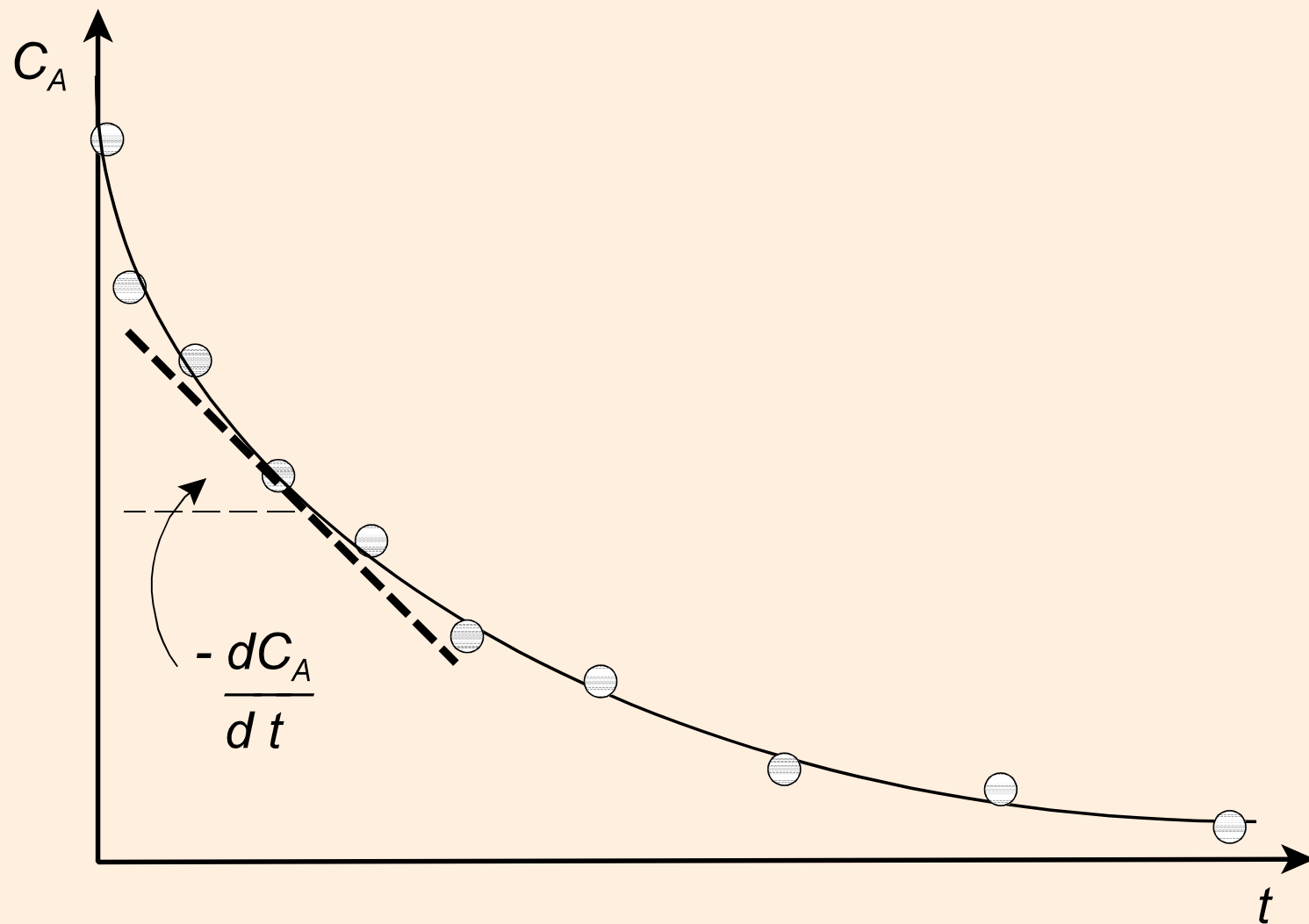


Figura 6.2: Método diferencial de análisis de datos cinéticos: Obtención de la velocidad experimental.

Las pendientes obtenidas son las velocidades; si se utiliza un modelo de ecuación cinética como:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k f(c_A) \quad [6.15]$$

Al representar las pendientes frente a la función de C_A expresada por el modelo propuesto, si se obtuviese una recta, la ecuación cinética estaría de acuerdo con los datos experimentales (**Figura 6.3**).

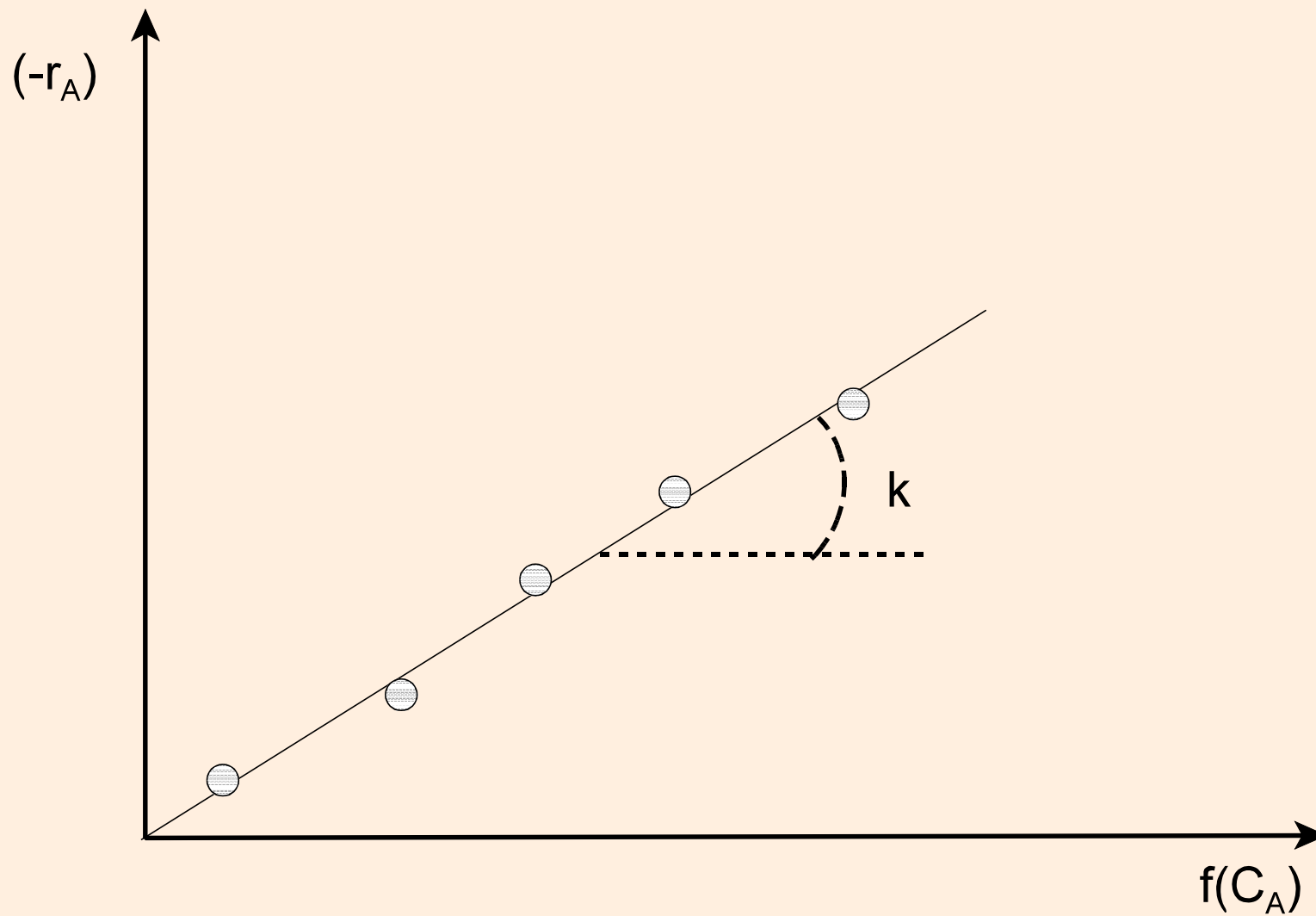


Figura 6.3: Método diferencial de análisis de datos cinéticos: Obtención del coeficiente cinético.

Si se ensaya una cinética del tipo:

$$-r_A = k C_A^n \quad [6.16]$$

se podrá poner:

$$\log (-r_A) = \log k + n \log C_A \quad [6.17]$$

Realizando una representación doble logarítmica de la velocidad frente a la concentración se podrá obtener el coeficiente cinético y el orden de reacción, si los datos ajustan a una recta

El método diferencial es muy útil para el análisis de comportamientos complejos pero:

- Requiere mayor cantidad de datos.
- Los datos han de ser más exactos.

6.6 Fundamentos del diseño de reactores

Diseño: Determinación del tamaño (volumen del reactor) para obtener una determinada cantidad de producto bajo unas condiciones establecidas.

La información necesaria sobre el sistema de reacción (**Figura [6.4](#)**) se describe a continuación.

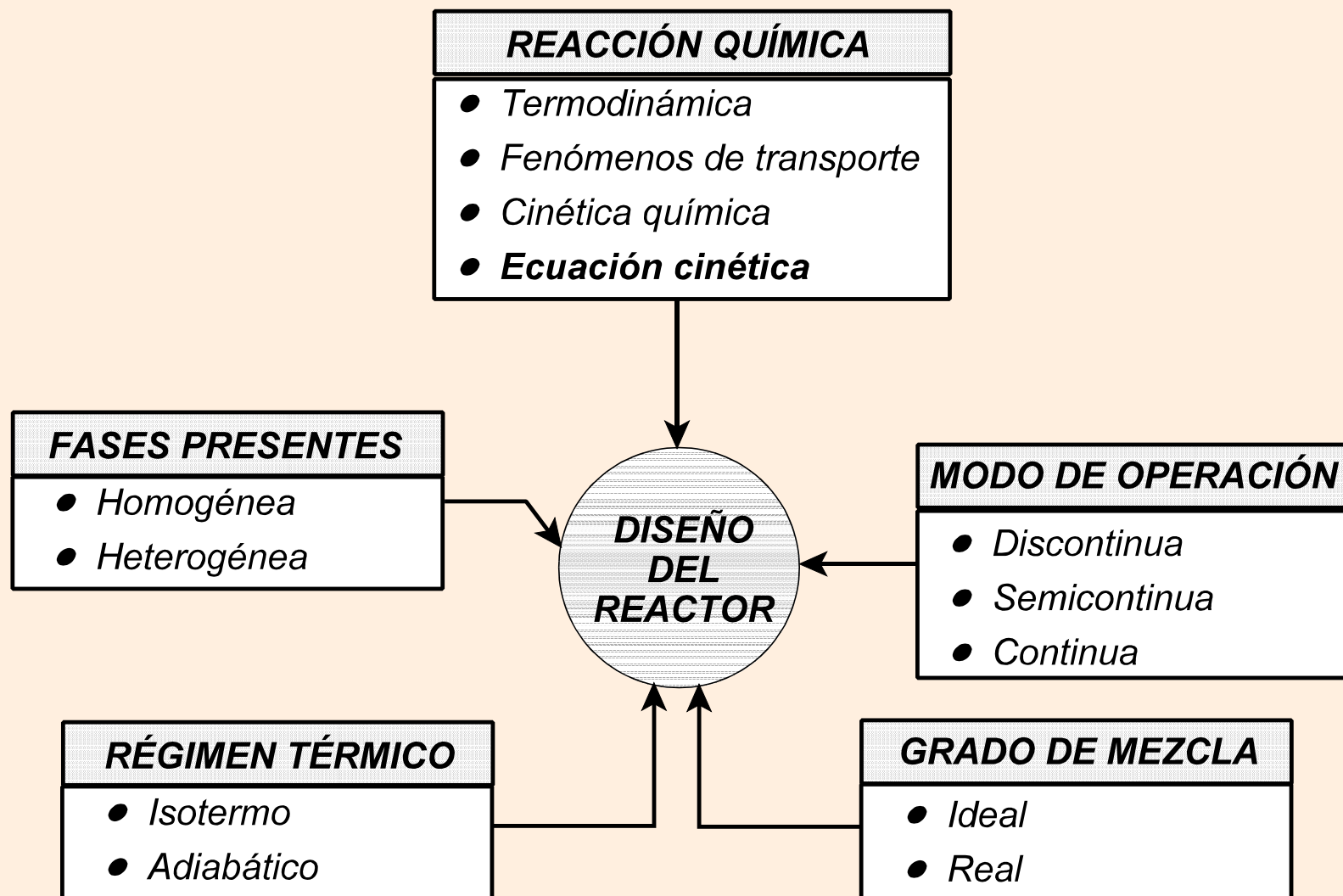


Figura 6.4: Información necesaria para el diseño de reactores químicos.

Fases presentes:

- **Homogéneos:** Una sola fase y sólo interviene en la velocidad la etapa química.
- **Heterogéneos:** Varias fases; pueden intervenir en la velocidad las etapas físicas y las químicas; diversas posibilidades de contacto.

Modo de operación:

- **Discontinuos:** Carga de reactivos, reacción química y descarga de productos, en régimen no estacionario (“por cargas” o “batch”).
- **Semicontinuos:** Una de los reactivos se carga y otro se añade de forma continua durante el tiempo de reacción.
- **Continuos:** Operación es estado estacionario según dos modelos de flujo correspondientes a grados extremos de mezcla:
 - Mezcla perfecta: Mezcla completa en el interior del “**reactor tipo tanque agitado**”.
 - Flujo en pistón: Mezcla nula en el interior del “**reactor tubular**”.

Grados de mezcla:

- **Flujo ideal:** Condiciones que posee los dos grados de mezcla extremos (mezcla perfecta y flujo en pistón).
- **Flujo real:** Condiciones intermedias que se abordan como desviaciones de los modelos ideales, debido a la existencia de zonas estancadas, recirculaciones internas o cortocircuitos.

Régimen térmico:

- **Isotermo:** Operación a temperatura constante durante la reacción.
- **Adiabático:** Operación sin transferencia de energía que produce variaciones de temperatura que permiten aprovechar mejor la velocidad o el equilibrio de la reacción.

6.7 Reactores ideales básicos

Se definen 3 tipos de reactores, combinando el modo de operación y los modelos ideales de flujo:

- Reactor discontinuo
- Reactor tipo tanque agitado
- Reactor tubular

Se analizan mediante ecuaciones de conservación y se obtienen sus ecuaciones de diseño para reacciones homogéneas (para reacciones heterogéneas se combinan o adaptan estos tres tipos básicos).

El **balance de materia** se aplica de forma general:

$$E + G = S + A \quad [6.18]$$

Simplificaciones:

- Reactores discontinuos: Entrada y salida nulas.
- Reactores continuos: Acumulación nula.
- Generación: Negativa cuando el componente desaparece (reactivos) y positiva si aparece (productos).

Según el grado de mezcla:

- Si es completa: Balance macroscópico referido a todo el volumen.
- Si es nula: Balance microscópico referido a un elemento de volumen.

Balance de energía: Necesario en operaciones no isoterma (generación positiva en reacciones exotérmicas).

Para poder comparar las ecuaciones del reactor discontinuo (en función del tiempo) con las de los reactores de flujo, se define para éstos el “**tiempo espacial**” (tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor).

El tiempo espacial se obtiene como el cociente entre el volumen del reactor y el caudal de alimentación; su inversa se llama “**velocidad espacial**”.

6.7.1 Ecuación de diseño del reactor discontinuo

Reactor discontinuo: Recipiente agitado en el que se introducen los reactivos, se deja transcurrir la reacción y se retiran los productos resultantes (**Figura 6.5**).

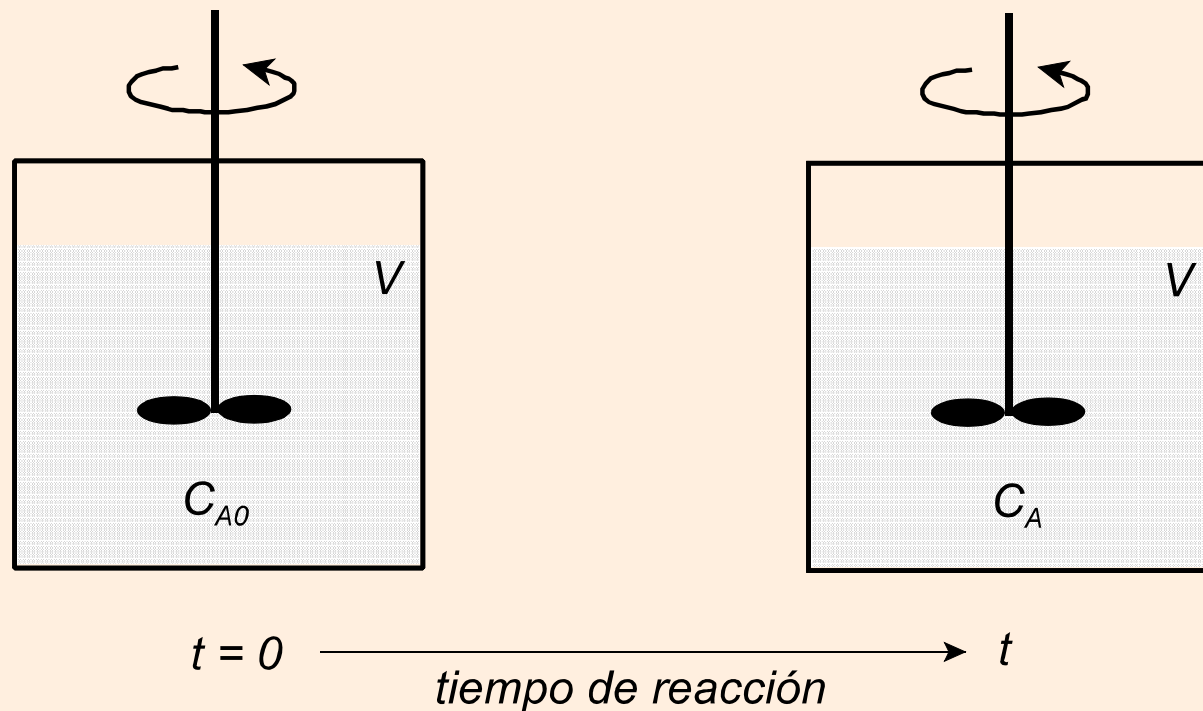


Figura 6.5: Reactor discontinuo.

Se determina el tiempo necesario para un volumen de reactor conocido.

Balance de materia:

- Macroscópico (composición uniforme, mezcla completa).
- Entrada y salida nulas.

La ecuación [6.18] se simplifica a:

$$G = A \quad [6.19]$$

donde:

$$G = - (-r_A) \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] \cdot V \left[\text{m}^3 \right] \quad [6.20]$$

$$A = \frac{dN_A}{dt} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right]$$

y, por tanto:

$$- \frac{dN_A}{dt} = (-r_A) V \quad [6.21]$$

Integrando:

$$t = - \int_{N_{A0}}^{N_A} \frac{dN_A}{(-r_A) V} \quad [6.22]$$

Utilizando la conversión y siendo el volumen constante:

$$t = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [6.23]$$

$$t = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [6.24]$$

Estas ecuaciones se resuelven analítica, numérica o gráficamente, siempre conociendo la **ecuación cinética**; se obtendrá el tiempo que es necesario tener los reactivos en el interior de un reactor de volumen **V** para alcanzar un grado de conversión determinado.

6.7.2 Ecuación de diseño del reactor tipo tanque agitado

Reactor tipo tanque agitado: Recipiente agitado en el que existe una entrada y una salida que circulan sin interrupción, existiendo homogeneidad en todos los puntos de su interior (**Figura 6.6**).

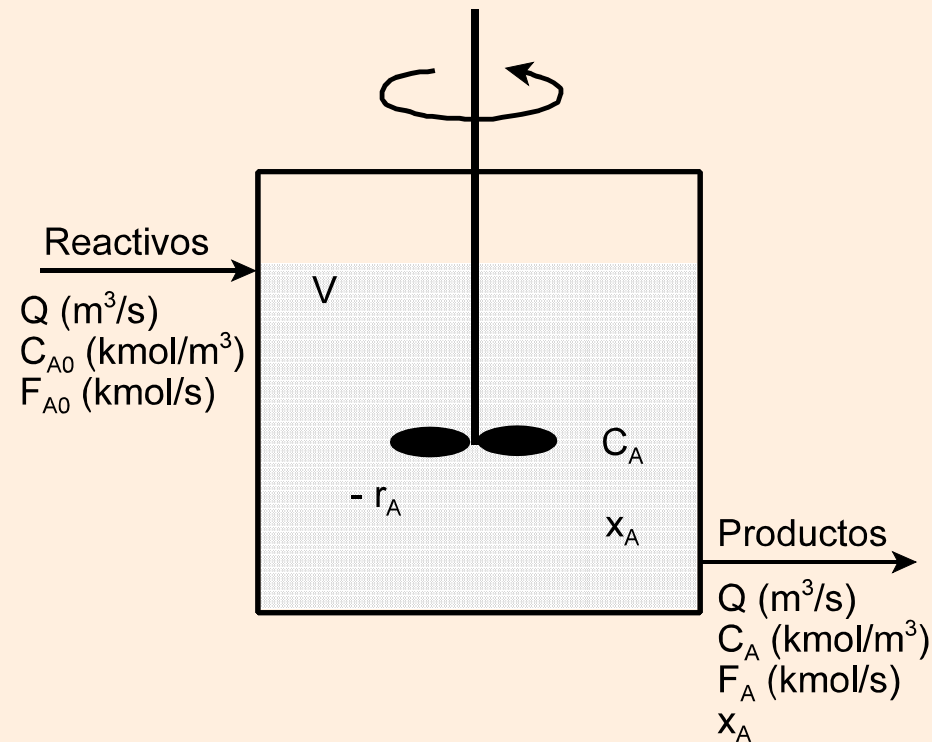


Figura 6.6: Reactor tipo tanque agitado.

El reactor opera en estado estacionario.

Balance de materia:

- Macroscópico (composición uniforme, mezcla completa).
- Acumulación nula.

La ecuación [6.18] se simplifica a:

$$E + G = S \quad [6.25]$$

donde:

$$E = Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_{A0} \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = F_{A0} \left[\frac{kmol}{s} \right]$$

$$G = - (-r_A) \left[\frac{kmol}{m^3 s} \right] \cdot V \left[m^3 \right] \quad [6.26]$$

$$S = Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_A \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = F_A \left[\frac{kmol}{s} \right]$$

y, por tanto:

$$Q C_{A0} - (-r_A) V = Q C_A \quad [6.27]$$

Utilizando el concepto de tiempo espacial, concentraciones y conversiones:

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_A)} \quad [6.28]$$

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{C_{A0} x_A}{(-r_A)} \quad [6.29]$$

Si se utilizan caudales molares, el balance tomaría la forma:

$$F_{A0} x_A = (-r_A) V \quad [6.30]$$

de donde:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{x_A}{(-r_A)} \quad [6.31]$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} (-r_A)} \quad [6.32]$$

Las formas de la ecuación de diseño relacionan (hay que conocer 3 de ellas):

- Volumen de reacción.
- Caudal de alimentación (volumétrico o molar).
- Extensión de la reacción (concentración o conversión).
- Velocidad de reacción (ha de ser conocida).

Si se comparan las ecuaciones de diseño del reactor tipo tanque agitado con las del reactor discontinuo, se ve que son formalmente iguales; las primeras, algebraicas y las segundas, diferenciales.

6.7.3 Ecuación de diseño del reactor tubular

Reactor tubular: Recipiente cilíndrico por el que circula el fluido de un extremo a otro sin mezclarse, siguiendo el modelo de un pistón en un cilindro; los elementos de fluido están el mismo tiempo en el interior y las propiedades son constantes en cada sección transversal, pero no longitudinal (**Figura 6.7**).

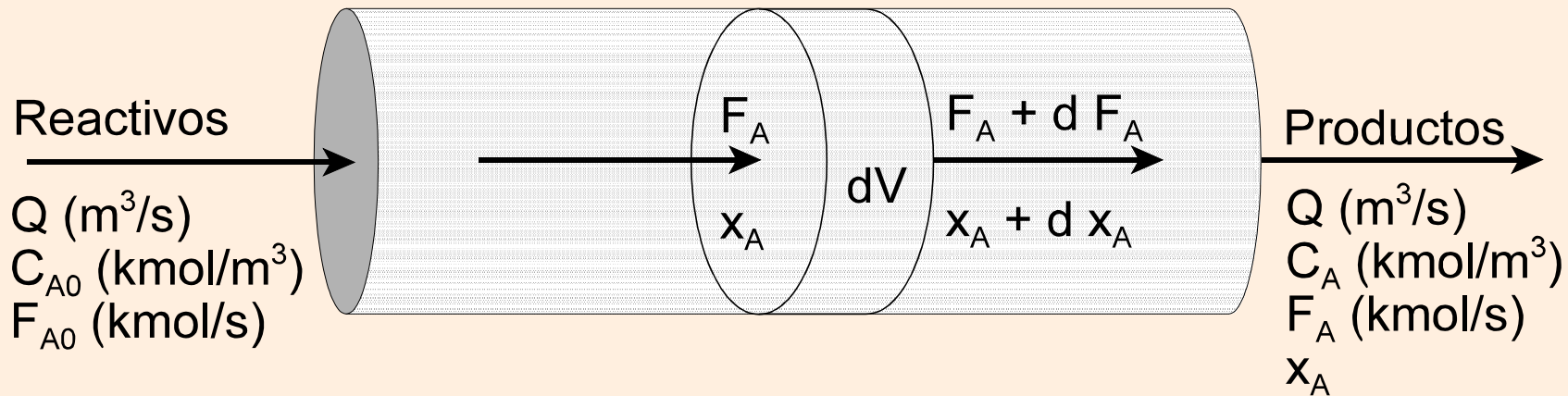


Figura 6.7: Reactor tubular.

El reactor opera en estado estacionario.

Balance de materia:

- Microscópico (en un volumen en el que existe homogeneidad).
- Acumulación nula.

La ecuación [6.18] se simplifica a:

$$E + G = S \quad [6.33]$$

donde:

$$E = Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_A \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = F_A \left[\frac{kmol}{s} \right]$$

$$G = - (-r_A) \left[\frac{kmol}{m^3 s} \right] \cdot dV \left[m^3 \right] \quad [6.34]$$

$$S = Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot (C_A + dC_A) \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = (F_A + dF_A) \left[\frac{kmol}{s} \right]$$

y, por tanto:

$$Q C_A - (-r_A) dV = Q (C_A + dC_A) \quad [6.35]$$

o bien:

$$\frac{dV}{Q} = - \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [6.36]$$

Integrando:

$$\tau = \frac{V}{Q} = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [6.37]$$

$$\tau = \frac{V}{Q} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [6.38]$$

Si se utilizan caudales molares, el balance tomaría la forma:

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dV \quad [6.39]$$

de donde:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [6.40]$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = - \frac{1}{C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [6.41]$$

Las formas de la ecuación de diseño relacionan (hay que conocer 3 de ellas):

- Volumen de reacción.
- Caudal de alimentación (volumétrico o molar).
- Extensión de la reacción (concentración o conversión).
- Velocidad de reacción (ha de ser conocida).

Si se comparan las ecuaciones de diseño del reactor tubular con las del reactor discontinuo, se ve que son idénticas.

Si se comparan las ecuaciones de diseño del reactor tubular con las del reactor tipo tanque agitado, se ve que son formalmente iguales; las primeras, diferenciales y las segundas, algebraicas.