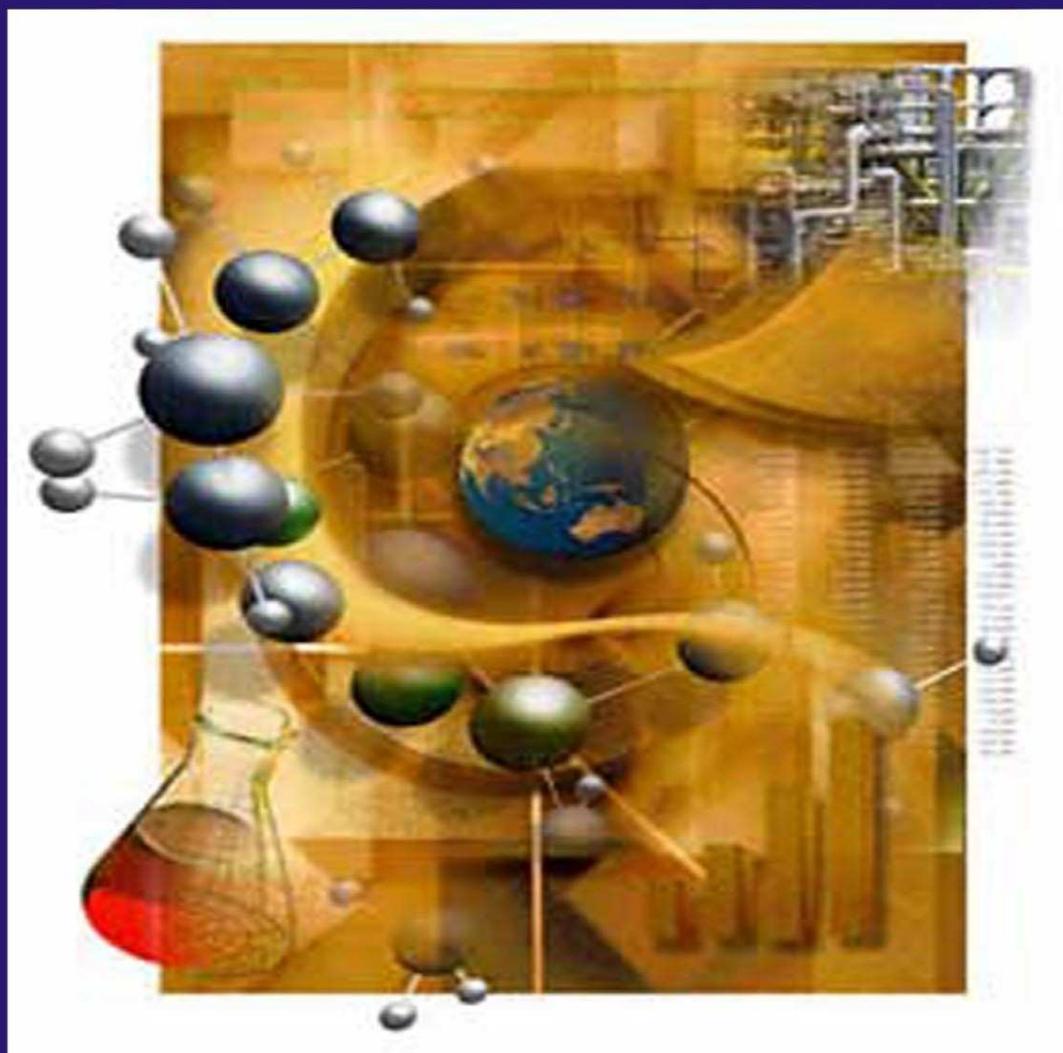


Ingeniería Química Básica



Francisco Jarabo Friedrich
Francisco J. García Álvarez

TEMA 1:

LA INGENIERÍA QUÍMICA Y SU ENTORNO. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Se efectúa, en primer lugar, un breve recorrido histórico de la evolución de la industria química, desde la aparición de los seres humanos hasta la actualidad, particularizando sobre España durante el último siglo. Asimismo se estudia la aparición de la Ingeniería Química como disciplina, analizando los diferentes aspectos que han permitido la racionalización de los procesos químicos. Seguidamente se lleva a cabo una prospectiva sobre el posible futuro de la Ingeniería Química, tanto en cuanto a los procesos y a los productos, como a las herramientas que tiene a su alcance esta disciplina para afrontar los nuevos retos, sin olvidar los procesos químicos actuales.

Finalmente, se define la Ingeniería Química y se establecen las bases del conocimiento de esta disciplina. Se lleva a cabo una revisión de los conceptos de sistemas de magnitudes y unidades, así como de las definiciones básicas relativas a un sistema. A continuación se revisan los estados de equilibrio, tanto físico como químico y la evolución de los sistemas hacia dichos estados. Finalmente se establecen los modelos matemáticos que se utilizarán para abordar los estudios posteriores de los procesos químicos.

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Básicos, sobre Ciencia y Tecnología

Masa y volumen: Densidad y peso específico: cálculo y transformaciones. Composiciones de mezclas. Expresiones de la composición: fracciones másicas y molares, concentraciones volumétricas, otras expresiones de la composición.

Temperatura: Definición. Escala absoluta de temperatura; otras escalas. Conversiones entre las cuatro escalas más usuales: Celsius, Kelvin, Fahrenheit y Rankine.

Presión: Definición. Presiones absoluta, relativa, atmosférica, barométrica, manométrica; relaciones entre ellas.

Estequiometría: Concepto de mol y masa molecular. Cálculos con cantidades molares y másicas. Ajuste de reacciones químicas.

ÍNDICE

- 1.1 Evolución histórica de la industria química
 - 1.1.1 La industria química en España
- 1.2 Los procesos químicos actuales
- 1.3 Racionalización de la industria química: la Ingeniería Química
 - 1.3.1 La Ingeniería Química en España
- 1.4 Nuevas tendencias de la Ingeniería Química
- 1.5 Ingeniería Química y procesos industriales
- 1.6 Sistemas de magnitudes y unidades
 - 1.6.1 Conversión de unidades
 - 1.6.2 Ecuaciones dimensionales
- 1.7 Definiciones básicas relativas a un sistema
- 1.8 El estado de equilibrio
 - 1.8.1 Equilibrio entre fases
 - 1.8.2 Equilibrio químico
- 1.9 La evolución hacia el equilibrio
 - 1.9.1 Fenómenos de transporte
 - 1.9.2 Cinética química

1.1 Evolución histórica de la industria química

El ser humano tiene que satisfacer un conjunto de necesidades materiales, lo que realiza utilizando, transformando y consumiendo los productos de los que dispone en su entorno. La industria que se ocupa de transformar químicamente materias primas o productos iniciales, frecuentemente de origen natural, en otros productos de mayor interés, valor añadido y utilidad es la llamada **industria química**.

Se sabe de la existencia de procesos relacionados con lo que hoy se conoce como industria química desde el uso del fuego, que hizo posible aplicar esta fuente de energía de modo controlado a diversos productos naturales para obtener productos elaborados, no existentes previamente en la naturaleza. Se trata de la cocción cerámica, la preparación de pigmentos, la obtención de vidrio y metales (bronce, hierro) y algunas formas de conservación de alimentos (ahumado, secado, salado) y otras materias orgánicas (curtido de pieles).

El carácter artesanal, así como el empirismo para introducir modificaciones, determinan que estas incipientes operaciones de procesado no puedan considerarse aún como actividades propias de una industria química, aunque sí una base que se fue perfeccionando muy lentamente a lo largo de los siglos, principalmente debido al movimiento alquimista, que perduró hasta el siglo XIV con más o menos fuerza, mezclando reflexiones filosóficas con ensayos para alterar y mejorar las propiedades de las sustancias. Pese a su ocultismo, los alquimistas intentaron relacionar ciencia y tecnología, experimentando al azar con destiladores, cristalizadores, evaporadores u hornos.

La Revolución Industrial, iniciada en Gran Bretaña en el siglo XVIII, produjo una serie de fenómenos de industrialización y comercialización acelerados, motivados fundamentalmente por la invención y el desarrollo de la máquina de vapor. La aparición y crecimiento de un gran número de industrias manufactureras, principalmente textil, papel, jabón y vidrio, requirió disponer de ciertos productos químicos básicos (ácidos y álcalis fuertes) en unas cantidades tan elevadas que la naturaleza no podía suministrar.

Los procesos que tuvieron mayor relevancia durante estos años, por su carácter innovador, fueron:

- Obtención de ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo (Roerbruck, 1749): mezclando dióxido de azufre, aire, agua y un nitrato (potásico, sódico o cálcico) en un gran recipiente de plomo, se produce ácido sulfúrico.
- Obtención de carbonato sódico mediante el proceso Leblanc (Leblanc, 1789): tratando cloruro sódico con ácido sulfúrico se obtiene sulfato sódico (y ácido clorhídrico como subproducto), que se reduce con carbón a sulfuro sódico que, tratado con carbonato cálcico produce carbonato sódico.

Pero es en el siglo XIX cuando, gracias al establecimiento de las leyes químicas, se producen los mayores avances en la industria química, descubriéndose nuevos procesos y productos (colorantes artificiales, neumáticos, productos farmacéuticos, explosivos, plásticos). Valga como ejemplo que los dos procesos mencionados fueron desplazados por otros nuevos, que siguen utilizándose en la actualidad:

- Obtención de ácido sulfúrico por el método de contacto (Phillips, 1870): oxidación de piritita o azufre para obtener dióxido de azufre, que se transforma en trióxido de azufre por oxidación catalítica heterogénea y se absorbe en el propio ácido sulfúrico, que se diluye posteriormente hasta la concentración deseada.
- Obtención de carbonato sódico mediante el proceso Solvay (Solvay, 1863): esquema de reacciones entre el carbonato cálcico y el cloruro sódico en el que intervienen los bicarbonatos amónico y sódico en una columna de platos en operación continua.

A finales del siglo XIX, el crecimiento y la diversificación de la industria química fue especialmente importante en Europa; a principios del siglo XX, Alemania iba unos cincuenta años por delante de los EE.UU. El proceso Haber-Bosch para la síntesis de amoníaco por combinación directa de nitrógeno e hidrógeno a altas presiones y temperaturas fue desarrollado por BASF (**B**adische **A**nilin und **S**oda **F**abrik) en 1913. Sin embargo, la I Guerra Mundial obliga a EE.UU. a desarrollar sus propias plantas de amoníaco para producir explosivos (y fertilizantes), lo que no sólo les ayuda a ganar la guerra, sino también a ponerse a la cabeza de la industria química mundial. En los

años de la postguerra la compañía Standard Oil of New Jersey (posteriormente ESSO) tuvo que desarrollar el craqueo térmico (Burton y Humphries, 1919) para dar respuesta a la gran demanda de gasolina que provocó la producción en serie de automóviles por Ford.

La II Guerra Mundial tuvo un efecto parecido: los EE.UU. se vieron privados de sus fuentes de caucho natural, por lo que se produjo el desarrollo del proceso de producción de caucho artificial. Asimismo, las necesidades de elevadas cantidades de gasolina de alto octanaje para aviones de combate impulsó el desarrollo del reformado catalítico por la Standard Oil Company of Indiana (1940), que también permitió obtener tolueno para la fabricación de TNT (trinitrotolueno). Los aviones aliados pudieron así competir con éxito contra los aparatos alemanes y japoneses. Por otro lado, la economía de guerra permitió en Alemania el desarrollo del proceso de obtención de hidrocarburos combustibles a partir de carbón y de gas natural (síntesis de Fischer-Tropsch), ya que el bloqueo aliado no permitía la llegada de petróleo a las refinerías alemanas.

Después de la II Guerra Mundial se desarrolla vigorosamente la Petroleoquímica, no sólo bajo el punto de vista de la obtención de combustibles, sino también en la producción, no menos importante, de plásticos y productos químicos finos (productos de rigurosas especificaciones usados en alimentación, higiene o farmacia). Además la industria química alemana se ha vuelto a recuperar y compite al mismo nivel con la estadounidense: tres de las cuatro empresas químicas más importantes del mundo son alemanas, BASF, Bayer y Hoechst; Du Pont es norteamericana.

A principios del siglo XXI la industria química presenta características de desarrollo tecnológico propias de haber alcanzado la madurez, disponiéndose de los materiales y de los equipos idóneos para satisfacer la gama más variada de condiciones y necesidades. Puede afirmarse que esta evolución tecnológica se ha acelerado en el último tercio del siglo XX debido a dos condicionantes externos a la propia industria química: la crisis energética y el deterioro del medio ambiente. Estas situaciones han obligado a adaptar los procesos de fabricación de tal forma que se consiga el máximo aprovechamiento de la energía utilizando materias primas, cuya explotación ocasione el menor impacto ambiental posible en procesos que generen la

mínima cantidad posible de residuos, todo ello manteniendo la viabilidad económica del proceso global.

1.1.1 La industria química en España

Aunque en España son abundantes algunas de las materias primas utilizadas por la industria química (pirita, sal común, silvinita), diversas circunstancias históricas han hecho que la industria química no encontrase un clima adecuado para su desarrollo. La incorporación tardía del país al movimiento social que supuso la Revolución Industrial puede interpretarse fundamentalmente por la invasión napoleónica, la inestabilidad política durante todo el siglo XIX, la liquidación de un vasto imperio colonial y, lo que es más importante, el cultivo insuficiente de las ciencias básicas y aplicadas.

Aunque se dispone de datos sobre una primera fábrica de papel (Tolosa, 1842) y un primer horno alto (Trubia, 1848), no es hasta 1872 cuando se constituye en Bilbao la Sociedad Española de la Dinamita, para fabricar explosivos, hecho que puede considerarse como el nacimiento de la industria química española moderna.

Si bien a principios del siglo XX ya se contaba con más de una docena de empresas químicas, se produce una fase de estancamiento económico coincidiendo con la gran recesión económica de 1928, que produce secuelas hasta ya finalizada la Guerra Civil Española. Si bien en 1930 se instala la primera refinería de petróleo de la Compañía Española de Petróleos, S.A. (CEPSA) en Tenerife, no es hasta 1939 cuando se constituye la Unión Química del Norte de España, S.A. (UNQUINESA) para obtener fenol y metanol a partir de alquitranes, comenzando un período de fabricación de productos intermedios fundamentales, que hasta entonces se habían importado.

La industria química española no vuelve a experimentar un impulso hasta la entrada en vigor de los Planes de Desarrollo (1964), por los que se crean los “polos de desarrollo” de Huelva, Tarragona y Puertollano, entre otros, principalmente dedicados a la industria Petroleoquímica. Esta iniciativa permitió recuperar a la industria química española parte de su retraso respecto a los países más industrializados, pero muy dependiente del petróleo como materia prima y como fuente de energía. Ello fue la

causa de que los efectos de la crisis energética mundial (1973) provocara la crisis de la industria química española entre 1975 y 1981.

A partir de 1981 se inicia una nueva etapa de crecimiento mediante la puesta en marcha de ampliaciones y mejoras de procesos, así como mediante la construcción de nuevas plantas de tamaño pequeño. Se consiguió superar la crisis racionalizando los procesos productivos: se introdujeron mejoras significativas en los rendimientos energéticos y se adoptaron medidas destinadas a reducir el impacto ambiental. En la última década del siglo XX se vuelve a producir una crisis de inversión y producción, provocada por la globalización de los mercados, sumida en la cual España afronta el siglo XXI sabiendo que el futuro de su industria química estará ligado al de la Unión Europea, siendo necesario favorecer innovaciones tecnológicas que permitan mejorar la competitividad de las empresas para adaptarse a las nuevas reglas del mercado.

1.2 Los procesos químicos actuales

La industria química actual se dedica a obtener importantes cantidades de productos químicos de interés comercial a partir de un conjunto de materias primas mediante **procesos químicos** o conjunto de operaciones que permiten dicha transformación. Bajo el punto de vista comercial, estos procesos los llevan a cabo las **empresas químicas**, unidades económicas de producción y distribución de los productos fabricados en **plantas químicas**, unidades de la empresa dedicadas específicamente a la producción.

Cualquier proceso químico ha de diseñarse sobre la base de diversos factores que generalmente determinan la localización geográfica 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.

Por otra parte, la industria química moderna se caracteriza por los siguientes aspectos:

- 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.

En cuanto a los productos químicos que se fabrican, éstos suelen clasificarse según su empleo en los siguientes grupos:

- **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 deseadas (incluido su envasado) para su utilización final y que se fabrican

LA INGENIERÍA QUÍMICA Y SU ENTORNO. CONCEPTOS FUNDAMENTALES 1-7

en menor escala pero en un gran número, siendo su valor añadido muy elevado (insecticidas, detergentes, desodorantes, ambientadores).

Algunos importantes procesos químicos actuales			
Fuente	Materia prima	Industrias y productos básicos	Utilización
Atmósfera	Aire	Destilación: nitrógeno, oxígeno	Atmósferas inertes Combustiones
Hidrosfera	Agua dulce	Electrólisis: hidrógeno	Hidrogenaciones
	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
Litosfera	Sílice	Industria del vidrio	Construcción Óptica
	Arcilla	Industria cerámica	Construcción
	Caliza	Horno de cal: óxido cálcico, hidróxido cálcico	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	Prod. farmacéuticos Colorantes, perfumes Plásticos, cauchos Droguería
Petróleo	Petroleoquímica	Abonos, explosivos Disolventes, pinturas	
Biosfera	Vegetales	Almidón, sacarosa	Alimentación
		Látex, caucho, aguarrás	Neumáticos Pinturas
		Celulosa, rayón, industria papelera	Papel Vestido
	Algas, agar-agar	Alimentación	
	Animales	Leche, lana, huesos, piel	Diversos usos
Grasas, alcoholes grasos		Jabones Alimentación	

1.3 Racionalización de la industria química: la Ingeniería Química

La Ingeniería Química como disciplina surge a finales del siglo XIX ante la necesidad de un conocimiento para racionalizar la fabricación de productos químicos y como reconocimiento de la ausencia, tanto en la Química Industrial como en la Ingeniería Mecánica, de un patrón de análisis y solución de ciertos problemas tecnológicos de las industrias químicas. Por tanto, es evidente que el desarrollo de la Ingeniería Química ha corrido paralelo con la evolución de la industria química.

La Ingeniería Química tiene orígenes europeos. En el año 1887, George E. Davis sintetiza su experiencia en un curso de doce lecciones sobre Ingeniería Química que presentó en la Manchester Technical School. En EE.UU., país muy receptivo en esa época a las nuevas ideas procedentes de Europa, Lewis M. Norton, del Massachusetts Institute of Technology (MIT), establece los primeros estudios de Ingeniería Química en 1888. La idea se expandió rápidamente por otras universidades y unos años después se impartía esta disciplina en Pennsylvania (1892), Tulane (1894) y Michigan (1898).

Paradójicamente en Alemania no tuvo lugar esta evolución, a pesar de la gran importancia de su industria química. Quizás porque la industria alemana de colorantes manejaba equipos discontinuos mucho más pequeños que las grandes instalaciones continuas norteamericanas, no se necesitaban ingenieros químicos; su papel era asumido por un químico y un ingeniero mecánico o, a lo sumo, por un denominado “ingeniero de procesos” (“*Verfahrensingenieur*”), una especie de ingeniero mecánico con conocimientos de química industrial. En consecuencia, el ingeniero químico juega un papel fundamental en EE.UU.; en Alemania no aparece hasta alrededor de 1960.

En la primera etapa del desarrollo de la Ingeniería Química, esta disciplina ofrecía principalmente descripciones de las secuencias de operaciones que tenían lugar en los procesos químicos, lo que no permitía la discusión en profundidad de los principios científicos implicados en cada industria.

Hasta que en 1918 Arthur D. Little estableció la primera gran herramienta conceptual sobre la que empezó a construirse la base científica de esta disciplina: la **operación básica** (“unit operation”), es decir, el estudio de las etapas comunes de

muchos procesos industriales. Este concepto constituye la primera aproximación analítica de las industrias químicas como sistemas análogos que comparten unidades de transformación similares, en las que se producen fenómenos cuyo comportamiento general es independiente de la naturaleza específica de las sustancias en proceso.

Después de muchos años de éxito utilizando el modelo de las operaciones básicas, de estudio de estas operaciones separadas de los procesos específicos y de estudio y resolución empírica de los problemas planteados a escala industrial, se consideró que la comprensión de los fundamentos científicos de los procesos de transformación de la materia y las matemáticas podrían ser herramientas muy poderosas para el análisis y estudio de la tecnología de los procesos químicos. Aparece así una corriente de pensamiento que busca explicaciones moleculares para los fenómenos macroscópicos y que establece una segunda gran herramienta conceptual, fundamental para el desarrollo de la Ingeniería Química: los **fenómenos de transporte** ("transport phenomena"), impulsados por Robert B. Bird en 1960. Se ofrecía ahora una lógica distinta para el análisis y estudio de los fenómenos físico-químicos, poniendo más énfasis en la comprensión de los principios físicos básicos que eran ignorados u oscurecidos por los métodos empíricos.

Con este segundo concepto se afina la concepción sistemática de las industrias químicas, en la medida en que descubre que el comportamiento macroscópico de las unidades de transformación emerge del comportamiento molecular de las sustancias en proceso. Todas las operaciones básicas se fundamentan en el transporte de tres propiedades (materia, energía y cantidad de movimiento), entre las que existe una gran analogía que incluso permite su tratamiento unificado.

Así pues, el esfuerzo de organización del conocimiento de la Ingeniería Química como disciplina, traducido en la formulación de los dos conceptos fundamentales, le confieren finalmente la identidad e independencia de sus disciplinas madres: la Química industrial y la Ingeniería mecánica. Ahora ya puede decirse que los ingenieros químicos están involucrados en los procesos químicos que transforman materias primas en productos valiosos. Las habilidades necesarias para lograrlo comprenden todos los aspectos de diseño, prueba, escalado, operación, control y optimización, y requiere un conocimiento detallado de las diferentes operaciones básicas que hacen

posible estas conversiones. Sus fundamentos científicos utilizan el transporte de materia, energía y cantidad de movimiento, junto con la termodinámica y la cinética química para analizar y mejorar estas operaciones básicas.

Superadas las etapas de generalización y abstracción y establecidas las bases científicas de la disciplina, a partir de 1970 la Ingeniería Química comienza su diversificación, como respuesta a nuevas necesidades: tecnología ambiental (ver **Tabla**), energética y alimentaria; polímeros, plásticos, materiales cerámicos y materiales compuestos; dinámica, simulación y control de procesos; economía y estrategia de procesos; etc. Asimismo se llega al final del siglo XX con potentes técnicas de cálculo que permiten establecer y resolver modelos de creciente complejidad. La consolidación del ordenador como herramienta de análisis y diseño ha permitido alcanzar elevados niveles de desarrollo.

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
<i>Aguas residuales</i>		
Previo	Sólidos gruesos	Sedimentación Trituración Cribado
	Aceites y grasas	Sedimentación
Primario	Sólidos en suspensión	Sedimentación Floculación Flotación
	Acidez	Neutralización

Tipo de tratamiento	Contaminante tratado	Operación empleada
Secundario	Materia orgánica	Lagunas de aireación Filtros percoladores Fangos activados Digestión aerobia Digestión anaerobia Microfiltración
	Sólidos en suspensión	Sedimentación Flotación
Terciario	Diversos contaminantes específicos	Sedimentación Filtración Adsorción Intercambio iónico Destilación Ósmosis inversa Electrodialisis Congelación Extracción
Diverso	Diversos contaminantes específicos	Precipitación Oxidación Reducción Desorción
	Desinfección	Cloración Ozonización Irradiación
Residuos sólidos		
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

La expansión industrial española tiene lugar con un notable retraso respecto a otros países europeos; de forma paralela, la Ingeniería Química no se introduce como disciplina hasta 1922. Desde entonces, y hasta 1992, en que se estableció el título oficial de Ingeniero Químico, han coexistido en España dos modelos paralelos que han sido adecuados para una industria química de escaso desarrollo tecnológico propio, dedicada a abastecer el mercado interior y con un notable proteccionismo frente a la competencia exterior. Estos dos modelos han sido:

- **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.

Es decir, se adoptó el modelo alemán (químico e ingeniero) y con retraso; ni las Facultades ni las Escuelas Técnicas Superiores se llegaron a ajustar totalmente a la concepción del ingeniero químico desarrollada en EE.UU., posteriormente adoptada por otros países. A pesar de ello, en la década de 1980 las enseñanzas impartidas en ambos tipos de centros ya comprendían programas homologables en el ámbito internacional, si bien con ciertas dificultades administrativas: se hacía Ingeniería Química sin existir ingenieros químicos.

En 1987 el gobierno español aborda la reforma de los planes de estudio estableciendo inicialmente unas directrices generales comunes y, posteriormente, unas directrices generales propias para cada título universitario oficial. Ello lleva al establecimiento del título universitario oficial de Ingeniero Químico y, por tanto al marco que permitirá desarrollar los contenidos conceptuales propios de la Ingeniería Química de forma independiente. El llamado “proceso de Bolonia” es otra historia.

1.4 Nuevas tendencias de la Ingeniería Química

La confluencia de avances científicos, desafíos tecnológicos y demandas económicas plantean nuevos retos que la Ingeniería Química ha de afrontar.

En el campo de los **procesos**, la industria química debe ser capaz de satisfacer, entre otras, las siguientes necesidades:

- Desarrollo de procesos socialmente aceptables: el aumento de las restricciones ambientales plantea la búsqueda de soluciones para minimizar residuos y contaminantes, reutilizando de forma segura los subproductos actuales.
- Desarrollo de procesos con materias primas alternativas: se hace necesario encontrar nuevas materias primas y poder utilizar aquéllas de menor calidad para paliar el agotamiento o la reducción de calidad de las actuales.
- Diseño de plantas de menor tamaño: es imprescindible buscar la reducción de los costes de construcción de las plantas químicas, utilizando equipos normalizados, modulares y flexibles y resolviendo la economía de escala mediante tamaños mínimos más pequeños.
- Desarrollo de procesos híbridos: incorporar innovaciones tecnológicas que permitan combinar de forma concurrente en un único equipo diversas operaciones (destilación reactiva, membranas catalíticas).

En cuanto a los **productos**, el desarrollo de nuevos materiales y productos con propiedades y usos muy específicos habrá de permitir obtener:

- Productos ambientalmente aceptables: combustibles menos contaminantes, propelentes exentos de fluorocarbonos, polímeros reciclables.
- Materiales avanzados: cerámicas estructurales, materiales compuestos, superconductores.
- Productos químicos especiales: semiconductores específicos, reactivos para diagnóstico, lubricantes sintéticos, catalizadores, polímeros especiales, aditivos, colorantes, fragancias, sabores, drogas.

En cuanto a las nuevas **herramientas** que tiene a su alcance la Ingeniería Química, hay que destacar:

- Instrumentación avanzada: los desarrollos en electrónica han permitido la utilización en las plantas químicas de instrumentos de medida basados en ultrasonidos, radiación infrarroja o radiación láser para medir numerosas propiedades físicas sin entrar en contacto con el producto.
- Simulación por ordenador: en las plantas de proceso se utiliza cada vez más la

simulación dinámica, que permite ajustar en tiempo real la producción en función de variables externas como demanda del producto o precios de las materias primas; en el diseño de productos se comienza a utilizar la simulación molecular, o predicción de propiedades desde la estructura molecular con objeto no sólo de obtener un producto de una propiedades determinadas, sino también para desarrollar una forma de obtenerlo.

- Aplicaciones de la inteligencia artificial: empleo de ordenadores con el fin de que realicen operaciones similares a las facultades humanas de aprendizaje y adopción de decisiones, y que incluye:
 - Sistemas expertos: utilización de bases de datos de conocimientos expertos en continuo crecimiento para síntesis, diseño u operación de procesos.
 - Redes neuronales: conjunto de ordenadores, programas y estructuras de datos dispuestos de tal forma que permiten emular las operaciones del cerebro humano, para clasificación de materias primas multicomponentes, análisis de composición química o modelado de unidades de proceso.
 - Lógica difusa: forma de lógica que amplía los conceptos lógicos “verdadero/falso” con gradaciones intermedias aún susceptibles de procesamiento por ordenador, para control de procesos complejos.
 - Algoritmos genéticos: procedimientos de cálculo por ordenador basados en el concepto de evolución biológica (supervivencia del mejor adaptado), para resolver complejos problemas de búsqueda en optimización.

1.5 Ingeniería Química y procesos industriales

Desde su aparición, a principios del siglo XIX, la Ingeniería Química ha sido definida de múltiples formas, que se han ido modificando y adaptando de acuerdo con su evolución. Una de las definiciones más utilizadas ha sido la de J. Cathala (Institut du Génie Chimique de Toulouse, Francia, 1951) y M. Letort (*Ecole National Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, Francia, 1961*), que definieron la Ingeniería Química como “el 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”.

En todo caso, de cualquier definición que se utilice se deriva que la Ingeniería Química es una disciplina que sistematiza los conceptos físicos y químicos (y de otras áreas auxiliares) para su aplicación al diseño, desarrollo y operación de procesos a escala industrial. Esto la hace partícipe, no sólo en el sector químico, que le es propio, sino en otros sectores industriales como la metalurgia, la producción de energía, la tecnología ambiental o la tecnología alimentaria, entre otros.

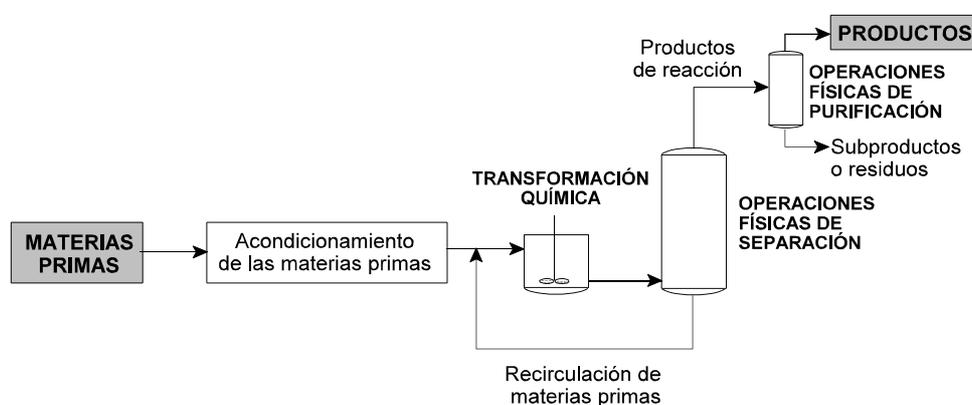


Figura 1.1: Procesos químico-industriales.

La industria química se encarga de la obtención de cantidades importantes de productos a partir de unas materias primas. Para poder efectuar la transformación de éstas en aquéllos son necesarias una serie de operaciones relacionadas entre sí y que en conjunto constituyen lo que se llama un **proceso químico**. En general, un proceso químico implica reacciones químicas y operaciones físicas de tratamiento o separación; estas operaciones físicas pueden ser etapas de acondicionamiento de las materias primas o de los productos, o las propias etapas del proceso químico en sí, sin mediar reacciones químicas (**Figura 1.1**).

Para abordar el estudio de estas operaciones físicas y de las reacciones químicas, será necesario contar con las bases del conocimiento, tanto del estado de equilibrio (equilibrio entre fases, equilibrio químico), como de los procesos cinéticos que llevan a él (fenómenos de transporte, cinética química) que, de forma general se incluirán en las ecuaciones de conservación o balances (de materia, energía o

momento). Estas ecuaciones constituyen el fundamento principal para el desarrollo del conocimiento sobre los procesos (**Figura 1.2**) y junto con otros aspectos complementarios como:

- Propiedades de los materiales
- Instrumentación y control
- Economía, estrategia, optimización

permitirán alcanzar los objetivos que persigue la Ingeniería Química.

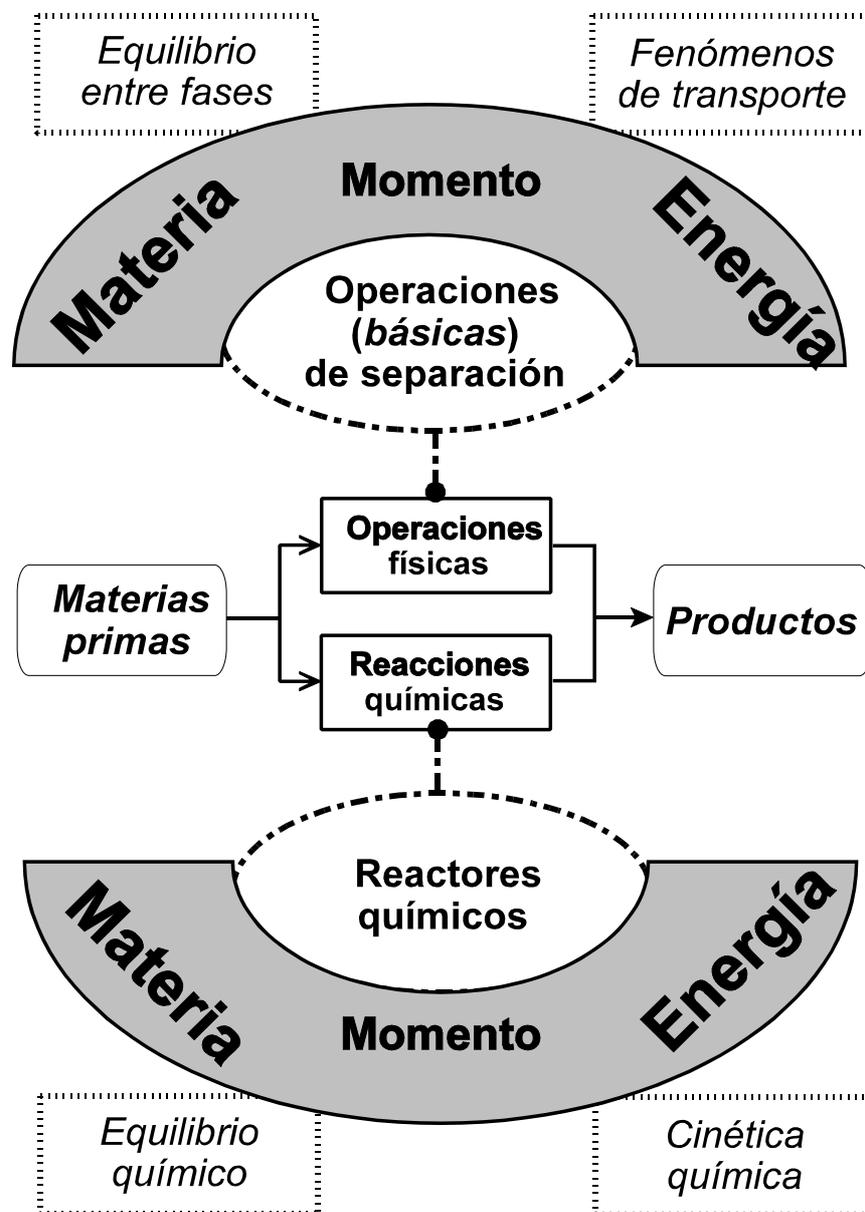


Figura 1.2: Estudio de los procesos químico-industriales.

1.6 Sistemas de magnitudes y unidades

Se entiende por **magnitud** toda propiedad o cualidad física que es susceptible de medida y que, por tanto, puede ser expresada cuantitativamente. Para poder operar con las magnitudes resulta imprescindible disponer de los medios para poder identificarlas, relacionarlas entre sí y determinar su valor numérico. Se considera así una **unidad** como el valor obtenido al fijar arbitrariamente la cantidad de una magnitud y que va a ser utilizada como referencia para medir su valor por comparación.

Se define un **sistema de magnitudes** como el conjunto de magnitudes **fundamentales** (elegidas arbitrariamente) y **derivadas** (obtenidas a partir de las fundamentales mediante funciones de ellas llamadas **ecuaciones de definición**) con las cuáles se pueden definir todas las variables y propiedades que intervienen en los distintos fenómenos. El **sistema de unidades** será entonces un conjunto reducido de unidades, elegidas arbitrariamente, que permite medir todas las magnitudes.

Debido a esta elección arbitraria, habitualmente se han venido considerando diversos sistemas de magnitudes (absolutos, técnicos, ingenieriles) y de unidades (métrico, inglés), por lo que se ha intentado su unificación. En tal sentido la XI Conferencia General de Pesas y Medidas (París, 1960) adoptó un sistema de magnitudes y unidades, el **Sistema internacional de Unidades, S.I.**, que ha sido declarado de uso legal en España (Ley 3/1987, de 18 de marzo, de Metrología, que determina como unidades legales de medida las del S.I., quedando éstas establecidas en el R.D. 1317/1987, de 17 de octubre, modificado por el R.D. 1737/1997, de 20 de noviembre). En esta disposición se recogen las magnitudes y unidades **fundamentales básicas y suplementarias**, las magnitudes y unidades **derivadas**, los **múltiplos y submúltiplos** y los **nombres especiales** de algunas unidades.

1.6.1 Conversión de unidades

Recibe el nombre de **factor de conversión** el número de unidades de una magnitud de un sistema de unidades contenidas 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 unidades de las magnitudes derivadas de los distintos sistemas de unidades se calculan a partir de los factores de conversión de las unidades de las magnitudes fundamentales, si bien en la bibliografía se suelen encontrar ya calculados prácticamente todos los factores de conversión de las magnitudes deseadas, que se recogen en las tablas correspondientes.

1.6.2 Ecuaciones dimensionales

Se denomina **dimensión** a la 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 las leyes físicas son siempre homogéneas desde el punto de vista dimensional, es decir, todos sus términos tienen las mismas dimensiones y las constantes numéricas que en ellas puedan figurar son adimensionales. Una ecuación de esta índole puede aplicarse con cualquier sistema de unidades, es decir, con unidades coherentes, las mismas siempre para cada magnitud fundamental. Se comprende que si en una ecuación de este tipo se dividen todos sus términos por uno de ellos, se transformarán en relaciones adimensionales.

Así pues, una combinación de variables tal que sus dimensiones se anulan recibe el nombre de **relación, grupo, número o módulo adimensional** y su valor siempre es el mismo, no importa el sistema de unidades que se utilice, siempre que éstas sean coherentes.

Sin embargo, como resultado de la experimentación puede llegarse a ecuaciones empíricas aparentemente no dimensionalmente homogéneas, pero de gran valor práctico o comodidad en ciertas condiciones. Evidentemente este tipo de ecuaciones sólo serán válidas si se utilizan con las unidades empleadas para obtenerlas, por lo que contendrán constantes numéricas que permitirán alcanzar la indispensable homogeneidad dimensional que debe tener una ecuación.

Por todo ello adquiere importancia el planteamiento de las ecuaciones representativas de los fenómenos físicos mediante la utilización de módulos adimensionales; de este modo, la ecuación empírica que relacione las variables entre sí podrá expresarse en función de dichos módulos, en lugar de hacerlo en función de cada variable por separado. Estos estudios se realizan mediante el denominado

análisis dimensional, que no se abordará aquí.

1.7 Definiciones básicas relativas a un sistema

Se entiende por **sistema** una región del espacio perfectamente definida y circunscrita por unos **límites** (o frontera) a los efectos de su análisis. La región externa a los límites del sistema se denomina **entorno**. Si se producen intercambios de materia entre el sistema y su entorno se habla de **sistema abierto** (continuo o con flujo), mientras que si el sistema está aislado de su entorno se habla de **sistema cerrado** (por lotes o sin flujo). La elección del sistema es totalmente arbitraria, si bien no es necesariamente sencilla la elección del sistema más conveniente para abordar el análisis de un proceso.

Se denomina **propiedad** a cualquier característica medible (presión, volumen, temperatura) o calculable (energía interna, entalpía) de un sistema. La propiedad será **intensiva** cuando sea independiente de la cantidad de materia del sistema (temperatura, presión), mientras que será **extensiva** cuando depende de la cantidad de materia del sistema (masa, volumen).

Un sistema posee un conjunto único de propiedades en un momento dado, al que se llama **estado**. El estado de un sistema no depende de su configuración, sino sólo de sus propiedades intensivas; si varía alguna de ellas, cambiará el estado del sistema. La relación matemática entre las propiedades que caracterizan el estado de un sistema se denomina **ecuación de estado**.

Al estado completamente homogéneo y uniforme de la materia se le denomina **fase**. Las fases más comunes incluyen los gases, líquidos y sólidos. Un sistema puede ser también multifásico, siendo el más común el que contiene una fase gas y una fase líquida, aunque también tienen importancia algunos sistemas que contienen varias fases líquidas y sólidas (dos fases líquidas; una fase sólida y una líquida).

1.8 El estado de equilibrio

Se dice que un sistema está en equilibrio cuando su estado es tal que no puede experimentar ningún cambio espontáneo. Las principales características del equilibrio son las siguientes:

- El equilibrio de un sistema es dinámico, consecuencia de la igualdad de velocidades para alcanzar y abandonar este estado.
- Cuando un sistema no está en equilibrio, tiende espontáneamente a alcanzarlo.
- Si sobre un sistema inicialmente en equilibrio se ejerce una acción que da como resultado el cambio de alguno de los factores que determinan el estado de equilibrio, el sistema se regulará a sí mismo de modo que disminuya ese cambio (**principio de LeChatelier**)
- La naturaleza y las propiedades de un estado de equilibrio no dependen de cómo se haya alcanzado.
- La condición de un sistema en equilibrio representa la compensación de dos tendencias opuestas: la exigencia de asumir el estado de energía mínimo y la de adquirir la entropía máxima.

Para definir el estado de equilibrio de un sistema, no es necesario que todas sus propiedades intensivas estén especificadas. En efecto, existe un número determinado de propiedades de un sistema que, una vez especificadas, definen automáticamente el estado de equilibrio y hacen que los valores de las propiedades intensivas restantes queden fijadas. A este número de propiedades se le llama **grados de libertad** del sistema (**L**) y depende del número de **componentes** (**C**) y del número de **fases** presentes en el sistema (**F**). La relación entre estas tres magnitudes se conoce como **regla de las fases** de Gibbs y se formula de la siguiente manera:

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

1.8.1 Equilibrio entre fases

La condición de equilibrio en un sistema monofásico es la uniformidad de sus componentes en toda la fase. Sin embargo, aunque las condiciones de equilibrio entre fases se basan en los mismos principios, la condición final de equilibrio no implica la igualdad de todos los componentes en todas las fases, sino que cada componente se reparte entre las fases de acuerdo con unas ciertas proporciones que sólo dependen de la temperatura y de la presión. Es decir, en el equilibrio existirá uniformidad de componentes en cada fase, pero con valores distintos.

Para expresar el equilibrio entre fases se suele utilizar el concepto de **coeficiente de reparto** o relación de equilibrio entre las fases, definido como:

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

siendo **x** e **y** las composiciones de los componentes **i** en las respectivas fases **X** e **Y**. En su forma más simple para sistemas bifásicos que pueden considerarse ideales se obtienen:

- Para sistemas líquido - vapor, la **ley de Dalton - Raoult**:

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

siendo **P_i^o** la presión de vapor del componente **i** y **P** la presión total del sistema.

- Para sistemas líquido - gas, la **ley de Henry**:

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

donde **H_i** es la denominada “*constante de Henry*” para el componente **i**.

Si los sistemas se alejan de la idealidad suelen utilizarse para estudiar el equilibrio los denominados **diagramas de equilibrio**, que suministran información gráfica sobre este estado en diferentes condiciones, resultando una herramienta de gran utilidad para su comprensión.

1.8.2 Equilibrio químico

Una reacción química es un complicado proceso por el cual se produce un reordenamiento de los átomos constitutivos de las especies presentes, que se combinan en unas proporciones definidas, representadas por una **ecuación estequiométrica**, que expresa la naturaleza del cambio que tiene lugar:



Este proceso es reversible y, por tanto, en un sistema cerrado, los **reactivos (A, B)** y los **productos (R, S)** pueden coexistir permanentemente en cantidades relativas fijas que reflejan las estabilidades intrínsecas de los diversos compuestos. La descripción más precisa de estas situaciones de equilibrio está contenida en la denominada **constante de equilibrio, K**, definida para sistemas ideales a presión y temperatura constantes como:

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

donde los exponentes son los denominados **coeficientes estequiométricos**, es decir, la proporción que reacciona de cada especie química.

1.9 La evolución hacia el equilibrio

Cuando un sistema no está en equilibrio, tiende espontáneamente a alcanzarlo, como consecuencia del segundo principio de la Termodinámica. Ello implica o bien un transporte de propiedades de una región a otra del sistema o, cuando se trata de reacciones químicas, la reorganización energética de los enlaces de las especies reaccionantes.

Las **leyes cinéticas** que gobiernan estos cambios físicos y químicos no están bien establecidas como las que consideran el estado de equilibrio, por lo que habrá que prestarle mucha más atención a los métodos experimentales para obtener la solución del problema y, con frecuencia, los resultados deben tratarse bajo un punto de vista totalmente empírico.

1.9.1 Fenómenos de transporte

La diferencia entre la condición real del sistema y la condición de equilibrio constituye el denominado **potencial impulsor**, que determina el desarrollo del proceso. La velocidad con que cualquier sistema evoluciona hacia el equilibrio provocando un

transporte es directamente proporcional al potencial impulsor que lo origina e inversamente proporcional a la resistencia que el sistema opone a dicho transporte.

De forma general puede expresarse esta velocidad mediante una ecuación del tipo de la **ley de Ohm** como:

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

siendo ϕ la velocidad del proceso de transporte, expresada como “flujo” de una propiedad extensiva, Γ , $\Delta\Pi$ el potencial impulsor o diferencia de condiciones de los componentes y R la resistencia del sistema al desarrollo del proceso.

1.9.2 Cinética química

Cuando se estudian reacciones químicas, el equilibrio determina el alcance de la transformación de las especies químicas, pero no el tiempo necesario para que dicha transformación tenga lugar. El estudio de la velocidad, considerando todos los factores que influyen sobre ella, tiene como objetivo formular una expresión de la velocidad de reacción que contemple de la forma más fidedigna posible la influencia del sistema en estudio de los factores mencionados. Esta expresión se denomina **ecuación cinética** y tiene como forma genérica:

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

donde se define la velocidad de cambio (r_i) de la cantidad de componente (N_i) como una fracción de las cantidades de las especies presentes en el sistema (C), su temperatura (T) y los factores asociados a la posible existencia de más de una fase (η).

BIBLIOGRAFÍA

- **Calleja, G. y otros;** *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).

- **Coca, J.;** *“Cien años de Ingeniería Química”*, Ingeniería Química, **256 (Julio)**, 101-3 (1990).
- **Costa, E. y otros;** *“Ingeniería Química. 1.- Conceptos generales”*, Ed. Alhambra, Madrid (1983).
- **Costa, J. y otros;** *“Curso de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).
- **Felder, R.M. y Rousseau, R.W.;** *“Principios elementales de los procesos químicos”*, 2ª ed., Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington (1991).
- **Himmelblau, D.M.;** *“Principios básicos y cálculos en Ingeniería Química”*, 6ª ed., Prentice-Hall Hispanoamericana, México (1997).
- **Pafko, W.;** *“History of Chemical Engineering”*, v2.0, <http://www.pafko.com/history/index.html> (2000).
- **Tapias, H.;** *“Ingeniería Química: Escenario futuro y dos nuevos paradigmas”*, Ingeniería Química, **359 (Julio)**, 179-86 (1999).
- **Vian, A.;** *“Boceto histórico de la industria química”*, en “La industria química en el siglo XXI. Desarrollo sostenible y compromiso de progreso”, Federación Empresarial de la Industria Química, Madrid (1999).

TEMA 2:

ECUACIONES DE CONSERVACIÓN

En primer lugar se formula la ecuación general de conservación de cualquier propiedad extensiva, para abordar a continuación tanto su aplicación microscópica como su aplicación macroscópica, origen de las imprescindibles ecuaciones de balance de materia, energía y cantidad de movimiento. Asimismo se analizan los regímenes de circulación de un fluido, los mecanismos de transporte y se plantean las ecuaciones cinéticas de transporte de las tres propiedades extensivas.

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Análisis vectorial: Escalares, vectores, tensores; representación y propiedades.

Cálculo diferencial: Concepto de diferencial; concepto de derivada.

Cálculo integral: Integrales simples; integrales de superficie y de volumen.

ÍNDICE

2.1 Ecuaciones de conservación: modelos

2.2 La ecuación general de conservación

2.3 Análisis microscópico

2.3.1 Régimen de circulación de un fluido: mecanismos de transporte

2.3.2 Ecuaciones cinéticas de transporte

2.3.2.1 Transporte molecular: propiedades de transporte

2.3.2.2 Transporte convectivo: coeficientes de transporte

2.4 Análisis macroscópico

2.4.1 Balance macroscópico de materia

2.4.2 Balance macroscópico de energía

2.4.3 Balance macroscópico de cantidad de movimiento

2.1 Ecuaciones de conservación: modelos

Cuando se modifican las condiciones de un sistema puede comprobarse experimentalmente que se produce la variación de una o varias de las siguientes propiedades extensivas, que son los únicos cambios posibles que un sistema puede sufrir:

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

Así pues, de estado de un sistema está absolutamente definido cuando están especificadas su cantidad y composición de materia, su energía total y las componentes de la velocidad de que está animado. Esta afirmación tiene su expresión matemática en las **leyes de conservación de las propiedades extensivas**:

- Conservación de la materia
- Conservación de la energía
- Conservación del momento o cantidad de movimiento

De forma general, todas ellas pueden representarse mediante la **ecuación de conservación o balance**, aplicable a cualquier sistema:

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

siendo:

- 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.

Esta ecuaciones junto con las ecuaciones de estado, las de equilibrio y las cinéticas constituyen el **modelo matemático** del sistema, que permitirá su estudio y por tanto la resolución de los problemas que se puedan plantear.

Bajo el punto de vista del nivel de descripción que proporcionan del sistema, suelen considerarse dos tipos de modelos:

- Modelo **macroscópico, fenomenológico** o de “caja negra”: considera desconocido el funcionamiento interno del sistema, conociéndose sólo los valores de las entradas y salidas (**E** y **S**), estableciéndose los valores internos (**A** y **G**) más a efectos de cálculo que de representación; es de baja complejidad matemática, debido a que se aplican las ecuaciones de conservación a recintos finitos, lo que lleva a **ecuaciones algebraicas**.
- Modelo **microscópico, representacional**, o de “caja con mecanismos”: asume hipótesis sobre mecanismos ocultos, que quedan confirmados en la medida en que están de acuerdo con hechos observados, para intentar representar conceptualmente el sistema; generalmente suelen alcanzar alta complejidad matemática, debido a que se plantean las ecuaciones de conservación a elementos diferenciales, lo que lleva a **ecuaciones diferenciales** que posteriormente hay que integrar.

Ambos modelos consideran la materia como un medio continuo, es decir, con valores de sus propiedades definidas en cualquier punto del espacio y sin que existan discontinuidades al pasar de un punto a otro, por lo que las magnitudes variarán de forma continua en el espacio, en el tiempo, o en ambos.

2.2 La ecuación general de conservación

Ya se ha estudiado que las tres propiedades extensivas que se conservan son la materia, la energía y la cantidad de movimiento, pudiéndose escribir la ecuación de conservación de forma genérica como:

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

Considérese ahora el caso más general posible de la variación de una propiedad extensiva cualquiera, Π (cantidad de propiedad por unidad de volumen), en el interior de un elemento finito de fluido en movimiento, de volumen V y superficie límite (frontera) S , cuyas distintas porciones se desplazan con la velocidad de la corriente, v , tal como se indica en la **Figura 2.1**.

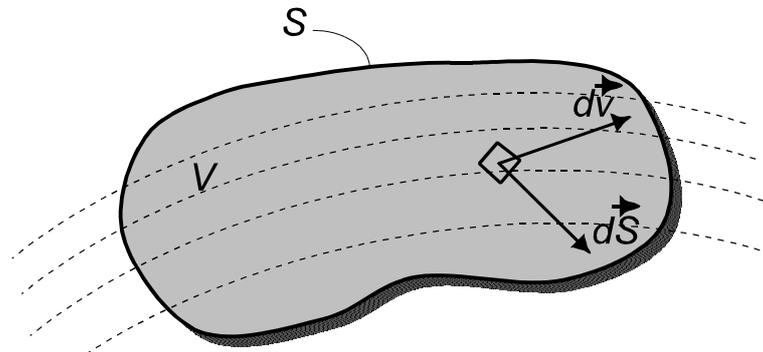


Figura 2.1: Elemento microscópico de fluido.

La cantidad de propiedad que se acumula en el elemento de fluido considerado vendrá dado por la integral de volumen:

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

La propiedad que entra y sale del elemento de fluido puede hacerlo, bien debido a la propia circulación del fluido con velocidad \mathbf{v} (**transporte másico** o **flujo advectivo**), o bien debido a la existencia de un potencial impulsor o gradiente de concentración de la propiedad, que origina un flujo, ϕ .

Si se considera que el caudal neto (entrada - salida) que **sale** del elemento de fluido es **negativo**, se podrá poner:

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

Finalmente, si se denomina \mathbf{G} a la cantidad de propiedad que se genera en el elemento de fluido por unidad de volumen y de tiempo, se podrá poner:

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

Es decir, la ecuación de conservación, [2.2], tomaría la forma:

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

Esta ecuación, particularizada para cada una de las tres propiedades extensivas, materia, energía y cantidad de movimiento, permitirán realizar los análisis de los correspondientes sistemas, si bien normalmente será necesario aplicar ciertas condiciones restrictivas o condiciones límites que faciliten su resolución, tanto en un planteamiento microscópico como en uno macroscópico.

2.3 Análisis microscópico

Cuando se utiliza la ecuación general de conservación, [2.6], para abordar un **análisis microscópico**, generalmente suele expresarse esta ecuación de forma diferencial, aplicando el teorema de Gauss-Ostrogradskii para transformar las integrales de superficie en integrales de volumen e integrando posteriormente, con lo que se obtiene la ecuación microscópica de conservación de cualquier propiedad extensiva:

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

2.3.1 Régimen de circulación de un fluido: mecanismos de transporte

La ecuación general de conservación contiene un término de variación de propiedad debido a la propia circulación del fluido ($-\nabla(\Pi \mathbf{v})$). Evidentemente, si el fluido está en reposo o se analiza un sólido (lo que sólo tiene sentido cuando la propiedad extensiva es la energía), $\mathbf{v} = \mathbf{0}$, y la propiedad sólo variará debido a la existencia de gradientes de concentración de la misma. Sin embargo, cuando la velocidad del fluido no es nula, pueden darse distintas condiciones de circulación de éste, como puso de manifiesto O. Reynolds (1883) haciendo circular un fluido por una conducción de vidrio al que inyectaba en su centro una fina vena de colorante, observando la permanencia de dicha vena a lo largo de la conducción, como puede observarse en la **Figura 2.2**.

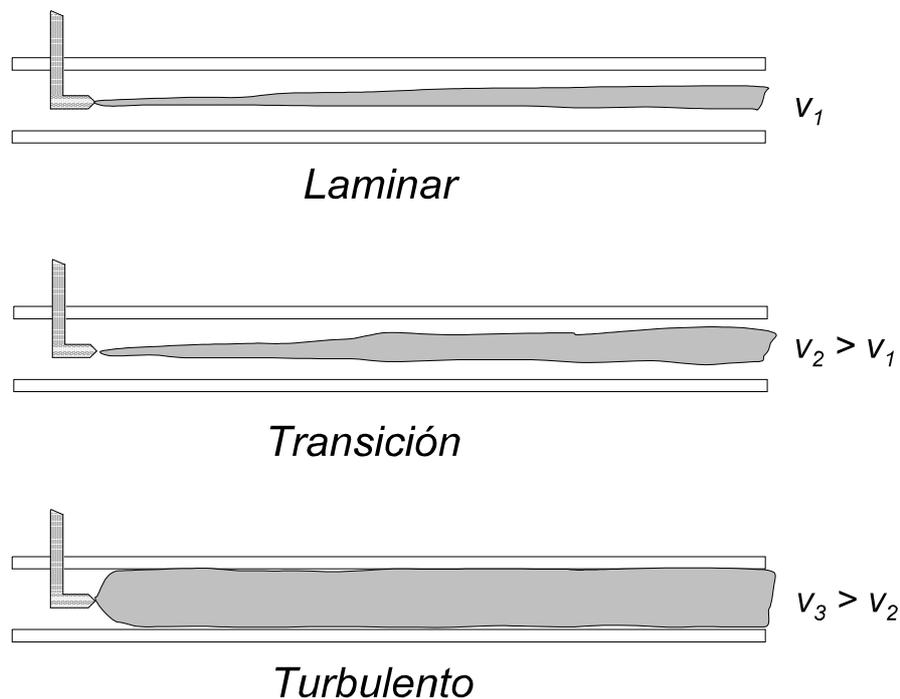


Figura 2.2: Experimento de Reynolds.

A velocidades bajas del líquido (v_1), la vena coloreada mantenía su propia identidad; a velocidades mayores (v_2), la vena se hacía inestable y se ensanchaba más rápidamente, y a velocidades aún superiores (v_3) la vena coloreada se deshacía casi instantáneamente, perdiendo su identidad y ocupando toda la sección de paso de la conducción.

Las conclusiones de estas observaciones no sólo han permitido definir los **regímenes de circulación** del fluido, sino también los **mecanismos de transporte** de las tres propiedades extensivas:

- En **régimen laminar**, al ser **baja la velocidad** del fluido, las partículas de fluido circulan en trayectorias paralelas, no hay mezcla macroscópica del fluido y el único mecanismo de transporte de propiedad es el **transporte molecular**, es decir, el desplazamiento individual de las moléculas debido al gradiente de concentración de dicha propiedad.
- En **régimen turbulento**, al ser **alta la velocidad** del fluido, las partículas y grupos macroscópicos de moléculas de fluido (“enjambres”, que circulan a mayor velocidad), se entremezclan al azar, desplazándose en todas direcciones,

por lo que ahora domina el **transporte convectivo**, es decir, una contribución adicional, dominante y superpuesta al transporte molecular.

El propio Reynolds definió un módulo adimensional, que lleva su nombre, y que reúne las variables que determinan el régimen de circulación del fluido:

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

siendo:

v: Velocidad media del fluido (Q/S).

D: Diámetro de la conducción.

ρ : Densidad del fluido.

μ : Viscosidad del fluido.

Físicamente, el módulo de Reynolds representa el cociente entre las fuerzas de inercia y las fuerzas de rozamiento viscoso, es decir, cuando predomina el rozamiento, el régimen es laminar ($Re < 2.100$) y cuando predomina la inercia, el régimen es turbulento ($Re > 10.000$).

2.3.2 Ecuaciones cinéticas de transporte

El análisis de los regímenes de circulación de un fluido ha permitido introducir indirectamente los mecanismos de transporte, es decir, los mecanismos por los cuáles se origina un flujo de propiedad. Así pues, a continuación se analizará tanto el transporte molecular como el transporte convectivo, con objeto de poder expresar el término correspondiente de la ecuación de conservación, ϕ , en función de las respectivas concentraciones de propiedad, Π .

2.3.2.1 Transporte molecular: propiedades de transporte

En **régimen laminar** (o fluidos en reposo), las tres propiedades extensivas se transportan debido al desplazamiento de las **moléculas individuales** de acuerdo con

el mecanismo de **transporte molecular**. Bajo estas circunstancias, las ecuaciones cinéticas ya definidas genéricamente como:

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

pueden expresarse en función de un gradiente de concentración de propiedad (variación de la propiedad en una dirección, z) y de una **propiedad de transporte**, inversa de la resistencia y que caracteriza al medio:

- **Materia:** La ecuación cinética que expresa la velocidad de transporte molecular de materia es la **ley de Fick**:

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

siendo N_A la densidad de flujo de materia y D_{AB} la denominada **difusividad** del componente A.

- **Energía:** La ecuación cinética que expresa la velocidad de transporte molecular de energía es la **ley de Fourier**:

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

siendo q_z la densidad de flujo de energía y k la denominada **conductividad térmica** del medio.

- **Cantidad de movimiento:** La ecuación cinética que expresa la velocidad de transporte molecular de cantidad de movimiento es la **ley de Newton**:

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

siendo τ_{zx} el llamado “esfuerzo cortante” o “esfuerzo rasante”, densidad de flujo de cantidad de movimiento, y μ la denominada **viscosidad** del fluido.

Obsérvese que en las tres ecuaciones aparece un signo negativo, que es debido a que se consideran positivos los flujos en la dirección $+z$ y la derivada es negativa (al aumentar z disminuye el numerador: la propiedad se transporta desde la zona de mayor concentración a la de menor concentración).

Estas ecuaciones pueden generalizarse a las tres dimensiones, expresándolas de la forma:

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

para sustituirla en la ecuación de conservación microscópica, [2.7], y resolverla para régimen laminar (con las simplificaciones pertinentes) y así poder obtener en algunos casos los valores de las variables (concentración, temperatura, velocidad) en todos los puntos del sistema.

En la siguiente tabla se resumen y comparan los términos de las tres ecuaciones analizadas.

Términos de las ecuaciones cinéticas de transporte molecular				
Ley	Propiedad de transporte	Potencial impulsor	Propiedad física	Difusividad (m ² /s)
Fick	Materia	Concentración (C _A)	Difusividad (D _{AB})	D _{AB}
Fourier	Energía	Temperatura (T)	Conductividad (k)	$\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$
Newton	Momento	Velocidad (v _x)	Viscosidad (μ)	$\nu = \frac{\mu}{\rho}$

2.3.2.2 Transporte convectivo: coeficientes de transporte

La complejidad de la turbulencia, dado el movimiento fluctuante de los grupos de moléculas del fluido, hace que su estudio se resista al tratamiento teórico. Así pues,

no es posible establecer de forma independiente el transporte de propiedad debido al movimiento del fluido y el debido a gradientes de concentración, por lo que se recurre a un análisis empírico formalmente similar al del transporte molecular, expresando el flujo con una ecuación cinética del tipo de la ley de Ohm, [2.9]:

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

donde ϵ es el denominado **coeficiente de transporte individual** (referido a una sola fase), inverso de la resistencia y expresable de forma explícita para cada una de las propiedades extensivas en estudio:

- La ecuación cinética que expresa la velocidad de transporte convectivo de materia tendrá la forma:

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

siendo k_c el denominado **coeficiente individual de transferencia de materia**.

- La ecuación cinética que expresa la velocidad de transporte convectivo de energía tendrá la forma:

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

siendo h el denominado **coeficiente individual de transmisión de calor**

- La ecuación cinética que expresa la velocidad de transporte convectivo de cantidad de movimiento, **no** es:

$$\phi = \tau = \epsilon_\tau (v_o - v) \quad [2.17]$$

sino que se utiliza, por razones prácticas, la ecuación:

$$\phi = \tau \left[\frac{\text{kg } m}{\text{m}^2 \text{ s}^2} \right] = - \frac{1}{2} f \rho v^2 \quad [2.18]$$

siendo f el denominado **factor de rozamiento superficial** y que resulta ser adimensional.

Cuando en el sistema existen varias fases, si éstas no estuviesen en equilibrio, se produciría un transporte de propiedad, debido a los correspondientes gradientes de concentración de propiedad, como puede observarse en la **Figura 2.3**.

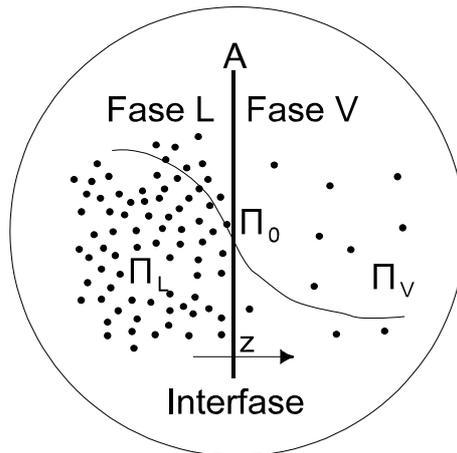


Figura 2.3: Transporte de propiedad entre fases.

La propiedad extensiva considerada encontrará tres resistencias en serie durante el transporte convectivo: las ofrecidas por cada una de las dos fases (**V** y **L**) y la que puede ofrecer la interfase que las separa. En general, esta última puede despreciarse sin cometer un error apreciable, si se admite que en ella se alcanza instantáneamente el equilibrio, lo cual sucede casi siempre.

Si a este sistema se aplica el mismo concepto de flujo de propiedad que al monofásico, se podrá poner:

$$\phi = \frac{\Pi_V - \Pi_o}{\frac{1}{\epsilon_V}} = \frac{\Pi_o - \Pi_L}{\frac{1}{\epsilon_L}} = \frac{\Pi_V - \Pi_L}{\frac{1}{\epsilon_V} + \frac{1}{\epsilon_L}} \quad [2.19]$$

pudiéndose definir un **coeficiente de transporte global**, ζ , de la forma:

$$\frac{1}{\zeta} = \frac{1}{\epsilon_V} + \frac{1}{\epsilon_L} \quad [2.20]$$

basado en un potencial impulsor total y en el concepto de suma de resistencias en serie.

2.4 Análisis macroscópico

La utilización de la ecuación general de conservación, [2.6]:

$$\int_V \frac{\partial \Pi}{\partial t} dV = - \int_S \Pi \cdot \vec{v} \cdot d\vec{S} - \int_S \phi d\vec{S} + \int_V G dV \quad [2.21]$$

para abordar un **análisis macroscópico**, suele llevarse a cabo considerando un sistema genérico, como el mostrado en la **Figura 2.4**, consistente en un tramo de conducción de sección variable por la que circula un fluido y en el que puede existir una máquina, capaz de intercambiar energía mecánica (**W**) con el sistema y que asimismo puede intercambiar energía calorífica (**Q**) con el exterior, a través de sus paredes.

Se podrá obtener así la ecuación macroscópica de conservación de cualquier propiedad extensiva:

$$\frac{d}{dt} (\Pi_m V) = [\Pi_1 Q_1 - \Pi_2 Q_2] - \sum_S \phi \cdot \vec{S} + G_m V \quad [2.22]$$

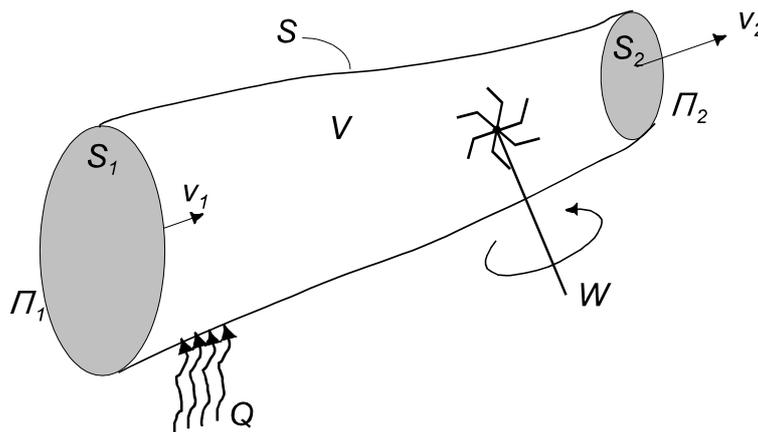


Figura 2.4: Elemento macroscópico de fluido.

siendo:

- Π_m : Valor medio de la concentración de propiedad en todo el sistema.
- G_m : Valor medio de la generación de propiedad en todo el sistema.

- Π_i : Valor medio de la concentración de la propiedad en el plano i .
- Q_i : Valor medio del caudal volumétrico ($\mathbf{v}_i \mathbf{S}_i$) en el plano i .
- $\Sigma \phi \cdot \mathbf{S}$: Suma de los caudales netos de propiedad que abandonan el sistema a través de las distintas superficies ($\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}$) debidos a diferencias de concentración de propiedad.

2.4.1 Balance macroscópico de materia

Los distintos términos de la ecuación macroscópica general, [2.22], tendrán, para un componente i , el siguiente significado:

$$\begin{aligned} \Pi &= \rho_i \\ \Pi_m V &= \rho_{im} V = m_{iT} \\ - \sum_S \phi \cdot \vec{S} &= \bar{n}_{i1} \vec{S}_1 - \bar{n}_{i2} \vec{S}_2 + \bar{n}_i \vec{S} \\ G_m V &= r_{im} V \end{aligned} \quad [2.23]$$

representando:

- ρ_i : Concentración másica de i
- m_{iT} : Masa total de i en el sistema.
- \bar{n}_{ij} : Flujos medios de materia asociados a la diferencia de concentraciones, que provocan la transferencia del componente i a través de las superficies fijas \mathbf{S}_j .
- r_{im} : Velocidad media de producción de masa de i por unidad de volumen.

Sustituyendo estos valores en la ecuación [2.22] se tendrá:

$$\frac{d}{dt} (m_{iT}) = [\rho_{i1} Q_1 - \rho_{i2} Q_2] + [\bar{n}_{i1} \vec{S}_1 - \bar{n}_{i2} \vec{S}_2 + \bar{n}_i \vec{S}] + r_{im} V \quad [2.24]$$

Ahora bien, si la superficie \mathbf{S} es cerrada, no habrá flujo de materia a través de ella; por otro lado, bajo el punto de vista macroscópico, los términos debidos al transporte molecular (a través de las superficies \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2) se pueden considerar despreciables cuando hay movimiento del fluido, por lo que la ecuación anterior queda de la forma:

$$\frac{d}{dt} (m_{iT}) = [\rho_{i1} Q_1 - \rho_{i2} Q_2] + r_{im} V \quad [2.25]$$

que constituye la **ecuación macroscópica de conservación del componente i** .

Si se suman todas las ecuaciones de los respectivos componentes individuales del sistema, teniendo en cuenta que:

$$\begin{aligned} \sum_i m_{iT} &= m_T \\ \sum_i \rho_i &= \rho \\ \sum_i r_{im} &= 0 \end{aligned} \quad [2.26]$$

quedará la ecuación:

$$\frac{d}{dt} (m_T) = [\rho_1 Q_1 - \rho_2 Q_2] \quad [2.27]$$

que constituye la **ecuación macroscópica de conservación de la materia total**.

Obsérvese que desaparece el término de generación, ya que la materia total generada en el sistema, expresada en unidades másicas (kg/s), es nula; si se utilizasen unidades molares (kmol/s), el término de generación podría permanecer, ya que en las reacciones químicas no ha de conservarse necesariamente el número total de moléculas y, por tanto, el de moles.

2.4.2 Balance macroscópico de energía

Los distintos términos de la ecuación macroscópica general, [2.22], tendrán el siguiente significado:

$$\begin{aligned} \Pi &= \rho (E_c + E_p + U) \\ \Pi_m V &= E_{cT} + E_{pT} + U_T \\ - \sum_S \phi \cdot \vec{S} &= \dot{q}_1 \vec{S}_1 - \dot{q}_2 \vec{S}_2 + \dot{q} \vec{S} \\ G_m V &= P_1 (\vec{v}_1 \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \vec{S}_2) + W \end{aligned} \quad [2.28]$$

representando:

- E_c, E_{cT} : Energía cinética por unidad de masa; energía cinética total.
- E_p, E_{pT} : Energía potencial por unidad de masa; energía potencial total.
- U, U_T : Energía interna por unidad de masa; energía interna total.
- q_j : Flujos medios de calor (calor transferido por unidad de superficie y unidad de tiempo) asociados a la diferencia de temperaturas, que provocan la transmisión de calor a través de las superficies fijas S_j .
- P_i : Presión que actúa sobre la superficie S_j , produciendo trabajo.
- W : Trabajo (posible) intercambiado entre el fluido y algún mecanismo, como una bomba (positivo) o una turbina (negativo), por unidad de tiempo (potencia).

Sustituyendo estos valores en la ecuación [2.22] se tendrá:

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

Ahora bien, bajo el punto de vista macroscópico, los términos debidos al transporte molecular (a través de las superficies S_1 y S_2) se pueden considerar

despreciables cuando hay movimiento del fluido, mientras que el flujo de calor a través de la superficie límite \mathbf{S} se representa generalmente por \mathbf{Q} , por lo que la ecuación anterior queda de la forma:

$$\frac{d}{dt} (E_{cT} + E_{pT} + U_T) = \left[(E_{c1} + E_{p1} + U_1) \rho_1 Q_1 - (E_{c2} + E_{p2} + U_2) \rho_2 Q_2 \right] + Q + \left[P_1 (\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2) + W \right] \quad [2.30]$$

que constituye la **ecuación macroscópica de conservación de la energía total**.

2.4.3 Balance macroscópico de cantidad de movimiento

Los distintos términos de la ecuación macroscópica general, [2.22], tendrán el siguiente significado:

$$\begin{aligned} \Pi &= \rho \bar{v} \\ \Pi_m V &= \bar{p}_T \\ - \sum_S \phi \cdot \vec{S} &= \bar{R}_1 \vec{S}_1 - \bar{R}_2 \vec{S}_2 - \bar{T} \vec{S} \\ G_m V &= P_1 (\vec{v}_1 \cdot \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \cdot \vec{S}_2) + F + m_T g \end{aligned} \quad [2.31]$$

representando:

- ρ_T : Cantidad de movimiento total del fluido contenido en el sistema.
- R_j : Flujos medios de cantidad de movimiento asociados a la diferencia de velocidades, que provocan el transporte de cantidad de movimiento a través de las superficies fijas \mathbf{S}_j .
- T: Tensión neta de la superficie \mathbf{S} sobre el fluido, reacción a las tensiones que el fluido ejerce sobre ella.
- P_i : Presión que actúa sobre la superficie \mathbf{S}_j .
- F: Fuerza (posible) intercambiada entre el fluido y algún mecanismo, como una bomba (positiva) o una turbina (negativa).
- $m_T g$: Fuerza de la gravedad sobre la masa total del sistema.

Sustituyendo estos valores en la ecuación [2.22] se tendrá:

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

Ahora bien, bajo el punto de vista macroscópico, los términos debidos al transporte molecular (a través de las superficies S_1 y S_2) se pueden considerar despreciables cuando hay movimiento del fluido, por lo que, por lo que la ecuación anterior queda de la forma:

$$\frac{d}{dt} \bar{p}_T = \left[\rho_1 \bar{v}_1 Q_1 - \rho_2 \bar{v}_2 Q_2 \right] - \left[\bar{T} \bar{S} \right] + \left[P_1 (\bar{v}_1 \bar{S}_1) - P_2 (\bar{v}_2 \bar{S}_2) + F + m_T g \right] \quad [2.33]$$

que constituye la **ecuación macroscópica de conservación de cantidad de movimiento**.

Obsérvese que los términos de esta ecuación son fuerzas (cantidad de movimiento por unidad de tiempo), es decir, que el balance macroscópico de cantidad de movimiento realmente es un balance de fuerzas. Por otra parte, aún aplicándose este balance al estudio de algunos sistemas relacionados con el transporte de fluidos, su utilidad con miras a proporcionar ecuaciones independientes para la resolución de problemas es mucho más reducida que la de los balances de materia y de energía, por lo que se limitará a estos dos últimos el estudio posterior.

BIBLIOGRAFÍA

- **Bird, R.B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N.;** *“Fenómenos de transporte”*, Ed. Reverté, Barcelona (1975).
- **Calleja, G. y otros;** *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).

- **Costa, E. y otros;** *"Ingeniería Química. 1.- Conceptos generales"*, Ed. Alhambra, Madrid (1983).
- **Costa, E. y otros;** *"Ingeniería Química. 2.- Fenómenos de transporte"*, Ed. Alhambra, Madrid (1984).
- **Costa, E. y otros;** *"Ingeniería Química. 3.- Flujo de fluidos"*, Ed. Alhambra, Madrid (1985).
- **Costa, E. y otros;** *"Ingeniería Química. 4.- Transmisión de calor"*, Ed. Alhambra, Madrid (1986).
- **Costa, E. y otros;** *"Ingeniería Química. 5.- Tránsito de materia (1ª parte)"*, Ed. Alhambra, Madrid (1988).
- **Costa, J. y otros;** *"Curso de Ingeniería Química"*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).

TEMA 3:

BALANCES DE MATERIA

Se estudia una de las leyes fundamentales de la Ingeniería Química, la ley de conservación de la materia, base de los balances macroscópicos de esta propiedad extensiva, que se aplican ampliamente tanto en el diseño como en la operación de los procesos químicos. A partir de la ecuación de conservación genérica se plantean las ecuaciones macroscópicas generales de conservación de la materia total y de cualquier componente de un sistema. Se presentan las herramientas básicas para abordar los balances de materia, como son el diagrama de flujo y la base de cálculo y se contemplan las formas de operar, tanto en régimen estacionario como en régimen no estacionario.

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Estequiometría: Conceptos de masas atómicas y moleculares; ecuaciones estequiométricas; expresiones de la composición.

Ecuaciones algebraicas: Resolución de ecuaciones no lineales; métodos numéricos y gráficos.

Sistemas de ecuaciones: Resolución de sistemas lineales; eliminación de variables, regla de Kramer.

ÍNDICE

3.1 Conceptos básicos

3.1.1 Diagrama de flujo

3.1.2 Base de cálculo

3.1.3 Tipos de balance

3.2 Balances de materia en régimen estacionario

3.2.1 Derivación, recirculación y purga

3.2.2 Sistemas con reacciones químicas

3.2.2.1 La reacción de combustión

3.3 Balances de materia en régimen no estacionario

3.1 Conceptos básicos

Realizar un balance de materia consiste en aplicar la ecuación de conservación genérica:

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

al análisis de la materia involucrada en un sistema genérico de flujo, lo que permite obtener las ecuaciones macroscópicas:

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

ecuación de conservación del componente i , o bien:

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

ecuación de conservación de la materia total.

El balance de materia es indispensable para el tratamiento teórico tanto de las operaciones de separación como de los reactores químicos; además resulta imprescindible para completar datos en la elaboración de un proyecto, así como para la comprobación de instalaciones en funcionamiento y la determinación de los rendimientos de las mismas.

3.1.1 Diagrama de flujo

Un aspecto fundamental para plantear el balance es la elección del sistema, generalmente definido sobre un **diagrama de flujo**, que es la 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. En su forma más simple, consiste en utilizar bloques geométricos (rectángulos, círculos, etc.) para representar las operaciones (separadores, reactores, etc.) y líneas con flechas para representar las corrientes. El diagrama puede completarse con los valores (y sus

unidades) de todas las variables conocidas y con símbolos algebraicos (y sus unidades) para las variables desconocidas.

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

- Una planta completa (refinería).
- Un proceso de una planta (producción de olefinas) [*recinto 1*].
- Una parte del proceso (conjunto reactor/separador) [*recinto 2*].
- Una unidad (columna de rectificación) [*recinto 3*].
- Una parte de una unidad (condensador de la columna de rectificación).
- Un tramo de una conducción (unión del alimento y la recirculación; bifurcación de la salida del separador) [*recintos 4 y 5*].

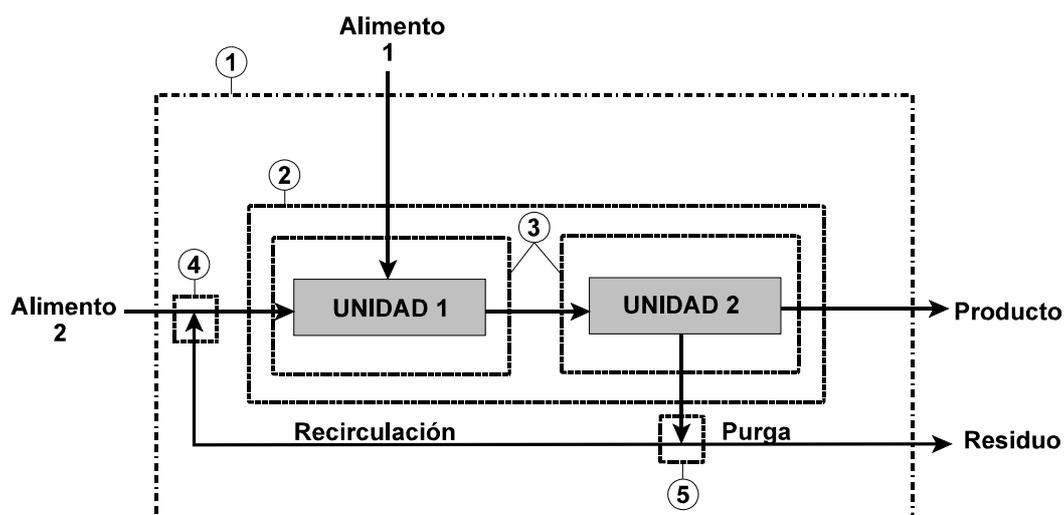


Figura 3.1: Diagrama de flujo para balances de materia.

3.1.2 Base de cálculo

Para plantear correctamente un balance de materia a veces es aconsejable elegir previamente una cantidad a la cual referir todos los términos de dicho balance. Se denomina **base de cálculo** al 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.

La complejidad de los cálculos que habrá que realizar dependerá en gran medida del acierto en la elección de dicha base de cálculo. Aunque no existe una regla clara para su elección, como norma general puede tomarse el siguiente criterio de prioridad:

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 (100 kg de disolvente en una columna de absorción).
2. **Una cantidad de una de las corrientes** que entre o salga del sistema, generalmente de la que se disponga de más información (100 kmol de aire en un horno de combustión).
3. **Un intervalo de tiempo** (1 hora).

3.1.3 Tipos de balance

La ecuación [3.2] puede plantearse para cualquier especie contenida en el sistema, en unidades másicas o molares, es decir, el balance de materia puede ser de los siguientes tipos:

- De todos los componente (balance total, ecuación [3.3]).
- De un compuesto (H_2O).
- De un grupo de átomos (HO , SO_4^-).
- De un tipo de átomos (C, O, H)
- De cualquier sustancia que permanezca constante en el sistema, aunque su composición no esté especificada (gas inerte, disolvente).

Cuando se plantean estas ecuaciones para las distintas especies habrá que cuidar que sean independientes y no haya alguna ecuación que sea combinación lineal de las demás (el balance de materia total es la suma de todos los balances de materia de los componentes).

3.2 Balances de materia en régimen estacionario

La mayoría de los procesos industriales están basados en **operaciones continuas**, es decir, las corrientes entran y salen permanentemente del sistema en que se produce la transformación, sin etapas de carga y descarga. El régimen normal de

funcionamiento de las operaciones continuas (excepto durante las puestas en marcha o paradas) es el **régimen estacionario**, es decir, aquél en el que las variables no dependen del tiempo, manteniéndose los valores constantes durante el proceso. Esto no implica que las variables sean constantes, puesto que sus valores cambian con la posición, sino que en cada punto no se modifican a lo largo del período de funcionamiento de la operación (refino de petróleo, producción de amoníaco).

En este tipo de operaciones, al ser el régimen estacionario, el término de acumulación (primer miembro) de las ecuaciones [3.2] y [3.3] se anula, simplificándose a:

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

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

y teniendo en cuenta que los productos ρQ son caudales másicos, **M**:

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

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

Recuérdese que para que el balance de materia total tome esta forma tan simple, [3.7], sólo puede ser expresado en unidades másicas, mientras que el balance de componentes no está sometido a esta restricción, pudiéndose utilizar unidades másicas o molares. Ahora bien, este balance de componentes, [3.6], puede simplificarse también a una ecuación del tipo:

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

si el balance se realiza de un tipo de átomos en vez de realizarse de un compuesto. En efecto, durante una reacción o conjunto de reacciones químicas puede generarse o desaparecer un compuesto, pero nunca un elemento, por lo que en el segundo caso

el término de generación siempre será nulo, tanto en unidades másicas como en unidades molares. Si se aplica el balance de componentes a un compuesto, se deberá contar con información sobre la **cinética de la reacción química**.

3.2.1 Derivación, recirculación y purga

Se denomina **derivación** (*“bypass”*) a una 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 (**Figura 3.2**). Puede utilizarse para controlar la composición de una corriente de salida del proceso, en las proporciones adecuadas, para obtener la composición final deseada. Para estudiar este tipo de sistema suele efectuarse un balance alrededor de todo el sistema y un balance en el punto de mezcla.

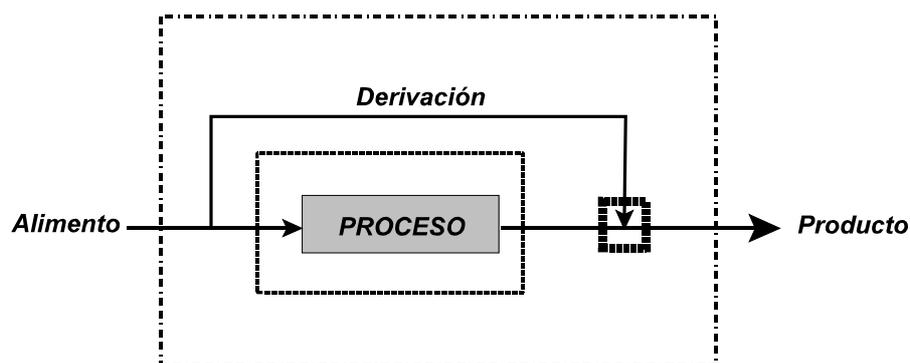


Figura 3.2: Derivación.

Se denomina **recirculación** (*“recycle”*) a una corriente que se devuelve a la corriente de alimentación como resultado de una separación efectuada en la corriente de salida de un proceso (**Figura 3.3**). Suele realizarse cuando se utilizan disolventes valiosos o para aumentar la conversión de las reacciones reversibles. Para estudiar este tipo de sistema suele efectuarse un balance alrededor de todo el sistema, alrededor de cada bloque y en el punto de mezcla. Además la mejor base de cálculo suele ser la corriente de entrada al proceso, si se conoce su composición; si no, la corriente de alimento fresco o de producto.

Se denomina **purga** (*“purge”*) a una 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**). Para estudiar este tipo de sistema se procede de forma similar al indicado para la recirculación: balance

alrededor de todo el sistema, alrededor de cada bloque, en el punto de mezcla y además en el de extracción de la purga.

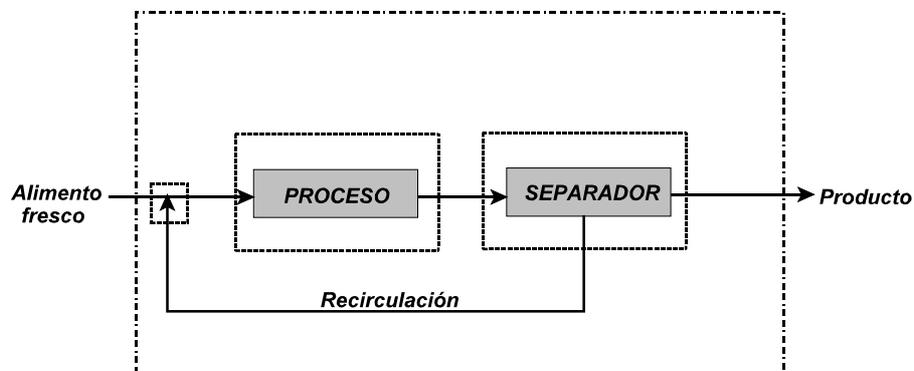


Figura 3.3: Recirculación.

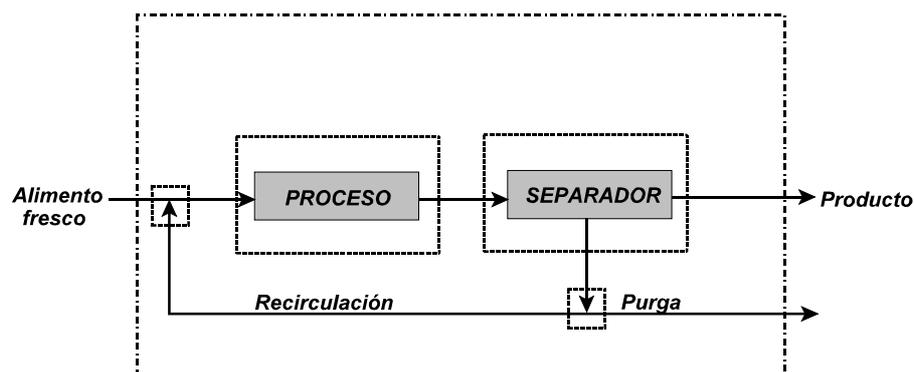


Figura 3.4: Purga.

3.2.2 Sistemas con reacciones químicas

Cuando en el sistema se producen reacciones químicas, es necesario tener en cuenta que en los procesos casi nunca se utilizan cantidades estequiométricas de los compuestos, lo que obliga a considerar algunas definiciones relativas a este hecho.

- **Reactivo limitante** es aquel 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** es aquel reactivo que está presente en cantidad superior a la necesaria para reaccionar con el reactivo limitante.
- **Conversión** es la fracción de un compuesto alimentado que reacciona.

- **Rendimiento** es la fracción de un compuesto alimentado que se transforma en el producto deseado.
- **Selectividad** es la fracción de producto que se transforma en el producto deseado.

Tanto el rendimiento como la selectividad se emplean para analizar sistemas de reacciones múltiples y se relacionan con la conversión mediante la expresión:

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

3.2.2.1 La reacción de combustión

La **combustión** (reacción rápida de un combustible con oxígeno) es quizás la reacción más importante en la industria química, no por sus productos (CO_2 , H_2O), cuyo valor relativo a los del combustible de procedencia es ínfimo, sino por su producción de calor. El calor obtenido puede utilizarse para producir vapor, que se usa después para operar turbinas que generan potencia eléctrica, siendo ésta una de las aplicaciones más importantes de la combustión.

El combustible que se utiliza en los hornos o reactores de combustión puede ser sólido (carbones), líquido (fracciones pesadas del petróleo) o gaseoso (gas natural, gases licuados del petróleo). En cualquier caso, carbono o hidrocarburos, cuya oxidación completa conduce a los productos mencionados (gases de combustión). Por razones económicas obvias, la fuente de oxígeno de estas reacciones será el aire (comburente), cuya composición molar a efectos de cálculo se considerará **21% O_2** y **79% N_2** . Como este reactivo es gratuito, se suministra siempre en exceso, para mejorar la conversión de las reacciones implicadas.

Se denomina **oxígeno teórico** a la cantidad molar necesaria para llevar a cabo la combustión completa del combustible en el reactor, suponiendo que todo el carbono se oxida a CO_2 y todo el hidrógeno se oxida a H_2O , según la ecuación estequiométrica

correspondiente. El **aire teórico** es la cantidad de aire que contiene el oxígeno teórico. El **aire en exceso** es la cantidad de aire que se alimenta al reactor por encima del valor teórico; suele expresarse como **porcentaje de aire en exceso**.

Obsérvese que el aire teórico requerido para quemar una cierta cantidad de combustible es un valor de referencia y no depende de la cantidad de combustible que realmente se quema, es decir, del oxígeno que se consume en el reactor, ni de que la combustión sea completa o parcial.

Por otra parte, los gases emitidos en el proceso de combustión siempre contienen agua, por lo que la composición de salida del reactor se expresa sobre **base húmeda**, mientras que las técnicas comunes de análisis de gases de emisión (método de Orsat), proporcionan las composiciones sobre **base seca**, lo que hace necesario, generalmente, transformar unos datos en otros, ajustando convenientemente las composiciones en cada caso.

3.3 Balances de materia en régimen no estacionario

Son también muchos los casos en los que se desarrollan **operaciones discontinuas** (intermitentes o por cargas), es decir, aquéllas que constan de una fase inicial (carga del alimento), una fase de transformación y una fase final (descarga del producto). El régimen de funcionamiento de las operaciones discontinuas es el **régimen no estacionario**, en el cual las variables dependen del tiempo, modificando sus valores desde un valor inicial hasta un valor final. Esta forma de operar es con frecuencia la más adecuada para producciones a pequeña escala y en ella el tiempo de operación necesario para alcanzar las características deseadas del producto es la variable principal (filtración de zumos, cristalización de sal marina).

En muchas ocasiones en estas operaciones no hay corrientes de entrada ni de salida del sistema, exceptuando los períodos de carga y descarga, por lo que las ecuaciones [3.2] y [3.3] se simplifican a:

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

y

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

indicando la segunda de ellas simplemente que la masa total del sistema es constante.

Otra veces, uno o más componentes se cargan inicialmente en el sistema, mientras otros entran o salen en una corriente permanente durante la transformación. En este caso, denominado **operación semicontinua**, el régimen sigue siendo no estacionario, no pudiéndose anular ninguno de los términos de las ecuaciones [3.2] y [3.3].

BIBLIOGRAFÍA

- **Calleja, G. y otros;** *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Costa, E. y otros;** *“Ingeniería Química. 1.- Conceptos generales”*, Ed. Alhambra, Madrid (1983).
- **Costa, J. y otros;** *“Curso de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).
- **Felder, R.M. y Rousseau, R.W.;** *“Principios elementales de los procesos químicos”*, 2ª ed., Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington (1991).

TEMA 4:

BALANCES DE ENERGÍA

Se estudia otra de las leyes fundamentales de la Ingeniería Química como es la ley de conservación de la energía, base de los balances macroscópicos de esta propiedad extensiva. Los balances de energía tienen gran importancia y muy amplia utilización en procesos industriales donde es preciso calentar, enfriar o aislar térmicamente, lo que ocurre en la mayoría de los casos. A partir de la ecuación de conservación genérica se plantea la ecuación macroscópica general de conservación de la energía y se analizan las diferentes formas de energía que puede poseer un sistema, así como las distintas formas en que ésta puede transferirse. A continuación se plantean los balances de energía para sistemas abiertos en régimen estacionario (balances de energía mecánica y de entalpía) y los balances de energía para sistemas cerrados (primer principio de la Termodinámica).

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Energía: Concepto. Contenido energético y flujo de energía. Entalpía.

Calorimetría: Calores sensibles. Calores latentes de cambios de fase.

Termoquímica: Entalpías de reacción; entalpías de formación y combustión. Ley de Hess.

ÍNDICE

4.1 Conceptos básicos

4.1.1 Formas de expresión de la energía

4.1.2 Entalpía

4.1.3 Cambios de entalpía en procesos físicos

4.1.4 Cambios de entalpía en procesos químicos

4.2 Balance de energía para sistemas abiertos en régimen estacionario

4.2.1 Balance de energía mecánica: Ecuación de Bernuilli

4.2.2 Balance de entalpía

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

4.1 Conceptos básicos

Realizar un balance de energía consiste en aplicar la ecuación de conservación genérica:

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

al análisis de la energía involucrada en un sistema genérico de flujo, lo que permite obtener la ecuación macroscópica:

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

ecuación de conservación de la energía total, en la que, para su aplicación, convendrá tomar como base de cálculo la unidad de tiempo si el proceso es continuo y la duración de una operación completa o la masa total del sistema si el proceso es discontinuo.

El balance de energía complementa, en numerosas ocasiones, al balance de materia, ya que suele ser necesario no sólo relacionar los caudales y composiciones implicados en una operación, sino también conocer sus temperaturas, presiones y sus posibles variaciones.

4.1.1 Formas de expresión de la energía

En la ecuación [4.2] aparecen diferentes términos relativos a la energía que es importante analizar antes de abordar la aplicación de dicha expresión. En primer lugar, la energía total de un sistema sólo tiene tres componentes:

- **Energía cinética:** Es la energía debida al movimiento del sistema respecto a un sistema de referencia (normalmente la superficie de la Tierra). La energía cinética total de un objeto de masa m que se mueve a una velocidad v con respecto a la superficie de la Tierra es:

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

- **Energía potencial:** Es la energía debida a la posición del sistema en un campo potencial de fuerzas (gravitatorio, electromagnético) o a su configuración respecto a un estado de equilibrio (resorte). La energía potencial total de un objeto de masa **m** situado en un campo potencial de fuerzas (gravitatorio) es:

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

siendo **z** la altura del objeto por encima del plano en el que la energía potencial se define arbitrariamente como cero.

- **Energía interna:** Es la energía debida al movimiento de las moléculas (traslación, rotación, vibración) y a la interacción entre ellas, que se manifiesta a través de la temperatura del sistema. La energía interna es una función compleja del estado del sistema y no es posible, por lo tanto, expresarla mediante la relación con las variables de estado, ni calcularla de forma absoluta. Se suele representar por **U** y sólo es posible calcular **diferencias** de energía interna.

Por otra parte, la energía puede transferirse entre un sistema cerrado y sus alrededores de dos formas (la convención de signos es arbitraria, aunque la que se indica es la mas habitual):

- **Calor:** Energía que fluye como resultado de una diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores; si el sistema recibe calor, éste se considerará positivo.
- **Trabajo:** Energía que fluye en respuesta a la aplicación de una fuerza; si los alrededores realizan trabajo sobre el sistema, aquél se considerará positivo.

4.1.2 Entalpía

La entalpía es una función de estado que se define como la combinación de la energía interna con una parte del trabajo que genera el sistema, con objeto de facilitar

los cálculos en los balances de energía. Es decir, se toma como ecuación de definición de la entalpía:

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

si bien en los balances de energía suele utilizarse la entalpía específica (por unidad de masa, cuya expresión tendría la forma:

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

Al igual que sucede con la energía interna, la entalpía no tiene un valor absoluto y sólo es posible calcular **diferencias** de entalpía, lo que hace necesario el establecimiento de estados de referencia.

Así, se define la **entalpía de formación** estándar (“calor de formación”), ΔH_f° , como la variación de 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.

En muchos casos también se utiliza el concepto de **entalpía de combustión** estándar (“calor de combustión”), ΔH_c° , definido como la 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

Los cambios de entalpía que tienen lugar en **una sola fase** debidos a cambios de temperatura se denominan **calor sensible**. A presión constante, la variación de la entalpía con la temperatura se conoce como **capacidad calorífica a presión constante**, definiéndose como:

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

es decir, puede interpretarse que la capacidad calorífica representa la cantidad de energía necesaria para elevar en un grado la temperatura de una sustancia. Como en la definición de C_p se utiliza la entalpía específica, la capacidad calorífica tiene como unidades las indicadas en la ecuación [4.7], por lo que en muchas ocasiones se utiliza el término “**calor específico**” para designar a C_p .

Así pues, a presión constante, el cambio de entalpía que se produce como consecuencia de un cambio de temperatura de T_1 a T_2 puede expresarse como:

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

siempre que en el intervalo de temperaturas considerado no se produzca ningún cambio de fase. Si bien casi todas las ecuaciones para calcular la capacidad calorífica de diversas sustancias son empíricas (generalmente funciones polinómicas de la temperatura), cuando las variaciones de temperatura no son muy grandes, suelen tomarse valores medios de las capacidades caloríficas para esos intervalos, calculándose el calor sensible de la forma:

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

Los cambios de entalpía que tienen lugar en **transiciones de fase** a temperatura constante se denominan **calor latente**. Cualquier cambio de fase que implique un aumento del desorden molecular (fusión, vaporización) supone absorción de energía, mientras que si el cambio conduce a un aumento del orden molecular (solidificación, condensación), supondrá un desprendimiento de energía.

Los calores latentes de diversas sustancias para sus diferentes transiciones de fase han de obtenerse experimentalmente en determinadas condiciones de presión, por lo que generalmente se encuentran tabulados; sólo en condiciones muy especiales se utilizan ecuaciones empíricas de predicción.

En la **Figura 4.1** se muestran los cambios de entalpía de una sustancia con la temperatura, incluidas las transiciones de fase.

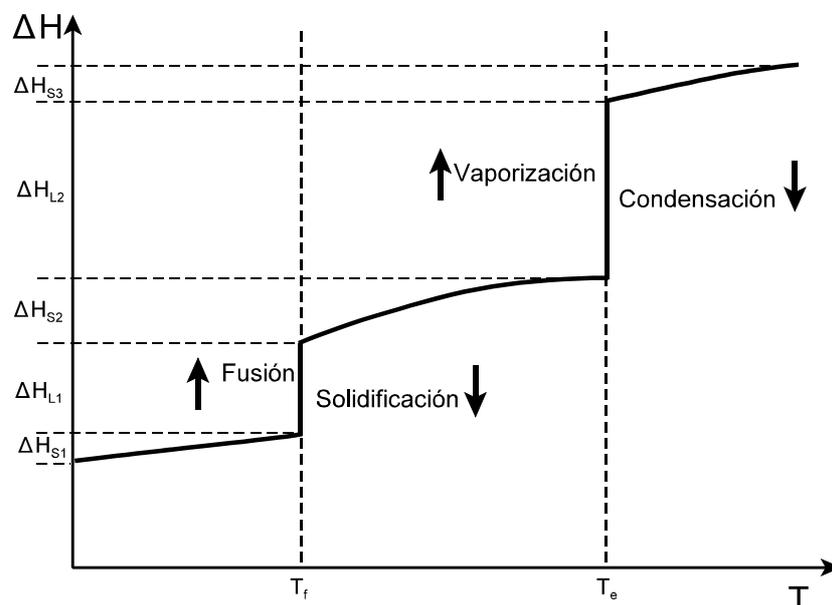


Figura 4.1: Cambios de entalpía en procesos físicos.

4.1.4 Cambios de entalpía en procesos químicos

Los cambios de entalpía que tienen lugar durante una reacción química pueden ser calculados a partir de los estándares tabulados de entalpías de formación o combustión sin más que aplicar la **ley de Hess**, que indica que “*la entalpía intercambiada a presión constante en un cambio químico es independiente del camino por el que transcurre dicho cambio*”. Así, el esquema de la **Figura 4.2** permite deducir, de forma evidente:

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

Para el cálculo de la entalpía de reacción a cualquier temperatura distinta a la de referencia, también es aplicable la ley de Hess. Del esquema de la **Figura 4.3** se deduce:

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

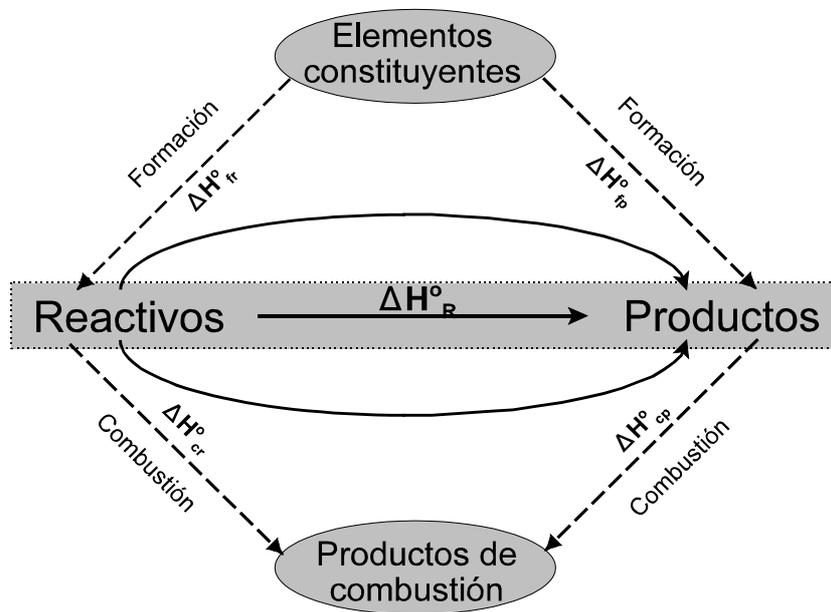


Figura 4.2: Ley de Hess, entalpías de reacción a 25°C.

Generalmente puede despreciarse la variación de la entalpía de reacción con la presión a presiones moderadas; a presiones elevadas será necesario evaluar la variación de la entalpía con la presión de reactivos y productos teórica o experimentalmente.

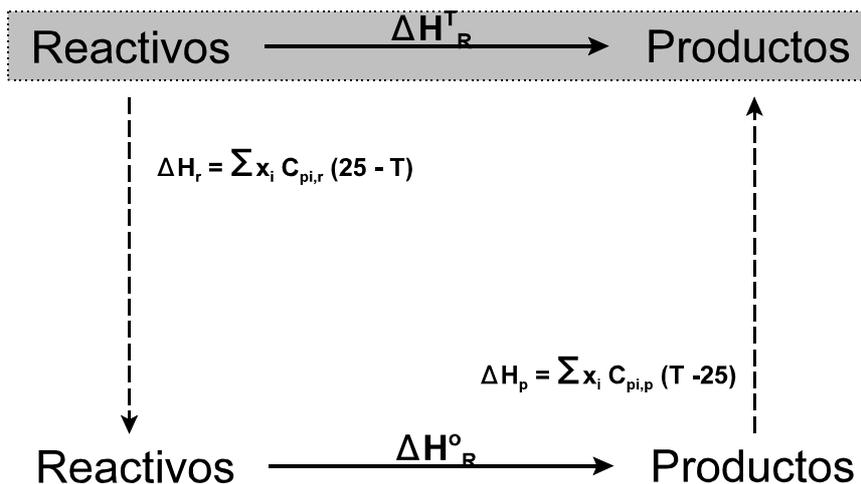


Figura 4.3: Ley de Hess, entalpías de reacción a temperatura T.

4.2 Balance de energía para sistemas abiertos en régimen estacionario

Si un sistema abierto en operación continua se analiza en régimen estacionario (las variables no dependen del tiempo), el término de acumulación (primer miembro) de la ecuación [4.2] se anula, pudiéndose poner, considerando que $\mathbf{Q}_i = \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{S}_i$:

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

Si se tiene en cuenta ahora que el caudal másico se expresa como $\mathbf{M}_i = \rho_i \mathbf{Q}_i$ y que, en unidades másicas el balance de materia en régimen estacionario conduce a $\mathbf{M}_1 = \mathbf{M}_2$, se podrá poner:

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

Normalmente se suele expresar esta ecuación, que representa flujos de energía (J/s) en forma de variables específicas, es decir, energía por unidad de masa (J/kg), lo que se consigue dividiendo por el caudal másico, \mathbf{M} (kg/s), con lo que queda:

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

donde ahora \mathbf{Q} y \mathbf{W} se expresan en **J/kg**, aunque no se haya cambiado la nomenclatura.

Dependiendo de cuál sea el sistema analizado, los diferentes términos de esta ecuación pueden tener grados de significación que será necesario evaluar para obtener las simplificaciones más adecuadas. Si bien para ello no puede establecerse una regla general, cabe estudiar dos casos extremos que conducen a ecuaciones muy conocidas: el balance de energía mecánica y el balance de entalpía.

4.2.1 Balance de energía mecánica: Ecuación de Bernuilli

En muchos procesos, como la compresión de gases, el bombeo de líquidos y, en general, aquéllos que implican el flujo de fluidos por conducciones, los factores más significativos de la ecuación del balance de energía son las formas mecánicas y el

trabajo. Es decir, los términos de variación de energía interna y de calor son prácticamente nulos, si bien, debido al segundo principio de la Termodinámica (las formas no mecánicas de la energía no pueden interconvertirse de forma reversible), la fricción debida al movimiento del fluido hace que una parte de la energía mecánica siempre se convierta en calor. En consecuencia siempre habrá un término positivo denominado **pérdidas por fricción** o rozamiento, que se representa como:

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

Esto hace que la ecuación [4.14] pueda expresarse como:

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

ecuación que se conoce como **balance de energía mecánica** o **ecuación de Bernuilli**.

Si se desarrollan los términos de esta ecuación puede obtenerse la expresión más usual:

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

donde se ha incluido el factor de corrección α de la velocidad según el régimen de circulación del fluido y cuyo valor es $\alpha = 0,5$ para régimen laminar y $\alpha = 1$ para régimen turbulento.

Por otra parte, muchas veces el término de energía perdida por rozamiento que experimenta el fluido como consecuencia de su viscosidad puede tener mucha importancia, por lo que ha intentado correlacionarse con las propiedades y el régimen de circulación del fluido.

Para **régimen laminar** se utiliza principalmente la **ecuación de Poiseuille**, deducida de un balance microscópico de cantidad de movimiento en una conducción cilíndrica para un fluido incompresible (densidad constante):

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

donde:

μ : Viscosidad del fluido [kg/(m s)].

v : Velocidad media del fluido [m/s].

L : Longitud de la conducción [m].

ρ : Densidad del fluido [kg/m³].

D : Diámetro de la conducción [m].

Para **régimen turbulento** se utiliza la **ecuación de Fanning**, obtenida empíricamente mediante análisis dimensional:

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

donde **f** representa el denominado **factor de rozamiento**, parámetro empírico que depende de las propiedades del fluido y de las características de la conducción y para el que existen diversas correlaciones, tanto gráficas (gráfico de Moody) como analíticas (ecuación de Chen).

4.2.2 Balance de entalpía

En muchas de las unidades de operación (intercambiadores de calor, evaporadores, columnas de destilación o reactores), los cambios que se producen en los términos de energía mecánica y en el trabajo tienden a ser despreciables en comparación con el flujo de calor y los cambios de energía interna. Esto hace que la ecuación [4.14] pueda expresarse como:

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

o bien, utilizando la definición de la entalpía, [4.6]:

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

ecuación representativa del denominado **balance de entalpía**.

Si además se produce el hecho bastante frecuente de que el sistema está térmicamente aislado, o lo que es lo mismo, no intercambia calor con los alrededores ($Q = 0$), es decir, es **adiabático**, la ecuación anterior se simplifica a:

$$\Delta H = 0 \quad [4.22]$$

Para aplicar el balance de entalpía será necesario fijar un estado de referencia para calcular las entalpías, ya que no se dispone de valores absolutos para ellas, considerándose como tal el correspondiente a los elementos libres de todas las sustancias que forman parte del sistema, a la presión del mismo y a una temperatura de referencia determinada, que se elige menor o igual a la del sistema para evitar valores negativos. De esta forma las entalpías relativas se podrán calcular añadiendo a las entalpías de formación los correspondientes valores de las variaciones de entalpía. Suponiendo que no hay cambios de estado para mayor simplicidad, dichas variaciones se limitan al calor sensible:

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

donde x_i es la fracción másica del componente i , ya que hay que considerar la proporción en que se encuentra cada uno para evaluar su contribución a la entalpía total.

Una vez que se ha expresado la entalpía del sistema mediante esta última ecuación, puede ahora desarrollarse el balance de entalpía, [4.21], aplicándolo a las secciones **1 y 2** del sistema en estudio y reagrupando convenientemente los términos:

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

Obsérvese que el segundo corchete representaría la entalpía a T_{ref} de las reacciones químicas que transformasen los reactivos **i1** en los productos **i2**, mientras que en el primer corchete estarán representados los calores sensibles (y en su caso,

latentes) de todas las especies presentes respecto a T_{ref} . Se puede poner así, de forma más compacta:

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

La aplicación práctica de esta ecuación a sistemas con reacción química aconseja tomar como temperatura de referencia 25°C, ya que las entalpías de formación están tabuladas a esa temperatura (condiciones estándar). Asimismo conviene cuidar las unidades de referencia de los calores específicos, ya que los calores sensibles suelen expresarse en J/kg, mientras que las entalpías de reacción se expresan en J/mol.

Téngase en cuenta que si en el sistema no se produjese ninguna reacción química, no sólo se anularía el término de las entalpías de reacción, sino que además al permanecer invariable su composición, $x_{i1} = x_{i2}$, y la ecuación [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 (operación discontinua), al no existir intercambios de materia con su entorno, los términos de entrada y salida de la ecuación [4.2] se anulan, así como los que contienen el término de velocidad, pudiéndose poner:

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

Si se toma como base de cálculo el tiempo que transcurre entre un momento inicial (**i**) y un momento final (**f**), se podrá expresar el balance de la forma:

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

o bien:

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

representando en este caso Δ las variaciones de las correspondientes funciones **en el tiempo**, no en el estado.

Es bastante frecuente que en los sistemas cerrados no se produzcan variaciones de energía mecánica, es decir, los términos de energía cinética y potencial no sufren variaciones significativas entre el momento inicial y el momento final, por lo que la ecuación anterior se simplifica a:

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

que constituye la expresión del **primer principio de la Termodinámica**, en su formulación más clásica.

BIBLIOGRAFÍA

- **Calleja, G. y otros;** *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Costa, E. y otros;** *“Ingeniería Química. 1.- Conceptos generales”*, Ed. Alhambra, Madrid (1983).
- **Felder, R.M. y Rousseau, R.W.;** *“Principios elementales de los procesos químicos”*, 2ª ed., Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington (1991).
- **Himmelblau, D.M.;** *“Principios básicos y cálculos en Ingeniería Química”*, 6ª ed., Prentice-Hall Hispanoamericana, México (1997).
- **Reklaitis, G.V.;** *“Balances de materia y energía”*; Nueva Editorial Interamericana, México (1986).

TEMA 5:

INTRODUCCIÓN A LAS OPERACIONES BÁSICAS

Se presentan los conceptos de “operación básica” y “operación de separación” y se describen las diferentes formas de trabajo atendiendo a diversos factores: dependencia del tiempo, modos de contacto entre las fases y tipos de flujo de las fases a través del equipo. Asimismo se clasifican las operaciones de separación según la superficie interfacial en la que se produce el transporte de materia y según el mecanismo controlante que determina la velocidad del proceso global. Se resumen los objetivos de las operaciones de separación presentando cada una de ellas de forma esquemática, indicando sus características principales. Finalmente, se citan las operaciones básicas de flujo de fluidos, de transmisión de calor y otras complementarias.

También se lleva a cabo una presentación esquemática de los equipos más utilizados en la industria química, tanto para las diferentes operaciones de separación como para el flujo de fluidos, la transmisión de calor y las reacciones químicas. En cada uno de los casos se describe sucintamente la forma de operación y se ofrece un esquema gráfico del equipo correspondiente.

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Conceptos: Sistema, fases, regímenes estacionario y no estacionario, mecanismos de transporte de propiedades, diagramas de flujo.

ÍNDICE

- 5.1 Conceptos de operación básica y operación de separación
- 5.2 Tipos de operaciones
- 5.3 Modos de contacto entre fases
- 5.4 Tipos de flujo
- 5.5 Clasificación de las operaciones de separación
- 5.6 Objetivos de las operaciones de separación
- 5.7 Las operaciones básicas de flujo de fluidos
- 5.8 Las operaciones básicas de transmisión de calor
- 5.9 Otras operaciones básicas
- 5.10 La selección del equipo
- 5.11 Equipos para operaciones de separación
- 5.12 Equipos para flujo de fluidos
- 5.13 Equipos para transmisión de calor
- 5.14 Equipos para reacciones químicas

5.1 Conceptos de operación básica y operación de separación

Se denomina **operación básica** o, por traducción literal, *operación unitaria* (“*unit operation*”) a cada una de las operaciones o etapas individuales con una función específica diferenciada que, coordinadas, permiten llevar a cabo un proceso químico. Estas operaciones, que se repiten en los diferentes procesos químicos, se basan en principios científicos comunes y tienen técnicas de cálculo semejantes, independientemente de la industria en que se apliquen y del producto que esté siendo obtenido.

De entre las operaciones básicas destaca por su importancia el conjunto de aquéllas conocidas como **operaciones de separación**, en las que se produce una transferencia de materia. Su objetivo es actuar sobre una corriente formada por una mezcla de compuestos, generalmente en una fase única, y separar uno o varios de los compuestos en diferentes corrientes.

Cuando los componentes que se desea separar están en una sola fase, se necesitará la presencia de una segunda fase inmiscible, que actúe como receptora de alguno de los compuestos que se desea separar. Esta segunda fase puede formarse a partir de la primera cambiando la presión y la temperatura (evaporación, destilación) o por nueva adición, independiente de la original (absorción, extracción).

Cuando la corriente inicial está formada por más de una fase, generalmente las fases están dispersas, siendo necesario variar algunas de las condiciones del sistema para que las fases se separen y, por tanto, se puedan separar los componentes deseados (sedimentación, filtración).

Actualmente se está impulsando el desarrollo de operaciones de separación que no necesitan de la formación o adición de una segunda fase, generalmente costosa. Los métodos para conseguir la separación se basan en la aplicación de barreras o campos para dar lugar a que las diferentes especies migren de forma selectiva a través de las mencionadas barreras o campos (separación por membranas).

Obsérvese finalmente que existen dos importantísimas operaciones básicas que se llevan a cabo en los procesos industriales, aunque **no** son operaciones de separación: se trata del *flujo de fluidos* y de la *transmisión de calor*. Por ese motivo y porque estas aplicaciones son comunes a varias ramas de la Ingeniería, sólo se

estudiarán las operaciones básicas de transferencia de materia (operaciones de separación), cuyos principios son característicos de la Ingeniería Química.

5.2 Tipos de operaciones

Según el modo en que las corrientes entren y salgan del equipo a lo largo del tiempo pueden distinguirse tres tipos de operaciones (**Figura 5.1**): continuas, discontinuas o semicontinuas.

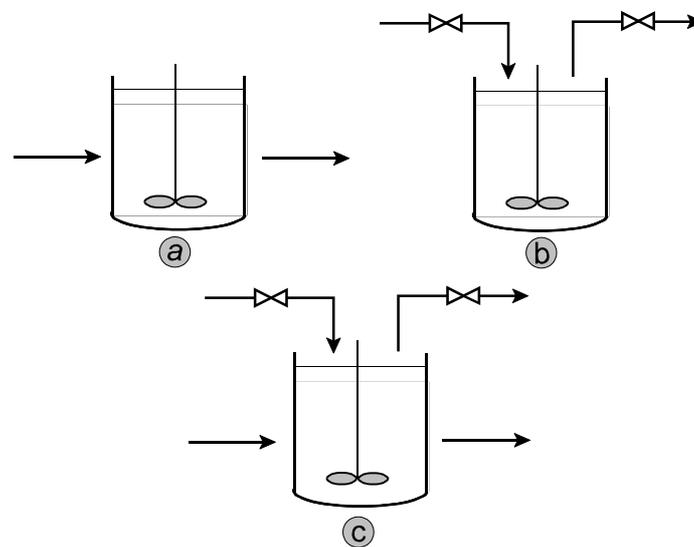


Figura 5.1: Esquemas de tipos de operaciones:

- Continua.
- Discontinua.
- Semicontinua.

- En las **operaciones continuas** las corrientes de entrada fluyen permanentemente al equipo, sin interrupción, a la vez que las corrientes de salida fluyen de la misma forma. Por esta razón, el tamaño del equipo necesario para una determinada operación vendrá determinado por el caudal de alimento que se desea tratar o de producto que se desea obtener y por la velocidad con que se lleva a cabo la operación, que a su vez será función de las condiciones que influyen sobre ella. El régimen normal de funcionamiento de estas operaciones (excepto durante los períodos de puesta en marcha y parada) es el *régimen*

estacionario, lo que significa que el tiempo no influye sobre los valores de las variables intensivas características del proceso.

- En las **operaciones discontinuas** (*intermitentes* o *por cargas*), el procedimiento consiste habitualmente en introducir inicialmente en el equipo la totalidad del alimento que va a ser tratado (carga), procesarlo y finalmente retirar la totalidad de los productos (descarga). Aquí el tiempo influye de manera decisiva, ya que, precisamente, la variable clave que determina el tamaño del equipo en las operaciones discontinuas es el tiempo de operación necesario para alcanzar las características deseadas del producto. Por tanto, el régimen de funcionamiento de estas operaciones es el *régimen no estacionario*, en el cual las variables modifican sus valores desde un valor inicial hasta un valor final.
- En las **operaciones semicontinuas**, de características intermedias entre las anteriores, una de las corrientes entra y sale continuamente del equipo, mientras que otra u otras se cargan y descargan de forma discontinua. El régimen de funcionamiento de estas operaciones es el *régimen no estacionario*, puesto que los valores de las variables evolucionan a lo largo del tiempo.

Muy relacionado con el tipo de operación es la **escala de la operación**, es decir, el tamaño de la planta. Por orden progresivamente creciente de tamaños se puede trabajar a:

- Escala de **laboratorio**: Se utiliza para estudiar algunos detalles del proceso mediante el empleo de pequeñas cantidades de materias primas; generalmente la operación es sencilla, flexible y económica.
- Escala de **planta piloto** : Se utiliza para estudiar las restricciones que pueden aparecer en el proceso industrial (impurezas en las materias primas, variación de composición de las materias primas, materiales de construcción, control del proceso) y las cantidades procesadas presentan un gran intervalo de variación.
- Escala **semiindustrial**: También denominada “*escala de unidad de demostración*”, se trata de una instalación industrial, pero de menor tamaño a la instalación definitiva (alrededor del 10%); salvo que sea imprescindible, no suele trabajarse en este tipo de instalaciones, ya que resultan muy costosas.

- Escala **industrial**: Es el tamaño final de la planta comercial, cuya capacidad variará muchísimo según el proceso químico; estará equipada convenientemente y ha de reproducir los resultados alcanzados en el laboratorio, es decir, ha de permitir obtener, al menos, las mismas conversiones, rendimientos y selectividades, cumpliendo con las especificaciones exigidas.

Esta clasificación, en principio, está correlacionada con la cantidad de producto, aunque puede basarse también en consideraciones de otro tipo, como especificaciones de seguridad, valor o pureza del producto, etc.

5.3 Modos de contacto entre fases

Para hacer posible la transferencia de materia entre dos fases inmiscibles, éstas han de ponerse en contacto adecuadamente, lo que se lleva a cabo de dos modos esencialmente distintos: continuo o intermitente.

- El **contacto continuo (Figura 5.2)** se logra haciendo que una de las dos fases fluya sobre la otra sin interrupción, con lo cual ambas fases están en contacto permanentemente. Los componentes se transfieren de una fase a otra a través de toda la superficie de contacto en el aparato de que se trate, porque en cada punto de la misma sus concentraciones en una de las fases exceden a las que corresponderían al equilibrio con la otra. Las dimensiones del aparato, para alcanzar un cierto grado de separación, dependerán de los caudales de transferencia de los componentes y de los principios fluidodinámicos que rigen los flujos de ambas fases a través del aparato. Los equipos de contacto más frecuentemente utilizados son las *columnas de relleno*, que consisten en un recipiente cilíndrico, en cuyo interior se encuentra un material de relleno, que está formado por cuerpos sólidos que pueden ser de diferentes tamaños, y cuyo objetivo es favorecer la transferencia entre las fases, proporcionando la máxima superficie de contacto con la menor pérdida de presión posible.

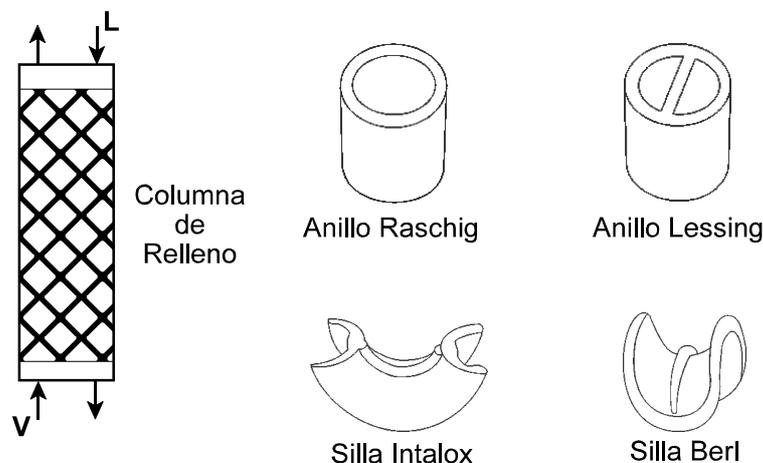


Figura 5.2: Contacto continuo en columna de relleno.

- El **contacto intermitente**, discontinuo o por etapas (**Figura 5.3**), se lleva a cabo mezclando ambas fases íntimamente durante un cierto tiempo, separándose a continuación y volviendo a someterlas de nuevo al mismo proceso, que se denomina “*etapa de contacto*” y que se efectúan sucesivamente (“*contacto múltiple*”) en una serie o cascada de etapas. Si en cada etapa de contacto la mezcla de las dos fases fuera tan íntima y prolongada que una vez separadas para dirigirse a las etapas contiguas, estuvieran en equilibrio, se hablaría de “*etapa de equilibrio*” o “*etapa ideal*”. Evidentemente, en una etapa real no se producen estas circunstancias, lo que lleva a definir la *eficacia de etapa* como los cambios que se producen en la etapa real respecto al cambio máximo posible, que sólo se consigue en una etapa de equilibrio. Por ello el grado de separación que se alcanza dependerá del número de etapas de contacto y de la eficacia de las mismas. Los equipos de contacto intermitente más frecuentemente utilizados son las *columnas de platos* (o *columnas de pisos*), que consisten en un recipiente cilíndrico dividido en pisos, a cada uno de los cuáles acceden las fases ascendente y descendente que han de ponerse en contacto a través de los dispositivos adecuados.

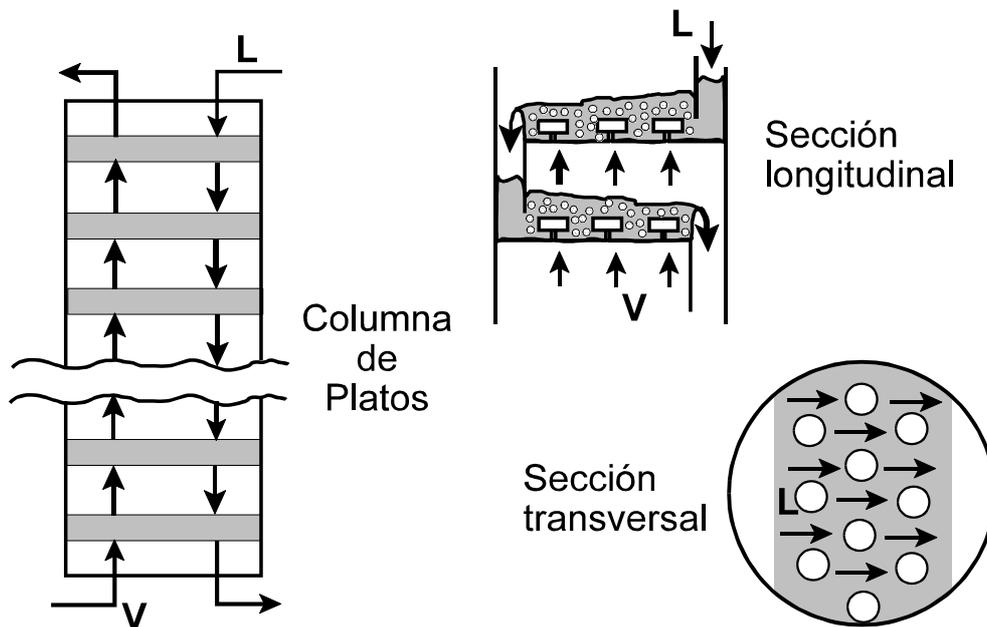


Figura 5.3: Contacto intermitente en columna de platos.

5.4 Tipos de flujo

La extensión en que se desarrolla la transferencia de materia entre dos corrientes que se ponen en contacto, continuo o discontinuo, depende, entre otros factores, de las características de la circulación de las fases a través del equipo, es decir, del tipo de flujo que se produce: en paralelo, en contracorriente o cruzado.

- Se habla de **flujo en paralelo** (Figura 5.4) cuando las corrientes se mueven en la misma dirección y sentido a través del equipo, es decir, las corrientes entran juntas por un extremo del equipo y salen juntas por el contrario. El transporte máximo de propiedad que puede producirse entre las corrientes está limitado por las condiciones de equilibrio termodinámico entre las fases a la salida del equipo. Es muy poco frecuente debido a su baja eficacia.

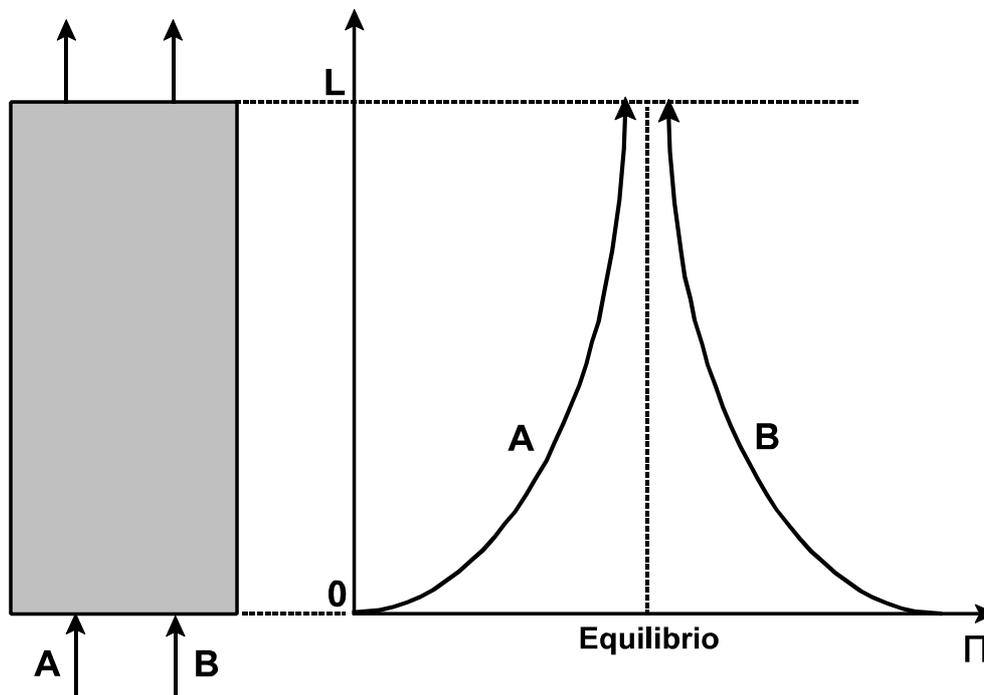


Figura 5.4: Flujo en paralelo.

- Se habla de **flujo en contracorriente** (Figura 5.5) cuando las corrientes se mueven en la misma dirección pero en sentidos opuestos a través del equipo, es decir, la entrada de una corriente y la salida de la otra se encuentran en el mismo extremo del equipo. Independientemente de que el contacto sea continuo o intermitente, las condiciones de equilibrio pueden alcanzarse en cualquiera de los extremos del equipo, por lo que la operación es equivalente a varias etapas ideales, cada una con su límite de equilibrio termodinámico entre las fases. Es el tipo de flujo más utilizado (en la mayoría de las operaciones), debido a su mayor eficacia.

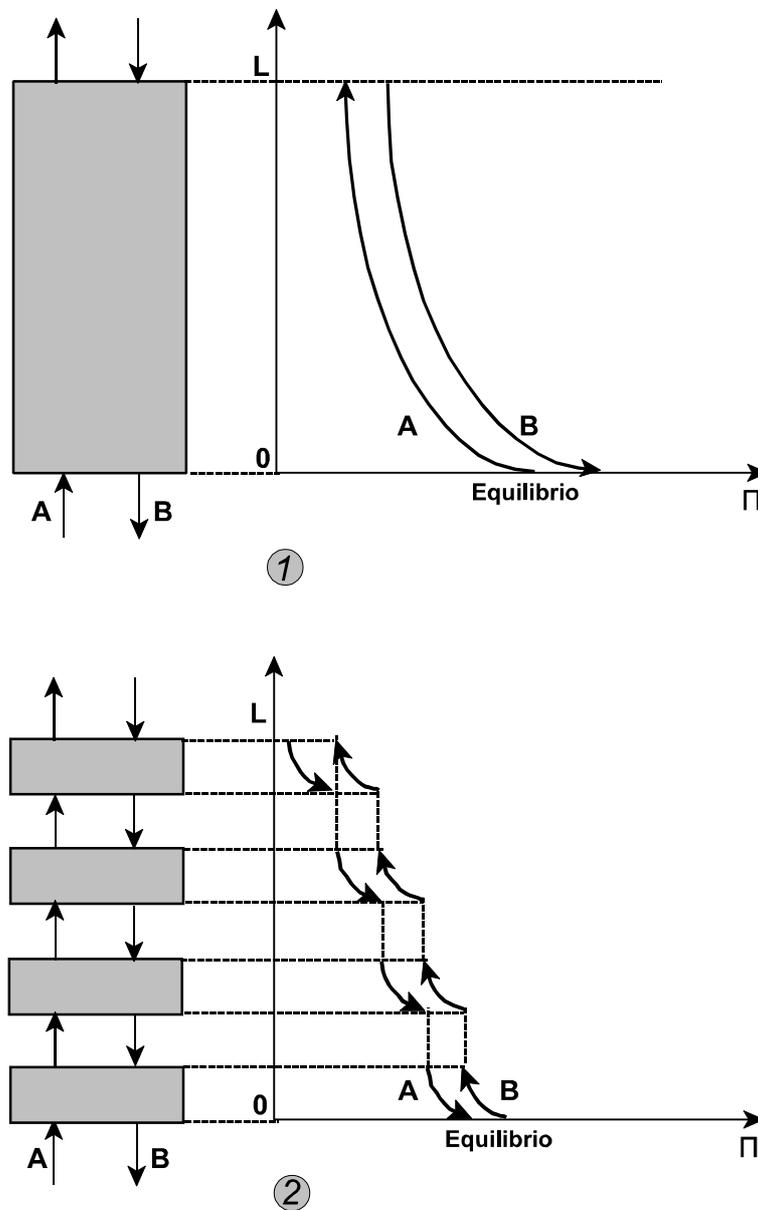


Figura 5.5: Flujo en contracorriente:
 1) Contacto continuo
 2) Contacto intermitente

- Se habla de **flujo cruzado** (Figura 5.6) cuando las corrientes se mueven en direcciones perpendiculares entre sí a través del equipo (secado de sólidos en cintas transportadoras, torres de enfriamiento de agua). 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. En una operación de este tipo, una de las corrientes puede tener contacto múltiple, es decir, si la operación se

realiza por etapas, una de sus salidas constituya un producto, mientras que la otra sea puesta de nuevo en contacto con alimento fresco (extracción líquido-líquido o sólido-líquido); este modo de operar se denomina *contacto repetido*.

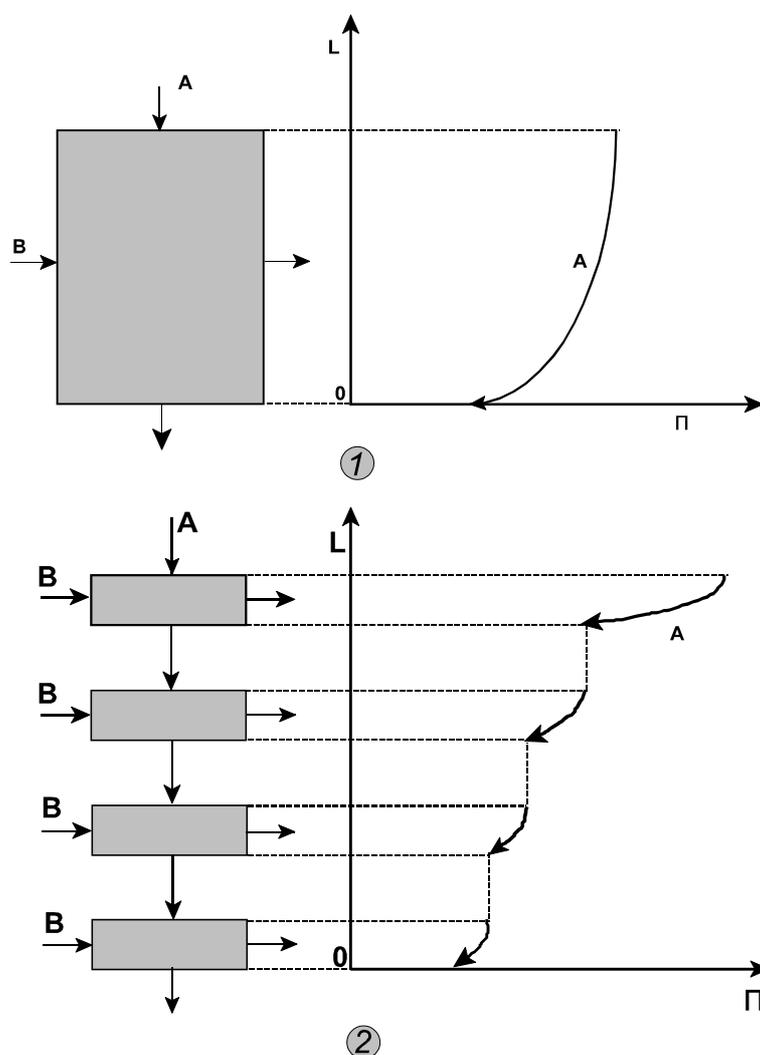


Figura 5.6: Flujo cruzado:
1) Contacto continuo
2) Contacto repetido

Obsérvese finalmente que en muchos casos se requieren separaciones con unas especificaciones que no resulta posible alcanzar con ninguno de los tipos de flujo mencionados. En dichas circunstancias puede conseguirse una separación más completa generando **reflujo** (corriente procedente del producto de salida que se vuelve a introducir en el equipo) en uno o ambos extremos del equipo de contacto (continuo

o por etapas) e introduciendo la corriente de alimentación en una zona intermedia del mismo. En la **Figura 5.7** se muestra una operación por etapas en contracorriente con reflujo en un extremo del equipo y alimentación intermedia.

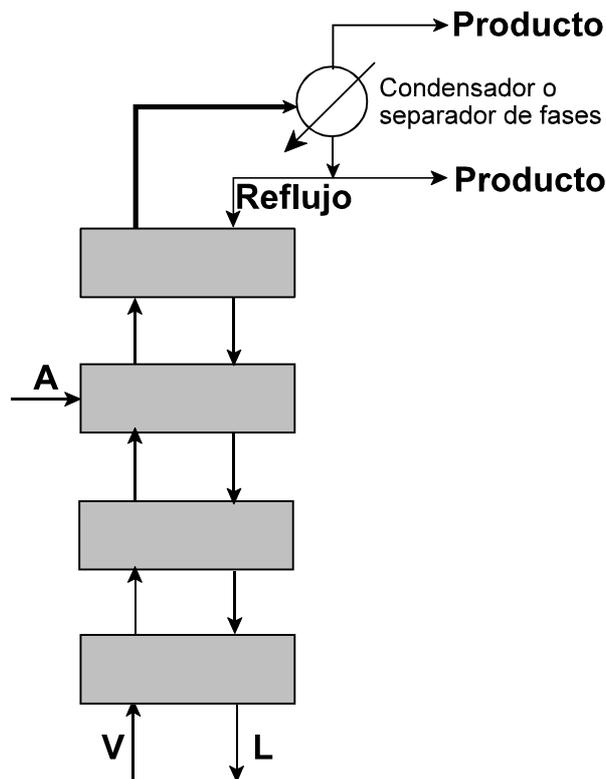


Figura 5.7: Reflujo.

5.5 Clasificación de las operaciones de separación

Las operaciones de separación por transferencia de materia se clasifican generalmente según dos criterios fundamentales: superficie interfacial o mecanismo controlante.

- La **superficie interfacial** es aquella que se forma entre las dos fases entre las que se produce el transporte de materia; la segunda fase puede generarse por medio de un *agente energético de separación* (AES), que provoque un cambio de estado, o por medio de un *agente material de separación* (AMS), lo que implica la adición de una fase ajena (disolvente, absorbente). Cuando se utilizan

métodos de migración selectiva de componentes, la interfase será una membrana.

- El **mecanismo controlante** es aquél de los fenómenos que determinan la velocidad con que transcurre un proceso global que es mucho más lento que los demás; la transferencia de materia que caracteriza a las operaciones de separación va acompañada siempre del transporte de las otras propiedades extensivas, energía y cantidad de movimiento, que pueden influir de modo decisivo en el diseño del equipo.

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

OPERACIONES		Mecanismo controlante			
		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 / Desorción 		<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

A continuación 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:

- Mecanismo controlante y superficie interfacial
- Denominaciones española e inglesa
- Descripción del objetivo
- Ejemplo de aplicación

Materia	Sólido - Fluido
Adsorción	<i>Adsorption</i>
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.	

Materia	Sólido - Fluido
Desorción (Desadsorción)	<i>Desorption</i>
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.	

Materia	Sólido - Líquido
Lixiviación (Extracción sólido - líquido)	<i>Leaching</i>
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.	

Materia	Sólido - Líquido
Intercambio iónico	<i>Ion exchange</i>
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.	

Materia	Líquido - Líquido
Extracción	<i>Liquid extraction</i>
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.	

Materia	Líquido - Vapor
Destilación	<i>Distillation</i>
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.	

Materia	Líquido - Vapor
Rectificación	<i>Rectification, Fractionation</i>
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.	

Materia	Gas - Líquido
Absorción	<i>Gas absorption</i>
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.	

Materia	Líquido - Gas
Agotamiento (Desabsorción)	<i>Stripping</i>
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.	

Materia	Membranas
Procesos con membranas	<i>Membrane processes</i>
<p>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.</p> <ul style="list-style-type: none"> ● Difusión de gases: <ul style="list-style-type: none"> ○ 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: <ul style="list-style-type: none"> ○ 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: <ul style="list-style-type: none"> ○ Separación de moléculas de distinto tamaño contenidas en líquidos a través de membranas porosas. ○ Reducción del contenido alcohólico de la cerveza. ● Ósmosis inversa: <ul style="list-style-type: none"> ○ 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.

Energía	Líquido - Vapor
Evaporación	<i>Evaporation</i>
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.	

Materia + Energía	Sólido - Gas
Secado	<i>Drying</i>
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.	

Materia + Energía	Sólido - Gas
Liofilización	<i>Freeze drying</i>
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.	

Materia + Energía	Sólido - Gas
Sublimación	<i>Sublimation</i>
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).	

Materia + Energía	Sólido - Líquido
Cristalización	<i>Crystallization</i>
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.	

Materia + Energía	Líquido - Gas
Interacción aire - agua	<i>Air - water interaction</i>
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.	

Momento	Sólido - Fluido
Filtración	<i>Filtration</i>
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.	

Momento	Sólido - Fluido
Sedimentación	<i>Sedimentation</i>
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.	

Momento	Sólido - Fluido
Centrifugación	<i>Centrifugation</i>
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.	

Momento	Sólido - Líquido
Flotación	<i>Flotation</i>
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

Las operaciones de flujo de fluidos implican transporte de cantidad de movimiento, debido a la presencia de dos fases o dos zonas de una fase fluida animadas de distinta velocidad. El rozamiento provocado por la viscosidad del fluido no sólo tiende a hacer que las velocidades se igualen (fenómeno que se aprovecha en algunas de las operaciones de separación sólido-fluido), sino que va acompañada necesariamente de una degradación de la energía mecánica. Esto hace que, para conseguir la circulación de un fluido, sea necesario suministrar más energía cuanto mayor sea el rozamiento, por lo que éste es determinante en el diseño de operaciones de flujo de fluidos. Éstas suelen clasificarse en dos grandes grupos:

- Operaciones de **flujo interno**: El fluido circula contenido por un sólido, a través de conducciones abiertas o cerradas (las más frecuentes). Los objetivos del diseño consisten en dimensionar las tuberías (conducciones cilíndricas), los dispositivos de impulsión (bombas para líquidos y compresores, entre otros, para gases) y los dispositivos de regulación del flujo (válvulas) y su medida, así

como los dispositivos de extracción de la energía mecánica contenida en el fluido (turbinas).

- Operaciones de **flujo externo**: El fluido circula alrededor de partículas sólidas, generalmente dispuestas en lechos. Destaca dentro de este grupo de operaciones la *fluidización*, suspensión de partículas sólidas de un lecho en el seno de un fluido que lo atraviesa en dirección ascendente, que tiene gran aplicación en el desarrollo de ciertos reactores químicos; y el transporte neumático, o arrastre de partículas sólidas por un gas (generalmente aire) en condiciones de velocidad superiores a las de un lecho fluidizado.

5.8 Las operaciones básicas de transmisión de calor

Las operaciones de transmisión de calor son aquéllas que involucran intercambios de formas de energía no mecánica y suelen clasificarse en dos grandes grupos:

- **Aislamiento térmico**: Su objetivo es el diseño de paredes formadas por sustancias de baja conductividad térmica y recubrimientos reflectantes que impidan el paso del calor a su través, generalmente para lograr las condiciones adiabáticas de un dispositivo.
- **Intercambio de calor sin cambio de fase**: Un primer aspecto de gran importancia en algunos tipos de industrias, como la metalúrgica o la alimentaria, es el calentamiento o enfriamiento de sólidos a lo largo del tiempo. Por otro lado, un aspecto de los más importantes del intercambio de calor es el diseño de los dispositivos conocidos como *cambiadores de calor*, en los que se intercambia calor (calefacción o refrigeración) entre un fluido frío y uno caliente a través de una pared de gran superficie y elevada conductividad térmica. Otro aspecto, que sólo afecta al intercambio de calor a altas temperaturas (a las que predomina el mecanismo de transmisión de energía por ondas electromagnéticas denominado "*radiación*"), es el diseño de *hornos*, en los que el calor generado mediante la combustión de un combustible se transmite casi exclusivamente por radiación a un fluido que circula por una conducción.

5.9 Otras operaciones básicas

A continuación se enumeran algunas operaciones básicas complementarias que no encajan en las clasificaciones anteriores pero que pueden tener gran importancia en ciertos procesos:

- **Trituración y molienda:** Reducción de tamaño de materiales sólidos por compresión (trituración) 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 tanque 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: genérico y específico.

- 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 no está involucrado normalmente en el diseño detallado del equipo genérico. Su labor consistirá en elegir y especificar el equipo necesario para una función particular, consultando con los proveedores para asegurar que el equipo suministrado es el adecuado. Puede estar involucrado junto con los diseñadores del fabricante en la modificación de equipo normalizado para aplicaciones concretas (un túnel de secado normalizado diseñado para tratar partículas sólidas puede ser adaptado para secar fibras sintéticas). Evidentemente, la utilización de equipo normalizado, cuando sea posible, reducirá los costes. Por tanto, la contribución del ingeniero químico en el diseño de equipo específico se limita normalmente a seleccionar y a escalar el equipo.

En el diseño de una columna de destilación, la labor del ingeniero químico será típicamente, partiendo de datos de diseño y variables de operación, determinar:

- Número de platos.
- Tipo y diseño del plato.
- Diámetro de la columna.
- Posición de las válvulas de entrada y salida.
- Posición de las tomas de instrumentación.

Esta información sería transmitida luego, en forma de diagramas y hojas de especificaciones, al grupo de diseño mecánico especializado o al departamento de diseño del fabricante, para su diseño detallado.

A continuación se presentarán en forma esquemática los equipos más utilizados, tanto para las diferentes operaciones de separación como para el flujo de fluidos, la transmisión de calor y las reacciones químicas. Se ofrece en cada caso la siguiente información:

- 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
<p>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).</p>	
<p>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</p>	

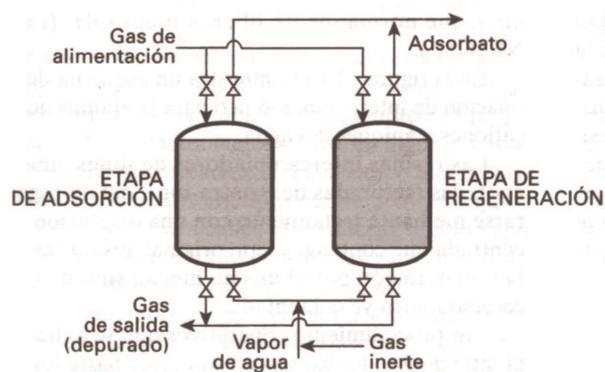


Figura 5.8: Adsorción por ciclos.

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.

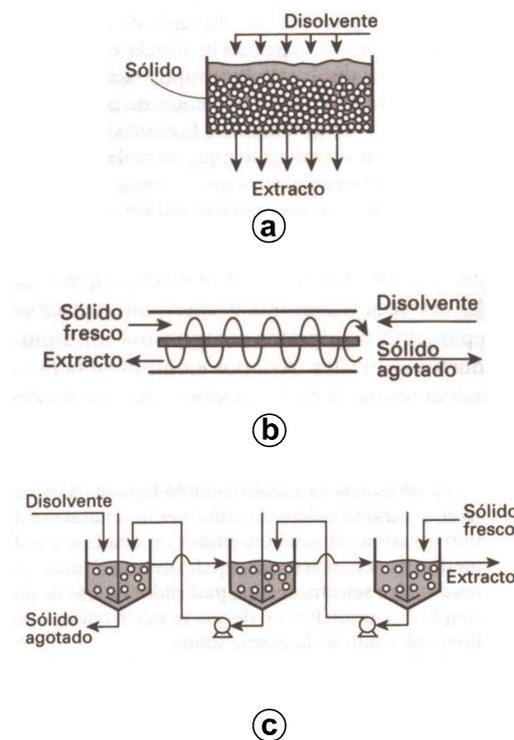


Figura 5.9: Lixiviación:

- Lecho fijo.
- Lecho móvil.
- Tanques agitados.

Intercambio iónico	Figura 5.10
<p>El intercambio iónico se aplica principalmente al tratamiento de aguas, utilizando de forma consecutiva resinas de intercambio catiónico y de intercambio aniónico.</p>	
<p>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.</p>	

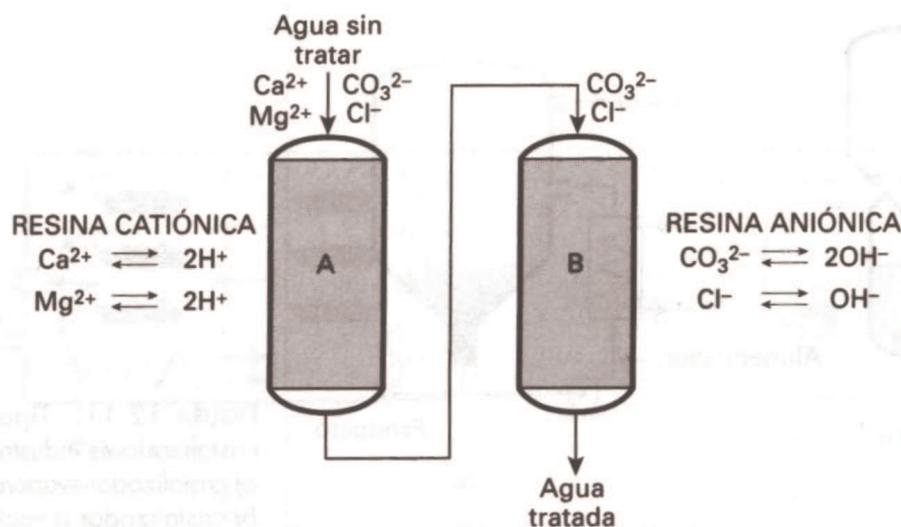


Figura 5.10: Intercambio iónico.

Extracción	Figura 5.11
<p>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.</p>	
<p>Entre los equipos más utilizados se encuentran los de contacto discontinuo, dentro de los que se distinguen dos grandes grupos:</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 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.

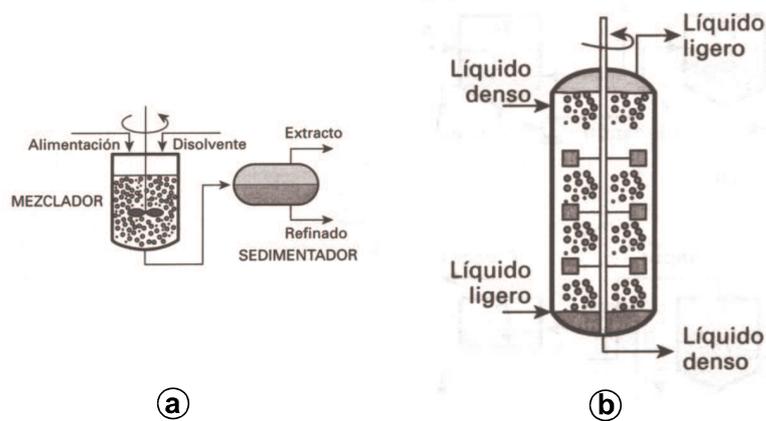


Figura 5.11: Extractores de contacto discontinuo:
 a) Mezclador-sedimentador.
 b) Columna de extracción (agitada).

Destilación / Rectificación	Figura 5.12
<p>La destilación o la rectificación se llevan a cabo habitualmente en columnas de platos, aunque también pueden utilizarse columnas de relleno (véase Absorción / Desabsorción)</p>	
<p>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 <i>platos perforados</i> (simples orificios con tapas que hacen de válvulas) o <i>platos de campanas</i> (más sofisticados y, por tanto, más costosos).</p>	

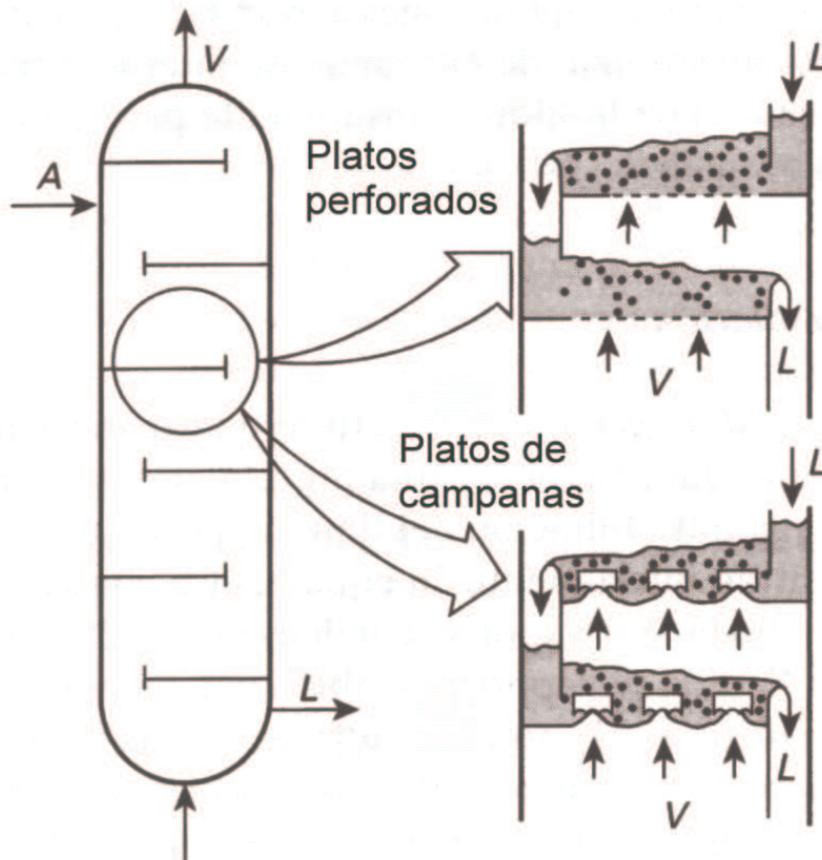


Figura 5.12: Columna de platos.

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.

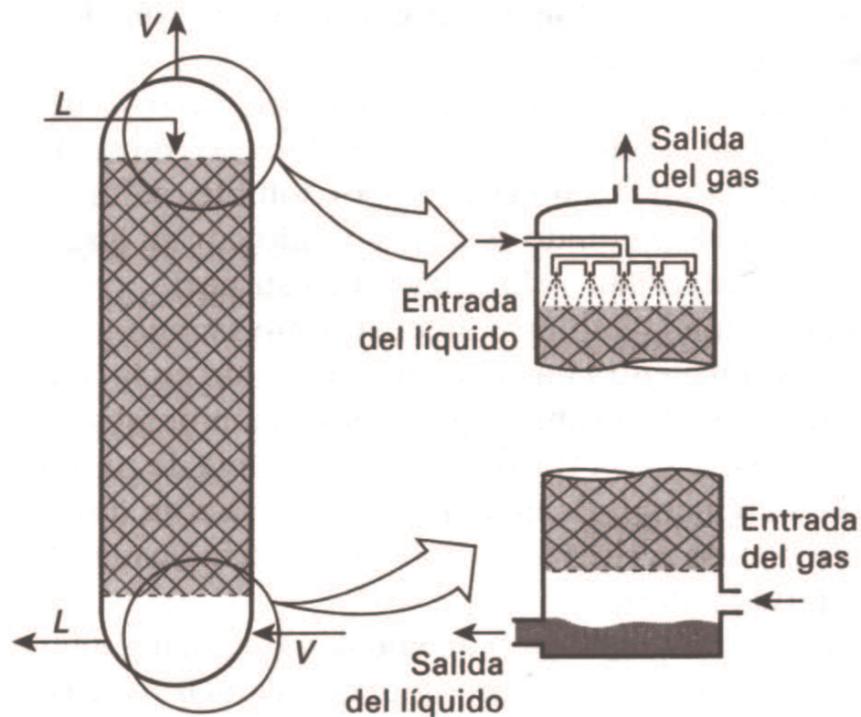


Figura 5.13: Columna de relleno.

Procesos con membranas	Figura 5.14
<p>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.</p>	
<p>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.</p>	

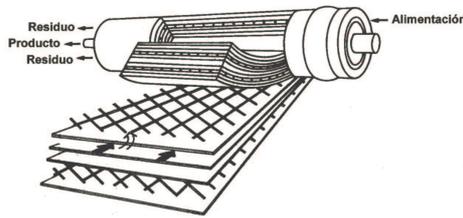


Figura 5.14: Cartucho para ósmosis inversa.

Evaporación	Figura 5.15
<p>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.</p>	
<p>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 (<i>"múltiple efecto"</i>): el vapor generado en un efecto se aprovecha en otro como medio de calefacción.</p>	

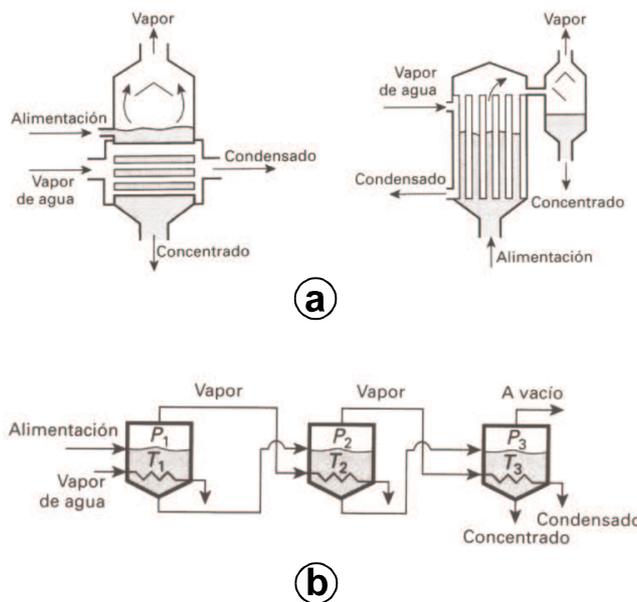


Figura 5.15:

- 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.

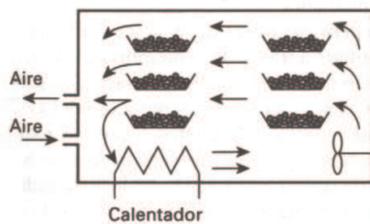
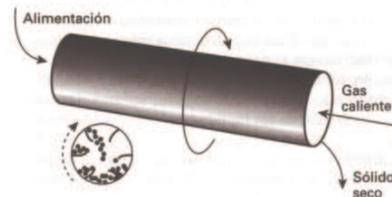
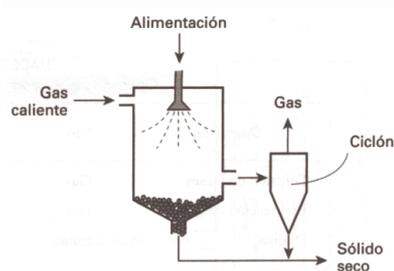
**a)****b)****c)**

Figura 5.16: Secaderos:

- De bandejas.
- Rotativo.
- De pulverización.

Cristalización	Figura 5.17
<p>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.</p>	
<p>Según el modo en que se produce la sobresaturación de la disolución, los cristalizadores pueden ser:</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 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). 	

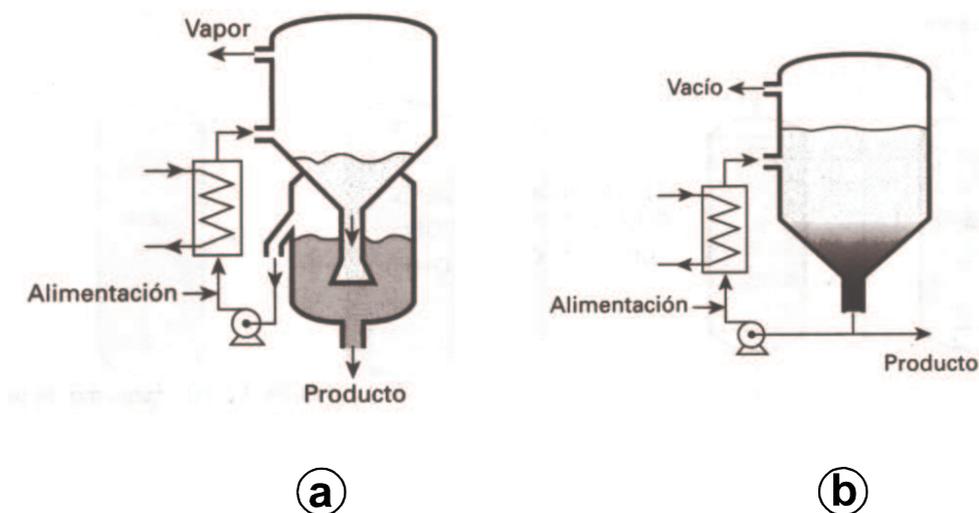


Figura 5.17: Cristalizadores continuos:
a) Cristalizador- evaporador.
b) Cristalizador de vacío.

Interacción aire - agua	Figura 5.18
<p>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.</p>	

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).

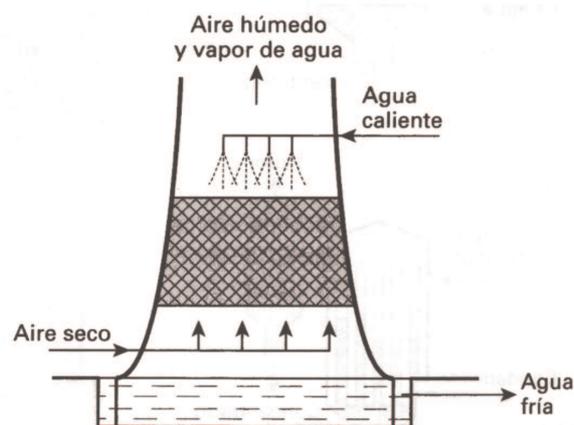


Figura 5.18: Torre de enfriamiento de agua.

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.

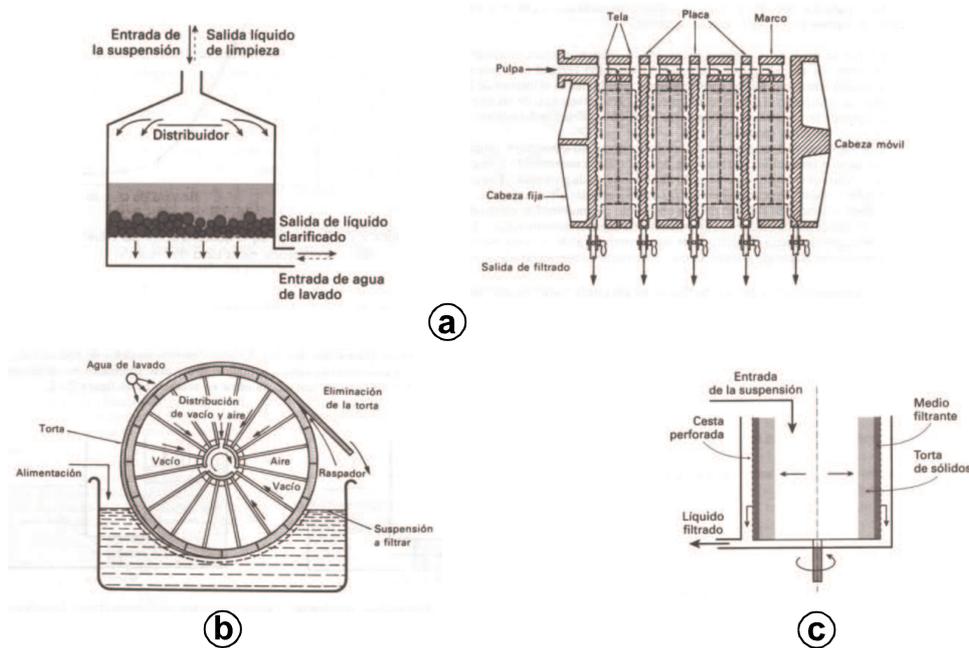


Figura 5.19: Filtros:
 a) De presión.
 b) De vacío.
 c) Centrífugo.

Sedimentación	Figura 5.20
<p>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).</p>	
<p>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.</p>	

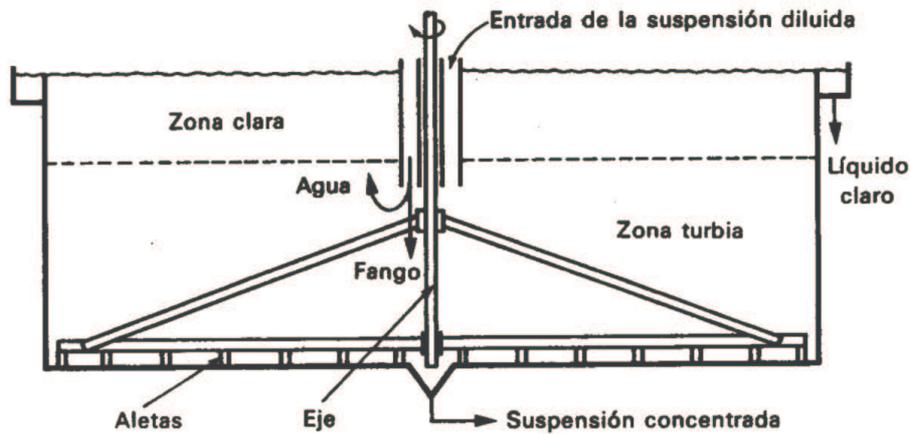


Figura 5.20: Sedimentador

Centrifugación	Figura 5.21
<p>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.</p>	
<p>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.</p> <p>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.</p>	

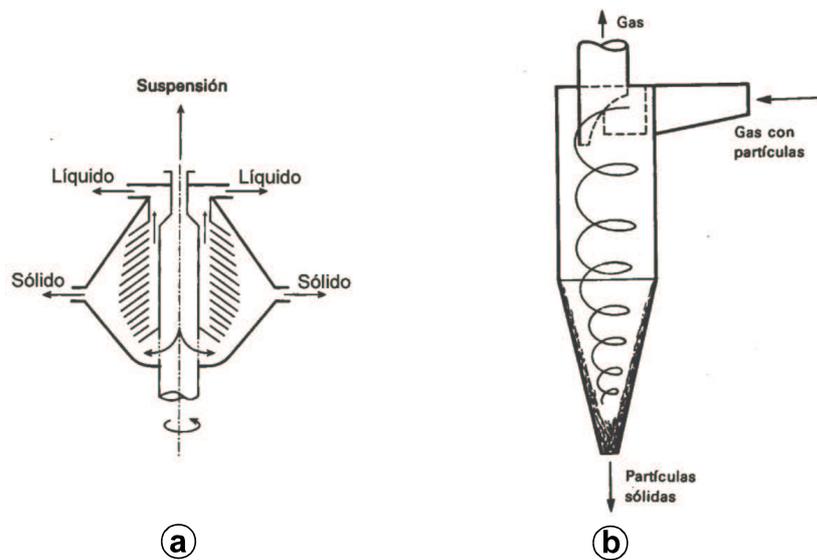


Figura 5.21: Aparatos de centrifugación:
 a) Centrífuga de discos.
 b) Ciclón.

Flotación	Figura 5.22
<p>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).</p>	
<p>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.</p>	

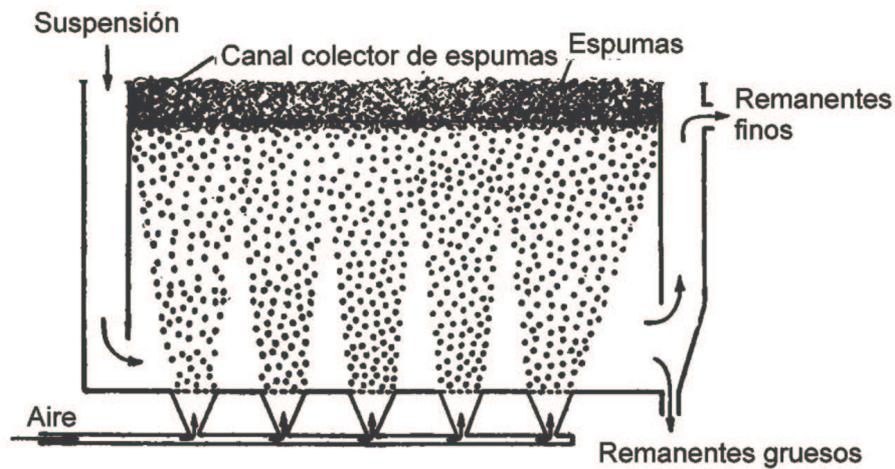


Figura 5.22: Célula neumática de flotación.

5.12 Equipos para flujo de fluidos

Impulsión de líquidos	Figura 5.23
<p>Los aparatos utilizados para la impulsión de líquidos se denominan bombas, que presentan en cada caso unas características determinadas, como su <i>capacidad</i> (caudal que pueden suministrar) y su <i>carga</i> (altura a la que pueden impulsar un líquido).</p>	
<p>Pueden distinguirse dos tipos principales de bombas:</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 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. 	

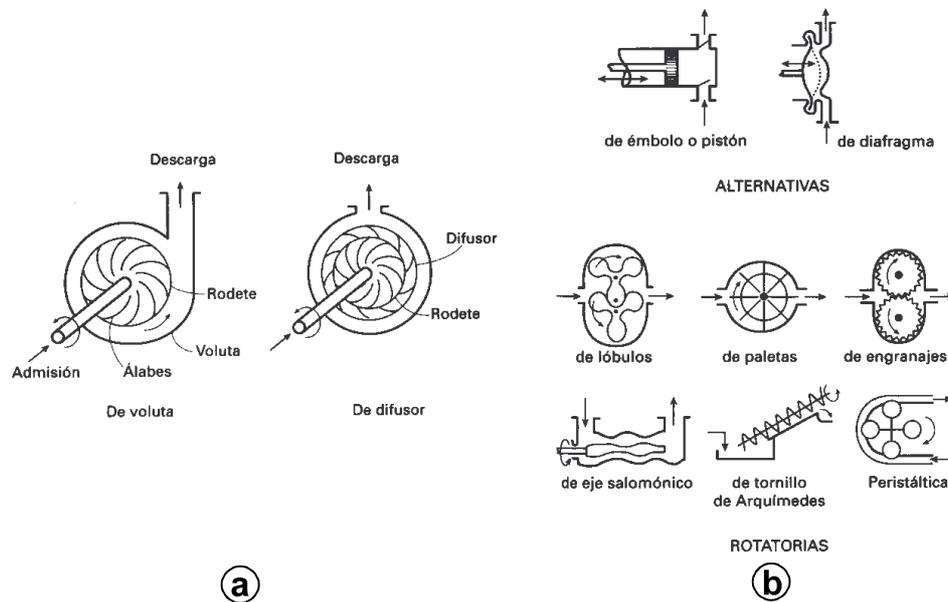


Figura 5.23: Bombas:
 a) Centrífugas.
 b) Volumétricas.

Impulsión de gases	Figura 5.24
<p>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.</p>	
<p>Cabe distinguir entre los tres tipos principales de dispositivos:</p> <ul style="list-style-type: none"> ● Los ventiladores proporcionan normalmente caudales elevados de gas, con un pequeño aumento de presión; los gases son impulsados, no comprimidos. Generalmente son centrífugas. ● Las soplantes son dispositivos que pueden proporcionar caudales medianos, con aumento de presión intermedio. Pueden ser de desplazamiento positivo o centrífugas (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 centrífugas (turbocompresores) son similares a las bombas centrífugas. 	

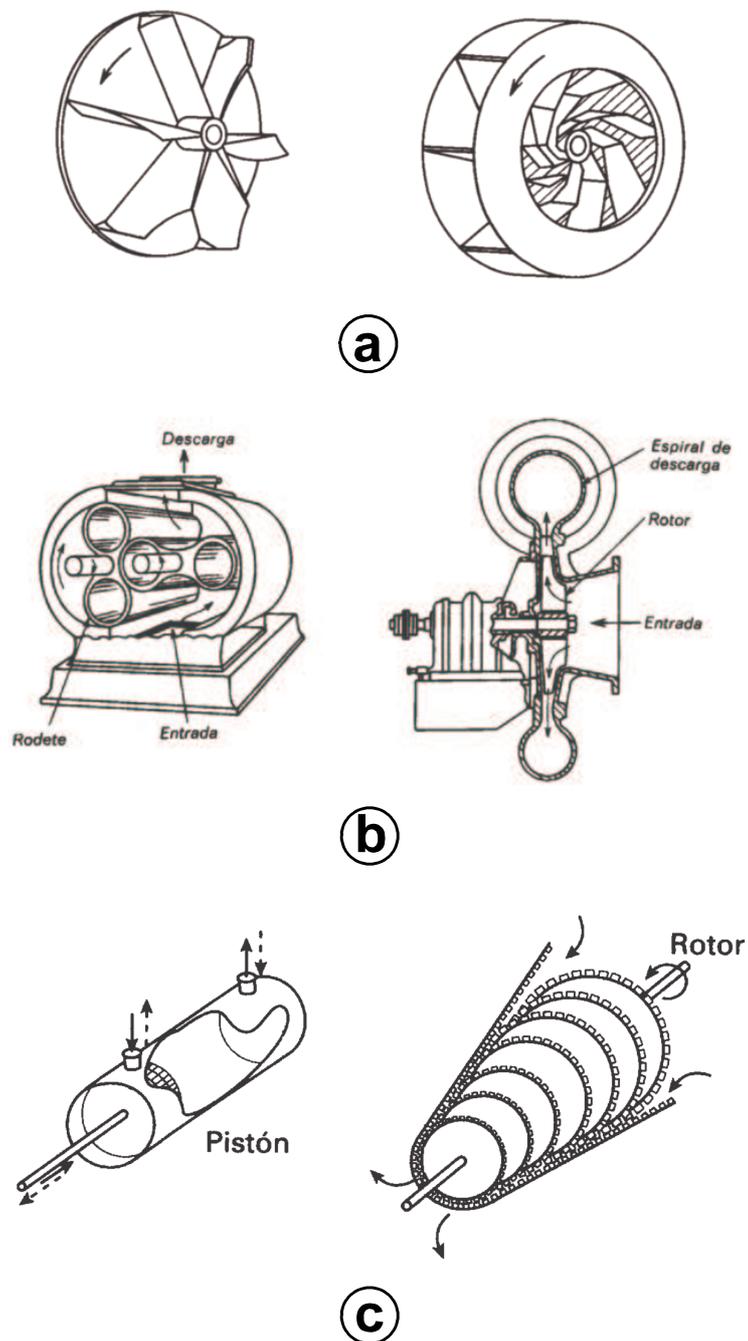


Figura 5.24: Aparatos de impulsión de gases:

- a) Rodetes de ventiladores.
- b) Soplantes.
- c) Compresores.

Regulación de flujo	Figura 5.25
<p>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.</p>	
<p>Aunque hay muchos tipos de válvulas, los dos más característicos son los siguientes:</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 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. 	

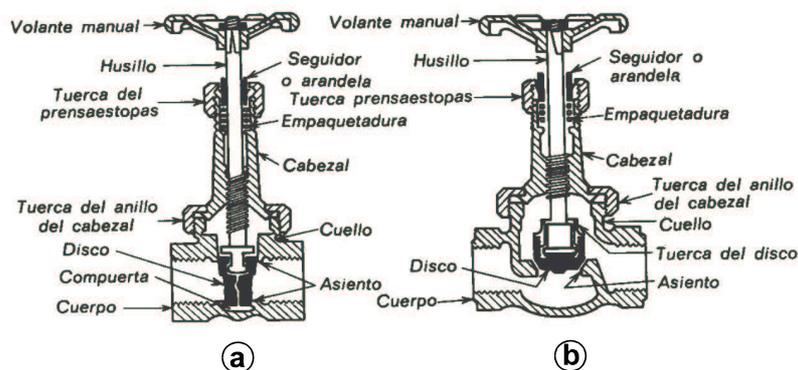


Figura 5.25: Válvulas:
 a) De compuerta.
 b) De asiento.

Fluidización	Figura 5.26
<p>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</p>	
<p>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).</p>	

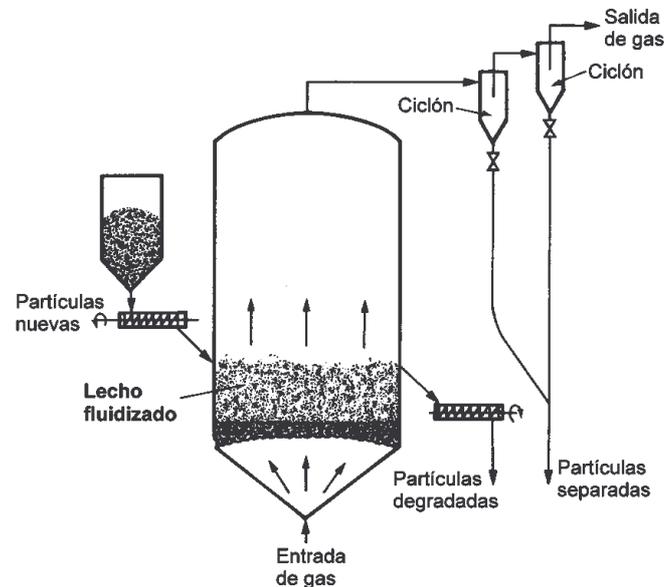


Figura 5.26: Fluidización.

5.13 Equipos para transmisión de calor

Intercambio de calor sin cambio de fase	Figura 5.27
<p>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.</p>	
<p>Los tipos de cambiadores de calor mas utilizados son los siguientes:</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 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.

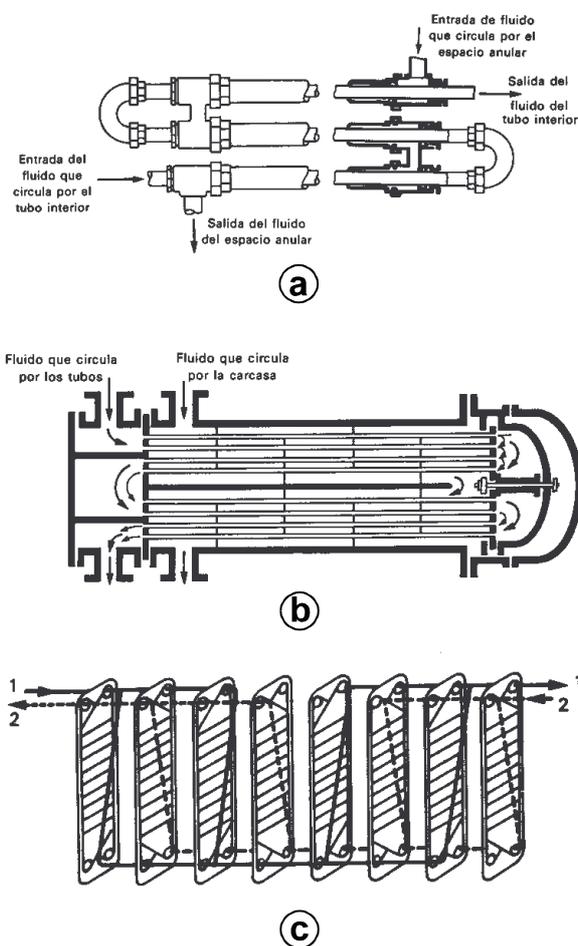


Figura 5.27: Cambiadores de calor:
a) De doble tubo.
b) De carcasa y tubos (2-4).
c) De placas.

5.14 Equipos para reacciones químicas

Reacciones homogéneas	Figura 5.28
<p>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.</p>	
<p>Los reactores que mejor se ajustan a los modelos de flujo mencionados son:</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 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. 	

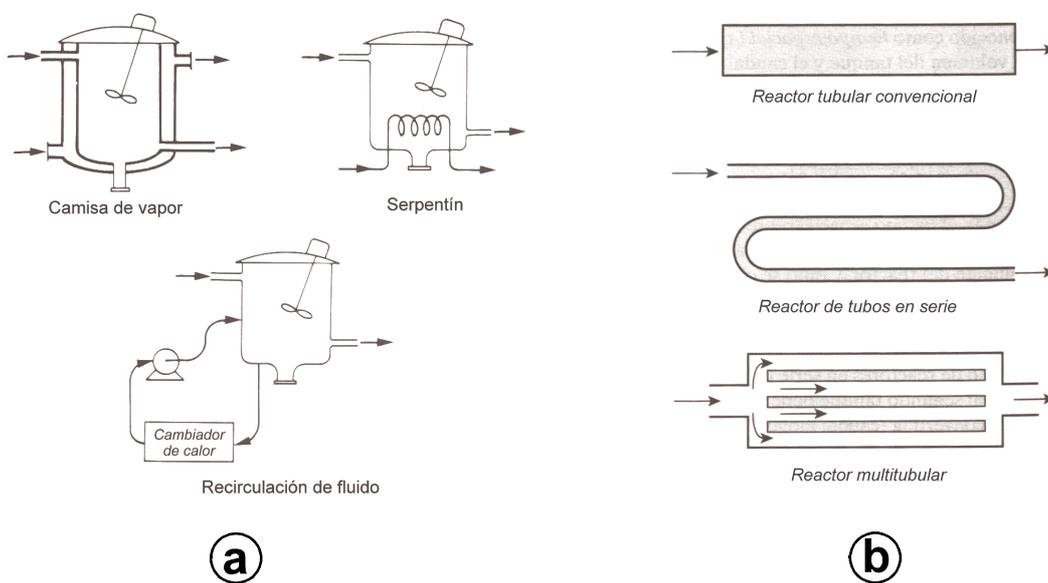


Figura 5.28: Reactores homogéneos:
a) Tipo tanque agitado.
b) Tubulares.

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.

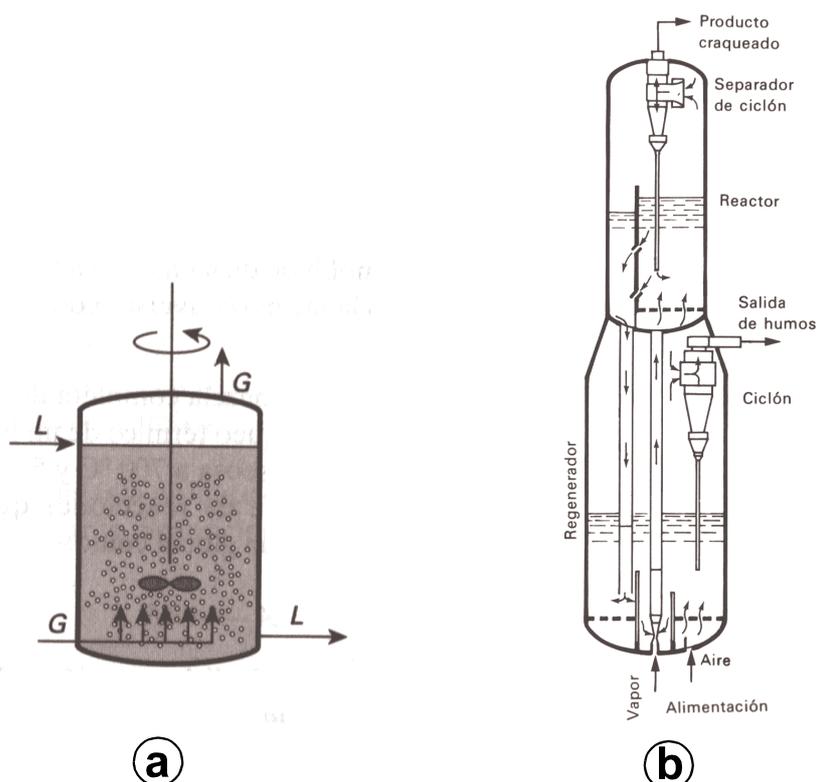


Figura 5.29: Reactores heterogéneos:
a) Contactor de burbujeo.
b) Lecho fluidizado.

BIBLIOGRAFÍA

- **Calleja, G. y otros;** *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Costa, E. y otros;** *“Ingeniería Química. 5.- Tránsito de materia (1ª parte)”*, Ed. Alhambra, Madrid (1988).
- **Costa, J. y otros;** *“Curso de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).
- **Coulson, J.M., Richardson, J.F. y Sinnott, R.K.;** *“Chemical Engineering. Vol. 6 : Design”*, Pergamon Press, Oxford (1983).
- **Henley, E.J. y Seader, J.D.;** *“Operaciones de separación por etapas de equilibrio en Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (1988).
- **McCabe, W.L, Smith, J.C. y Harriot, P.;** *“Operaciones básicas de Ingeniería Química”*, 4ª ed., McGraw-Hill, Madrid (1991).
- **Vian, A. y Ocón, J.;** *“Elementos de Ingeniería Química”*, 5ª ed., Aguilar S.A. de Ediciones, Madrid (1972).

TEMA 6:

INTRODUCCIÓN A LA

INGENIERÍA DE LA REACCIÓN

QUÍMICA

La Ingeniería de la Reacción Química se ocupa del estudio de las reacciones químicas con el objeto de diseñar, a escala industrial, los recipientes en los que se han de llevar a cabo, los reactores. Así pues, se abordan en primer lugar algunos conceptos básicos de cinética química que permiten definir, formular y determinar la ecuación cinética, ecuación diferencial que expresa la velocidad de una reacción en función de todos los factores que influyen sobre ella. Asimismo se consideran los fundamentos básicos que han de tener en cuenta para el diseño de un reactor, analizando los diferentes aspectos que tienen mayor influencia en el mismo.

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Conceptos: Estequiometría, equilibrio químico, balances macroscópicos de materia.
Cálculo aplicado: Integrales simples, ecuaciones diferenciales lineales sencillas.

ÍNDICE

6.1 La etapa de reacción en el proceso químico

6.2 El medio de reacción

6.3 La ecuación cinética

6.3.1 Influencia de la concentración

6.3.2 Influencia de la temperatura

6.3.3 Influencia del medio

6.3.4 Parámetros para la utilización de la ecuación cinética

6.4 Formulación de la ecuación cinética

6.5 Obtención experimental de la ecuación cinética

6.5.1 Método integral de análisis de datos cinéticos

6.5.2 Método diferencial de análisis de datos cinéticos

6.6 Fundamentos del diseño de reactores

6.7 Reactores ideales básicos

6.7.1 Ecuación de diseño del reactor discontinuo

6.7.2 Ecuación de diseño del reactor tipo tanque agitado

6.7.3 Ecuación de diseño del reactor tubular

6.1 La etapa de reacción en el proceso químico

Para abordar el estudio de las reacciones químicas que se llevan a cabo en un proceso industrial es necesario disponer de unas bases de conocimiento que permitan diseñar el equipo necesario en el que se puedan desarrollar dichas reacciones. La disciplina que sintetiza la información, los conocimientos y la experiencia en una gran variedad de campos para permitir alcanzar el objetivo mencionado, se denomina “Ingeniería de la Reacción Química”. Así pues, un **reactor químico** es una unidad de proceso diseñada para llevar a cabo una o varias reacciones químicas, es decir, los procesos en los que unas especies químicas, denominadas “reactivos”, pierden su identidad para convertirse en otras especies químicas, que se denominan “productos”.

Como consecuencia de los cambios energéticos que se producen en toda reacción química, ha de tenerse en cuenta tanto el efecto térmico que tiene lugar durante la reacción (calor de reacción), como el grado de extensión en que ésta puede producirse para unas condiciones determinadas (equilibrio químico). En este sentido, la Termodinámica Química permite predecir si una reacción es posible y qué condiciones se necesitan para poder llevarla a cabo, permitiendo conocer además las composiciones y condiciones finales de equilibrio.

Ahora bien, bajo el punto de vista industrial, los aspectos fundamentales de una reacción química se refieren a la posibilidad de que ésta se lleve a cabo en un tiempo aceptable y produciendo un rendimiento adecuado, es decir, el diseño de reactores químicos implica un conocimiento previo de la velocidad de la reacción y de la influencia de las variables más importantes sobre dicha velocidad. La Cinética Química aborda estos objetivos y es, por tanto, una disciplina fundamental en la Ingeniería de la Reacción Química.

Finalmente, en el caso de que en la reacción intervenga más de una fase, aparte de la reacción química, también será necesario tener en cuenta las etapas físicas de transporte de propiedad (materia, energía o cantidad de movimiento) que puedan producirse en y entre las fases presentes, ya que muchas veces la magnitud del transporte de propiedad resulta determinante en la obtención de la velocidad global.

6.2 El medio de reacción

Las reacciones químicas tienen lugar en un medio, que puede estar constituido por una o varias fases. Según el número y tipo de fases implicadas, las reacciones pueden ser incluidas en uno de dos grandes grupos:

- **Reacciones homogéneas:** Son aquéllas que transcurren solamente en una fase (normalmente entre gases o entre líquidos miscibles entre sí).
- **Reacciones heterogéneas:** Son aquéllas que 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).

Por otro lado, tanto en las reacciones homogéneas como en las heterogéneas puede haber una influencia sobre la velocidad de reacción por la presencia de sustancias que, en general, no son ni los reactivos ni los productos de la reacción. Estas sustancias, llamadas “**catalizadores**”, pueden aumentar o disminuir la velocidad de las reacciones, aunque para ello no necesiten estar presentes en grandes cantidades ya que actúan, en cierto modo, como mediadores, a la vez que ellos pueden o no sufrir variaciones.

6.3 La ecuación cinética

La Cinética Química estudia la velocidad de las reacciones, considerando todos los factores que influyen sobre ella, de manera que se pueda formular una expresión de la velocidad de reacción denominada “**ecuación cinética**”, que debe contemplar, de la forma más fidedigna posible, la influencia de los factores que afectan a dicha velocidad. Sin embargo, las leyes que regulan la velocidad de los procesos químicos no son tan precisas como las de equilibrio o las de conservación, siendo necesario en muchas ocasiones, recurrir a ecuaciones empíricas que indiquen, de una forma más o menos aproximada, la velocidad a la que transcurre el proceso en cuestión.

La velocidad de una reacción se expresa cuantitativamente como la cantidad de un reactivo o producto transformado por unidad de tiempo; para obtener una definición más útil, se transforma en una magnitud intensiva, refiriéndola al tamaño del sistema. Para expresar la cantidad se utiliza el mol (lo que parece evidente, tratándose de

reacciones químicas), mientras que para expresar el tamaño del sistema se elige la magnitud que facilite más los cálculos. Así, según el sistema de referencia:

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

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

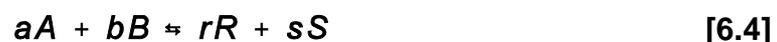
- Velocidad respecto a una **superficie interfacial** (fluido-fluido, sólido-fluido):

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

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

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

Asimismo, para una ecuación general del tipo:



se considerará negativa la velocidad de desaparición de reactivos, positiva la velocidad de aparición de productos y las velocidades definidas con respecto a cada uno de los componentes de la reacción estarán relacionadas de la forma:

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

Se ha comprobado experimentalmente que la velocidad de reacción depende de la composición, de la temperatura, de la presión (que en, general, influye muy poco, por lo que no se considerará en el estudio posterior) y, en el caso de las reacciones heterogéneas, de otros factores dependientes del medio (velocidad de difusión en una fase, tamaño de partículas, entre otros). La obtención de la expresión para la ecuación cinética se basará, pues, en el análisis de cada uno de estos factores por separado, con el apoyo, tanto de evidencias experimentales como de ciertos modelos teóricos.

6.3.1 Influencia de la concentración

La velocidad de muchas reacciones puede expresarse mediante el modelo (más sencillo y, a la vez, más común), de concentraciones de reactivos y productos elevados

a ciertas potencias, conocidas como “**órdenes de reacción**”, mediante una ecuación de la forma:

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

Cada uno de los exponentes se denomina orden de reacción respecto al componente al que corresponde; la suma de los órdenes individuales se denomina “orden global” de la reacción. El orden es un parámetro empírico que se determina a partir del mejor ajuste entre la ecuación de velocidad y los datos experimentales, y como tal puede ser un número entero positivo, negativo, una fracción o incluso, cero.

El parámetro **k** se denomina “**coeficiente cinético**” o “**velocidad específica de reacción**” (velocidad de reacción cuando todas las concentraciones son iguales a la unidad). Es un coeficiente de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y las concentraciones de las sustancias e incluye implícitamente la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura. A temperatura constante, **k** será constante (salvo posibles influencias de alguna actividad catalítica), por lo que a veces también se llama “constante cinética”.

6.3.2 Influencia de la temperatura

Para la gran mayoría de las reacciones químicas se ha encontrado experimentalmente que el coeficiente cinético depende de la temperatura según la ecuación propuesta por **Arrhenius** (1889):

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

donde la temperatura ha de expresarse en escala absoluta (K).

En esta ecuación, **k₀** se denomina “**factor de frecuencia**” y **E** es la “**energía de activación**” de la reacción. Esta expresión no sólo ajusta bien a los datos experimentales en un amplio intervalo de temperaturas, sino que además puede ser justificada mediante consideraciones teóricas de carácter termodinámico.

Los parámetros **k₀** y **E** son fácilmente determinables a partir de datos experimentales de coeficientes cinéticos a varias temperaturas. Aplicando logaritmos a la ecuación [6.7]:

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

Si se representan los valores del primer miembro frente a los inversos de la temperatura absoluta, habrá de obtenerse una recta, de cuya pendiente podría determinarse la energía de activación, E , y de cuya ordenada en el origen se calcularía el factor de frecuencia, k_0 .

6.3.3 Influencia del medio

En las reacciones heterogéneas se producen fenómenos físicos de transferencia de materia y transmisión de calor que son simultáneos a la propia reacción química, pudiendo llegar a controlar cualquiera de ellos la velocidad global del proceso. Estos fenómenos físicos siguen modelos diferentes a los establecidos para las reacciones químicas y las ecuaciones cinéticas resultantes se obtienen específicamente para cada caso concreto, cuando se estiman las cinéticas heterogéneas fluido-fluido o fluido sólido, tanto no catalíticas como catalíticas.

6.3.4 Parámetros para la utilización de la ecuación cinética

Es muy frecuente en Ingeniería de la Reacción Química expresar la ecuación cinética en función de parámetros que la hacen más útil en su aplicación al diseño de reactores. Se desarrollan a continuación algunas definiciones de uso muy generalizado.

- **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:

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

siendo N_{A0} el número de moles inicial y N_A el número de moles en cualquier instante. Si el sistema permanece a volumen, V , constante:

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

de donde se obtiene la relación entre la concentración de un reactivo y su conversión:

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

6.4 Formulación de la ecuación cinética

La ecuación cinética, ecuación diferencial que expresa la velocidad de una reacción química, generalmente es dependiente de las concentraciones de las sustancias que intervienen en la reacción, aunque no necesariamente, de todos los componentes de la misma. Por otra parte, puede depender de concentraciones de sustancias que no aparecen en la ecuación estequiométrica (catalizador) o de factores relacionados con el transporte de propiedades.

Las reacciones químicas más sencillas implican la generación de productos a través de una interacción entre las moléculas de reactivos en una sola etapa. A estas reacciones se las conoce como **reacciones elementales**. Sin embargo, la mayor parte de las reacciones químicas no son elementales, ya que la transformación ocurre a través de un conjunto de reacciones, en las que se van generando varios compuestos intermedios de reacción, que concluyen en la formación de los productos y, en ocasiones, subproductos. El conjunto de etapas individuales se conoce como **mecanismo** de la reacción y cada una de las etapas individuales que lo forman se considera como una reacción elemental.

En la mayoría de las ocasiones, las distintas etapas de un mecanismo transcurren de forma consecutiva (en serie), aunque también lo pueden hacer de forma competitiva (en paralelo), simultáneamente o no. Algunas veces una de esas etapas es más lenta que las demás, con lo que es ella la que determina la velocidad con que transcurre el proceso global. La etapa más lenta en un mecanismo se denomina **etapa**

controlante o **etapa limitante** y puede referirse también a alguno de los procesos físicos de transporte que transcurren junto a las reacciones químicas en los sistemas heterogéneos.

Desde el punto de vista ingenieril, el objetivo será determinar una ecuación cinética válida que pueda ser aplicada como herramienta en el diseño del reactor; la determinación del mecanismo por el que se produce la reacción no es el objetivo pero, caso de que se conozca, será de gran utilidad en la obtención de la ecuación cinética. Por otra parte, la formulación de la ecuación cinética implica el conocimiento de los valores numéricos de los coeficientes cinéticos y de los órdenes de reacción. Estos parámetros deberán determinarse, en cualquier caso, mediante métodos de ajuste de datos experimentales obtenidos en condiciones controladas a ecuaciones cinéticas enunciadas previamente de forma empírica o emanadas de modelos de reacción o de modelos de transporte-reacción; los propios datos experimentales avalarán la bondad de las hipótesis establecidas en los mecanismos.

6.5 Obtención experimental de la ecuación cinética

La determinación de una ecuación cinética consiste en el cálculo de su coeficiente cinético y de sus órdenes de reacción. Estos parámetros deberán obtenerse mediante métodos de ajuste de datos experimentales, obtenidos en condiciones adecuadas, a ecuaciones de velocidad basadas en mecanismos hipotéticos (cuando se dispone de información para ello), o a ecuaciones empíricas potenciales. Los datos experimentales deben obtenerse en un sistema de reacción de laboratorio, cuya operación sea sencilla y fácil de controlar, si bien generalmente no se obtiene la velocidad de forma directa, sino a partir de la concentración de alguna de las especies presentes (o cualquier propiedad del sistema proporcional a la concentración) durante el avance de la reacción.

En los sistemas homogéneos, para la obtención de los datos experimentales se utiliza preferentemente reactores discontinuos agitados, que suelen operar de forma isoterma para minimizar los posibles efectos de difusión y de transmisión de calor. Para el estudio de reacciones heterogéneas (con fase sólida) se utilizan fundamentalmente reactores de flujo diferenciales, es decir, recipientes tubulares que contienen estrechas

secciones de sólido, a través de las que se hace circular el fluido correspondiente y en las que se considera que la velocidad de reacción permanece constante.

La distinta naturaleza de las fases presentes en las reacciones heterogéneas hace que en el análisis de estas reacciones haya que tener en cuenta una ecuación cinética global que deberá incluir las velocidades, tanto de las etapas físicas, como las de las etapas químicas, referidas a una única base (superficie interfacial, masa de sólido) y expresadas mediante concentraciones conocidas (no es posible conocer concentraciones en la interfase). Como en la mayor parte de los sistemas heterogéneos el proceso de conversión es el resultado de varias etapas sucesivas (en serie), en estado estacionario sus velocidades serán iguales, lo que puede utilizarse para desarrollar una ecuación cinética global en función de las concentraciones en el seno de las fases. Asimismo, será de gran utilidad la identificación de la posible existencia de una etapa controlante, ya que, en este caso, la ecuación global corresponderá a la velocidad de dicha etapa.

El análisis de los datos experimentales con objeto de obtener una ecuación cinética puede abordarse siguiendo dos métodos:

- **Método integral:** Consiste en proponer una ecuación cinética e integrarla para obtener una relación entre la concentración y el tiempo, que se compara con los valores experimentales correspondientes.
- **Método diferencial:** Consiste en diferenciar directamente los datos experimentales de concentración frente al tiempo (obtención de la velocidad) y compararlos con la ecuación cinética propuesta.

A continuación se describen brevemente ambos métodos, considerando que los sistemas a los que se aplica son isotermos y operan a volumen constante, lo que suele ser bastante general en la mayoría de los casos reales.

6.5.1 Método integral de análisis de datos cinéticos

El método integral implica el ensayo de una ecuación cinética propuesta que, en condiciones de volumen y temperatura constantes puede ponerse de la forma genérica (expresando todas las concentraciones posibles en función de la del reactivo limitante, A):

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

Tal como está formulada, esta ecuación diferencial es de variables separables, por lo que:

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

Integrando esta ecuación de forma analítica o gráfica se obtendrá:

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

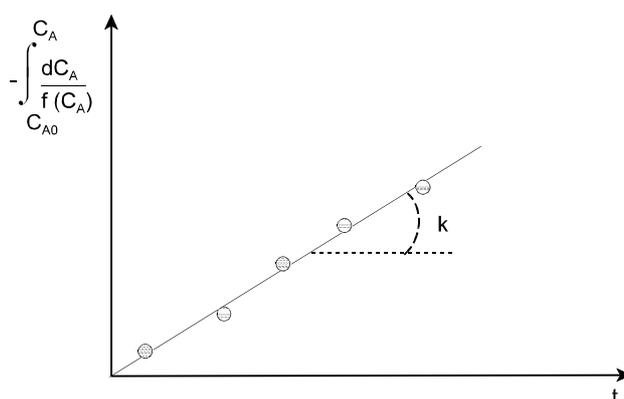


Figura 6.1: Método integral de análisis de datos cinéticos.

Para la ecuación cinética ensayada, la representación del primer miembro de esta ecuación frente al tiempo conduciría a una recta teórica de pendiente **k**. Así pues, calculando la integral del primer miembro a partir de los datos experimentales y representándolos frente al tiempo, si los valores estuviesen bien distribuidos sobre una recta, podrá afirmarse que la ecuación cinética ensayada ajusta a los datos y además obtener el coeficiente cinético a partir de su pendiente (**Figura 6.1**). Si ello no sucede, se propondrá un nuevo modelo de ecuación cinética y se repetirá el procedimiento.

Este método es fácil de aplicar y está recomendado cuando se ensayan ecuaciones cinéticas sencillas o cuando los datos son escasos o están muy dispersos.

La siguiente tabla muestra la aplicación del método integral a los modelos más sencillos de ecuaciones cinéticas, pudiéndose observar las formas integradas de las mismas, tanto en función de la concentración como en función de la conversión.

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 de análisis de datos cinéticos

El método diferencial implica emplear directamente la ecuación cinética propuesta, por lo que hay que determinar la velocidad de reacción a partir de los datos experimentales y comparar estos resultados con los valores de la velocidad que resulta de aplicar la ecuación cinética elegida para en ensayo. El problema se plantea en el cálculo de derivadas, ya que no se dispone de una curva continua, sino de una serie de puntos discretos. Por ello, se aplica cualquier técnica de obtención de derivadas (Figura 6.2):

- Gráfica: Trazado de curvas y pendientes.

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

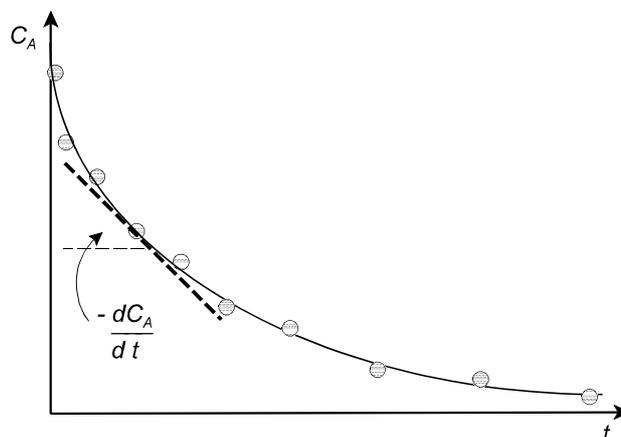


Figura 6.2: Método diferencial de análisis de datos cinéticos: Obtención de la velocidad experimental.

Las pendientes obtenidas para las concentraciones consideradas son las velocidades de reacción y si se utiliza como modelo una ecuación cinética del tipo:

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

al representarlas 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 y la pendiente de dicha recta sería el coeficiente cinético (**Figura 6.3**).

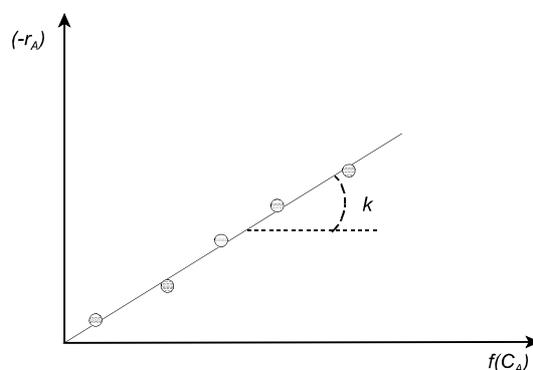


Figura 6.3: Método diferencial de análisis de datos cinéticos: Obtención del coeficiente cinético.

Por otra parte, si la cinética que se desee ensayar es del tipo:

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

tomando logaritmos en esta ecuación se tendría:

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

Es decir, si se realizase una representación doble logarítmica de la velocidad frente a la concentración y se obtuviese una recta, no sólo se podría obtener el coeficiente cinético de la ordenada en el origen, sino que además podría determinarse el orden de reacción a partir de su pendiente.

El método diferencial requiere mayor cantidad de datos y más exactitud de los mismos, debido a que es necesario obtener la velocidad a partir de ellos (mediante métodos muy sensibles a los errores); sin embargo es muy útil para el análisis de comportamientos cinéticos complejos.

6.6 Fundamentos del diseño de reactores

El diseño de un reactor químico implica esencialmente la determinación de su tamaño (volumen del reactor) para obtener una determinada cantidad de producto bajo unas condiciones de operación establecidas. Como fase previa al cálculo de las dimensiones del equipo, debe considerarse la elección del tipo de reactor más adecuado, lo que requiere conocer a fondo las características de la reacción química, la capacidad de producción deseada y el tipo de materia prima utilizado. Pero el aspecto más determinante en el diseño es la información necesaria sobre el sistema de reacción, con los diversos aspectos que se muestran en la **Figura 6.4** y que a continuación se describen brevemente.

De acuerdo con las **fases presentes**, los reactores pueden ser **homogéneos** o **heterogéneos**, atendiendo a los mismos criterios utilizados para clasificar las respectivas reacciones químicas. Cuando hay una sola fase, sólo interviene la etapa química y las formas de contacto de los reactivos son sencillas, por lo que el análisis de los reactores homogéneos es relativamente fácil. Cuando intervienen más fases, también pueden intervenir en la velocidad las etapas físicas y además se abren

diversas posibilidades de contacto entre reactivos, por lo que el análisis es bastante más complejo.

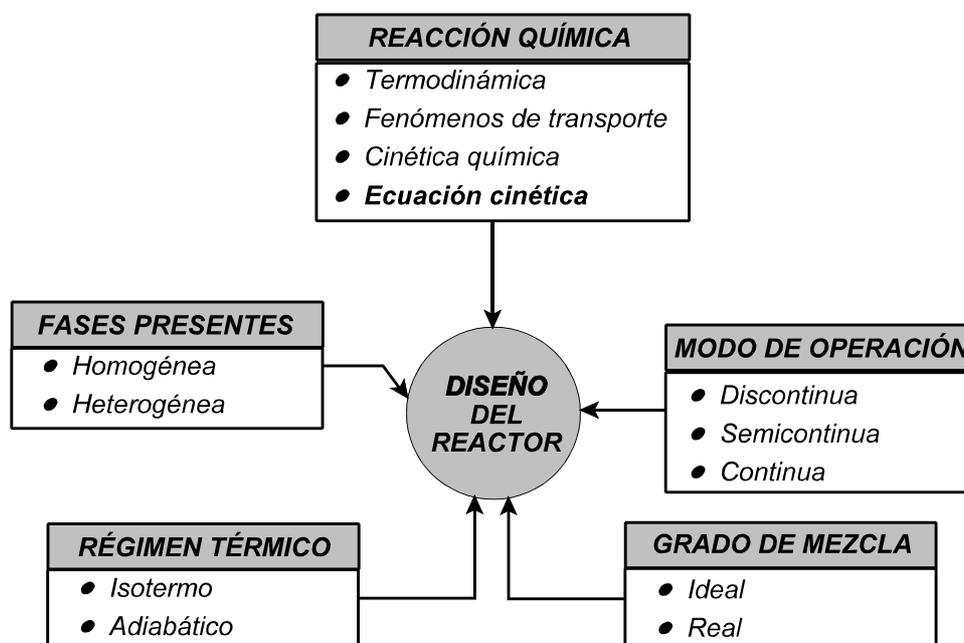


Figura 6.4: Información necesaria para el diseño de reactores químicos.

Según el **modo de operación**, los reactores pueden ser **discontinuos**, **semicontinuos** o **continuos**. Los reactores discontinuos o “por cargas” (“*batch*”) operan según una secuencia de carga de reactivos, reacción química y descarga de productos; funcionan en régimen no estacionario y son muy sencillos de manejar. En los reactores semicontinuos, uno de los reactivos se carga al reactor, mientras que el segundo se añade de forma continua durante el tiempo que dura la reacción. Para operaciones a gran escala se utilizan los reactores continuos, operando en estado estacionario, de los que existen dos tipos básicos que corresponden a los tipos de modelos de flujo correspondientes a los dos grados extremos de mezcla entre los distintos componentes: si la mezcla es completa en el interior del reactor se habla del modelo de “**mezcla perfecta**”, que se produce en el “**reactor tipo tanque agitado**”; si no hay mezcla en absoluto en el interior del reactor se habla del modelo de “**flujo en pistón**”, que se produce en el “**reactor tubular**”.

Ahora bien, estos modelos de flujo extremos permiten definir **grados de mezcla**, que llevan a la consideración de **flujo ideal** como las condiciones que poseen los dos grados de mezcla extremos (mezcla perfecta y flujo en pistón) y **flujo real**, que se aborda como desviaciones de los modelos ideales debidas a la presencia de zonas estancadas, recirculaciones internas, cortocircuitos, etc., que obligan a los elementos del fluido a seguir caminos diferentes.

Según el **régimen térmico**, un reactor puede operar en modo **isotermo**, para que la temperatura permanezca constante durante toda la reacción, o bien operar en modo **adiabático**, sin transferencia de energía, produciéndose variaciones de temperatura con el tiempo o la posición que permitan aprovechar mejor la velocidad de reacción o el desplazamiento de un equilibrio.

6.7 Reactores ideales básicos

La combinación del modo de operación y de los modelos ideales de flujo para una sola fase de reacción permite definir **tres tipos básicos de reactores**, que se utilizan como modelos para su análisis mediante ecuaciones de conservación, conducentes a obtener las ecuaciones de diseño:

- Reactor discontinuo
- Reactor tipo tanque agitado
- Reactor tubular

En todos ellos se considera que el flujo es ideal (mezcla perfecta o flujo en pistón) y que las reacciones que se producen son homogéneas; en las reacciones heterogéneas se describirán todas las posibilidades de contacto entre las fases presentes como combinaciones o adaptaciones de estos tipos básicos de reactores ideales.

Para obtener la ecuación de diseño del reactor químico, es decir la relación entre la velocidad de producción y la composición de los productos y la velocidad de la reacción química, se utilizan los balances de materia.

El **balance de materia** puede expresarse de una forma general para cualquier tipo de reactor, de la misma forma que se hace para cualquier sistema:

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

Esta ecuación podrá simplificarse según el tipo de operación. Así, para reactores discontinuos se anulan los términos de entrada y salida, mientras que para reactores continuos no existe el término de acumulación. Por su parte, el término de generación será negativo cuando el componente desaparece por reacción química (reactivos) y positivo si aparece (productos). Atendiendo al grado de mezcla, la composición puede permanecer uniforme en todo el reactor, en cuyo caso el balance podrá ser macroscópico, referido a todo su volumen, o variar con la posición, para lo cual habrá que efectuar un balance microscópico referido a un elemento de volumen, dV , integrando posteriormente la ecuación diferencial resultante.

En el caso de operaciones no isotermas, dado que la velocidad depende tanto de la concentración como de la temperatura, deberá considerarse, además, un **balance de energía**, cuyo término de generación será positivo si la reacción es exotérmica y negativo si es endotérmica. Obsérvese que, al relacionarse entre sí los balances de materia y energía por el término de generación, en las operaciones no isotérmicas deben plantearse ambos balances simultáneamente.

Por otro lado, para comparar las ecuaciones obtenidas en el reactor discontinuo (en las que interviene explícitamente el tiempo) con las obtenidas en los reactores de flujo, se define para éstos una variable, conocida como “**tiempo espacial**”, τ , que representa físicamente el tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor, y que se obtiene como el cociente entre el volumen del reactor (m^3) y el caudal volumétrico de alimentación (m^3/s). Su inversa se conoce como “velocidad espacial”.

A continuación se establecerán las ecuaciones de diseño para los tres reactores ideales básicos considerando, por motivos de simplicidad, sistemas isotermos que operan a volumen constante.

6.7.1 Ecuación de diseño del reactor discontinuo

Un reactor discontinuo es un recipiente en el que los reactivos se introducen al principio de la operación, se deja transcurrir la reacción durante el tiempo necesario

para alcanzar la conversión deseada, agitando convenientemente, y finalmente se retiran los productos resultantes (**Figura 6.5**).

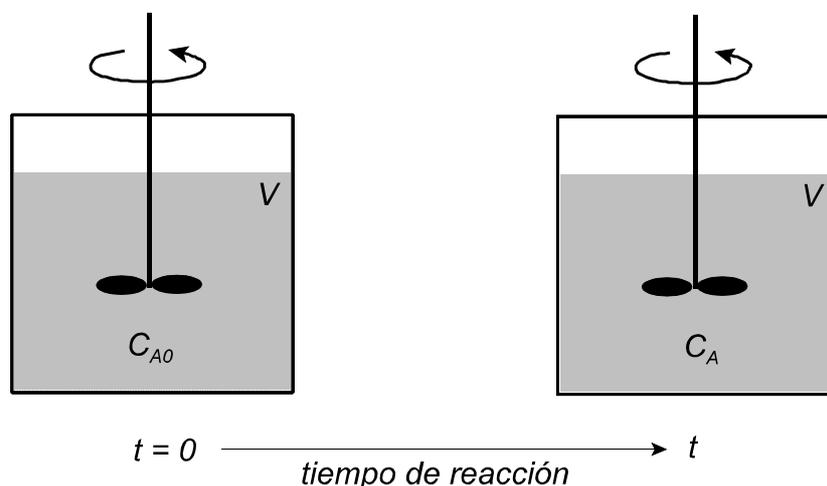


Figura 6.5: Reactor discontinuo.

En el diseño de este tipo de reactor resulta determinante la variable tiempo, t , que para un volumen V de reactor conocido, se establece a partir de la ecuación del balance de materia. La composición, aunque variable con el tiempo, es uniforme (mezcla completa), por lo que el balance del reactivo A puede referirse a todo el reactor, V (balance macroscópico). Asimismo, como no entra ni sale fluido del sistema durante la reacción, los términos de entrada y salida del balance [6.18] se anulan, por lo que éste queda reducido a:

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

siendo:

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

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

Por lo tanto:

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

Integrando esta ecuación se tendrá:

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

Teniendo en cuenta la definición de conversión y que el volumen es constante:

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

$$dN_A = - N_{A0} dx_A$$

$$dC_A = - C_{A0} dx_A$$
[6.23]

y se podrá poner:

$$t = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [6.24]$$

o bien:

$$t = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [6.25]$$

La resolución de estas ecuaciones puede realizarse mediante métodos analíticos, numéricos o gráficos, según la complejidad de la ecuación cinética pero, en cualquier caso, implica el conocimiento previo de ésta. Resuelta la ecuación de diseño en cualquiera de sus formas, 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

Un reactor tipo tanque agitado es un recipiente en el que existe una corriente de entrada y otra de salida que circulan sin interrupción, estando su interior completamente mezclado, de tal forma que la homogeneidad de composición y temperatura es total en todos los puntos de la mezcla (**Figura 6.6**).

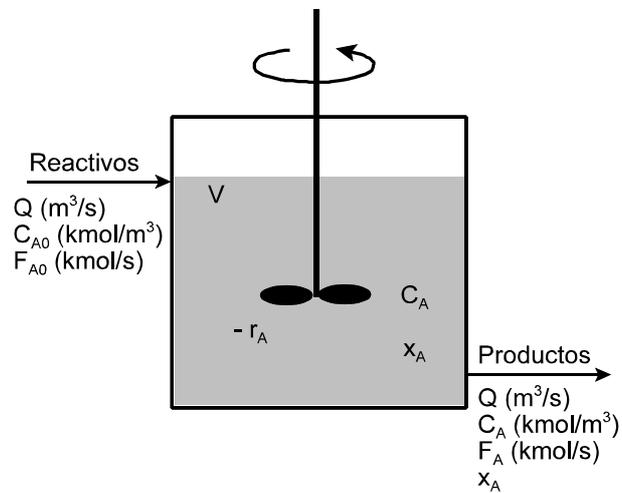


Figura 6.6: Reactor tipo tanque agitado.

En el diseño de este tipo de reactor es fundamental la consideración de que opera en régimen estacionario, por lo que todas las variables se mantienen con el tiempo y no existe el término de acumulación en el balance de materia [6.18], que se aplica a todo el volumen de reacción, V (balance macroscópico) y que queda para el reactivo A (si V es constante, el caudal volumétrico, Q , también lo es):

$$E + G = S \quad [6.26]$$

siendo:

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

$$G = - (-r_A) \left[\frac{kmol}{m^3 s} \right] \cdot V [m^3] \quad [6.27]$$

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

Por lo tanto:

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

de donde, recordando la definición de tiempo espacial ($\tau = V/Q$):

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

en conversiones:

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{C_{A0} x_A}{(-r_A)} \quad [6.30]$$

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

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

de donde:

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

o bien, en concentraciones:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} (-r_A)} \quad [6.33]$$

Estas cuatro formas de la ecuación de diseño relacionan el volumen del reactor, el caudal de alimentación (volumétrico o molar), la extensión de la reacción (concentración o conversión) y la velocidad de reacción, que ha de ser conocida. Así pues, conociendo tres de los términos se podrá conocer el cuarto, principalmente cuando para el diseño se desea conocer el volumen de reactor que permite una conversión dada de una corriente determinada.

Obsérvese que si se comparan las ecuaciones de diseño que representan el tiempo espacial del reactor tipo tanque agitado con las de diseño del reactor discontinuo, puede concluirse que son formalmente iguales, siendo las primeras algebraicas y las segundas, diferenciales.

6.7.3 Ecuación de diseño del reactor tubular

Un reactor tubular es un recipiente cilíndrico, en el cual el fluido recorre su interior de un extremo a otro manteniendo un flujo ordenado, sin mezcla, siguiendo el modelo de un pistón (émbolo) en un cilindro. Todos los elementos del fluido tardan el

mismo tiempo en atravesar el reactor y todas las propiedades son constantes en cada sección transversal, pero varían a lo largo del recorrido longitudinal (**Figura 6.7**).

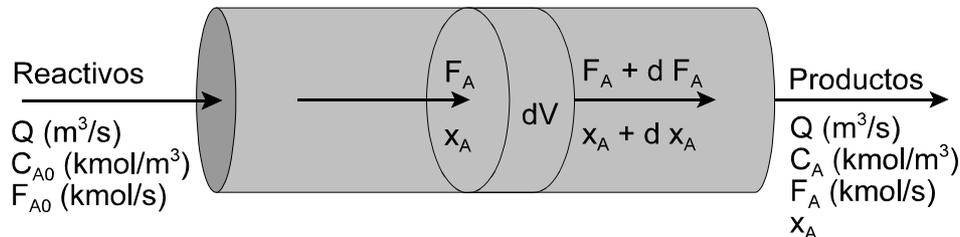


Figura 6.7: Reactor tubular.

En este tipo de reactor la ecuación básica de diseño se obtiene a partir de un balance de materia del componente **A**, que ha de establecerse para un volumen en el que exista homogeneidad, es decir, para un elemento dV (balance microscópico). Teniendo en cuenta que este reactor opera en régimen estacionario, por lo que el término de acumulación en el balance de materia [6.18] es nulo, éste queda:

$$E + G = S \quad [6.34]$$

siendo:

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

$$G = - (-r_A) \left[\frac{kmol}{m^3 s} \right] \cdot dV \left[m^3 \right] \quad [6.35]$$

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

Por lo tanto:

$$Q C_A - (-r_A) dV = Q (C_A + dC_A) \quad [6.36]$$

o, lo que es lo mismo:

$$\frac{dV}{Q} = - \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [6.37]$$

que integrada para todo el volumen del reactor:

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

en conversiones:

$$\tau = \frac{V}{Q} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [6.39]$$

Si se utilizan caudales molares, el balance de materia tendría la forma:

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dV \quad [6.40]$$

de donde:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [6.41]$$

o bien, en concentraciones:

$$\frac{V}{F_{A0}} = - \frac{1}{C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [6.42]$$

Estas cuatro formas de la ecuación de diseño relacionan el volumen del reactor, el caudal de alimentación, la extensión de la reacción y la velocidad de reacción. Conociendo tres de los términos, se podrá obtener el cuarto. Una vez integradas, las ecuaciones principalmente se usan para determinar el volumen necesario para alcanzar una cierta conversión, conociendo el caudal de alimentación.

Obsérvese que si se comparan las ecuaciones que representan el tiempo espacial del reactor tubular con las de diseño del reactor discontinuo, puede concluirse que son idénticas. Si se comparan las del reactor tubular con las del reactor tipo tanque agitado, puede concluirse que son formalmente iguales, siendo las primeras diferenciales y las segundas, algebraicas.

BIBLIOGRAFÍA

- **Calleja, G. y otros;** *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Costa, J. y otros;** *“Curso de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).
- **González, J.R. y otros;** *“Cinética química aplicada”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Levenspiel, O.;** *“Chemical reaction engineering”*, 3ª ed., John Wiley & Sons, New York (1999).
- **Santamaría, J.M. y otros;** *“Ingeniería de reactores”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Smith, J.M.;** *“Ingeniería de la cinética química”*, 3ª ed., Compañía Editorial Continental, S.A., México (1995).