

# **TEMA 1: CONCEPTOS FUNDAMENTALES**

## 1.1 Ingeniería Química y procesos industriales

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

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

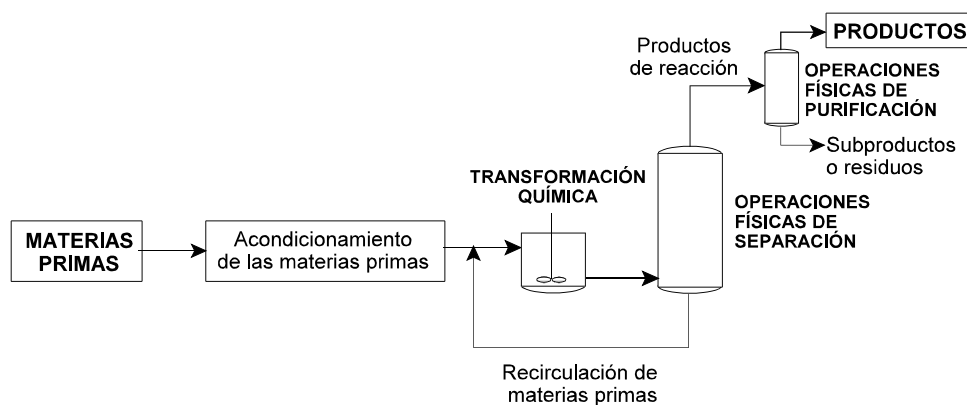
Disciplina que **sistematiza** los conceptos físicos y químicos para su aplicación al diseño, desarrollo y operación de procesos a **escala industrial**.

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

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

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

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



**Figura 1.1:** Procesos químico-industriales.

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

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

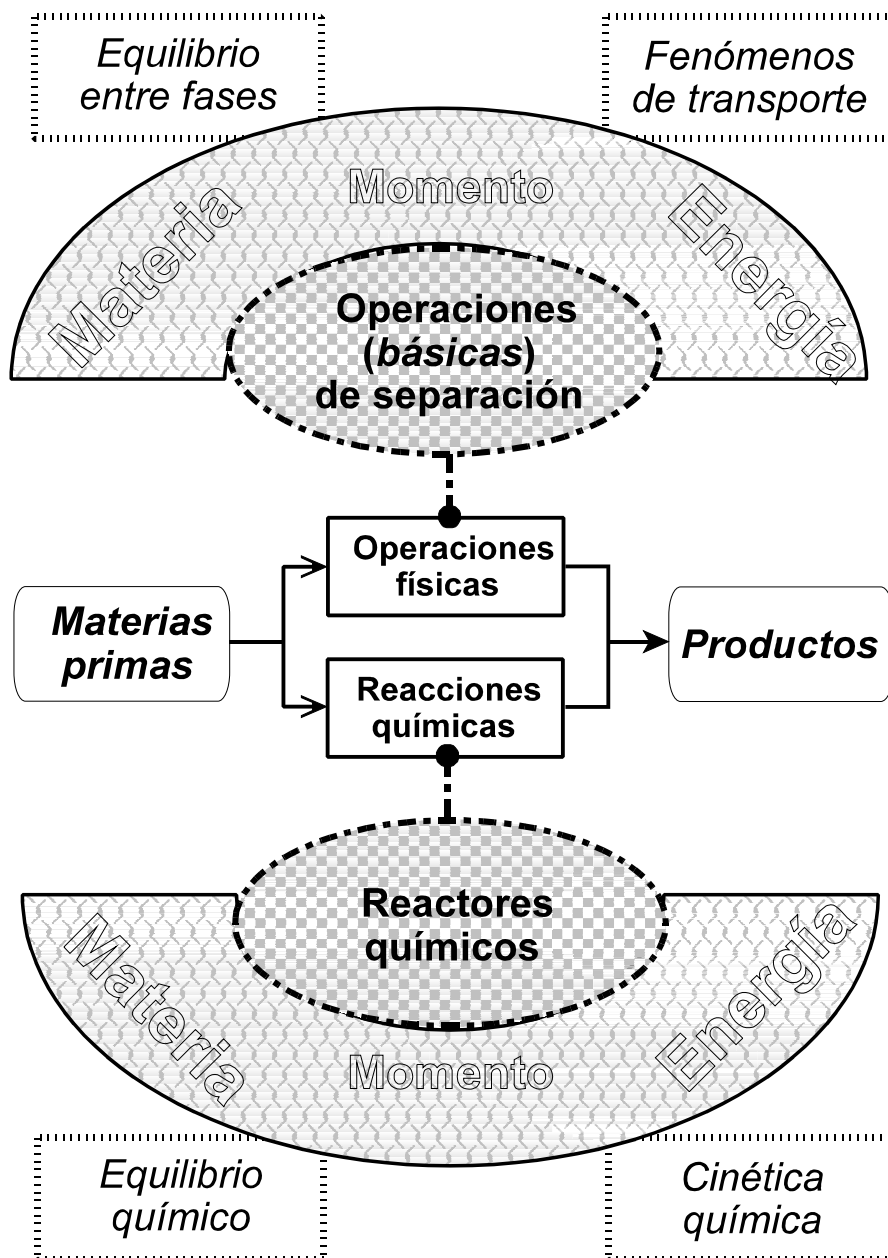


Figura 1.2: Estudio de los procesos químico-industriales.

## 1.2 Sistemas de magnitudes y unidades

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

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

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

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

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

Se definen:

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

### 1.2.1 Conversión de unidades

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

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

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

### 1.2.2 Ecuaciones dimensionales

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

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

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

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

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

### 1.3 Definiciones básicas relativas a un sistema

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

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

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

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

**Propiedad:** Característica medible o calculable de un sistema.

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

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

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

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

**Fase:** Estado completamente homogéneo y uniforme de la materia.

## 1.4 El estado de equilibrio

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

Características:

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

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

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

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

### 1.4.1 Equilibrio entre fases

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

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

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

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

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

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

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

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

### 1.4.2 Equilibrio químico

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



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

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

## 1.5 La evolución hacia el equilibrio

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

### 1.5.1 Fenómenos de transporte

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

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

### 1.5.2 Cinética química

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

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

## 1.6 Ecuaciones de conservación: modelos

Únicos cambios posibles que puede sufrir un sistema:

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

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

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

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

$$E + G = S + A \quad [1.9]$$

E: Velocidad de entrada de propiedad al sistema.

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

S: Velocidad de salida de propiedad del sistema.

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

### **Modelo matemático:**

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

### **Tipos de modelos (materia como medio continuo):**

- **Macroscópico**, fenomenológico, o de “caja negra”:
  - Se desconoce el funcionamiento interno del sistema.
  - Se representa el sistema como relación entre salidas y entradas.
  - Baja complejidad matemática: aplicación de ecuaciones de conservación a recintos finitos produce ecuaciones algebraicas.
- **Microscópico**, representacional, o de “caja con mecanismos”:
  - Se establecen hipótesis sobre mecanismos internos (que hay que comprobar).
  - Se intenta representar conceptualmente el sistema.
  - Alta complejidad matemática: aplicación de ecuaciones de conservación a elementos diferenciales produce ecuaciones diferenciales.

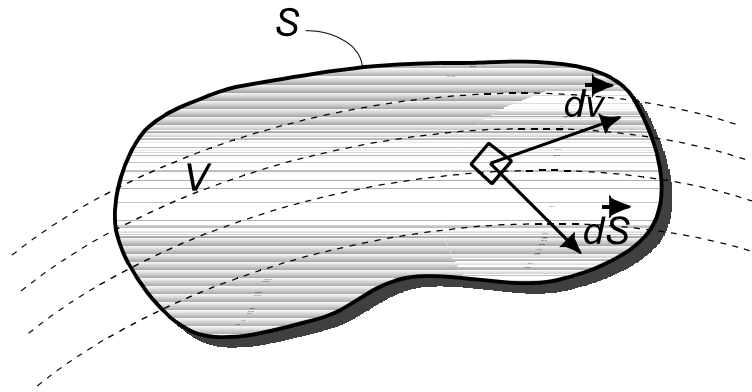
# **TEMA 2: ECUACIONES DE CONSERVACIÓN**

## 2.1 La ecuación general de conservación

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

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

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



**Figura 2.1:** Elemento microscópico de fluido.

**Acumulación:**

$$A = \int_V \frac{\partial \Pi}{\partial t} dV \quad [2.2]$$

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

$$(E - S) = - \int_S \Pi \cdot \vec{v} \cdot d\vec{S} - \int_S \phi dS \quad [2.3]$$

**Generación:**

$$G = \int_V G dV \quad [2.4]$$

Sustituyendo términos en **[2.1]**:

$$\int_V \frac{\partial \Pi}{\partial t} dV = - \int_S \Pi \cdot \vec{v} \cdot d\vec{S} - \int_S \phi d\vec{S} + \int_V G dV \quad [2.5]$$

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

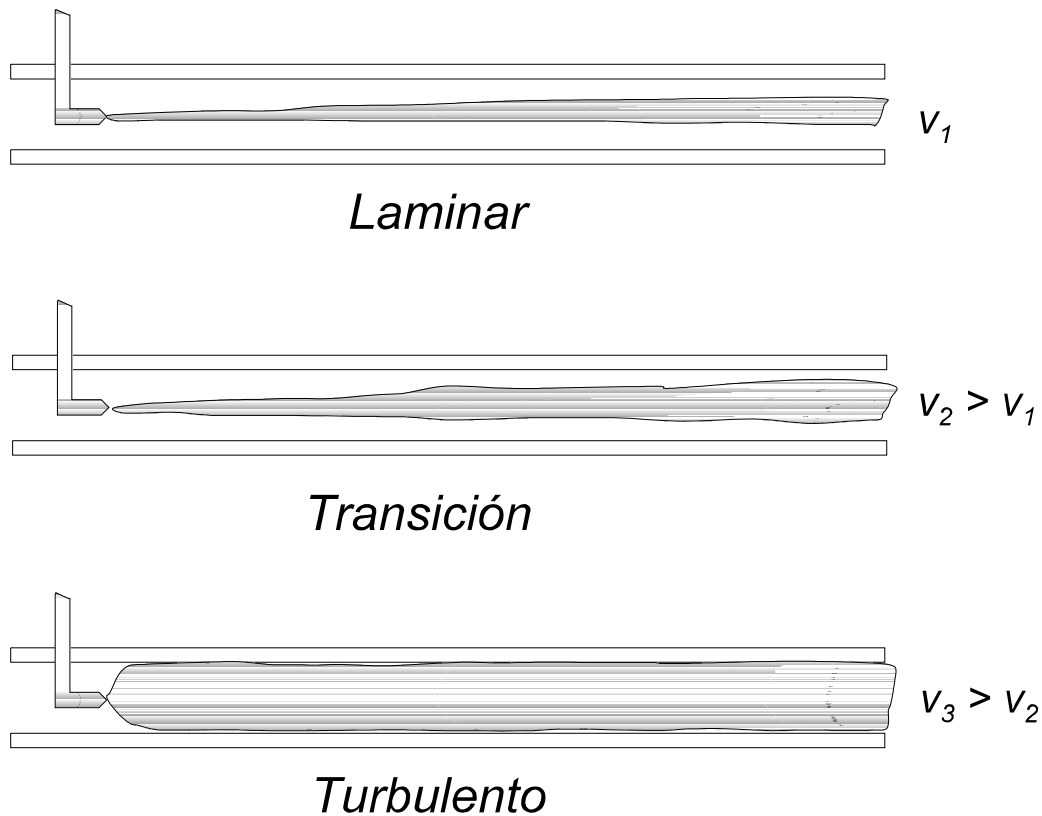
## 2.2 Análisis microscópico

Integrando [2.5] transformada a integrales de volumen (teorema de Gauss-Ostrogradskii):

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} = - \nabla \cdot (\Pi \cdot \vec{v}) - \nabla \cdot \phi + G \quad [2.6]$$

## 2.2.1 Régimen de circulación de un fluido: mecanismos de transporte

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



**Figura 2.2:** Experimento de Reynolds.

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

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

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

$$Re = \frac{v \rho D}{\mu} \quad [2.7]$$

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

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

## 2.2.2 Ecuaciones cinéticas de transporte

### 2.2.2.1 Transporte molecular: propiedades de transporte

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

$$\phi = \frac{\text{Potencial impulsor}}{\text{Resistencia}} = \frac{\Delta \Pi}{R} \quad [2.8]$$

**Materia:** Ley de Fick

$$\phi_z = N_{Az} \left[ \frac{\text{mol } A}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = - D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad [2.9]$$

**Energía:** Ley de Fourier

$$\phi_z = q_z \left[ \frac{J}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = - k \frac{dT}{dz} = - \frac{k}{\rho C_p} \frac{d(\rho C_p T)}{dz} \quad [2.10]$$

**Cantidad de movimiento:** Ley de Newton

$$\vec{\phi}_z = \vec{\tau}_{zx} \left[ \frac{\text{kg } m}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = - \mu \frac{dv_x}{dz} = - \frac{\mu}{\rho} \frac{d(\rho v_x)}{dz} \quad [2.11]$$

Ecuaciones generalizables a las tres dimensiones para sustituirla en la ecuación de conservación microscópica, [\[2.6\]](#):

$$\phi = - \delta \nabla \Pi \quad [2.12]$$

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

### 2.2.2.2 Transporte convectivo: coeficientes de transporte

En régimen turbulento se produce transporte convectivo, que obliga a un análisis empírico formalmente similar al del transporte molecular, [2.8], definiendo el **coeficiente de transporte individual** (referido a una sola fase):

$$\phi = \frac{\Delta \Pi}{R} = \frac{\Delta \Pi}{\frac{1}{\epsilon}} = \epsilon \Delta \Pi \quad [2.13]$$

**Materia** (Coeficiente individual de transferencia de materia):

$$\phi = N_A \left[ \frac{\text{mol } A}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = k_C (C_{A_o} - C_A) \quad [2.14]$$

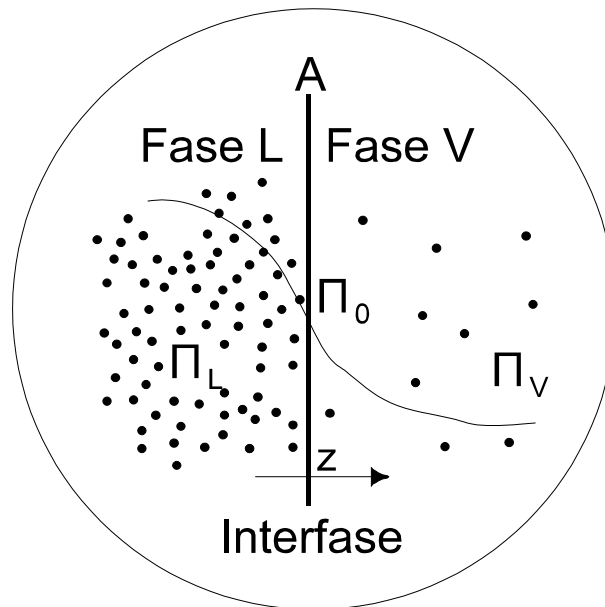
**Energía** (Coeficiente individual de transmisión de calor):

$$\phi = q \left[ \frac{J}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = h (T_o - T) \quad [2.15]$$

**Cantidad de movimiento** (Factor de rozamiento superficial):

$$\phi = \tau \left[ \frac{\text{kg } m}{\text{m}^2 \text{ s}^2} \right] = - \frac{1}{2} f \rho v^2 \quad [2.16]$$

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



**Figura 2.3:** Transporte de propiedad entre fases.

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

$$\phi = \frac{\Pi_V - \Pi_o}{\frac{1}{\epsilon_V}} = \frac{\Pi_o - \Pi_L}{\frac{1}{\epsilon_L}} = \frac{\Pi_V - \Pi_L}{\frac{1}{\epsilon_V} + \frac{1}{\epsilon_L}} \quad [2.17]$$

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

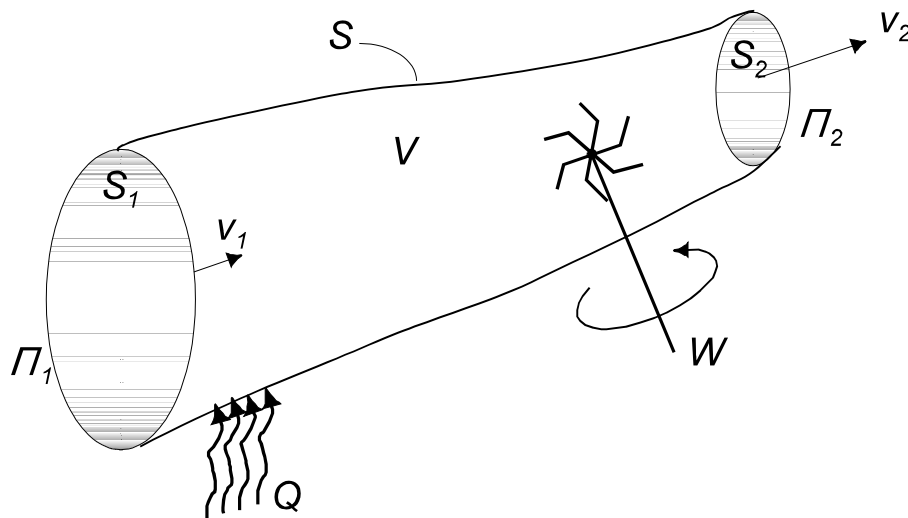
$$\frac{1}{\zeta} = \frac{1}{\epsilon_V} + \frac{1}{\epsilon_L} \quad [2.18]$$

## 2.3 Análisis macroscópico

Se aplica la ecuación general de conservación:

$$\int_V \frac{\partial \Pi}{\partial t} dV = - \int_S \Pi \cdot \vec{v} \cdot d\vec{S} - \int_S \phi \cdot d\vec{S} + \int_V G dV \quad [2.19]$$

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



**Figura 2.4:** Elemento macroscópico de fluido.

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

$$\frac{d}{dt} (\Pi_m V) = [\Pi_1 Q_1 - \Pi_2 Q_2] - \sum_S \phi \cdot \vec{S} + G_m V \quad [2.20]$$

### 2.3.1 Balance macroscópico de materia

Aplicación de la ecuación [2.20] a un componente  $i$ :

$$\begin{aligned}\Pi &= \rho_i \\ \Pi_m V &= \rho_{im} V = m_{iT} \\ - \sum_S \phi \cdot \vec{S} &= \vec{n}_{i1} \vec{S}_1 - \vec{n}_{i2} \vec{S}_2 + \vec{n}_i \vec{S} \\ G_m V &= r_{im} V\end{aligned}\quad [2.21]$$

Resultando:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} (m_{iT}) &= [\rho_{i1} Q_1 - \rho_{i2} Q_2] + [\vec{n}_{i1} \vec{S}_1 - \vec{n}_{i2} \vec{S}_2 + \vec{n}_i \vec{S}] \\ &+ r_{im} V\end{aligned}\quad [2.22]$$

Simplificaciones:

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

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

$$\frac{d}{dt} (m_{iT}) = [\rho_{i1} Q_1 - \rho_{i2} Q_2] + r_{im} V \quad [2.23]$$

Sumando todas las ecuaciones de los componentes individuales:

$$\begin{aligned}\sum_i m_{iT} &= m_T \\ \sum_i \rho_i &= \rho \\ \sum_i r_{im} &= 0\end{aligned}\quad [2.24]$$

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

$$\frac{d}{dt} (m_T) = [ \rho_1 Q_1 - \rho_2 Q_2 ] \quad [2.25]$$

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

### 2.3.2 Balance macroscópico de energía

Aplicación de la ecuación [2.20] con los siguientes términos:

$$\begin{aligned}\Pi &= \rho (E_c + E_p + U) \\ \Pi_m V &= E_{cT} + E_{pT} + U_T \\ - \sum_S \phi \cdot \vec{S} &= \vec{q}_1 \vec{S}_1 - \vec{q}_2 \vec{S}_2 + \vec{q} \vec{S} \\ G_m V &= P_1 (\vec{v}_1 \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \vec{S}_2) + W\end{aligned}\quad [2.26]$$

Resultando:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} (E_{cT} + E_{pT} + U_T) &= \\ & \left[ (E_{c1} + E_{p1} + U_1) \rho_1 Q_1 - (E_{c2} + E_{p2} + U_2) \rho_2 Q_2 \right] + \\ & + \left[ \vec{q}_1 \vec{S}_1 - \vec{q}_2 \vec{S}_2 + \vec{q} \vec{S} \right] + \\ & + \left[ P_1 (\vec{v}_1 \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \vec{S}_2) + W \right]\end{aligned}\quad [2.27]$$

Simplificaciones:

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

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

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

### 2.3.3 Balance macroscópico de cantidad de movimiento

Aplicación de la ecuación [2.20] con los siguientes términos:

$$\begin{aligned} \Pi &= \rho \vec{v} \\ \Pi_m V &= \vec{p}_T \\ - \sum_s \phi \cdot \vec{S} &= \vec{K}_1 \vec{S}_1 - \vec{K}_2 \vec{S}_2 - \vec{T} \vec{S} \\ G_m V &= P_1 (\vec{v}_1 \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \vec{S}_2) + F + m_T g \end{aligned} \quad [2.29]$$

Resultando:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \vec{p}_T &= \\ & \left[ \rho_1 \vec{v}_1 Q_1 - \rho_2 \vec{v}_2 Q_2 \right] + \left[ \vec{K}_1 \vec{S}_1 - \vec{K}_2 \vec{S}_2 - \vec{T} \vec{S} \right] + \\ & \left[ P_1 (\vec{v}_1 \vec{S}_1) - P_2 (\vec{v}_2 \vec{S}_2) + F + m_T g \right] \end{aligned} \quad [2.30]$$

Simplificaciones:

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

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

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

# **TEMA 3: BALANCES DE MATERIA**

### 3.1 Conceptos básicos

Aplicación de la ecuación de conservación genérica:

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

**Ecuación de conservación del componente  $i$** , macroscópica:

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

**Ecuación de conservación de la materia total**, macroscópica:

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

Balance de materia indispensable para:

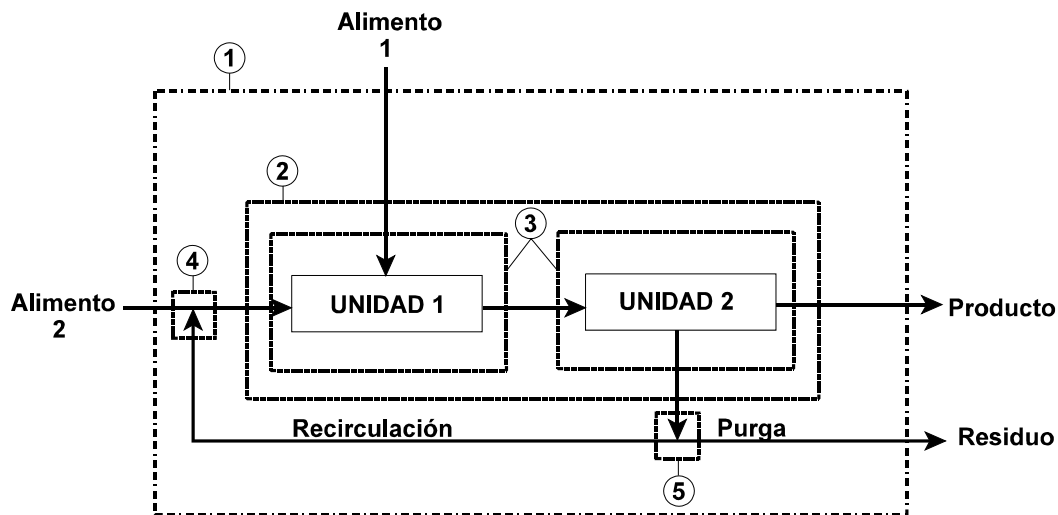
- Tratamiento teórico de operaciones de separación y de reactores químicos.
- Completar datos en la elaboración de un proyecto.
- Comprobación de instalaciones en funcionamiento para determinar sus rendimientos.

### 3.1.1 Diagrama de flujo

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

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

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



**Figura 3.1:** Diagrama de flujo para balances de materia.

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

### 3.1.2 Base de cálculo

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

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

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

### 3.1.3 Tipos de balance

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

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

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

### 3.2 Balances de materia en régimen estacionario

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

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

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

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

O expresada como caudales másicos (unidades másicas):

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

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

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

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

### 3.2.1 Derivación, recirculación y purga

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

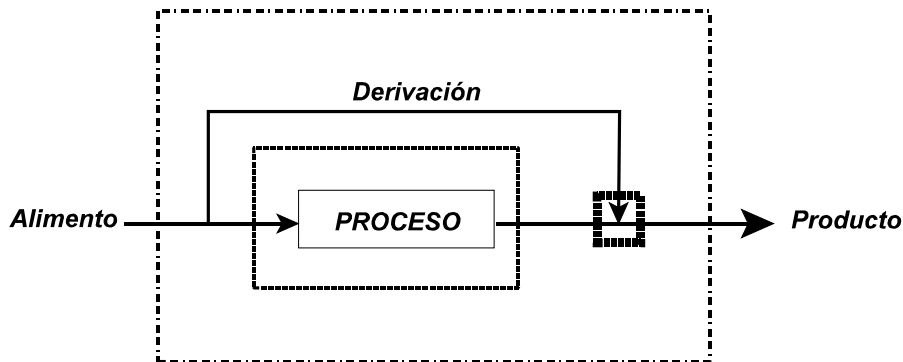


Figura 3.2: Derivación.

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

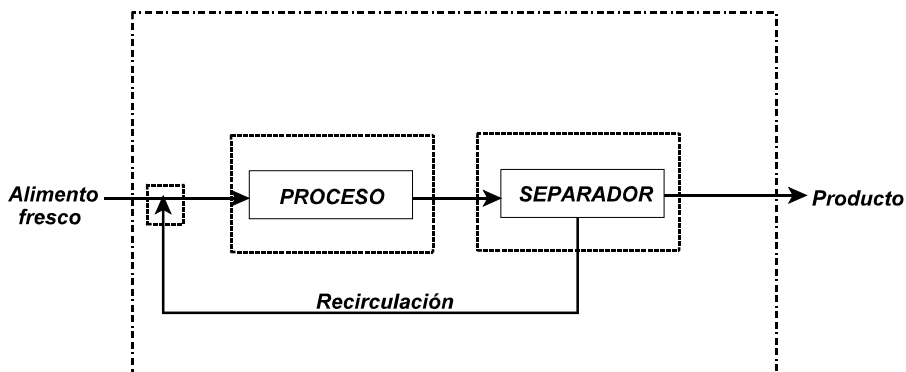
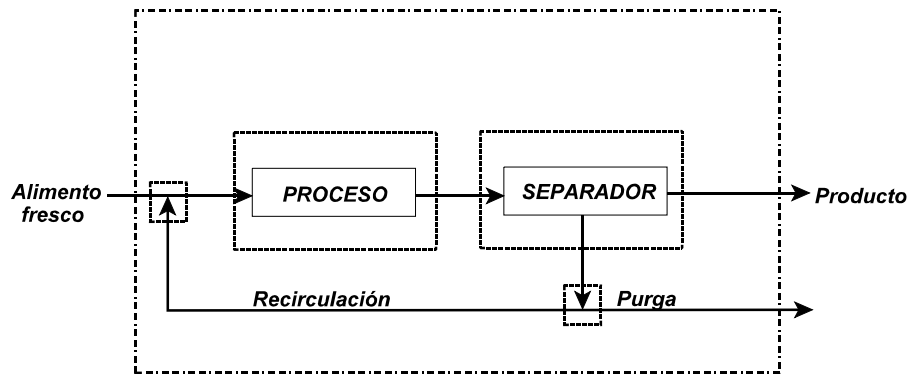


Figura 3.3: Recirculación.

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



**Figura 3.4:** Purga.

### 3.2.2 Sistemas con reacciones químicas

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

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

Relación entre parámetros:

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

### 3.2.2.1 La reacción de combustión

**Combustión:** Reacción rápida de un combustible con oxígeno.

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

**Combustibles:** Carbono o hidrocarburos (sólidos, líquidos o gaseosos), que producen como gases de combustión **CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O**.

**Comburente:** Aire (fuente de oxígeno), que se suministra siempre en exceso y se considera con una composición de **21% O<sub>2</sub> y 79% N<sub>2</sub>**.

**Oxígeno teórico:** Cantidad molar necesaria para una combustión estequiométrica completa de un combustible (**C a CO<sub>2</sub> y H a H<sub>2</sub>O**).

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

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

Expresión de la composición de los gases de combustión:

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

### 3.3 Balances de materia en régimen no estacionario

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

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

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

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

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

# **TEMA 4: BALANCES DE ENERGÍA**

## 4.1 Conceptos básicos

Aplicación de la ecuación de conservación genérica:

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

**Ecuación de conservación de la energía total**, macroscópica:

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

Bases de cálculo:

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

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

### 4.1.1 Formas de expresión de la energía

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

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

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

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

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

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

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

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

### 4.1.2 Entalpía

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

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

**Entalpía específica:** Entalpía por unidad de masa:

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

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

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

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

### 4.1.3 Cambios de entalpía en procesos físicos

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

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

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

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

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

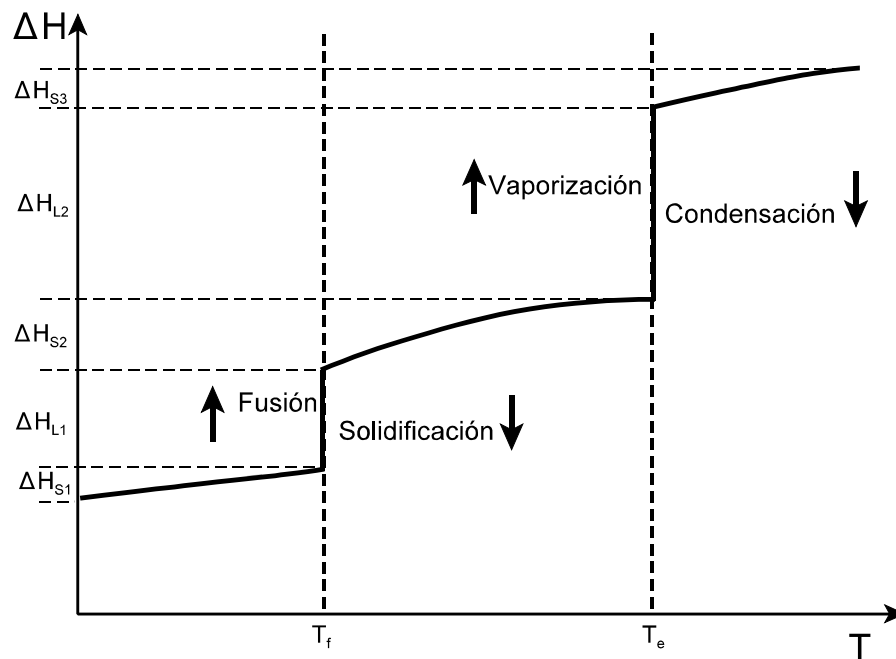
La capacidad calorífica de una sustancia es un valor empírico que para pequeñas variaciones de temperatura se considera constante, por lo que:

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

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

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

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

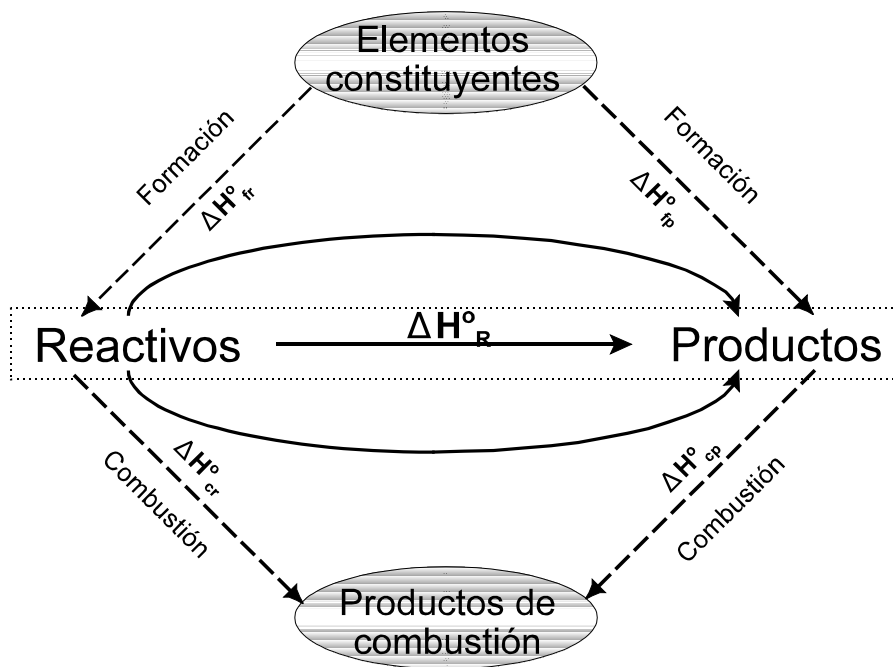


**Figura 4.1:** Cambios de entalpía en procesos físicos.

#### 4.1.4 Cambios de entalpía en procesos químicos

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

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

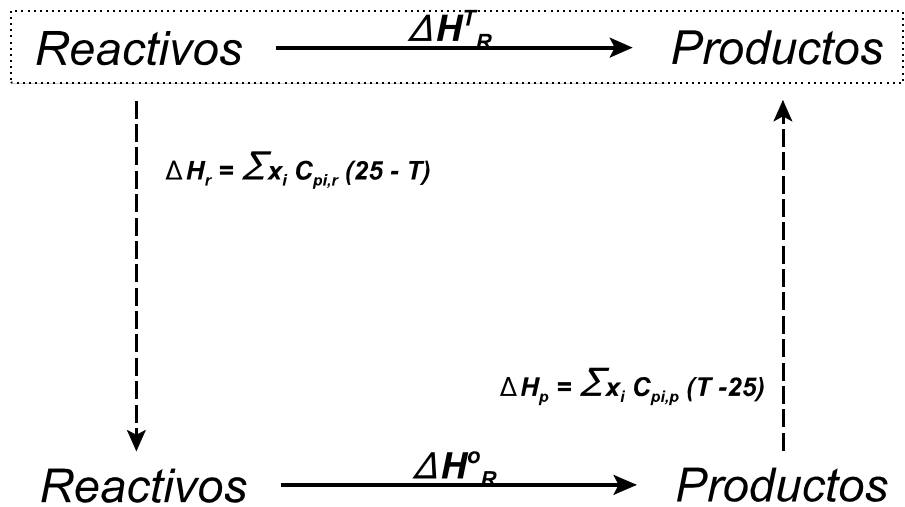


**Figura 4.2:** Ley de Hess, entalpías de reacción a 25°C.

Entalpía de reacción a temperatura estándar:

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

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



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

Entalpía de reacción a cualquier temperatura:

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

## 4.2 Balance de energía para sistemas abiertos en régimen estacionario

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

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

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

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

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

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

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

- Balance de energía mecánica.
- Balance de entalpía.

### 4.2.1 Balance de energía mecánica: Ecuación de Bernuilli

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

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

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

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

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

De la forma más usual:

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

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

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

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

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

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

## 4.2.2 Balance de entalpía

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

El balance de energía, [4.14], se transforma en:

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

o según la definición de la entalpía, [4.6], en el **balance de entalpía**:

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

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

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

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

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

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

Aplicando el balance de entalpía, [4.21]:

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

De forma más compacta:

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

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

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

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

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

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

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

Tomando como base de cálculo un intervalo de tiempo:

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

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

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

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

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

# **TEMA 5: INTRODUCCIÓN A LAS OPERACIONES DE SEPARACIÓN**

## 5.1 Conceptos de operación básica y operación de separación

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

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

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

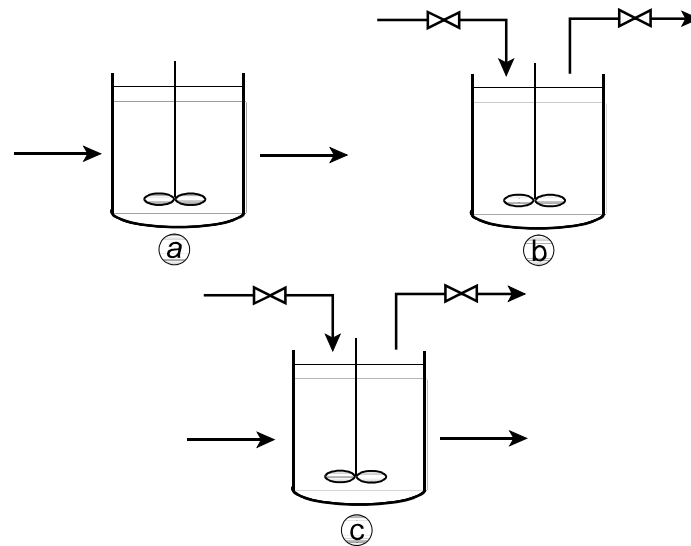
Componentes **en varias fases:** Al estar las fases dispersas, es necesario cambiar las condiciones para que se separen las fases y, con ellas, los componentes.

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

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

## 5.2 Tipos de operaciones

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



**Figura 5.1:** Esquemas de tipos de operaciones:

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

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

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

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

### 5.3 Modos de contacto entre fases

Dos modos de contacto: continuo o intermitente.

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

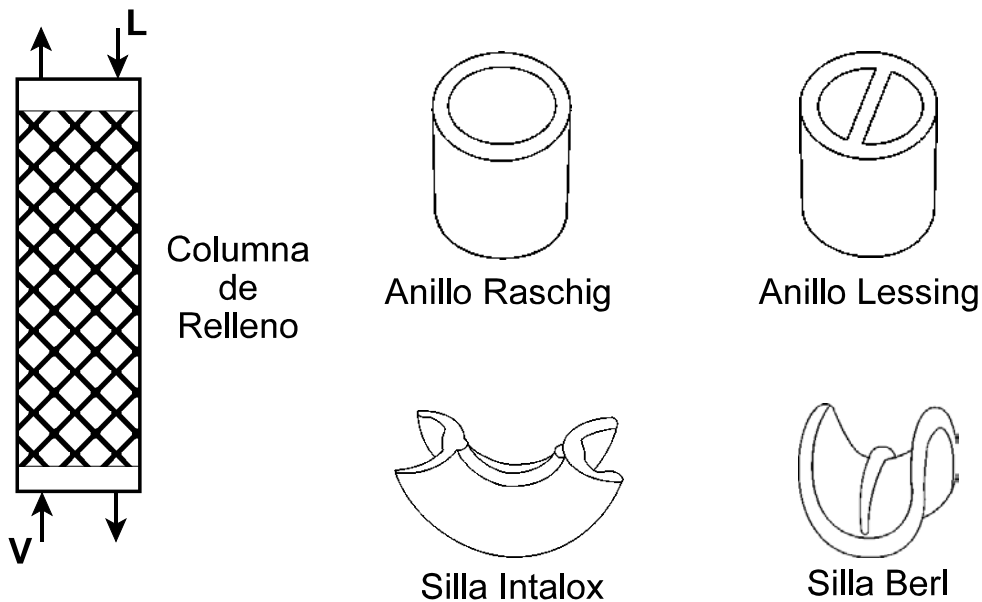
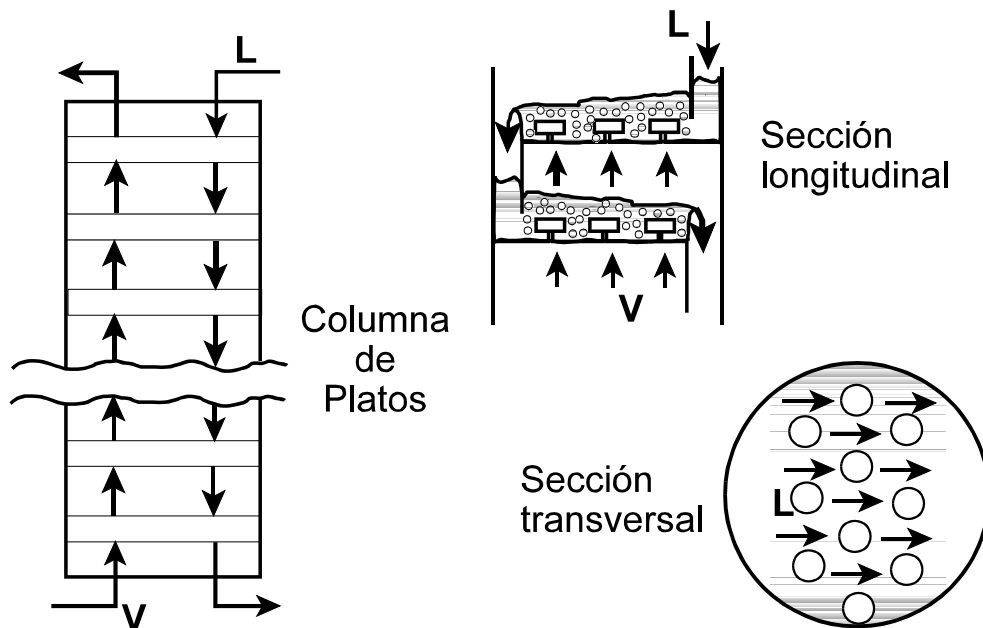


Figura 5.2: Contacto continuo en columna de relleno.

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



**Figura 5.3:** Contacto intermitente en columna de platos.

## 5.4 Tipos de flujo

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

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

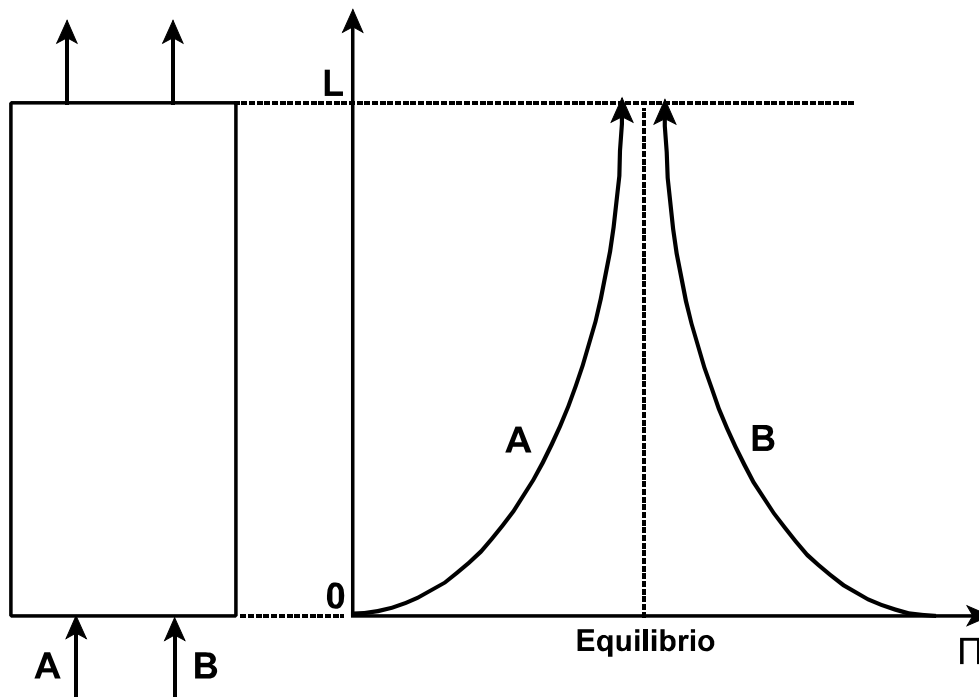
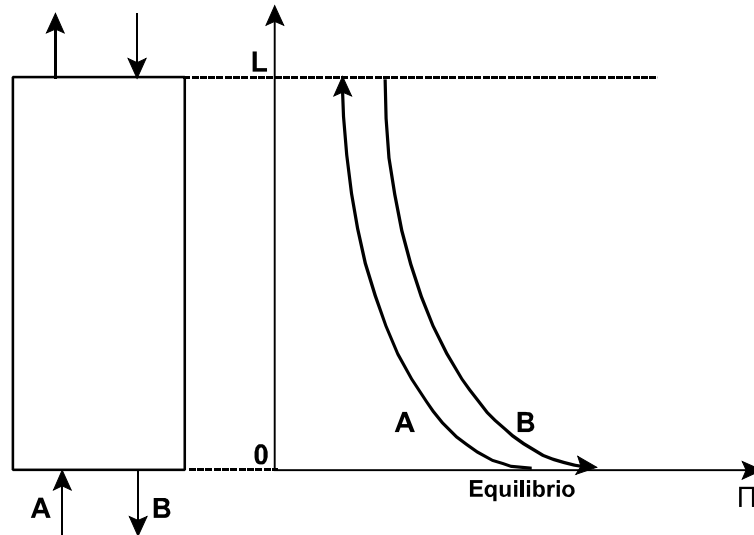
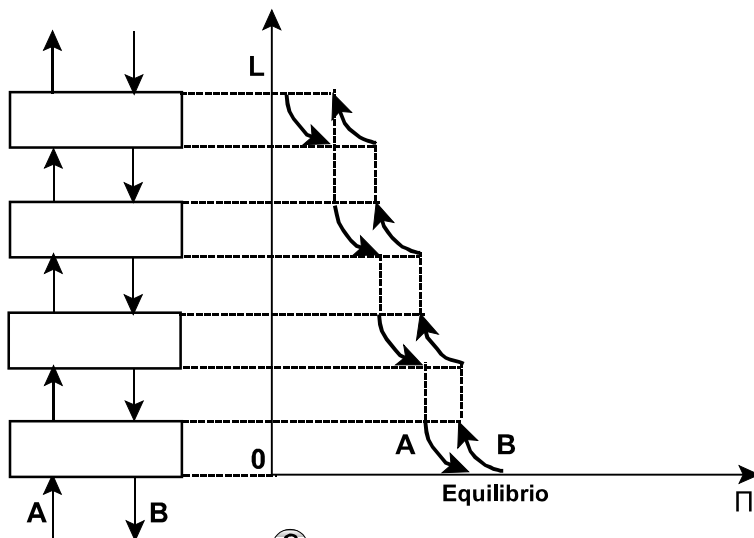


Figura 5.4: Flujo en paralelo.

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



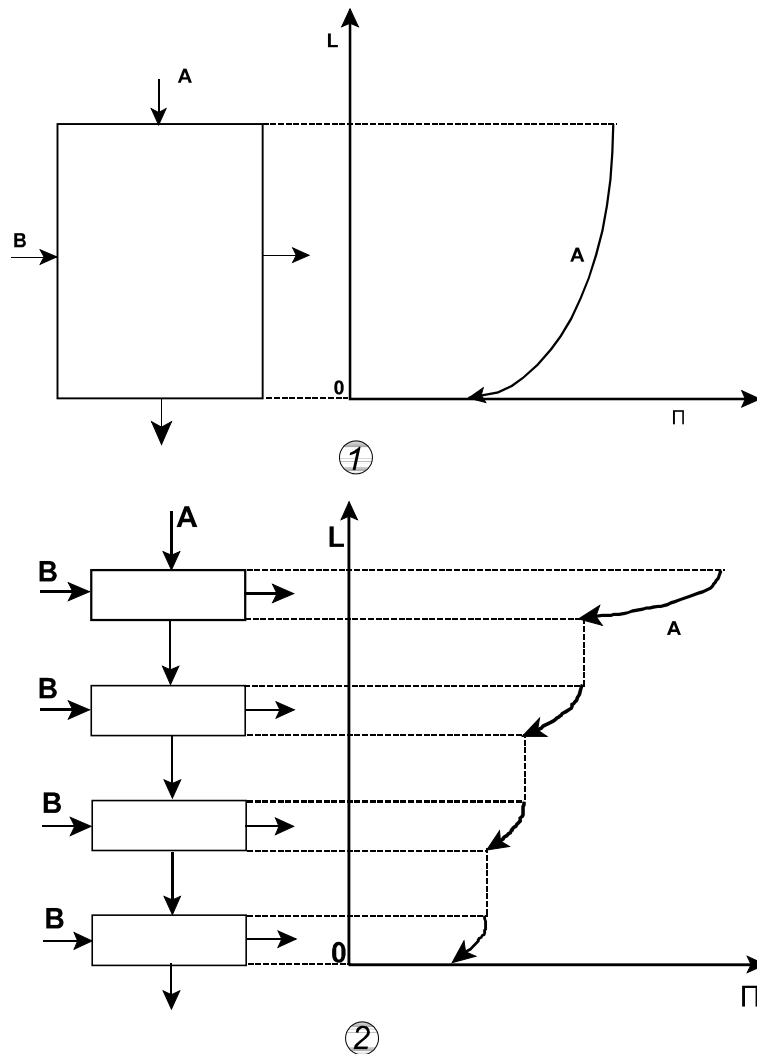
①



②

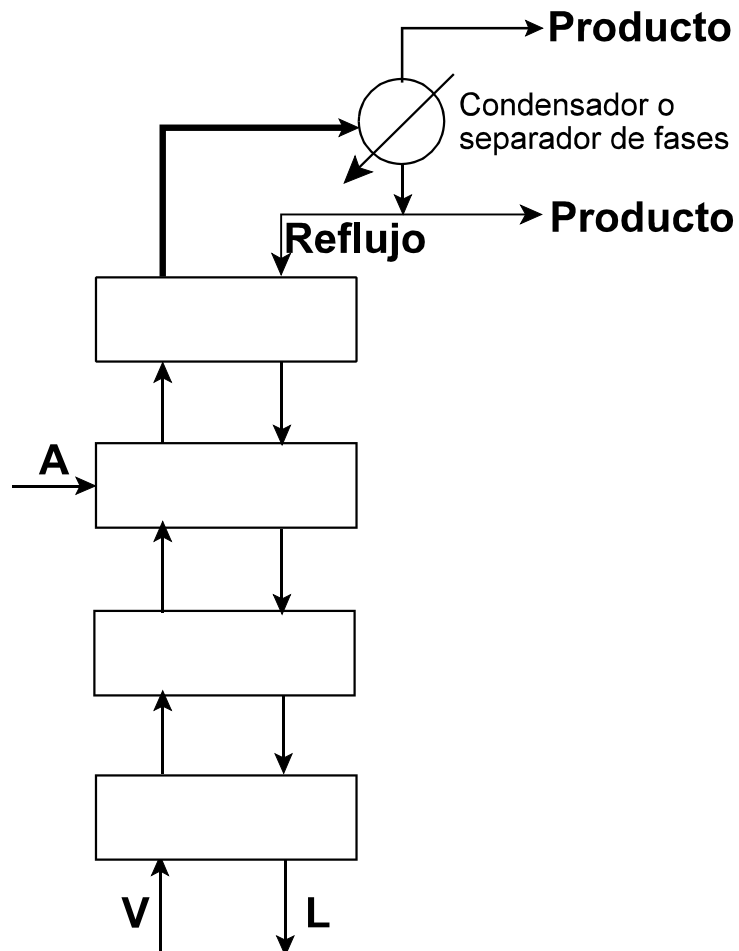
**Figura 5.5:** Flujo en contracorriente:  
 1) Contacto continuo  
 2) Contacto intermitente

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



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

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



**Figura 5.7:** Reflujo.

## 5.5 Clasificación de las operaciones de separación

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

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

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

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

## 5.6 Objetivos de las operaciones de separación

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

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

**Adsorción** (Materia; sólido - fluido):

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

*Separación de compuestos fenólicos en disolución acuosa mediante carbón activo.*

**Desorción** (Materia; sólido - fluido):

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

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

**Lixiviación** (Materia; sólido - líquido):

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

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

**Intercambio iónico** (Materia; sólido - líquido):

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

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

**Extracción** (Materia; líquido - líquido):

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

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

**Destilación** (Materia; líquido - vapor):

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

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

**Rectificación** (Materia; líquido - vapor):

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

*Producción de aguardientes industriales a partir de residuos de fermentación.*

**Absorción** (Materia; gas -líquido):

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

*Separación del SO<sub>2</sub> de un gas de combustión mediante agua.*

**Agotamiento** (Materia; líquido - gas):

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

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

### **Procesos con membranas** (Materia; membranas):

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

- ***Difusión de gases:***
  - Separación de gases basada en la diferencia de difusividades efectivas de los componentes de la mezcla, que dependen del peso molecular del gas y del tamaño de los poros de la membrana.
  - *Separación de los isótopos del uranio.*
- ***Permeación de gases:***
  - Separación de gases basada en la diferencia de difusividad y solubilidad de los componentes de la mezcla a través de una membrana sólida no porosa.
  - *Separación de helio del gas natural.*
- ***Diálisis:***
  - Separación de moléculas de distinto tamaño contenidas en líquidos a través de membranas porosas.
  - *Reducción del contenido alcohólico de la cerveza.*
- ***Ósmosis inversa:***
  - Separación de disolventes a través de membranas semipermeables que permiten su paso, pero no el de solutos de bajo peso molecular, aplicando gradientes de presión superiores e inversos a la presión osmótica de la disolución.
  - *Separación del agua de las sales en la potabilización del agua de mar.*
- ***Ultrafiltración:***
  - Separación de compuestos basada en su tamaño, forma o estructura química de su molécula, propiedades que son discriminadas por ciertas membranas poliméricas semipermeables.
  - *Separación de sustancias coloidales en procesos de producción de vinos.*

**Evaporación** (Energía; líquido - vapor):

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

*Concentración de zumos de fruta por eliminación del agua.*

**Secado** (Materia + energía; sólido - gas):

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

*Eliminación del agua de forrajes para su ensilado.*

**Liofilización** (Materia + energía; sólido - gas):

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

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

**Sublimación** (Materia + energía; sólido - gas):

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

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

**Cristalización** (Materia + energía; sólido - líquido):

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

*Obtención de cloruro sólido a partir del agua del mar.*

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

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

*Acondicionamiento de aire.*

**Filtración** (Momento; sólido - fluido):

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

*Clarificación de aguas residuales mediante lechos de arena.*

**Sedimentación** (Momento; sólido - fluido):

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

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

**Centrifugación** (Momento; sólido - fluido):

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

*Separación de la nata de la leche.*

**Flotación** (Momento; sólido - líquido):

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

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

## 5.7 Las operaciones básicas de flujo de fluidos

Transporte de cantidad de movimiento debido a diferencias de velocidad.

El rozamiento provocado por la viscosidad del fluido tiende a igualar las velocidades y produce una degradación de la energía mecánica.

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

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

## 5.8 Las operaciones básicas de transmisión de calor

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

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

## 5.9 Otras operaciones básicas

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

- **Trituración y molienda:** Reducción de tamaño de materiales sólidos por compresión (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 tanques y los gases en gasómetros o esferas (presión).

# **TEMA 6: OPERACIONES DE SEPARACIÓN ESCOGIDAS**

## 6.1 Criterios de selección de las operaciones

Aplicación de los balances macroscópicos a operaciones de separación.

Cálculo de las magnitudes características del dispositivo en que transcurre la operación a partir de los parámetros de diseño.

Elección tal que puedan estudiarse los balances de las tres propiedades: materia, energía y cantidad de movimiento.

Detalles imprescindibles para lograr los objetivos de la operación (sistemas ideales, mecanismo controlante).

Operaciones que se estudian:

- Destilación / Rectificación
- Evaporación
- Sedimentación

## 6.2 Destilación

Operación consistente en la vaporización parcial de los componentes de una fase líquida, generando un vapor por ebullición del líquido.

Inicialmente ambas fases no están en equilibrio, produciéndose un transporte de materia entre ellas: el vapor se enriquece en más volátiles (ligeros) y el líquido en menos volátiles (pesados), separándose los componentes de la mezcla líquida.

Poniendo en contacto suficientemente largo las fases líquida y vapor, puede conseguirse el equilibrio y la separación en diferentes dispositivos: calderas, cámaras de vaporización, columnas de fraccionamiento.

Método de separación muy usado en la industria en alguna de sus tres facetas:

- Destilación discontinua.
- Destilaciones continuas (convencional y súbita).
- Destilación con enriquecimiento del vapor (rectificación).

Simplificaciones de estudio (suficientemente aplicables):

- Mezclas binarias (dos componentes).
- Componentes ideales (fugacidades y actividades como concentraciones).
- Etapas ideales (las fases abandonan el contacto en equilibrio).

### 6.2.1 Equilibrio líquido-vapor

Según la regla de las fases, a una presión y una temperatura fijadas, las composiciones de ambas fases están fijadas.

Puede establecerse el equilibrio con las concentraciones relativas de un componente en cada una de las fases (“coeficiente de reparto”), combinando las leyes de Dalton y Raoult:

$$\begin{aligned} y_i P &= P_i && \text{Dalton (fase gaseosa)} \\ x_i P_i^\circ &= P_i && \text{Raoult (fase líquida)} \end{aligned} \quad [6.1]$$

de donde

$$y_i = \frac{P_i^\circ}{P} x_i \quad [6.2]$$

Las presiones de vapor de los componentes puros dependen de la temperatura, expresándose en forma tabular o analítica:

$$\log P_i^\circ = A - \frac{B}{T} \quad [6.3]$$

Muchas veces se usa el concepto de “volatilidad relativa”,  $\alpha$ :

$$\alpha_{12} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}} = \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} \quad [6.4]$$

que para sistemas binarios queda:

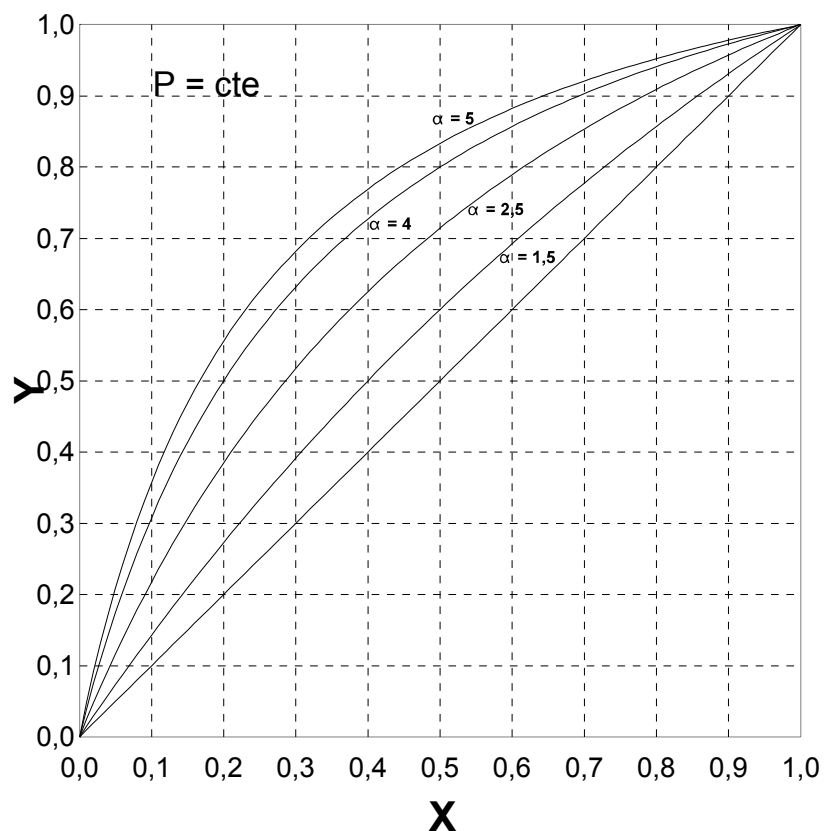
$$\alpha = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{1 - y_1}{1 - x_1}} = \frac{y_1 (1 - x_1)}{x_1 (1 - y_1)} \quad [6.5]$$

y permite obtener la relación **y-x**:

$$y_1 = \frac{\alpha x_1}{1 + (\alpha - 1) x_1} \quad [6.6]$$

Si el sistema es ideal,  $\alpha = \text{cte}$  y su mayor valor indicará mayor facilidad de separación.

Con estos datos se construye el “**diagrama x-y**” a presión constante, que utiliza como referencia la diagonal (**Figura 6.1**) y que permite resolver muchos problemas de destilación.

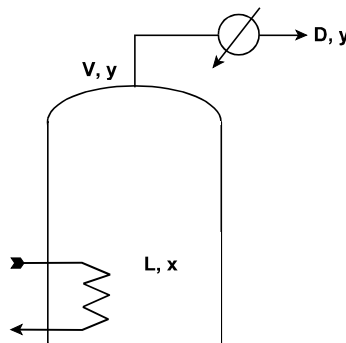


**Figura 6.1:** Diagrama de equilibrio x-y.

## 6.2.2 Destilación discontinua

Se utiliza con productos de alto valor contenidos en mezclas de alta volatilidad relativa.

Se carga la mezcla, se calienta a ebullición y los vapores que se van obteniendo se condensan (**Figura 6.2**); se va retirando componente volátil, por lo que el líquido se va empobreciendo en él.



**Figura 6.2:** Esquema de destilación discontinua.

Operación en régimen no estacionario, sin entrada ni generación de materia.

Balance total:

$$- \frac{dL}{dt} = D \quad [6.7]$$

Balance de componente volátil:

$$- \frac{d(Lx)}{dt} = Dy \quad [6.8]$$

Combinando ambas ecuaciones e integrando se obtiene la llamada "ecuación de Rayleigh":

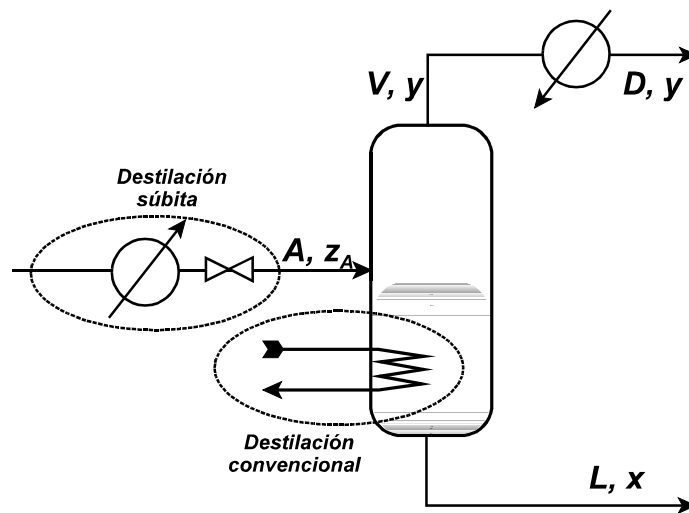
$$\ln \frac{L}{L_0} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{y - x} \quad [6.9]$$

### 6.2.3 Destilaciones continuas

Se calienta continuamente una mezcla líquida en una cámara, donde se vaporiza parcialmente, produciendo dos corrientes de salida: un vapor (que luego se condensa) y un líquido

Según la forma de vaporizar la mezcla líquida se distinguen (**Figura 6.3.**):

- Destilación convencional: Se suministra calor a la cámara desde el exterior.
- Destilación súbita: Se precalienta y expandiona bruscamente la alimentación a la entrada de la cámara (“flash”).



**Figura 6.3:** Esquema de destilaciones continuas.

En régimen estacionario se tienen las ecuaciones:

$$A = V + L \quad [6.10]$$

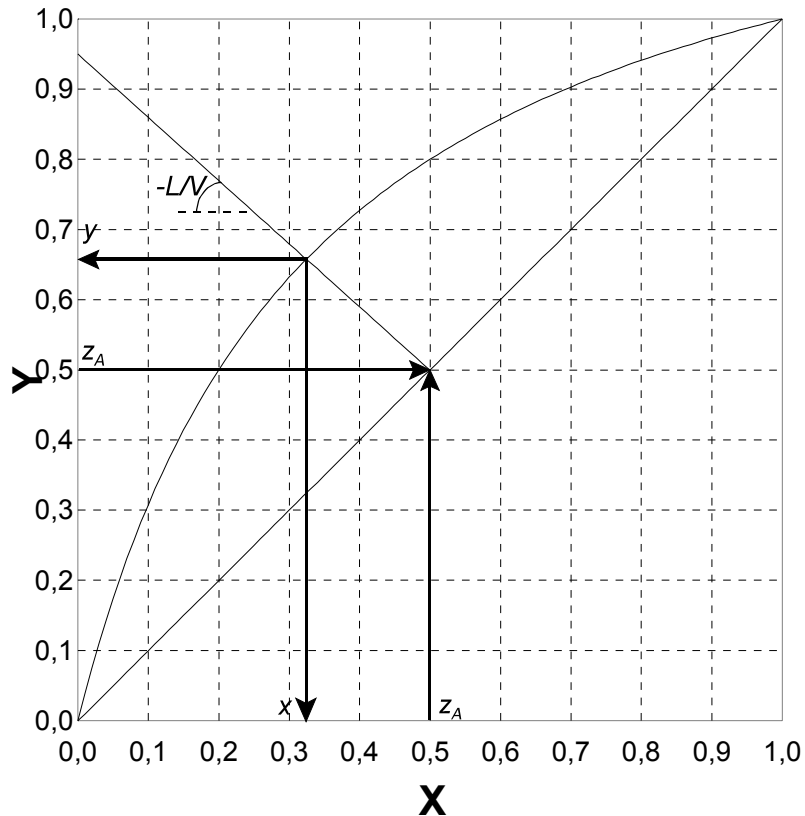
mientras que el balance del componente volátil es:

$$A z_A = V y + L x \quad [6.11]$$

Combinando ambas ecuaciones puede llegarse fácilmente a:

$$y = -\frac{L}{V}x + \left(1 + \frac{L}{V}\right)z_A \quad [6.12]$$

Recta de pendiente  $-L/V$ , que pasa por el punto  $(z_A, z_A)$  en un diagrama de equilibrio  $x$ - $y$  (Figura 6.4).



**Figura 6.4:** Diagrama de equilibrio para destilaciones continuas.

Se pueden obtener gráficamente las composiciones de las corrientes de salida si se define la relación entre sus flujos y las condiciones de alimentación (en el corte con la curva de equilibrio).

## 6.2.4 Rectificación

En las destilaciones simples, la concentración máxima del vapor es la correspondiente al equilibrio con la fase líquida; para aumentar la concentración del componente volátil habría que condensarlo y vaporizarlo sucesivamente: **cascadas de etapas de equilibrio**.

Disposición práctica: contacto en contracorriente del líquido y el vapor en una **columna de rectificación** (Figura 6.5), en la que:

- El vapor se condensa en la parte superior; una parte del líquido se retira como **destilado** y otra parte se devuelve a la columna como **reflujo**.
- El líquido desprovisto de volátiles se retira en la parte inferior como **residuo**.

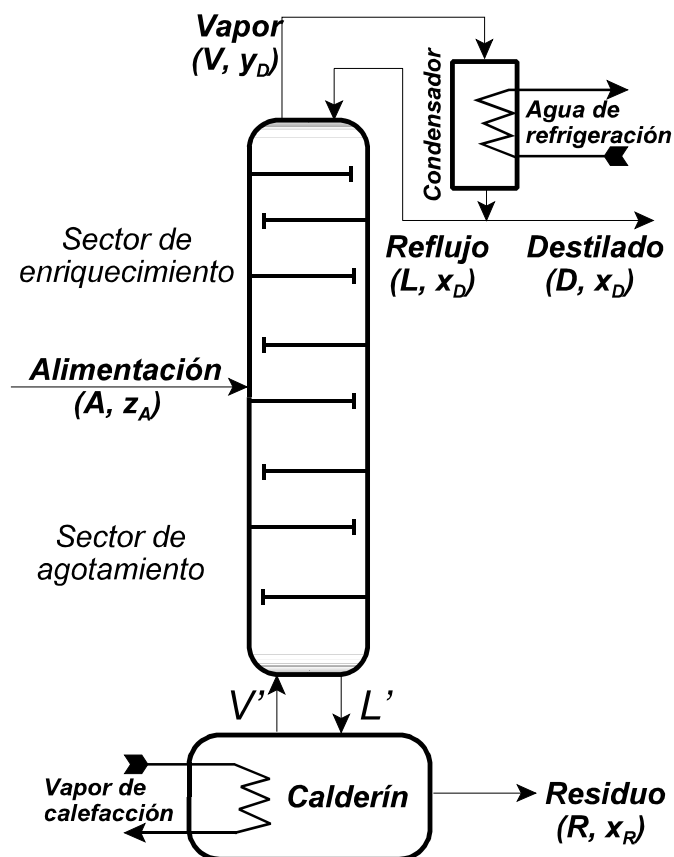


Figura 6.5: Esquema de una columna de rectificación de platos.

Este dispositivo, también llamado “**columna de fraccionamiento**” tiene en su interior **platos** o **pisos** donde ambas fases entran en contacto; si abandonan el plato en equilibrio se habla de un **piso teórico** o un **plato ideal**.

La principal variable de operación es la corriente de reflujo, distinguiéndose en una columna:

- **Plato de alimentación:** Plato en que se introduce la alimentación (donde coinciden las composiciones del alimento y de las fases en circulación).
- **Sector de enriquecimiento:** Zona por encima del plato de alimentación, en la que **el vapor gana** componentes volátiles.
- **Sector de agotamiento:** Zona por debajo del plato de alimentación, en la que **el líquido pierde** componentes volátiles.

Restricciones para el cálculo:

- Régimen estacionario.
- Comportamiento adiabático.
- Mezclas binarias.
- Etapas de equilibrio.
- Condensador total ( $x_D = x_y$ ).

### 6.2.4.1 Fundamentos del método de cálculo

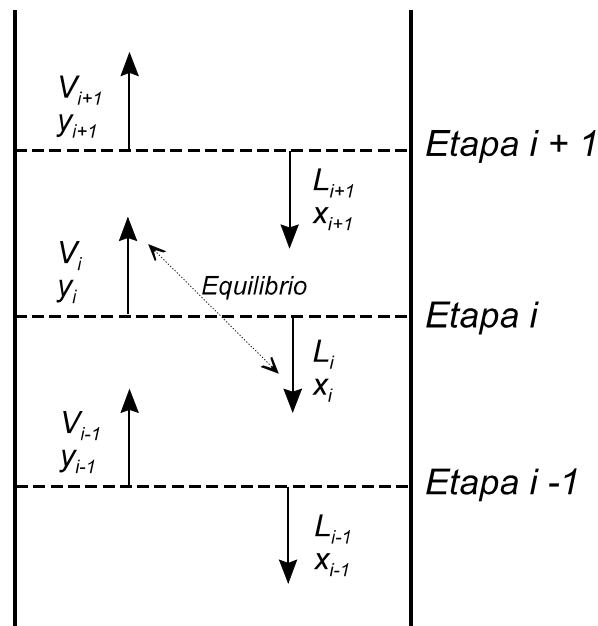
Objetivo del cálculo: Número de etapas teóricas para conseguir una separación determinada.

Datos de diseño:

- Características de la alimentación:  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{z}_A$ .
- Composiciones de salida:  $\mathbf{x}_D$ ,  $\mathbf{x}_R$ .
- Reflujo

Combinación de ecuaciones (**Figura 6.6**):

- **Balances de materia:** Relacionan las composiciones entre dos etapas.
- **Equilibrio líquido-vapor:** Relacionan las composiciones de las corrientes que salen de una etapa.



**Figura 6.6:** Esquema de las corrientes en los platos de una columna.

Cálculos gráficos sobre un diagrama de equilibrio  $\mathbf{x}$ - $\mathbf{y}$ : Método de **McCabe - Thiele** (1925).

**Concepto del método:** Caudales molares constantes en cada sección de la columna; implica calores de vaporización similares de todos los componentes: la condensación del componente pesado proporciona la energía de vaporización del componente ligero.

**Variable auxiliar:** Relación de reflujo ( $L/D$ ); cociente de caudales molares de líquido de retorno y líquido destilado.

Obtención previa de todos los valores de las corrientes a partir de balances macroscópicos de materia:

- Total en toda la columna:

$$A = D + R \quad [6.13]$$

- Balance de componente volátil alrededor de la columna:

$$A x_A = D x_D + R x_R \quad [6.14]$$

- Total en el condensador:

$$V = L + D = D \left( \frac{L}{D} + 1 \right) \quad [6.15]$$

### 6.2.4.2 Balances de materia: Rectas operativas

Balances de materia en sendas secciones de la columna (Figura 6.7):

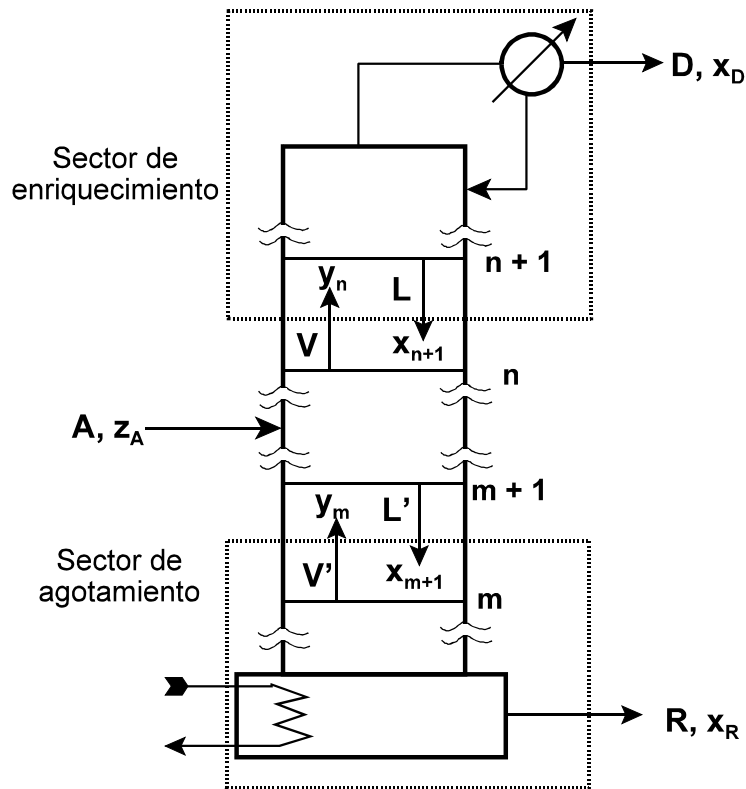


Figura 6.7: Balances de materia en una columna de rectificación.

- Balance en la sección de **enriquecimiento**:

$$V y_n = L x_{n+1} + D x_D \quad [6.16]$$

de donde:

$$y_n = \frac{L}{V} x_{n+1} + \frac{D}{V} x_D \quad [6.17]$$

Relación entre la composición del vapor que asciende,  $y_n$ , y la del líquido que desciende,  $x_{n+1}$ : “**recta operativa de enriquecimiento**” (ROE), de pendiente  $L/V$  y que pasa por el punto  $(x_D, x_D)$ ; suele usarse de la forma:

$$y_n = \frac{\frac{L}{D}}{\frac{L}{D} + 1} x_{n+1} + \frac{1}{\frac{L}{D} + 1} x_D \quad [6.18]$$

- Balance en la sección de **agotamiento**:

$$L' x_{m+1} = V' y_m + R x_R \quad [6.19]$$

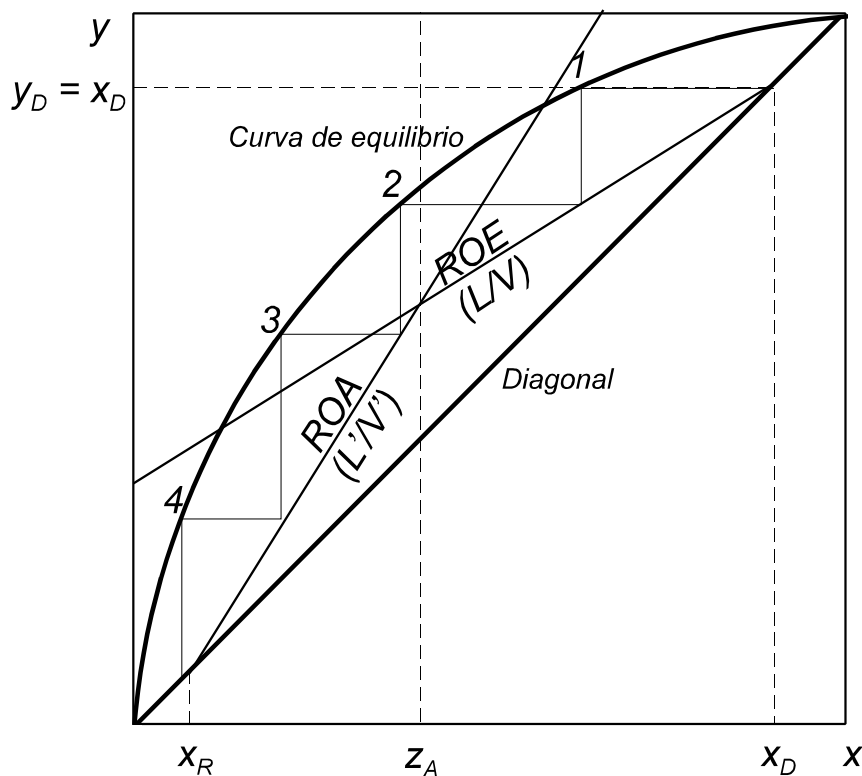
de donde:

$$y_m = \frac{L'}{V'} x_{m+1} - \frac{R}{V'} x_R \quad [6.20]$$

Relación entre la composición del vapor que asciende,  $y_m$ , y la del líquido que desciende,  $x_{m+1}$ : “**recta operativa de agotamiento**” (ROA), recta de pendiente  $L'/V'$  y que pasa por el punto  $(x_R, x_R)$ .

El método de McCabe - Thiele consiste en combinar piso a piso la ecuación de la recta operativa (composiciones entre dos pisos) y la de equilibrio (composiciones de equilibrio en un piso); empezando por el extremo superior, se llega al inferior, determinando las composiciones de cada etapa.

El procedimiento se realiza gráficamente (**Figura 6.8**), trazando segmentos horizontales y verticales que se apoyan, alternativamente, en la curva de equilibrio y en una recta operativa; los segmentos dan lugar a “escalones”, que corresponden a etapas teóricas.



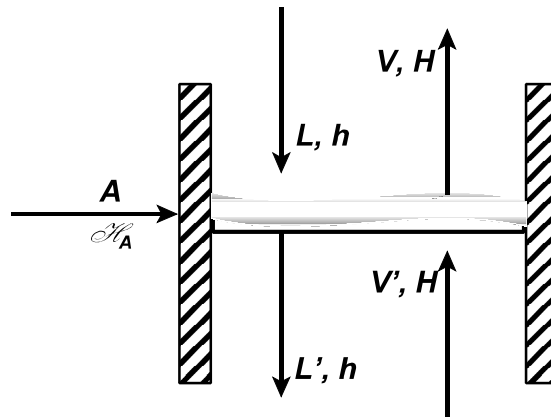
**Figura 6.8:** Método gráfico de McCabe-Thiele.

Obsérvese que al atravesar la composición del plato de alimentación, hay que cambiar de recta operativa; la corriente de alimentación hace cambiar los balances.

Obsérvese que  $L'$ ,  $V'$  no tienen que ser iguales a  $L$ ,  $V$ , ya que estas corrientes dependerán de las **condiciones de la alimentación**.

### 6.2.4.3 Condiciones de la alimentación: Recta “q”

En el piso de alimentación pueden variar los flujos, dependiendo de las condiciones térmicas de la alimentación (**Figura 6.9**).



**Figura 6.9:** Corrientes en el piso de alimentación.

**Balance macroscópico de materia** en el piso de alimentación:

$$A + V' + L = V + L' \quad [6.21]$$

es decir:

$$A = (L' - L) + (V - V') \quad [6.22]$$

Generalmente se define una **“fracción líquida”**,  $q$  (fracción de alimentación que entra como líquido en el piso de alimentación) de la forma:

$$q = \frac{L' - L}{A} \quad [6.23]$$

A veces también se define de manera análoga una **“fracción vapor”** de la forma:

$$1 - q = \frac{V - V'}{A} \quad [6.24]$$

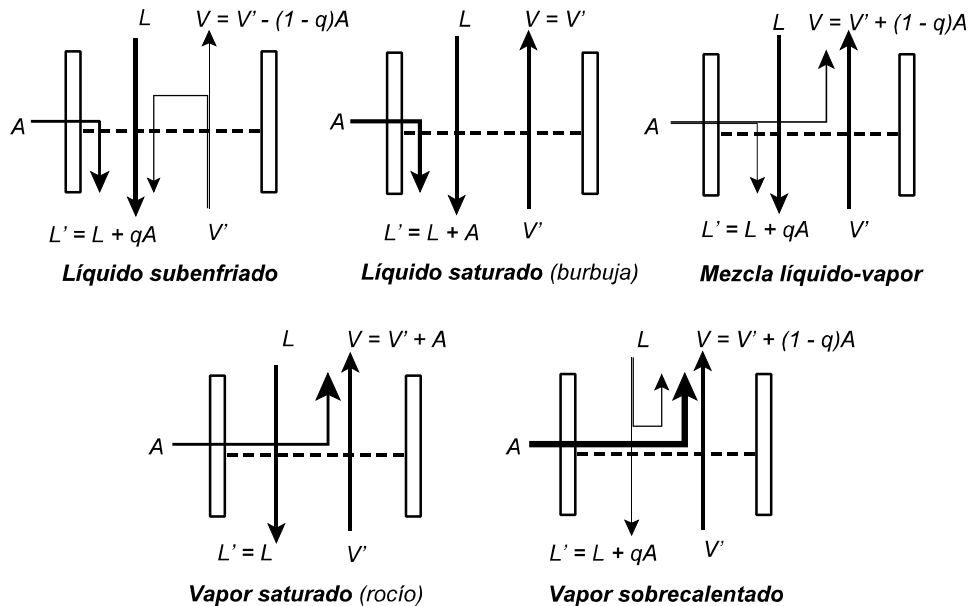
El valor de  $q$  puede determinarse de forma alternativa mediante un **balance macroscópico de energía** en el piso de alimentación:

$$\begin{aligned} A \mathcal{H}_A &= (L' - L) h + (V - V') H \\ &= q A h + (1 - q) A H \end{aligned} \quad [6.25]$$

de donde:

$$q = \frac{H - \mathcal{H}_A}{H - h} \quad [6.26]$$

La condición de la alimentación influirá en  $q$  y en los caudales de líquido y vapor (**Figura 6.10**):



**Figura 6.10:** Comportamiento del plato de alimentación según la condición física de la alimentación.

El valor de  $q$  junto con los balances de materia definen un lugar geométrico de intersección de las rectas operativas.

La intersección de las rectas [6.17] y [6.20] ( $x_{n+1} = x_{m+1} = x$ ;  $y_n = y_m = y$ ) da lugar a:

$$(V - V') y = (L - L') x + D x_D + R x_R \quad [6.27]$$

Considerando las definiciones de fracción líquida y fracción vapor, así como el balance de materia total, se llega a:

$$y = \frac{q}{q - 1} x - \frac{z_A}{q - 1} \quad [6.28]$$

Recta que constituye el lugar geométrico de intersección de las rectas operativas. Se denomina “**recta de alimentación**” o, “**recta  $q$** ”.

La **recta  $q$**  sólo depende de la condición física del alimento ( $z_A, \mathcal{H}_A$ ).

Si cambia la relación de reflujo cambian las pendientes de ROE y ROA, pero se siguen cortando sobre la **recta  $q$** .

Las **recta  $q$** , ROE y ROA están relacionadas: conocidas dos, la tercera queda fijada.

La **recta q** pasa por  $(z_A, z_A)$ , siendo sus cortes con los ejes (sólo uno de ellos queda sobre el diagrama):

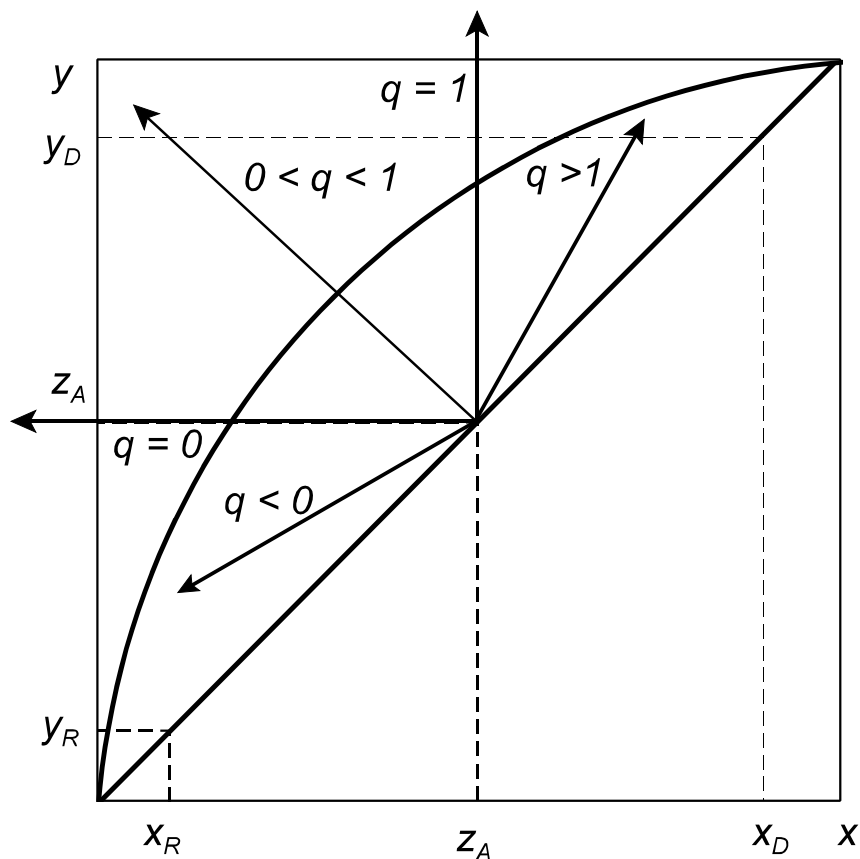
- Ordenada en el origen ( $x = 0$ ):

$$y_0 = \frac{z_A}{1 - q} \quad [6.29]$$

- Abscisa en el origen ( $y = 0$ ):

$$x_0 = \frac{z_A}{q} \quad [6.30]$$

Según la condición física de la alimentación, la posición de la **recta q** variará (**Figura 6.11**):



**Figura 6.11:** Variación de la recta **q** según la condición física de la alimentación.

#### 6.2.4.4 Procedimiento operativo para la obtención del número de pisos teóricos

En la práctica se sigue la siguiente secuencia para obtener el **NPT** sobre el diagrama de equilibrio **x-y**:

- Situar los puntos  $(x_D, x_D)$ ,  $(x_R, x_R)$  y  $(z_A, z_A)$ .
- Calcular la ordenada en el origen de la **ROE** y situar el punto correspondiente.
- Trazar la **ROE** entre el punto de su ordenada en el origen y el punto  $(x_D, x_D)$ .
- Determinar el valor de **q**.
- Calcular el punto de corte de la recta **q** con uno de los ejes del diagrama (ordenada en el origen o abscisa en el origen) y situar el punto correspondiente.
- Trazar la recta **q** entre su punto de corte con el eje de coordenadas y el punto  $(z_A, z_A)$ .
- Trazar la **ROA** entre el punto de corte entre la **ROE** y la recta **q** y el punto  $(x_R, x_R)$ .
- Partiendo del punto  $(x_D, x_D)$  se trazarán escalones que apoyarán sucesivamente en la curva de equilibrio y en la recta operativa correspondiente hasta alcanzar una composición igual o mayor a  $x_R$ .
- El piso de alimentación corresponderá a aquél en el que se produzca la intersección de las dos rectas operativas.
- Si no coincide la composición del líquido en equilibrio con  $x_R$  al trazar el último piso, se calculará una fracción de piso utilizando como criterio la relación de longitudes del último segmento o la relación de triángulos que se forman entre dicho segmento, la diagonal y las verticales desde el segmento a la diagonal.
- El **NPT** será el número de escalones trazados, estando incluida la caldera dentro de este número, ya que puede considerarse que de ella sale vapor en equilibrio con el líquido.

### 6.2.4.5 Condiciones límites de operación: Reflujo total y reflujo mínimo

La ROE es función de la relación de reflujo:

$$y = \frac{\frac{L}{D}}{\frac{L}{D} + 1} x + \frac{x_D}{\frac{L}{D} + 1} \quad [6.31]$$

Cuando aumenta  $L/D$ , puede hacerlo hasta infinito ( $D = 0$ ;  $L = V$ ), la pendiente de la ROE alcanza el valor unidad y coincide con la diagonal (y con la ROA).

Se dice que la columna opera a **reflujo total** y que es **NPT mínimo**.

No tiene interés práctico (no hay corrientes de salida de la columna), pero permite conocer el número de pisos mínimo por debajo del cual no es posible la separación con las especificaciones requeridas.

Se obtiene gráficamente realizando la construcción de McCabe - Thiele usando como recta operativa la diagonal del diagrama  $x$ - $y$  (Figura 6.12 a).

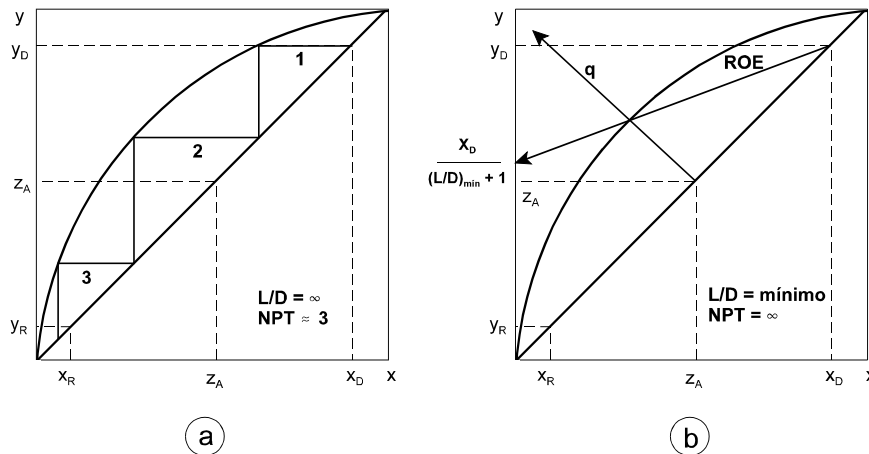


Figura 6.12: Condiciones límites del reflujo:

- a) Reflujo total.
- b) Reflujo mínimo.

Cuando disminuye  $L/D$ , puede hacerlo hasta cero ( $L = 0$ ;  $D = V$ ), es decir, no hay reflujo, ni rectificación.

Esta condición se alcanza antes, cuando la ROE tiene una pendiente tal que corta a la curva de equilibrio en el mismo punto que la **recta q** (también cortarían aquí la ROA).

La construcción de McCabe - Thiele queda interrumpida en este punto, donde se obtiene la **relación de reflujo mínima** que corresponde a un NPT infinito.

Puede calcularse a partir del corte de la ROE con la curva de equilibrio:

$$\left(\frac{L}{D}\right)_{min.} = \frac{x_D - y_e}{y_e - x_e} \quad [6.32]$$

En la práctica suele obtenerse en la ordenada en el origen de la ROE trazada por ese punto de corte (**Figura 6.12 b**).

A valores altos de  $L/D$ , los caudales son mayores y se necesitan elementos de mayor capacidad, aumentando los costes.

A valores bajos de  $L/D$  se requerirán más pisos para lograr el grado de separación deseado, aumentando los costes.

La relación de reflujo óptima viene determinada por criterios económicos; su valor oscila **entre 1,5 y 2 veces la mínima**.

### 6.2.4.6 Resolución analítica del método de McCabe-Thiele

El método de McCabe - Thiele sólo debe emplearse si se cumple:

- $1,3 < \alpha < 5$
- $(L/D) > 1,1 (L/D)_{\min.}$
- $NPT < 25$

Pueden utilizarse las ecuaciones:

- Relación de reflujo mínima (Underwood, 1932):

$$\left(\frac{L}{d}\right)_{\min.} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[ \frac{x_D}{x_e} - \alpha \frac{1 - x_D}{1 - x_e} \right] \quad [6.33]$$

- Número mínimo de pisos teóricos (Fenske, 1932):

$$NMPT = \frac{\log \left[ \frac{x_D (1 - x_R)}{x_R (1 - x_D)} \right]}{\log \alpha} - 1 \quad [6.34]$$

O bien, para el cálculo por ordenador, el conjunto de ecuaciones para el cálculo del NPT propuesto por Esplugas, Ortego y Mans (1981).

### 6.2.4.7 Platos reales, diámetro de la columna y espaciado entre platos

El número de platos reales está relacionado con el número de pisos teóricos mediante la “**eficacia global**”:

$$E_{global} = \frac{NPT}{NPR} \quad [6.35]$$

Es un valor empírico entre **0,4 y 0,9** y una vez conocido, puede obtenerse el NPR.

El diámetro de la columna y el espaciado entre platos pueden calcularse a partir del número de platos reales y las condiciones de operación.

El aumento de los caudales de vapor o de líquido pueden provocar la inundación de los platos; si se aumenta el espaciado se pospone el fenómeno, pero aumentará la altura de la columna y, por tanto, su coste.

El cálculo del diámetro se basa en la velocidad del vapor que provoca la inundación; con el **80-85%** de ese valor, se calcula el área del plato (y, por tanto, su diámetro):

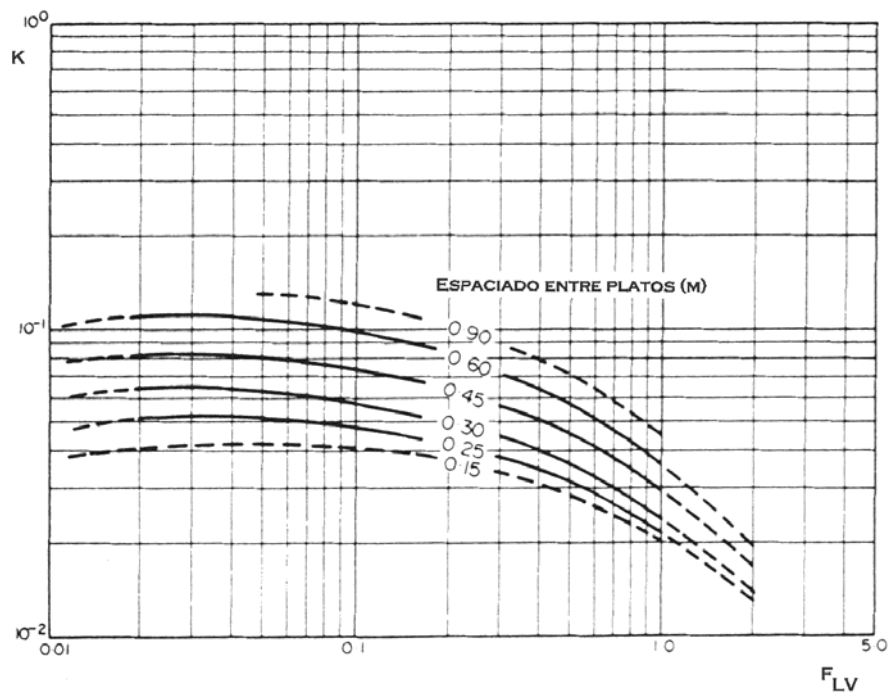
$$A_{plato} [m^2] = \frac{V}{u_v} \frac{\left[ \frac{m^3}{s} \right]}{\left[ \frac{m}{s} \right]} \quad [6.36]$$

La velocidad de inundación se estima a partir de la correlación empírica de Fair (1961):

$$u_f = K \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \quad [6.37]$$

Se obtiene **K** gráficamente a partir de la **Figura 6.13**, en la que:

$$F_{LV} = \frac{L_w}{V_w} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} \quad [6.38]$$



**Figura 6.13:** Factor de inundación de una columna de platos.

### 6.3 Evaporación

Operación de separación para eliminar parte del disolvente de una disolución: se somete a ebullición, se separa el vapor generado (que luego se condensa) y queda una disolución más concentrada.

Objetivos de la operación:

- Obtención de **concentrado**: zumos, disoluciones azucaradas o salinas.
- Obtención de **disolvente**: agua desalada.

La evaporación está totalmente controlada por la transmisión de calor (aunque se produce transferencia de materia): sistema con cambio de fase al que se aplican los balances de energía y las leyes del equilibrio entre fases.

Objetivos del diseño:

- Cálculo del **calor** necesario para lograr un grado de concentración determinado.
- Cálculo del **área** necesaria para suministrar ese calor.

En el esquema de un evaporador (**Figura 6.14**) pueden distinguirse dos recintos:

- **Cámara de ebullición:** En ella se concentra la disolución y se genera el vapor del disolvente.
- **Cámara de calefacción:** En ella se condensa el vapor de calefacción, cediendo su calor latente a la cámara de ebullición.

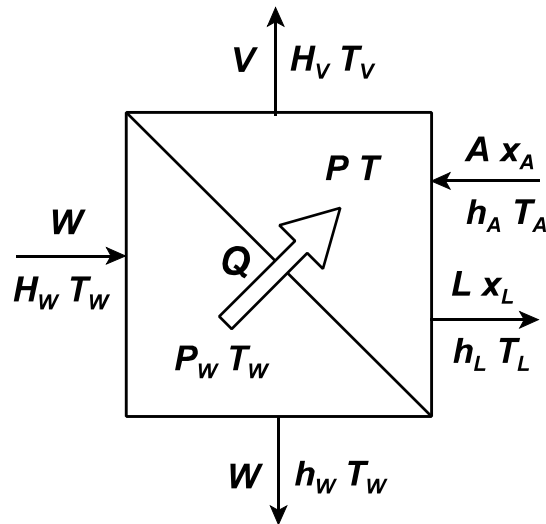


Figura 6.14: Esquema de un evaporador.

### Cálculo del calor:

Balance de energía (entalpía):

$$A h_A + W H_W = L h_L + V H_V + W h_W \quad [6.39]$$

Balance de materia:

$$A = V + L \quad [6.40]$$

De ambos:

$$W (H_W - h_W) = A (h_L - h_A) + V (H_V - h_L) \quad [6.41]$$

Sustituyendo las diferencias entálpicas por calores latentes y sensibles:

$$Q \left[ \frac{kJ}{s} \right] = W \lambda_W = A C_{PA} (T_L - T_A) + V \lambda_A \quad [6.42]$$

Como los calores latentes de vaporización son muy superiores a los calores sensibles:

$$Q = W \lambda_W \approx V \lambda_A \quad [6.43]$$

Esta ecuación sugiere un posible aprovechamiento energético, ya que prácticamente toda la energía aportada se elimina a través del vapor del disolvente.

Los calores latentes suelen calcularse en función de la temperatura de ebullición; para el agua puede usarse la ecuación de Regnault:

$$\lambda_{agua} \left[ \frac{kcal}{kg} \right] = 606,5 - 0,695 T_b \text{ [}^\circ\text{C]} \quad [6.44]$$

Las temperaturas de ebullición se obtienen en función de la presión de la cámara; para el agua puede usarse la ecuación de Antoine:

$$T \text{ [}^\circ\text{C]} = \frac{1.709,248}{8,03723 - \log p^\circ \text{ [mm Hg]}} - 231,5 \quad [6.45]$$

### Cálculo del área:

Ecuación general de diseño de cambiadores de calor (ecuación cinética de transporte convectivo de energía:

$$Q \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \right] = U A \Delta T \quad [6.46]$$

Conocido el coeficiente global de transmisión de calor y el gradiente térmico entre las dos cámaras:

$$A = \frac{Q}{U \Delta T} \quad [6.47]$$

Esta ecuación indica que, cuanto mayor sea el gradiente térmico entre las cámaras, menor será el área: cuanto mayor presión tenga el vapor de calefacción y menor presión (vacío) tenga la cámara de ebullición.

Las limitaciones físicas de estas dos condiciones no están reflejadas en la ecuación, por lo que el área mínima se obtiene de un balance económico.

### 6.3.1 Aprovechamiento energético en la evaporación

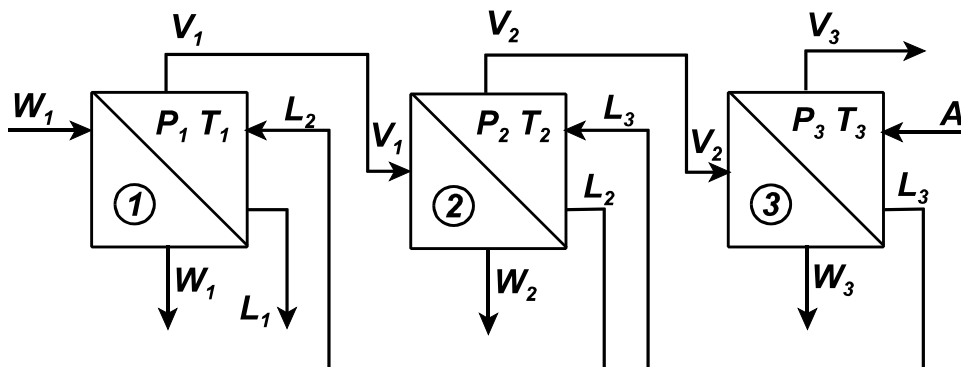
El coste más importante de la evaporación es el de la energía en forma de vapor; como se ha indicado, sería posible aprovechar la energía de la corriente de vapor del disolvente.

Los métodos de aprovechamiento de esta energía están basados en recuperar la mayor cantidad posible a partir de esta corriente:

- Evaporación multiefecto.
- Recompresión del vapor.

**Evaporación multiefecto (Figura 6.15):**

Consiste en utilizar el vapor generado en la ebullición como fluido calefactor en otros evaporadores (“efectos”) conectados en contracorriente; el siguiente evaporador ha de operar a una presión inferior en la cámara de ebullición que la del primero, para que el vapor procedente de éste tenga una temperatura superior a la de ebullición del segundo efecto.



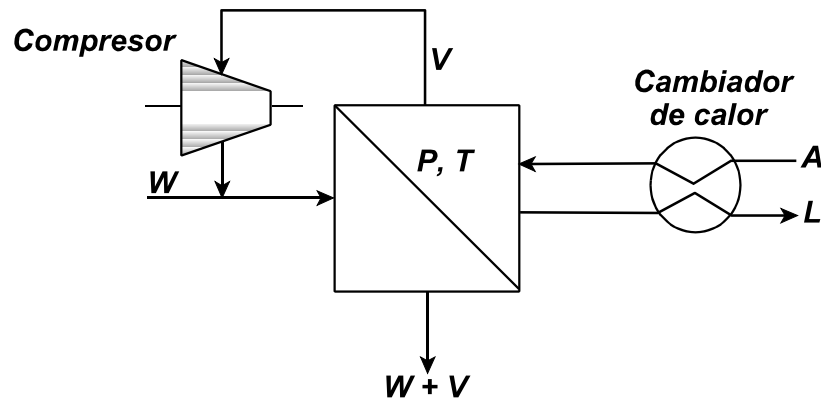
**Figura 6.15:** Evaporador de triple efecto.

El rendimiento energético aumenta, pero el área será la misma, ya que la diferencia de temperatura total es la suma de las diferencias de cada efecto.

El cálculo se hace igual que en un solo efecto, pero generalmente es necesario efectuar tanteos.

### Recompresión del vapor (Figura 6.16):

Consiste en someter el vapor generado en la ebullición a un aumento de presión e inyectarlo de nuevo en la cámara de calefacción.



**Figura 6.16:** Evaporador con recompresión de vapor.

El sistema se podrá dimensionar mediante un balance económico entre el ahorro de vapor y el coste de la compresión.

## 6.4 Sedimentación

Separación de las partículas de una suspensión debido a la acción de la gravedad.

Dos tipos de sedimentación:

- Sedimentación **libre**: Suspensión diluida y relación entre diámetro del recipiente y de la partícula muy grande; las partículas no chocan entre ellas.
- Sedimentación **impedida**: Suspensión concentrada y relación entre diámetro del recipiente y de la partícula pequeño; las partículas chocan entre ellas y se reduce la velocidad de caída.

La **sedimentación impedida** es la más frecuente, utilizándose la operación para partículas mayores de 10 micras y concentraciones superiores a 0,2%.

Dispositivos de sedimentación: **Sedimentadores** o espesadores. Cilindros de elevada relación diámetro altura con fondo cónico de poca inclinación; la suspensión se alimenta por el centro debajo del nivel del líquido, el líquido claro rebosa por la parte superior y los sólidos (lodos) salen por el fondo. En la **Figura 6.17** se muestra un esquema donde se distinguen varias zonas.

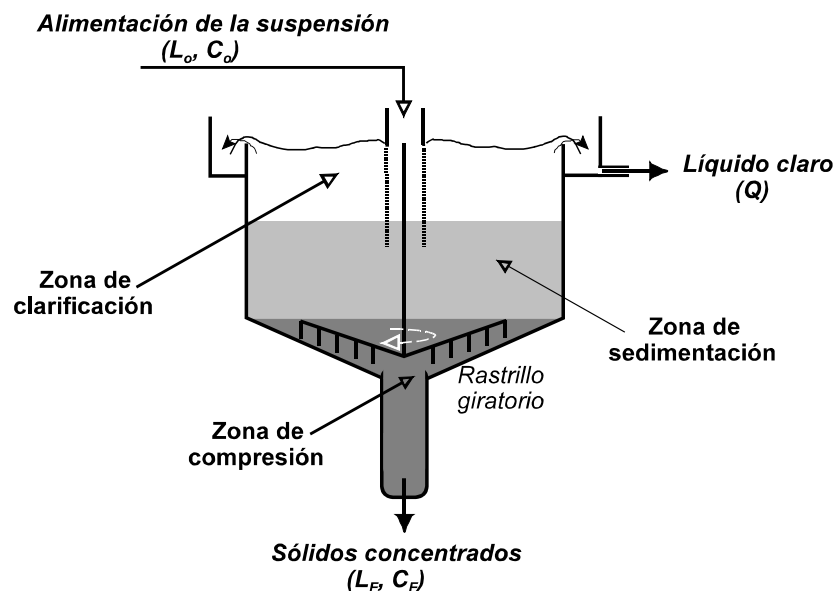


Figura 6.17: Sedimentador continuo.

Datos de diseño:

- Caudal de entrada.
- Concentración de entrada.
- Concentración del lodo.

Objetivos:

- Cálculo del área (sección transversal).
- Cálculo de la altura.

### Cálculo del área:

Análisis de la velocidad con que los sólidos atraviesan el sedimentador.

Velocidad del sólido de la corriente de entrada:

$$v_o \left[ \frac{m}{s} \right] = \frac{L_F \left[ \frac{m^3}{s} \right]}{A \left[ m^2 \right]} \quad [6.48]$$

Velocidad total del sólido que atraviesa la sección transversal:

$$v_t \left[ \frac{m}{s} \right] = \frac{L_F}{A} + v \quad [6.49]$$

Caudal másico de sólidos que atraviesan la sección transversal:

$$\begin{aligned} M \left[ \frac{kg}{s} \right] &= v_t \left[ \frac{m}{s} \right] \cdot A \left[ m^2 \right] \cdot C \left[ \frac{kg}{m^3} \right] \\ &= \left( \frac{L_F}{A} + v \right) \cdot A \cdot C \end{aligned} \quad [6.50]$$

Caudal másico de sólidos de la corriente de entrada:

$$M_o \left[ \frac{kg}{s} \right] = L_o \left[ \frac{m^3}{s} \right] \cdot C_o \left[ \frac{kg}{m^3} \right] \quad [6.51]$$

Como se opera en estado estacionario,  $\mathbf{M} = \mathbf{M}_o$ , y, por tanto:

$$\left( \frac{L_F}{A} + v \right) \cdot A \cdot C = L_o C_o \quad [6.52]$$

Como  $L_F$  no es un dato de diseño, se obtiene a partir de un balance total de sólidos:

$$L_o \left[ \frac{m^3}{s} \right] \cdot C_o \left[ \frac{kg}{m^3} \right] = L_F \left[ \frac{m^3}{s} \right] \cdot C_F \left[ \frac{kg}{m^3} \right] \quad [6.53]$$

de donde:

$$L_F = \frac{L_o C_o}{C_F} \quad [6.54]$$

En definitiva:

$$v \cdot A \cdot C = L_o C_o - L_F C = L_o C_o - L_o C_o \frac{C}{C_F} \quad [6.55]$$

Pudiendo despejarse el área:

$$A = \frac{L_o C_o}{v} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_F} \right) \quad [6.56]$$

Obsérvese que  $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{C}$  no se conocen, por lo que hay que determinarlos a partir de ensayos de laboratorio.

### Cálculo de la altura:

La altura se calculará a partir del volumen del sedimentador y del área ya calculada; el volumen total será el ocupado por los sólidos y por el líquido.

### Volumen ocupado por los sólidos:

$$V_s \left[ m^3 \text{ sól.} \right] = \frac{L_o \left[ \frac{m^3 \text{ susp.}}{s} \right] C_o \left[ \frac{kg \text{ sól.}}{m^3} \right]}{\rho_s \left[ \frac{kg \text{ sól.}}{m^3 \text{ sól.}} \right]} \cdot t_R \left[ s \right] \quad [6.57]$$
$$= L_o C_o \frac{t_R}{\rho_s}$$

Siendo el tiempo de residencia,  $t_R$  el tiempo en que la concentración alcanza el valor de diseño (la del lodo); es necesario determinarlo a partir de ensayos de laboratorio.

**Volumen ocupado por el líquido** (se supone que las densidades de la suspensión y del líquido son iguales y que la concentración de la suspensión tiene un valor medio, calculable por integración):

$$V_L \left[ m^3 \text{ líq.} \right] = \frac{L_o C_o \left[ \frac{kg \text{ sól.}}{s} \right]}{C_m \left[ \frac{kg \text{ sól.}}{m^3 \text{ líq.}} \right]} \cdot t_R \left[ s \right] \quad [6.58]$$
$$= L_o C_o \int_0^{t_R} \frac{1}{C} dt$$

El valor de la integral es necesario determinarlo a partir de ensayos de laboratorio.

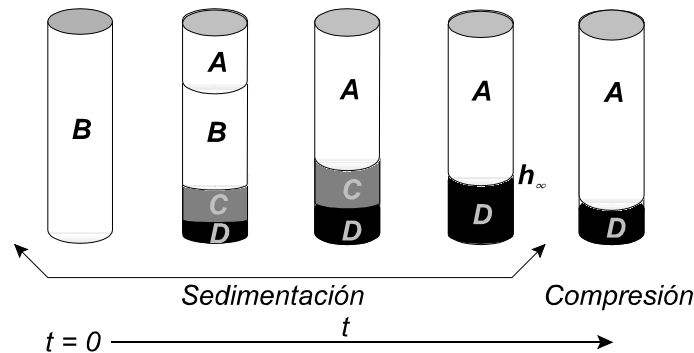
La ecuación para la altura del sedimentador será, pues:

$$h = \frac{V_s + V_L}{A} = \frac{L_o C_o}{A} \left( \frac{t_R}{\rho_s} + \int_0^{t_R} \frac{1}{C} dt \right) \quad [6.59]$$

### 6.4.1 Ensayos de sedimentación de laboratorio

En las ecuaciones del área y de la altura aparecen las variables  $v$ ,  $C$  y  $t_R$ , que es necesario determinar experimentalmente.

El ensayo de laboratorio más usual es una sedimentación intermitente en una probeta (Figura 6.18):



- A = Líquido claro
- B = Zona de concentración constante
- C = Zona de concentración variable
- D = Zona de compresión

Figura 6.18: Ensayo de sedimentación de laboratorio.

El seguimiento de la altura de la interfase permite obtener una curva como la de la Figura 6.19:

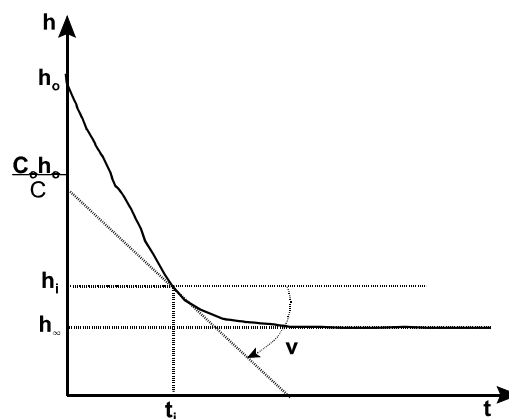


Figura 6.19: Curva de sedimentación intermitente.

La altura de la interfase en cada momento puede expresarse como:

$$h_i = h_o - v t_i \quad [6.60]$$

Se aceptará la hipótesis de que la velocidad de sedimentación,  $v$ , sólo depende de la concentración,  $C$  (Kynch, 1952).

Reordenando los términos de la ecuación anterior:

$$h_i - v t_i = h_o \quad [6.61]$$

Teniendo en cuenta que todos los sólidos iniciales tienen que pasar por la interfase, puede plantearse el balance de materia:

$$(h_i - v t_i) \cdot C \cdot A \text{ [kg]} = h_o \cdot C_o \cdot A \text{ [kg]} \quad [6.62]$$

Operando se llega a:

$$h_i = \frac{h_o C_o}{C} - v t_i \quad [6.63]$$

Ecuación de una recta en la curva experimental  $h - t$ , que representa la pendiente (tangente) en cualquier punto  $i$  de la curva obtenida (velocidad de desplazamiento de la interfase,  $dh/dt$ , variable a lo largo del experimento).

La pendiente de esta recta será la velocidad de sedimentación,  $v$ , a la concentración  $C$ , que puede obtenerse a partir de su ordenada en el origen (ya que se conocen  $h_o$  y  $C_o$ ).

Trazando varias tangentes a la curva  $h - t$  podrán obtenerse parejas de valores  $v - C$ , necesarias para el cálculo del área del sedimentador continuo; se utilizará el área más grande de las obtenidas, para asegurar el paso de todos los sólidos.

Las tangentes pueden trazarse a partir de valores predeterminados de la concentración. Utilizando como valor predeterminado la concentración del lodo, se obtendrá la tangente correspondiente al tiempo de residencia,  $t_R$ .

**TEMA 7:  
INTRODUCCIÓN A LA  
INGENIERÍA DE LA  
REACCIÓN QUÍMICA**

## 7.1 La etapa de reacción en el proceso químico

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

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

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

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

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

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

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

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

## 7.2 El medio de reacción

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

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

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

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

### 7.3 La ecuación cinética

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

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

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

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \quad [7.1]$$

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

$$r_i = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} \quad [7.2]$$

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

$$r_i = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} \quad [7.3]$$

Para una ecuación general del tipo:



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

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_S}{s} \quad [7.5]$$

La velocidad de reacción depende (comprobado experimentalmente) de:

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

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

### 7.3.1 Influencia de la concentración

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

$$r_i = k C_A^\alpha C_B^\beta \dots \quad [7.6]$$

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

### 7.3.2 Influencia de la temperatura

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

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad [7.7]$$

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

Los parámetros de esta ecuación se determinan a partir de datos experimentales a varias temperaturas; si se linealiza la ecuación [7.7]:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad [7.8]$$

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

### 7.3.3 Influencia del medio

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

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

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

### 7.3.4 Parámetros para la utilización de la ecuación cinética

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

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

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = 1 - \frac{N_A}{N_{A0}} \quad [7.9]$$

A volumen constante:

$$x_A = \frac{\frac{N_{A0}}{V} - \frac{N_A}{V}}{\frac{N_{A0}}{V}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad [7.10]$$

y la relación entre concentración y conversión será:

$$C_A = C_{A0} (1 - x_A) \quad [7.11]$$

- **Factor de expansión:** Parámetro ( $\epsilon$ ) que expresa la variación relativa del volumen de un sistema a presión y temperatura constantes debido a la variación en el número de moles que puede producir una reacción química (principalmente, en fase gaseosa) entre la no conversión y la conversión completa del reactivo limitante. Según esta definición, puede ponerse:

$$\epsilon = \frac{V_{x_A = 1} - V_{x_A = 0}}{V_{x_A = 0}} = \frac{N_f - N_o}{N_o} \quad [7.12]$$

Si la variación del número de moles es lineal con la conversión:

$$V = V_o (1 + \epsilon x_A) \quad [7.13]$$

que para  $x_A = 1$  ( $V = V_f$ ) se convertirá en la ecuación anterior.

## 7.4 Formulación de la ecuación cinética

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

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

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

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

**Etaa controlante (limitante):** Etapa más lenta de un mecanismo, que determina la velocidad del proceso global (puede ser una etapa física en los sistemas heterogéneos).

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

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

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

### 7.4.1 Reacciones elementales

Reacciones que implican colisiones directas entre las moléculas de reactivos.

**Molecularidad:** Número de moléculas que intervienen en una ecuación estequiométrica elemental.

La velocidad de reacción es proporcional al número de choques entre las moléculas y, por tanto, a sus concentraciones; así, la ecuación cinética de una reacción elemental dependerá de las concentraciones de los reactivos elevadas a sus coeficientes estequiométricos.

La reacción elemental:



tendrá la ecuación cinética:

$$-r_A = k C_A C_B^2 \quad [7.15]$$

Es decir, el orden coincide con la molecularidad y la ecuación cinética puede formularse a partir de la ecuación estequiométrica.

Si la reacción elemental es reversible:



la ecuación cinética podrá expresarse como:

$$-r_A = k_1 C_A C_B^2 - k_2 C_R \quad [7.17]$$

En el equilibrio:

$$[-r_A]_{\text{equilibrio}} = 0 \quad [7.18]$$

de donde:

$$k_1 C_A C_B^2 = k_2 C_R \quad [7.19]$$

o bien:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R}{C_A C_B^2} = K \quad [7.20]$$

Es decir, la constante de equilibrio coincide con el cociente de los coeficientes cinéticos de las reacciones directa e inversa.

## 7.4.2 Reacciones no elementales

Reacciones en las que los productos se forman a través de un conjunto de reacciones elementales que pueden implicar productos intermedios.

La ecuación cinética dependerá de las etapas elementales que componen el mecanismo y **no** existirá correspondencia entre la ecuación estequiométrica y la ecuación cinética.

La reacción no elemental:



podría estar representada por alguna de las siguientes ecuaciones cinéticas (dependiendo del mecanismo):

$$r_{AB} = k [A_2]$$

$$r_{AB} = k' [B_2] \quad [7.22]$$

$$r_{AB} = k'' [A_2] [B_2]$$

$$r_{AB} = \frac{k_1 [A_2]}{1 + k_2 [B_2]} \quad [7.23]$$

Una reacción no elemental puede transcurrir mediante más de un mecanismo consistente con los datos experimentales; el análisis de los datos experimentales permitirá:

- Establecer directamente una ecuación cinética.
- Validar un mecanismo propuesto previamente.

El ensayo de un mecanismo con la consiguiente obtención de su ecuación cinética global (que ha de corroborarse mediante datos experimentales) se hace aplicando las siguientes consideraciones:

- Si una sustancia forma parte de más de una reacción elemental, su velocidad de reacción es igual a la suma de todas las velocidades de reacción de esa sustancia en cada una de las reacciones elementales.
- En las reacciones elementales que se formulan considerando la existencia de productos intermedios, la concentración de éstos en el medio ha de ser muy baja, ya que no se detectan y, por tanto, sus velocidades de reacción netas serán próximas a cero (**“hipótesis de estado estacionario”**).
- Cuando se busca la consistencia de un mecanismo con una ecuación cinética experimental, generalmente se acota el modelo inicial estableciendo diferentes órdenes de magnitud para los coeficientes cinéticos.

## 7.5 Obtención experimental de la ecuación cinética

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

Obtención de datos experimentales en condiciones adecuadas:

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

Ajuste de los datos experimentales a:

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

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

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

Complejidad de los sistemas heterogéneos:

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

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

- Método integral.
- Método diferencial.

### 7.5.1 Método integral

Ensayo de una ecuación cinética propuesta de la forma genérica:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k f(C_A) \quad [7.24]$$

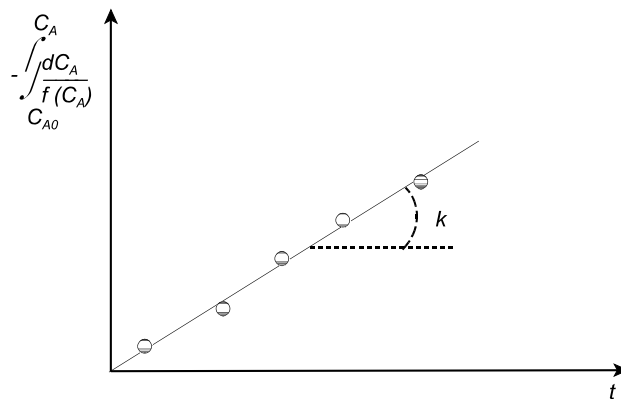
Como esta ecuación diferencial es de variables separables:

$$-\frac{dC_A}{f(C_A)} = k dt \quad [7.25]$$

Si se integra esta ecuación:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k t \quad [7.26]$$

La representación del primer miembro frente al tiempo conduciría a una recta teórica de pendiente **k** (**Figura 7.1**); si los valores experimentales estuvieran bien distribuidos sobre esta recta, podrá afirmarse que la ecuación ajusta los datos; si no, se propondrá otro modelo.



**Figura 7.1:** Método integral de análisis de datos cinéticos.

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

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

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

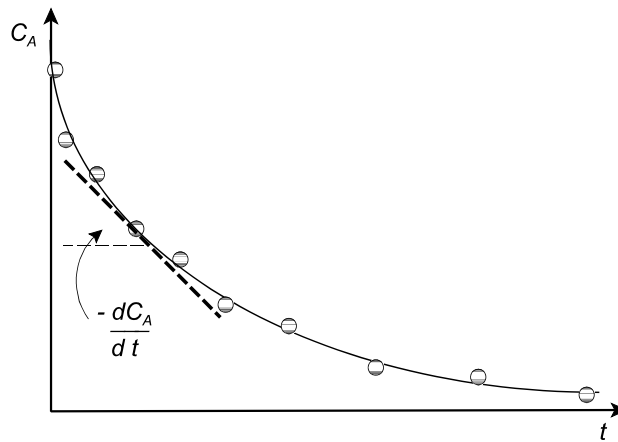
Integración de los modelos más sencillos de ecuaciones cinéticas			
Reacción	Ecuación cinética	Forma Integrada $f(C_A)$	Forma Integrada $f(x_A)$
– Orden cero $A \rightarrow \text{Productos}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k$	$C_{A0} - C_A = kt$	$C_{A0} x_A = kt$
– Primer orden $A \rightarrow \text{Productos}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A$	$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt$	$\ln \frac{1}{1 - x_A} = kt$
– Segundo orden $2A \rightarrow \text{Productos}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$	$\frac{1}{C_{A0}} - \frac{x_A}{1 - x_A} = kt$
– Orden n $A \rightarrow \text{Productos}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$	$\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} = (n-1) kt$	$\frac{1}{(1 - x_A)^{n-1}} - 1 = C_{A0}^{n-1} (n-1) kt$

## 7.5.2 Método diferencial

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

Es necesario aplicar técnicas de obtención de derivadas para obtener la velocidad a partir de una serie de puntos discretos (**Figura 7.2**):

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

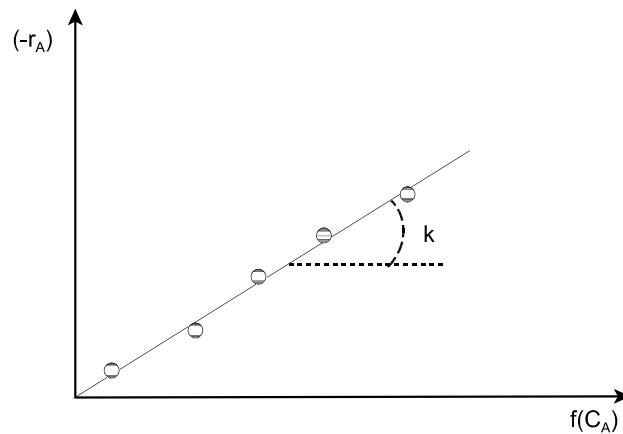


**Figura 7.2:** Método diferencial de análisis de datos cinéticos: Obtención de la velocidad experimental.

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

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k f(C_A) \quad [7.27]$$

Al representar las pendientes frente a la función de  $C_A$  expresada por el modelo propuesto, si se obtuviese una recta, la ecuación cinética estaría de acuerdo con los datos experimentales (**Figura 7.3**).



**Figura 7.3:** Método diferencial de análisis de datos cinéticos: Obtención del coeficiente cinético.

Si se ensaya una cinética del tipo:

$$-r_A = k C_A^n \quad [7.28]$$

se podrá poner:

$$\log (-r_A) = \log k + n \log C_A \quad [7.29]$$

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

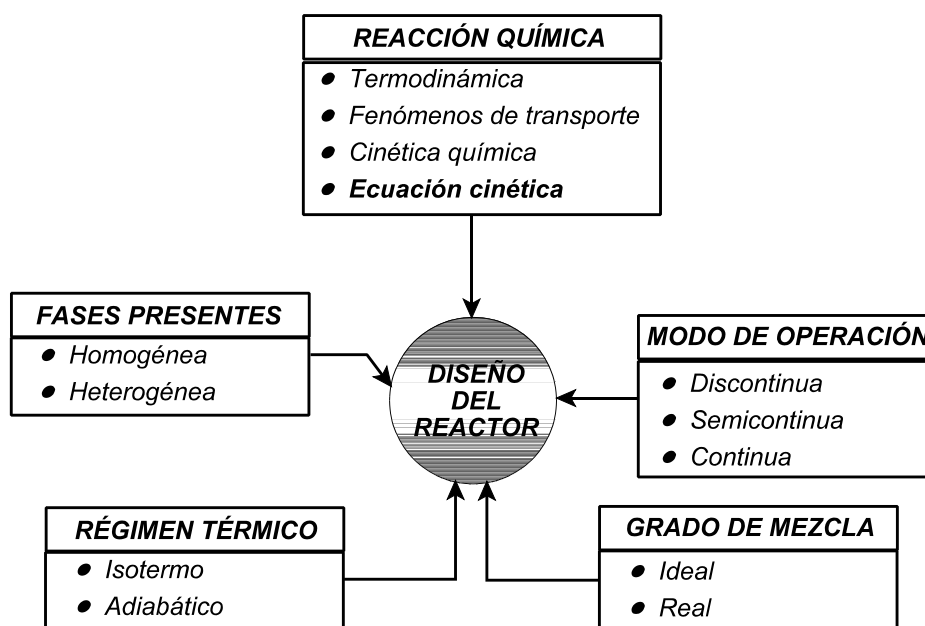
El método diferencial es muy útil para el análisis de comportamientos complejos pero:

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

## 7.6 Fundamentos del diseño de reactores

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

La información necesaria sobre el sistema de reacción (**Figura 7.4**) se describe a continuación.



**Figura 7.4:** Información necesaria para el diseño de reactores químicos.

### Fases presentes:

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

### Modo de operación:

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

### Grados de mezcla:

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

### Régimen térmico:

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

## 7.7 Reactores ideales básicos

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

- Reactor discontinuo
- Reactor tipo tanque agitado
- Reactor tubular

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

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

$$E + G = S + A \quad [7.30]$$

Simplificaciones:

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

Según el grado de mezcla:

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

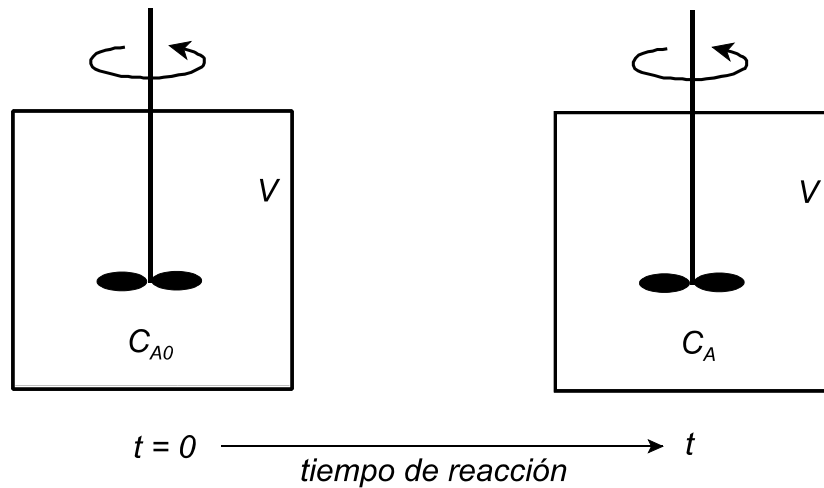
Balance de energía: Necesario en operaciones no isothermas (generación positiva en reacciones exotérmicas).

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

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

### 7.7.1 Ecuación de diseño del reactor discontinuo

Reactor discontinuo: Recipiente agitado en el que se introducen los reactivos, se deja transcurrir la reacción y se retiran los productos resultantes (**Figura 7.5**).



**Figura 7.5:** Reactor discontinuo.

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

Balance de materia:

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

La ecuación [7.30] se simplifica a:

$$G = A \quad [7.31]$$

donde:

$$G = - (-r_A) \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] \cdot V [\text{m}^3] \quad [7.32]$$
$$A = \frac{dN_A}{dt} \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right]$$

y, por tanto:

$$- \frac{dN_A}{dt} = (-r_A) V \quad [7.33]$$

Integrando:

$$t = - \int_{N_{A0}}^{N_A} \frac{dN_A}{(-r_A) V} \quad [7.34]$$

Utilizando la conversión y siendo el volumen constante:

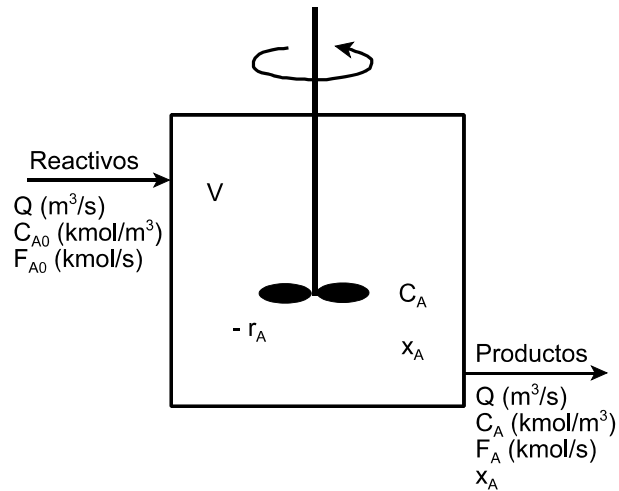
$$t = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [7.35]$$

$$t = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [7.36]$$

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

## 7.7.2 Ecuación de diseño del reactor tipo tanque agitado

Reactor tipo tanque agitado: Recipiente agitado en el que existe una entrada y una salida que circulan sin interrupción, existiendo homogeneidad en todos los puntos de su interior (**Figura 7.6**).



**Figura 7.6:** Reactor tipo tanque agitado.

El reactor opera en estado estacionario.

Balance de materia:

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

La ecuación [7.30] se simplifica a:

$$E + G = S \quad [7.37]$$

donde:

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

$$G = - (-r_A) \left[ \frac{kmol}{m^3 s} \right] \cdot V [m^3] \quad [7.38]$$

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

y, por tanto:

$$Q C_{A0} - (-r_A) V = Q C_A \quad [7.39]$$

Utilizando el concepto de tiempo espacial, concentraciones y conversiones:

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_A)} \quad [7.40]$$

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{C_{A0} x_A}{(-r_A)} \quad [7.41]$$

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

$$F_{A0} x_A = (-r_A) V \quad [7.42]$$

de donde:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{x_A}{(-r_A)} \quad [7.43]$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} (-r_A)} \quad [7.44]$$

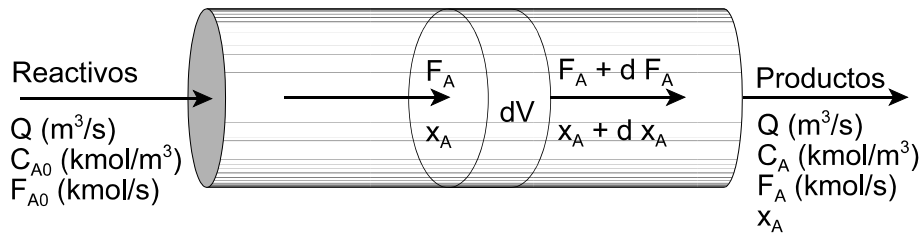
Las formas de la ecuación de diseño relacionan (hay que conocer 3 de ellas):

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

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

### 7.7.3 Ecuación de diseño del reactor tubular

Reactor tubular: Recipiente cilíndrico por el que circula el fluido de un extremo a otro sin mezclarse, siguiendo el modelo de un pistón en un cilindro; los elementos de fluido están el mismo tiempo en el interior y las propiedades son constantes en cada sección transversal, pero no longitudinal (**Figura 7.7**).



**Figura 7.7:** Reactor tubular.

El reactor opera en estado estacionario.

Balance de materia:

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

La ecuación [7.30] se simplifica a:

$$E + G = S \quad [7.45]$$

donde:

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

$$G = - (-r_A) \left[ \frac{kmol}{m^3 s} \right] \cdot dV \left[ m^3 \right] \quad [7.46]$$

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

y, por tanto:

$$Q C_A - (-r_A) dV = Q (C_A + dC_A) \quad [7.47]$$

o bien:

$$\frac{dV}{Q} = - \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [7.48]$$

Integrando:

$$\tau = \frac{V}{Q} = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [7.49]$$

$$\tau = \frac{V}{Q} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [7.50]$$

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

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dV \quad [7.51]$$

de donde:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [7.52]$$

$$\frac{V}{F_{A0}} = - \frac{1}{C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [7.53]$$

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

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

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

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

# **TEMA 8: SISTEMAS DE REACCIÓN HOMOGÉNEOS**

## 8.1 Objetivos del diseño en sistemas homogéneos

Clasificación de las reacciones homogéneas:

- **Reacciones simples:** Son aquellas cuyo progreso puede representarse mediante una sola ecuación estequiométrica y una sola ecuación cinética:



$$-r_A = k C_A^a C_B^b \quad [8.2]$$

- **Reacciones múltiples:** Son aquellas cuyo progreso ha de representarse mediante más de una ecuación estequiométrica y más de una ecuación cinética; en este caso, se distinguen varios tipos, entre los que destacan los dos tipos primarios, **reacciones en serie** y **reacciones en paralelo**.

El sistema elegido dictará el tamaño de las unidades y la relación entre los productos:

- Reacciones simples: El factor principal (sólo hay un producto) es el tamaño del reactor (distintos modelos de flujo o combinaciones de menor tamaño).
- Reacciones múltiples: El factor principal es la máxima cantidad del producto deseado (influye el tamaño del reactor y el modelo de flujo).

Sólo se estudiarán los dos tipos básicos de reactores de flujo (reactor tipo tanque agitado y reactor tubular); no suele usarse el reactor discontinuo, pero si así fuese, su ecuación de diseño sería idéntica a la del reactor tubular:

$$t = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad \text{Reactor discontinuo} \quad [8.3]$$

$$\tau = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad \text{Reactor tubular}$$

## 8.2 Reacciones simples

Las ecuaciones de diseño ya obtenidas son:

- Reactor tubular:

$$\tau = \frac{V}{Q} = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [8.4]$$

- Reactor tipo tanque agitado:

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_A)} = \frac{C_{A0} x_A}{(-r_A)} \quad [8.5]$$

Para reacciones simples de cinética sencilla se pueden obtener las ecuaciones de diseño que permiten calcular el volumen del reactor en función de las composiciones; la siguiente tabla muestra algunos casos:

Ecuaciones de diseño para algunas reacciones simples		
Ecuación cinética	Flujo en pistón	Mezcla perfecta
$-r_A = k$	$\frac{k \tau}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = x_A$	$\frac{k \tau}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = x_A$
$-r_A = k C_A$	$k \tau = \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \ln \frac{1}{1 - x_A}$	$k \tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} = \frac{x_A}{1 - x_A}$
$-r_A = k C_A^2$	$k \tau C_{A0} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A} = \frac{x_A}{1 - x_A}$	$k \tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A^2} = \frac{x_A}{C_{A0} (1 - x_A)^2}$
$-r_A = k C_A^n$	$(n-1) C_{A0}^{n-1} k \tau = \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{1-n} - 1$ $= (1 - x_A)^{1-n} - 1$	$k \tau = \frac{C_{A0} - C_A}{C_A^n} = \frac{x_A}{C_{A0}^{n-1} (1 - x_A)^n}$

## 8.2.1 Tamaño de reactores individuales

Las ecuaciones de diseño para los reactores continuos son:

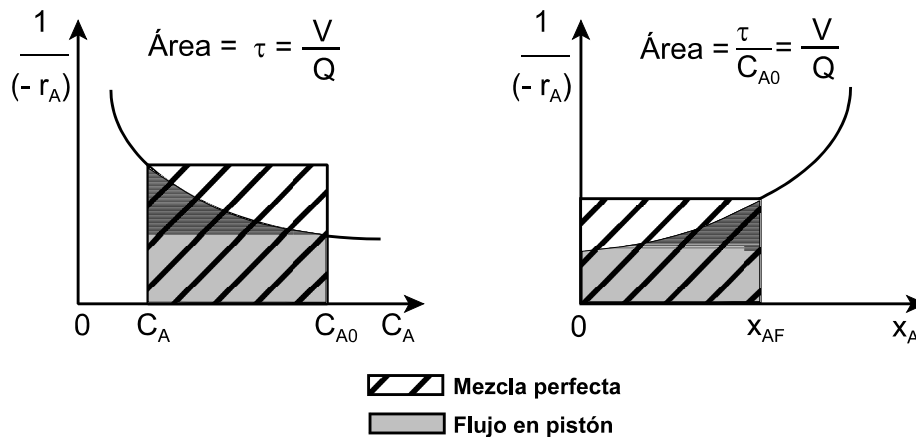
$$\tau_{FP} = - \int_{C_{A0}}^{C_{AF}} \left[ \frac{1}{(-r_A)} \right] dC_A \quad [8.6]$$

$$\tau_{MP} = [C_{A0} - C_A] \cdot \left[ \frac{1}{(-r_A)} \right]$$

Representando el inverso de la velocidad frente a la composición, se observa (**Figura 8.1**) una curva típica para un gran número de reacciones, en las que:

Reactor tubular: El tiempo espacial es el área bajo la curva comprendida entre los límites de composición (concepto de integral).

Reactor tipo tanque agitado: El tiempo espacial es el área del rectángulo formado por los límites de composición y sus respectivas ordenadas.



**Figura 8.1:** Comparación de tamaños para reactores simples.

Conclusión: Se necesita un volumen de reactor mayor si se utiliza un tipo tanque agitado que si se utiliza un tubular; en éste la composición de reactivos disminuye progresivamente, mientras que en aquél su composición disminuye inmediatamente.

## 8.2.2 Asociación de reactores

Los reactores pueden asociarse según diversos esquemas con el objetivo de conseguir el sistema óptimo:

- Sistema de menor volumen para una producción determinada.
- Producción máxima para un volumen total determinado.

Asociación **en paralelo**, cualquiera que sea el tipo de reactor (**Figura 8.2**), si las corrientes de salida tienen la misma composición:

$$T_1 = T_2 \quad [8.7]$$

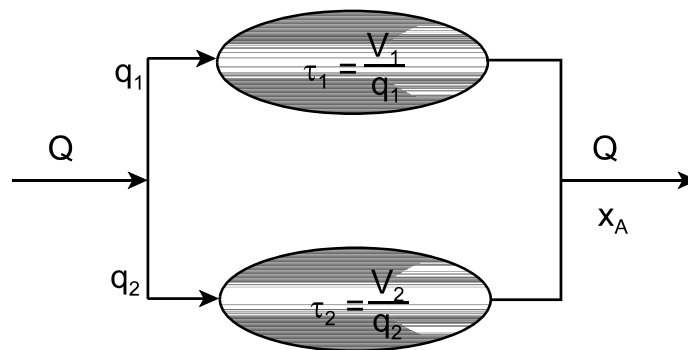
es decir:

$$\frac{V_1}{q_1} = \frac{V_2}{q_2} \quad [8.8]$$

de donde:

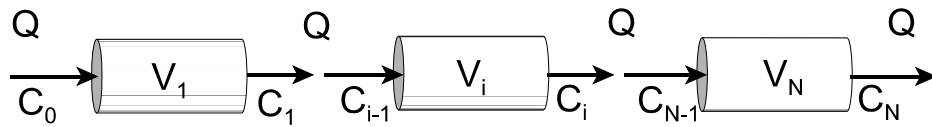
$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{V_1}{V_2} \quad [8.9]$$

Conclusión: La relación entre los caudales de cada rama debe ser igual a la relación de los volúmenes de los reactores de dichas ramas.



**Figura 8.2:** Asociación de reactores en paralelo.

Asociación de **reactores tubulares en serie** (Figura 8.3):



**Figura 8.3:** Reactores tubulares en serie: esquema.

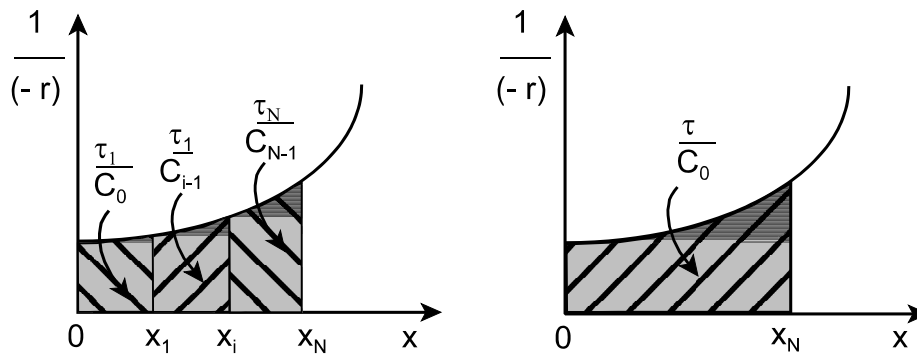
Volumen de cada reactor:

$$V_i = - Q \int_{C_{i-1}}^{C_i} \frac{dC}{(-r)} \quad [8.10]$$

Volumen de **N** reactores en serie:

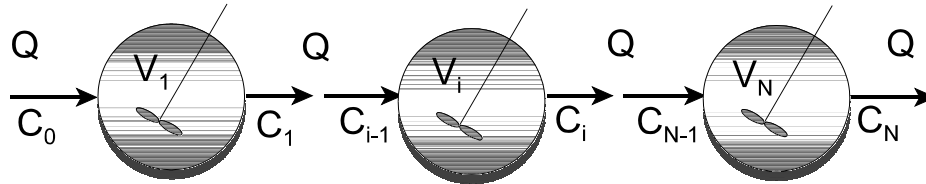
$$\begin{aligned} V_i &= \sum_{i=1}^N V_i = - Q \left[ \int_{C_0}^{C_1} \frac{dC}{(-r)} + \dots + \int_{C_{i-1}}^{C_i} \frac{dC}{(-r)} + \dots + \int_{C_{N-1}}^{C_N} \frac{dC}{(-r)} \right] \\ &= - Q \int_{C_0}^{C_N} \frac{dC}{(-r)} \end{aligned} \quad [8.11]$$

Conclusión: **N** reactores tubulares en serie con un volumen total **V** producen la misma conversión final que un solo reactor tubular de volumen **V** (**Figura 8.4**).



**Figura 8.4:** Reactores tubulares en serie: análisis de la conversión.

Asociación de **reactores tipo tanque agitado en serie** (Figura 8.5):



**Figura 8.5:** Reactores tipo tanque agitado en serie: esquema.

Volumen de cada reactor (todos iguales):

$$V_i = Q \frac{C_{i-1} - C_i}{(-r)_i} \quad [8.12]$$

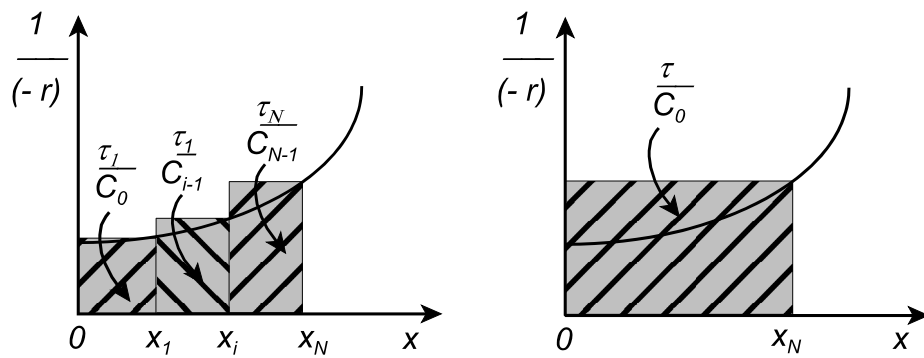
Volumen de **N** reactores en serie:

$$V = \sum_{i=1}^N V_i = Q \sum_{i=1}^N \frac{C_{i-1} - C_i}{(-r)_i} \quad [8.13]$$

Volumen equivalente de un solo reactor tipo tanque agitado:

$$V = Q \frac{C_0 - C_N}{(-r)_N} \quad [8.14]$$

Conclusión: **N** reactores tipo tanque agitado en serie con un volumen total **V**, **no** producen la misma conversión que un solo reactor tipo tanque agitado de volumen **V** (**Figura 8.6**); la serie de reactores es más eficaz que el reactor único, ya que éste necesita un volumen mayor para producir el mismo efecto.



**Figura 8.6:** Reactores tipo tanque agitado en serie: análisis de la conversión.

El límite de la serie de reactores tipo tanque agitado conduce al reactor tubular.

Si se pone la ecuación del reactor tipo tanque agitado, [8.12], de la forma:

$$V_i = - Q \frac{\Delta C_i}{(-r)_i} \quad [8.15]$$

se suman las expresiones sucesivas:

$$\sum_{i=1}^N V_i = - Q \sum_{i=1}^N \frac{\Delta C_i}{(-r)_i} \quad [8.16]$$

y se toman límites (al aumentar el número de reactores disminuirá la diferencia de concentración entre ellos):

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left[ \sum_{i=1}^N V_i \right] = - Q \lim_{\Delta C \rightarrow 0} \left[ \sum_{i=1}^N \frac{\Delta C_i}{(-r)_i} \right] \quad [8.17]$$

se obtendrá finalmente:

$$V = - Q \int_{C_0}^{C_N} \frac{dC}{(-r)} \quad [8.18]$$

es decir, la ecuación del reactor tubular.

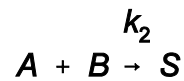
Para reacciones con curvas de velocidad típicas (la velocidad aumenta con la concentración), la mejor asociación siempre será la combinación **en serie** (la combinación en paralelo sólo es útil para repartir el flujo).

La disposición óptima (colocación de tipos y tamaños de reactores) se puede obtener mediante el análisis gráfico

### 8.3 Reacciones múltiples

La mayoría de las reacciones múltiples se consideran como combinaciones de dos tipos primarios:

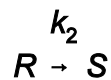
- **Reacciones en paralelo:** También llamadas “competitivas”, en las que el producto deseado es el producto final, y que pueden representarse de la forma:



$$-r_A = k_1 C_A^{a_1} C_B^{b_1} \quad [8.20]$$

$$-r_A = k_2 C_A^{a_2} C_B^{b_2}$$

- **Reacciones en serie:** También llamadas “consecutivas”, en las que el producto deseado se va transformando en otro no deseado, y que pueden representarse de la forma:



$$-r_A = k_1 C_A^a C_B^b \quad [8.22]$$

$$r_S = k_2 C_R^r$$

### 8.3.1 Distribución de productos para reacciones en paralelo

Consideraciones previas:

- Más sencillo utilizar concentraciones.
- Se suponen conocidas las ecuaciones cinéticas individuales.
- Generalmente se elimina el tiempo de las ecuaciones, definiendo el **rendimiento**.

Rendimiento: Relación entre la cantidad de producto deseado formado y la cantidad de reactivo desaparecido:

- **Rendimiento instantáneo,  $\phi$**  (varía a través del reactor):

$$\phi = \frac{\frac{dC_R}{dt}}{\frac{-dC_A}{dt}} = \frac{dC_R}{-dC_A} \quad [8.23]$$

- **Rendimiento global,  $\Phi$**  (media de los rendimientos instantáneos; dependerá del reactor):

$$\Phi = \frac{C_{Rf}}{C_{A0} - C_{Af}} = \frac{C_{Rf}}{-\Delta C_A} \quad [8.24]$$

- **Reactor tubular:**

$$\Phi_{tub} = \frac{1}{C_{A0} - C_{Af}} \left( - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \phi \, dC_A \right) = \frac{1}{\Delta C_A} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \phi \, dC_A \quad [8.25]$$

- **Reactor tipo tanque agitado:**

$$\Phi_{tan} = \left[ \frac{dC_R}{-dC_A} \right]_{C_A=C_{Af}} = [\phi]_{C_A=C_{Af}} \quad [8.26]$$

Se analizarán las reacciones en paralelo (**R** deseado):



con las ecuaciones cinéticas:

$$\begin{array}{l} -r_A = k_1 C_A^{a_1} \\ \\ -r_A = k_2 C_A^{a_2} \end{array} \quad [8.28]$$

Dividiendo estas ecuaciones cinéticas se obtiene una relación entre las velocidades de formación de productos que se desea lo más alta posible:

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{(a_1 - a_2)} \quad [8.29]$$

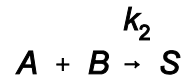
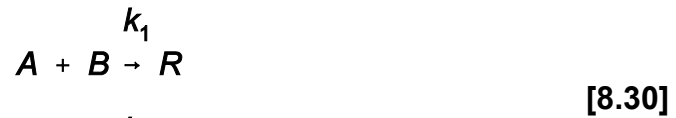
El único factor controlante es  $C_A$ , que se puede:

- Mantener bajo, usando un reactor tipo tanque o favoreciendo conversiones altas.
- Mantener alto, usando un reactor tubular o favoreciendo conversiones bajas.

Según los órdenes de reacción:

- **Si  $a_1 > a_2$**  (la reacción deseada tiene mayor orden), será deseable una concentración alta de reactivo, ya que aumenta la relación  $r_R/r_S$ ; el reactor tubular favorecerá la reacción y proporcionará un volumen mínimo.
- **Si  $a_1 < a_2$**  (la reacción deseada tiene menor orden), será deseable una concentración baja de reactivo, ya que aumenta la relación  $r_R/r_S$ ; el reactor tipo tanque agitado favorecerá la reacción, pero se necesitará un volumen mayor.

Se analizarán las reacciones en paralelo (**con más de un reactivo**):



con las ecuaciones cinéticas:

$$-r_A = k_1 C_A^{a_1} C_B^{b_1} \quad [8.31]$$

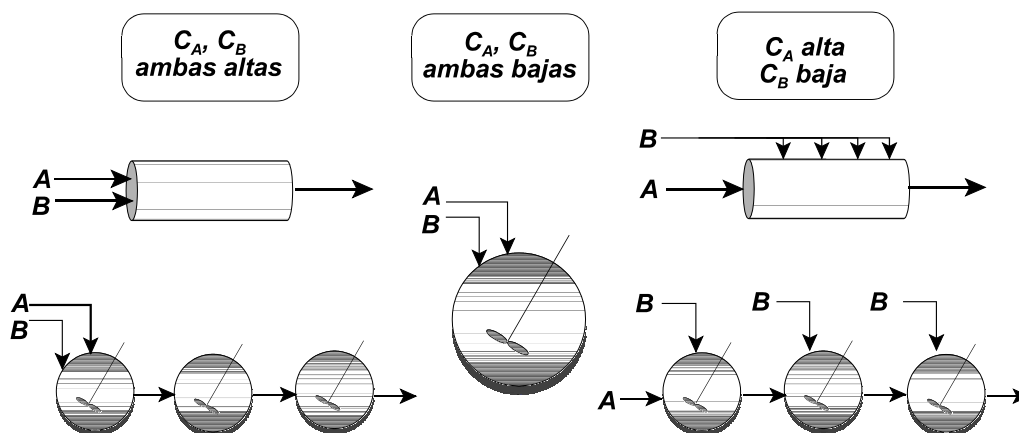
$$-r_A = k_2 C_A^{a_2} C_B^{b_2}$$

Dividiendo ambas ecuaciones obtiene una relación entre la velocidad de formación de productos que se desea lo más alta posible:

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{(a_1 - a_2)} C_B^{(b_1 - b_2)} \quad [8.32]$$

Según los órdenes de reacción se favorecerá la reacción deseada con diferentes esquemas de contacto (**Figura 8.7**)

- Si  $a_1 > a_2$  y  $b_1 > b_2$  (la reacción deseada tiene mayores órdenes individuales), será conveniente utilizar concentraciones altas de ambos reactivos, lo que se consigue con un reactor tubular o con una batería de reactores tipo tanque agitado en serie.
- Si  $a_1 < a_2$  y  $b_1 < b_2$  (la reacción deseada tiene menores órdenes individuales), será conveniente utilizar concentraciones bajas de ambos reactivos, lo que se consigue con un reactor tipo tanque agitado.
- Si  $a_1 > a_2$  y  $b_1 < b_2$  (**A** mayor orden global que **B**), sería conveniente utilizar concentraciones altas de **A** pero bajas de **B**, lo que se consigue con un reactor por el que circula **A** y se distribuye **B** lateralmente o con una batería de reactores tipo tanque agitado en serie en la que entra **A** al primer reactor y **B** a todos (el razonamiento contrario se haría cuando **B** tuviese mayor orden global que **A**).



**Figura 8.7:** Esquemas de contacto para reacciones en paralelo.

### 8.3.2 Distribución de productos para reacciones en serie

Consideraciones previas sobre la reacción (**R** deseado):



- Si la primera reacción fuese lenta y la segunda rápida, sería muy difícil producir **R**.
- Si la primera reacción fuese rápida y la segunda lenta, sería muy fácil producir **R** con alto rendimiento.
- En cualquier caso, un período de reacción muy prolongado destruiría el producto deseado.
- Cuanto menos tiempo están en contacto **A** y **R**, más se estará favoreciendo la producción de **R**.
- Se enfocará el diseño hacia la obtención de valores máximos de **R**.

Se analizarán las reacciones en serie puestas de la forma:



con las ecuaciones cinéticas (considerando que inicialmente sólo hay **A**):

$$\begin{aligned} -r_A &= -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \\ r_R &= \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \\ r_S &= \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \end{aligned} \quad [8.35]$$

### Reactor tubular:

Aplicando la ecuación de diseño a **A**:

$$\tau = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [8.36]$$
$$-r_A = k_1 C_A$$

Se obtiene:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k_1 \tau} \quad [8.37]$$

Aplicando la ecuación de diseño a **R**:

$$\tau = \int_0^{C_R} \frac{dC_R}{(r_R)} \quad [8.38]$$

$$r_R = k_1 C_A - k_2 C_R = k_1 C_{A0} e^{-k_1 \tau} - k_2 C_R$$

Se obtiene:

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}) \quad [8.39]$$

La concentración de **S** se obtiene por balance de materia:

$$C_S = C_{A0} - (C_A + C_R) \quad [8.40]$$

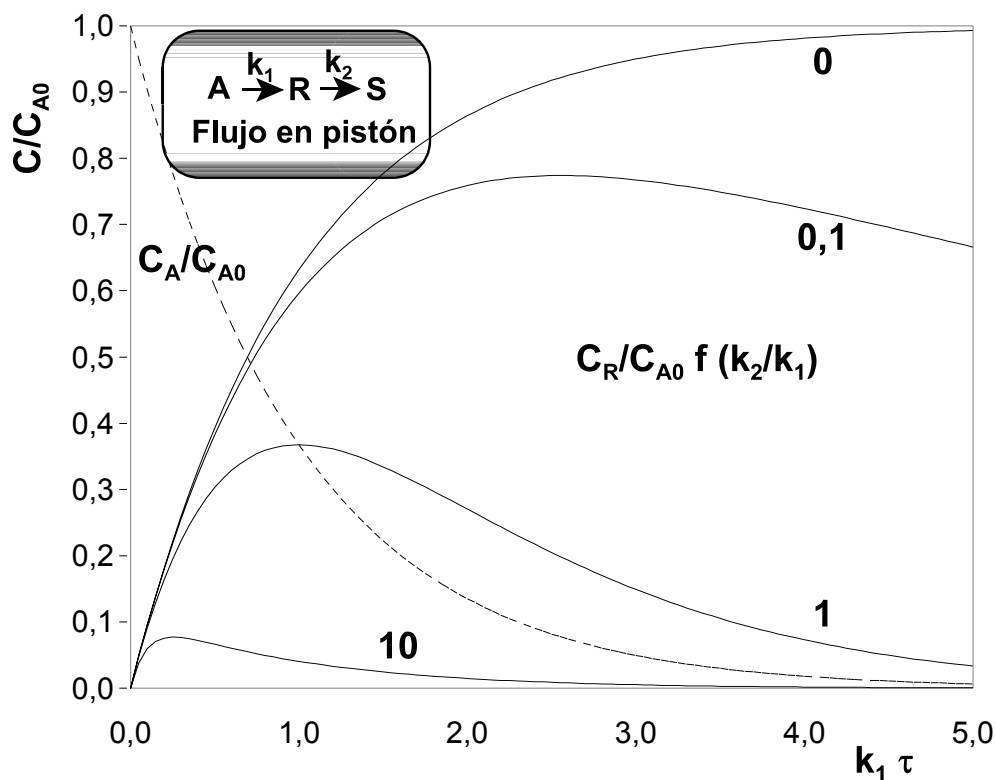
La concentración máxima de **R**: Derivación de [8.39]:

$$T_{m\acute{a}x} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} \quad [8.41]$$

y luego:

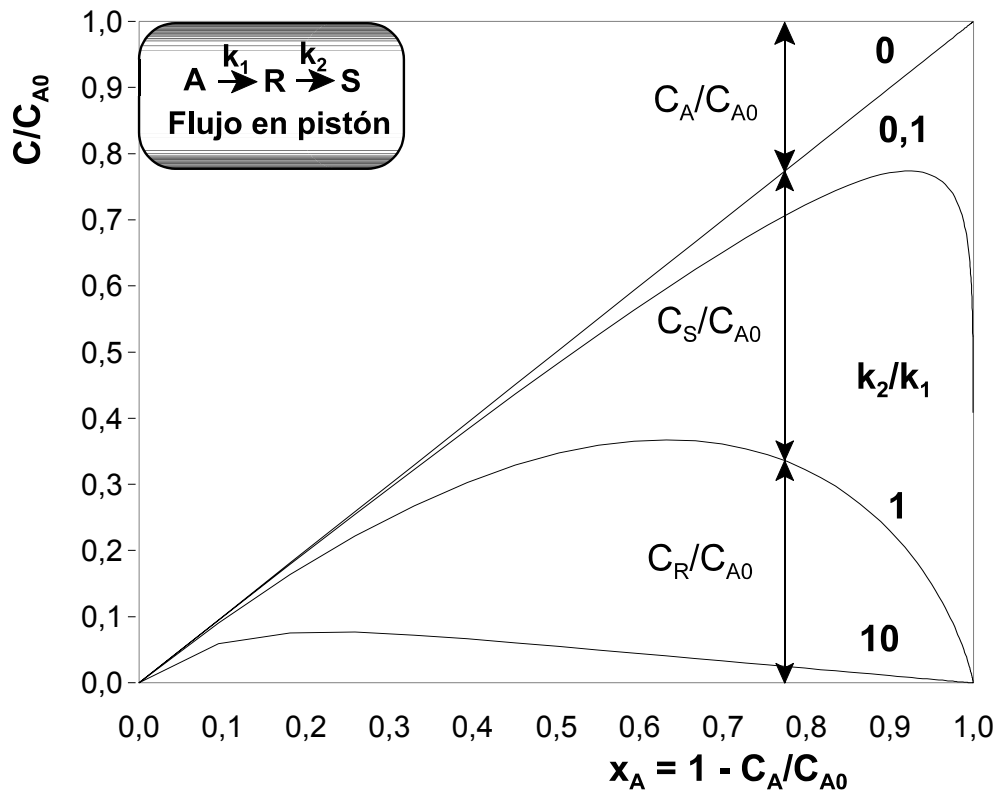
$$\left( \frac{C_R}{C_{A0}} \right)_{m\acute{a}x} = \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad [8.42]$$

**Figura 8.8:** Curvas de variación de **R** con el tiempo.



**Figura 8.8:** Evolución de la concentración de R en un reactor tubular para una reacción en serie.

**Figura 8.9:** Curvas de distribución de productos (independientes del tiempo).



**Figura 8.9:** Distribución de productos en un reactor tubular para una reacción en serie.

### Reactor tipo tanque agitado:

Aplicación de la ecuación de diseño a **A**:

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} \quad [8.43]$$

$$-r_A = k_1 C_A$$

Se obtiene:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k_1 \tau} \quad [8.44]$$

Aplicación de la ecuación de diseño a **R**:

$$\tau = \frac{C_R}{r_R} \quad [8.45]$$

$$-r_R = k_1 C_A - k_2 C_R = \frac{k_1 C_{A0}}{1 + k_1 \tau} - k_2 C_R$$

Se obtiene:

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \quad [8.46]$$

La concentración de **S** se obtiene por balance de materia:

$$C_S = C_{A0} - (C_A + C_R) \quad [8.47]$$

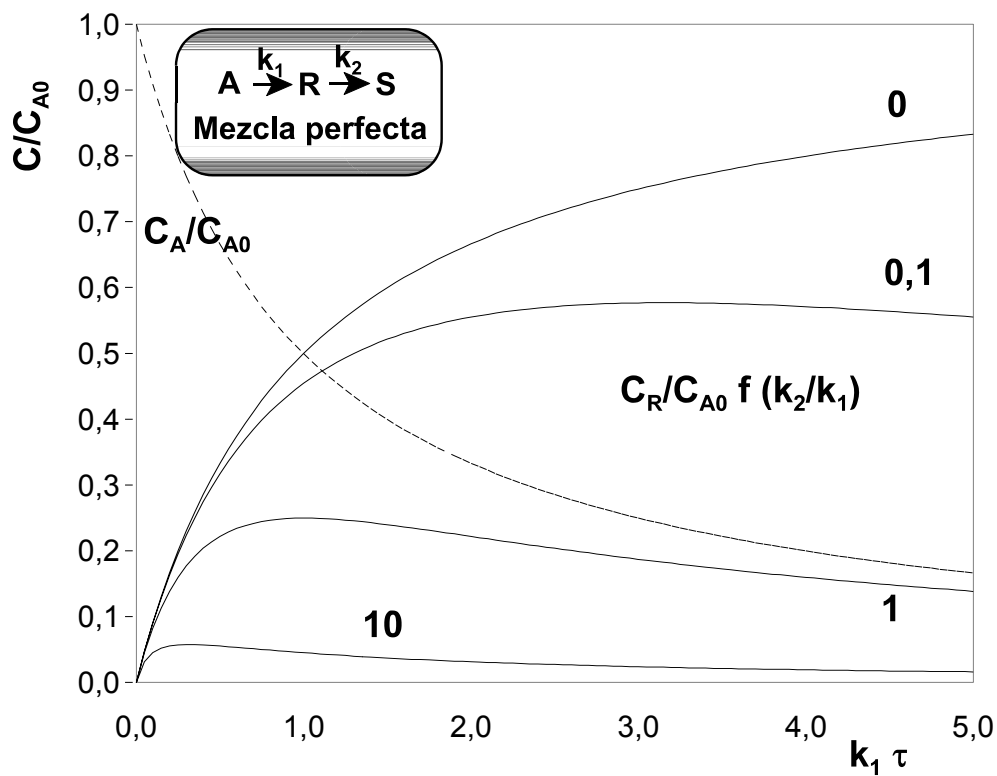
Concentración máxima de **R**: Derivación de [8.46]:

$$\tau_{m\acute{a}x} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} \quad [8.48]$$

y luego:

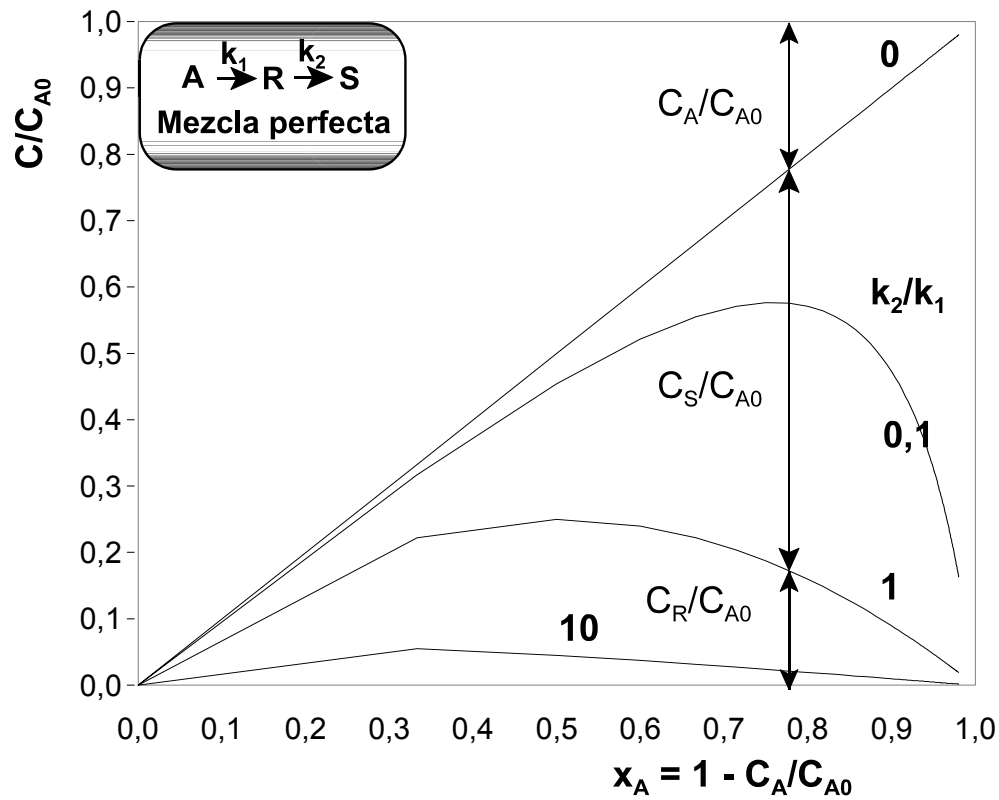
$$\left( \frac{C_R}{C_{A0}} \right)_{m\acute{a}x} = \frac{1}{\left( \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} + 1 \right)^2} \quad [8.49]$$

**Figura 8.10:** Curvas de variación de **R** con el tiempo.



**Figura 8.10:** Evolución de la concentración de R en un reactor tipo tanque agitado para una reacción en serie.

**Figura 8.11:** Curvas de distribución de productos (independientes del tiempo).



**Figura 8.11:** Distribución de productos en un reactor tipo tanque agitado para una reacción en serie.

Comparando **Figura 8.8** y **Figura 8.10**:

- El reactor tubular requiere un tiempo más corto que el tipo tanque agitado para conseguir la máxima concentración de **R**.
- La diferencia de tiempo crece a medida que  $k_2/k_1$  se aleja de la unidad.
- La concentración máxima de **R** alcanzable en un reactor tubular siempre es mayor a la concentración máxima de **R** alcanzable en un reactor tipo tanque agitado.

# **TEMA 9: PROCESOS INDUSTRIALES ESCOGIDOS**

## 9.1 Criterios de selección de los procesos

Algunos ejemplos significativos de procesos industriales servirán para comprender mejor las operaciones y tratamientos descritos anteriormente y permitir un mejor conocimiento de la industria química real.

Criterios de selección utilizados:

- **Ácido sulfúrico:** Primer proceso industrial (siglos XVIII y XIX); mayor producción de la industria química básica actual.
- **Amoníaco y ácido nítrico:** La síntesis directa del amoníaco fue el fenómeno industrial más importante de la primera mitad del siglo XX; junto con el ácido nítrico forma uno de los conjuntos de mayor volumen de producción actual.
- **Refino de petróleo:** El petróleo ha formado parte de uno de los fenómenos más importantes de la segunda mitad del siglo XX; actualmente la industria del refino de petróleo se encarga de producir carburantes y materias primas para otra gran rama industrial: la Petroquímica.

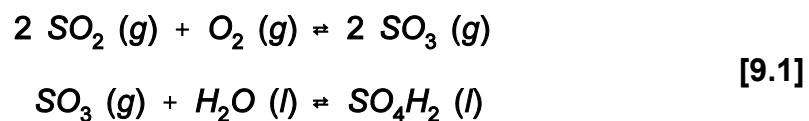
## 9.2 Ácido sulfúrico

Producto químico básico fabricado en mayor cantidad (140 millones Tm /año 2000).

Aplicación industrial generalizada: Ácido fuerte barato, reacciona con compuestos orgánicos y es buen agente deshidratante.

Su mayor aplicación (> 50%) es para fertilizantes, aunque también para pigmentos orgánicos, explosivos y fibras sintéticas.

Esquema simple de producción:



Ambas reacciones son fuertemente exotérmicas y el equilibrio está favorecido hacia los productos; pero **lentas** y se trabaja a bajas concentraciones de reactivos.

Planteamientos industriales para la mejora del proceso:

- Aumento de la concentración de dióxido de azufre en los gases procedentes de las materias primas.
- Aumento de la concentración de oxígeno, utilizando aire enriquecido.
- Utilización de catalizadores en la reacción de oxidación.
- Mejora de las condiciones de absorción del trióxido de azufre, para favorecer el desplazamiento del equilibrio de la reacción de oxidación.

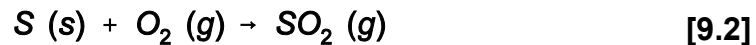
Desarrollo de más de 200 años para conseguir conversiones del 99,8%:

- Roehrbruck (1749): Método de las cámaras de plomo.
- Phillips (1870): Método de contacto.
- BAYER (1963): Mejoras del método de contacto.

## 9.2.1 Las materias primas

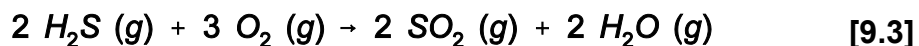
Fuentes de dióxido de azufre variadas: azufre elemental, sulfuro de hidrógeno y pirita (sulfuro de hierro).

El **azufre elemental** es la materia prima más importante y se obtiene por minería:



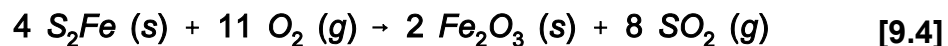
- Fundido del azufre a 130-150°C.
- Atomización con aire seco en cámaras de combustión (1,5 atm).
- Gases de salida a unos 1.000°C y concentraciones de dióxido de azufre de 3 a 14%.

El **sulfuro de hidrógeno** se obtiene de gases de desulfuración del petróleo o del gas natural:



- Reacción fuertemente exotérmica.
- Proceso en cámaras de combustión inyectando el sulfuro de hidrógeno con aire atmosférico a presiones ligeramente inferiores a 1 atm.

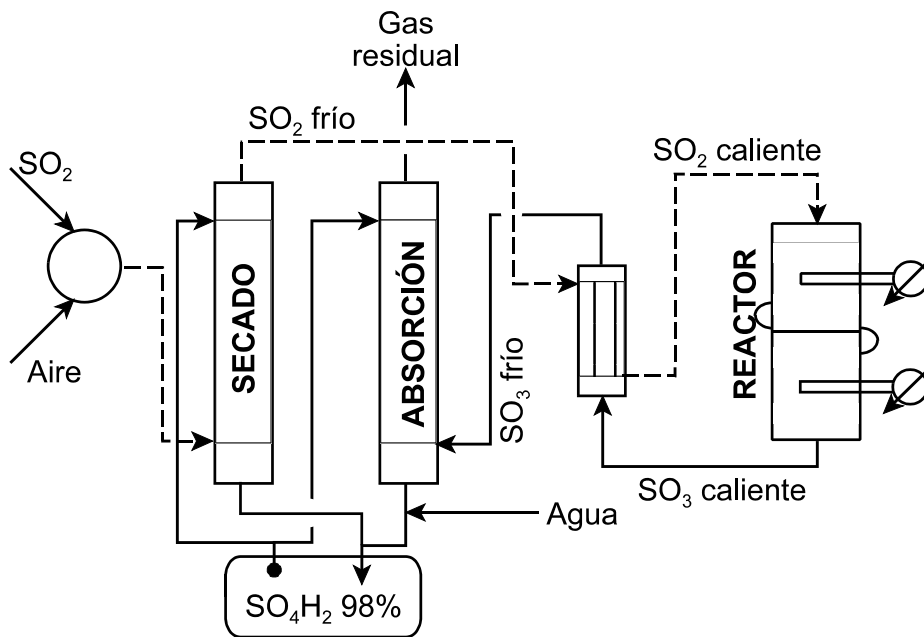
La **pirita** se utiliza por “tostación” como materia prima cuando puede aprovecharse el metal:



- La tostación real es muy compleja y exotérmica.
- El diseño de los hornos depende del tamaño de las partículas y de las impurezas.
- Ha de poderse obtener gases, obtener cenizas y recuperar el calor eficazmente.
- Suele trabajarse en hornos de lecho fluidizado, obteniendo gases con un contenido en dióxido de azufre de hasta el 15%.

## 9.2.2 El proceso de fabricación

Método de contacto (Phillips, 1870): Catálisis heterogénea en tres etapas: depuración de los gases sulfurosos, oxidación catalítica del dióxido de azufre y absorción del trióxido de azufre formado (**Figura 9.1**):



**Figura 9.1:** Esquema del proceso de fabricación del ácido sulfúrico.

### **Depuración de gases sulfurosos:**

- Eliminar humedad y componentes que dañan al catalizador.
- Lavado en columna con el propio ácido sulfúrico producido.
- Se inyecta aire para ajustar las necesidades estequiométricas de oxígeno requeridas por el dióxido de azufre (que entra a 7-8%).

### **Oxidación catalítica del dióxido de azufre:**

- Reactor de lecho fijo (convertidor catalítico) con sales de vanadio y potasio soportadas sobre tierra de diatomeas en forma de partículas cilíndricas.
- La temperatura alta favorece la velocidad y la catálisis pero no el equilibrio y la conversión.
- Se trabaja en etapas catalíticas adiabáticas a unos 425°C; en la primera etapa la conversión es rápida pero incompleta; en las siguientes se completa la transformación a menor temperatura, más lentamente.
- Se han conseguido conversiones superiores al 99,5%.
- El gas que abandona el convertidor se enfría hasta unos 200°C antes de la etapa de absorción.

### **Absorción del trióxido de azufre formado:**

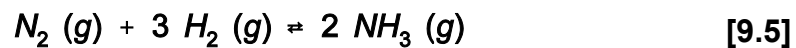
- Se hace con una corriente de ácido sulfúrico concentrado al 98,5% a 70-80°C (concentraciones inferiores producen nieblas y superiores desfavorecen la absorción).
- Se obtiene una disolución de trióxido de azufre (20%) en ácido sulfúrico (“oleum” o “ácido sulfúrico fumante”).
- El oleum obtenido se diluye con agua y se enfría para producir ácido sulfúrico comercial.

### 9.3 Amoníaco y ácido nítrico

**Amoníaco:** Producto químico básico fabricado en mayor cantidad (140 millones Tm/año 2000).

Aplicaciones: Fertilizante (80%: amoníaco anhidro, nitrato amónico, urea), fibras sintéticas y explosivos.

Formación del amoníaco por síntesis:



Reacción exotérmica favorecida por el empleo de bajas temperaturas y altas presiones; pero **lenta** y sólo puede acelerarse con la temperatura o el uso de catalizadores.

Planteamientos industriales para la mejora del proceso:

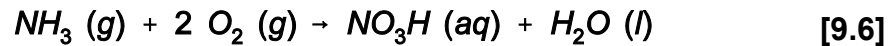
- Un aumento de presión aumenta la velocidad de reacción y la conversión de equilibrio del amoníaco.
- Un aumento de temperatura aumenta la velocidad de reacción, pero disminuye la conversión de equilibrio del amoníaco y aumenta la degradación térmica del catalizador.
- El efecto de la composición del gas de alimentación varía según la cantidad de inertes presentes, la posible presencia de amoníaco y la reacción entre ambos reactivos.
- La actividad del catalizador aumenta al disminuir su tamaño de partícula, debido al aumento de la relación superficie /volumen del catalizador.

Las condiciones adecuadas no se consiguieron hasta la implantación del proceso Haber-Bosch (1913); desde entonces sólo se ha mejorado la ingeniería, consiguiéndose instalaciones más de 50 veces mayores a la original.

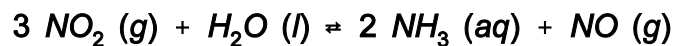
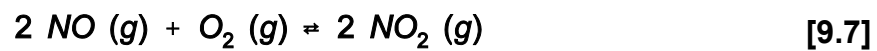
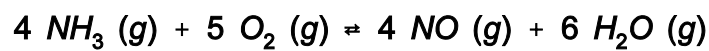
**Ácido nítrico:** Producto fundamental en la industria de fertilizantes (60 millones Tm/año 2000), que se obtiene por oxidación del amoníaco.

Aplicaciones: Nitrato amónico para fertilizantes, explosivos y fibras sintéticas.

Formación del ácido nítrico por oxidación del amoníaco:



Este proceso global se produce en 3 etapas:



Hay otras reacciones, pero los planteamientos industriales se han conducido a obtener las mejores condiciones analizando:

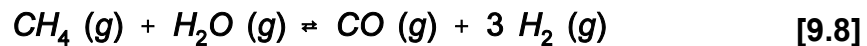
- Termodinámica y cinética.
- Condiciones de presión y temperatura.
- Presencia de catalizadores.

### 9.3.1 Las materias primas

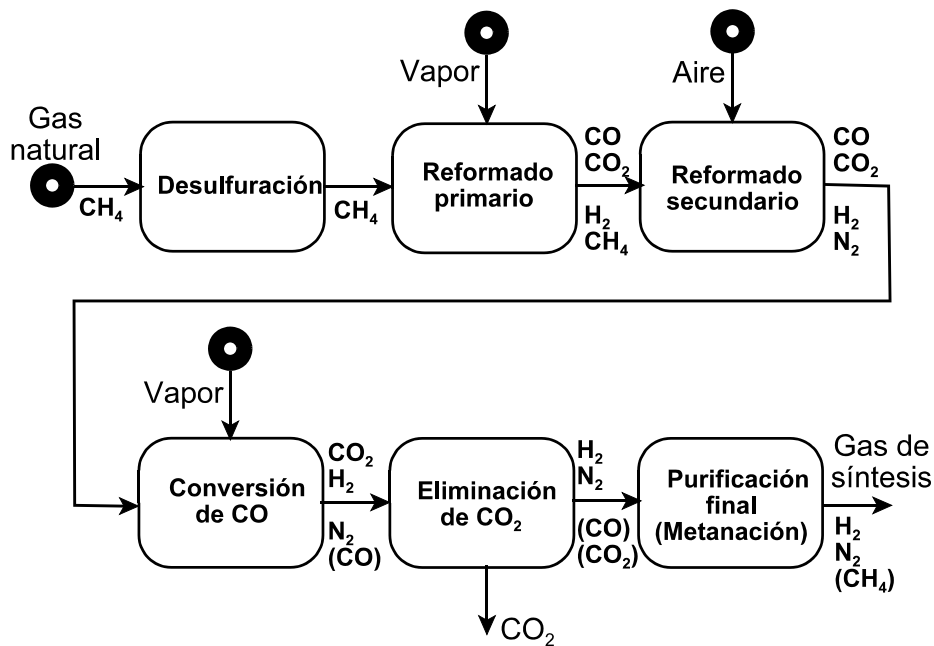
Amoníaco: Aire atmosférico (nitrógeno) y gas de síntesis (hidrógeno).

Ácido nítrico: Amoníaco y oxígeno atmosférico.

Obtención del gas de síntesis: tratamiento de la materia prima (carbón, fracciones petrolíferas o **gas natural**, en el 70% de los casos) con vapor de agua (“reformado con vapor”):



La preparación del **gas de síntesis** que se destina a producir amoníaco se lleva a cabo en varias etapas (**Figura 9.2**):



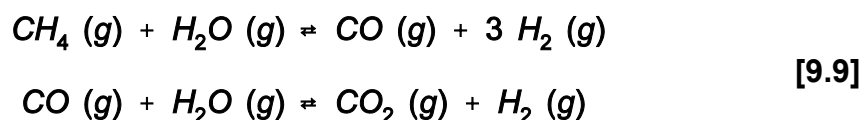
**Figura 9.2:** Esquema de la obtención del gas de síntesis.

### **Desulfuración:**

Reducción del contenido en azufre para evitar el envenenamiento de los catalizadores. Se pasa el gas por un lecho fijo de carbón activo (15-50°C). Hay que regenerar el lecho arrastrando con vapor.

### **Reformado:**

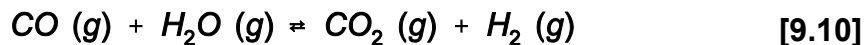
Producción de hidrógeno según las reacciones:



Se lleva a cabo con un catalizador de níquel sobre alúmina (800°C, 25-40 atm) en dos etapas: primero un reformado parcial con vapor de agua y luego incorporación de aire para combustión y aporte de nitrógeno. Los óxidos de carbono generados envenenan el catalizador de la síntesis de amoníaco, y hay que eliminarlos.

### **Conversión del monóxido de carbono:**

El gas que contiene aún un 15% de monóxido de carbono se somete a la reacción:



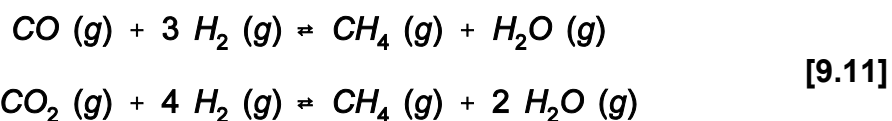
Se lleva a cabo en dos etapas: la primera a unos 400°C (óxido de cromo) y la segunda a unos 250°C (óxidos de cobre y cinc); se obtienen concentraciones de salida inferiores al 1%.

### **Eliminación del dióxido de carbono:**

Gas que contiene aún un 18% de dióxido de carbono se somete a absorción con monoetanolamina o carbonato potásico caliente; se obtienen concentraciones de salida inferiores al 0,05%.

### **Purificación final:**

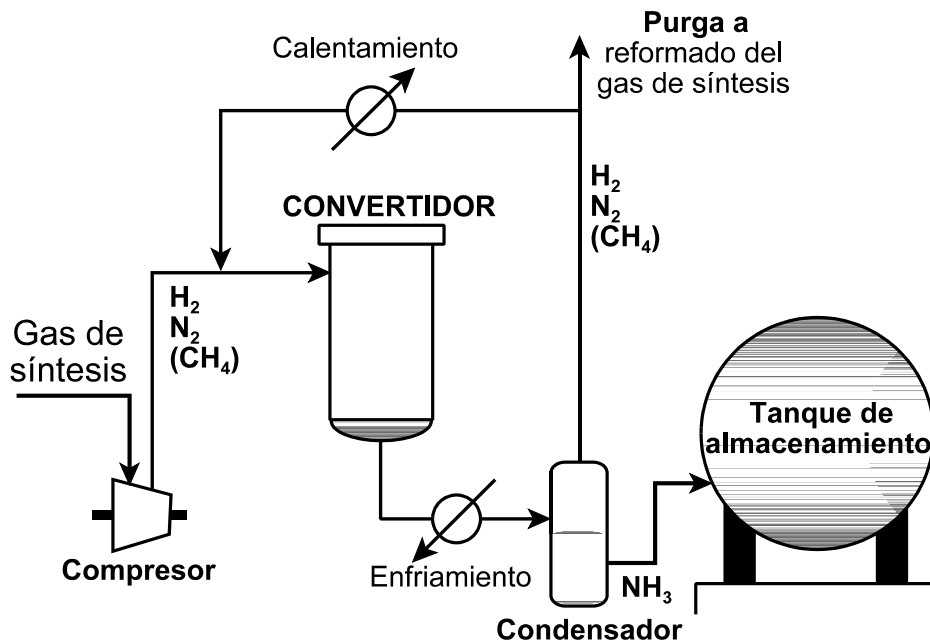
Eliminación de vestigios de óxidos de carbono mediante “reacciones de metanación” (inversas a las de reformado):



Exotérmicas, se desarrollan a unos 325°C (níquel sobre alúmina); se obtienen concentraciones de salida inferiores a 20 ppm. Posteriormente el gas se enfría y se elimina también el agua condensada.

### 9.3.2 El proceso de fabricación

Síntesis del **amoníaco** (Haber-Bosch, 1913): Catálisis heterogénea a altas presiones (200-300 atm) y catalizadores de óxidos de hierro (**Figura 9.3**):



**Figura 9.3:** Esquema del proceso de síntesis del amoníaco.

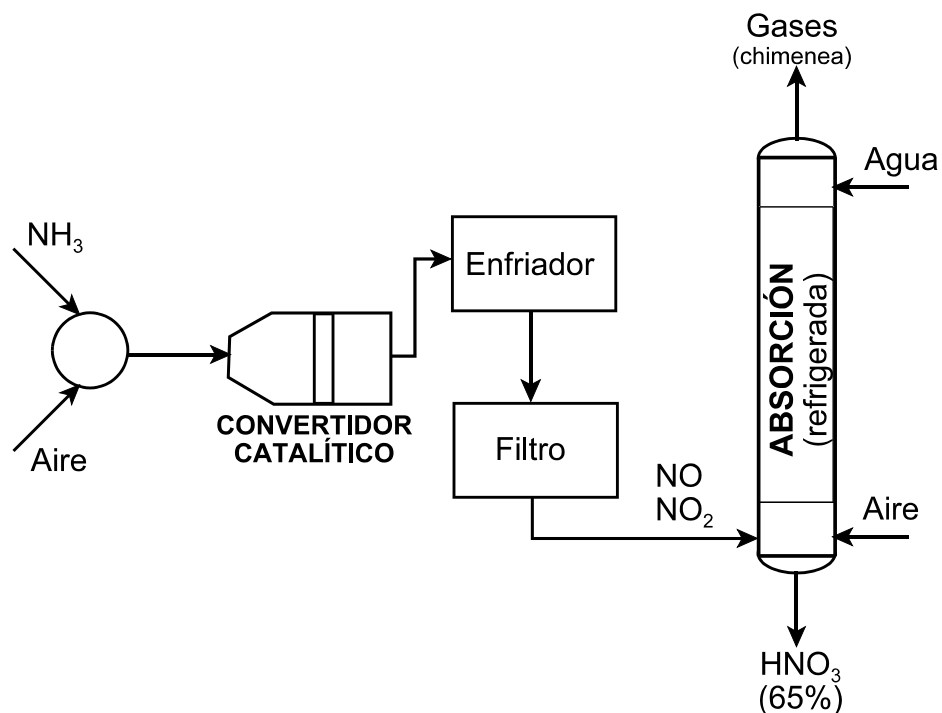
En el convertidor hay que eliminar grandes cantidades de calor (para favorecer el equilibrio) y calentar grandes cantidades de gas (para favorecer la velocidad).

El reactor catalítico de lecho fijo posee un cambiador de calor, donde los gases de salida calientan los de entrada, que rodea el lecho, donde se produce la reacción.

El amoníaco se recupera condensando los gases; los no convertidos se recirculan y parte se purga al reformador de gas de síntesis para evitar la acumulación de inertes.

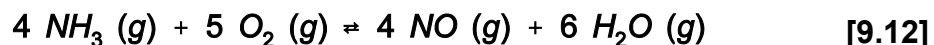
La conversión en un paso no sobrepasaría el 15%; la recirculación permite obtener conversiones del 98%.

Obtención del **ácido nítrico**: Oxidación del amoníaco con aire a presiones entre 4 y 8 atm (**Figura 9.4**):



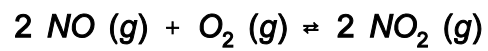
**Figura 9.4:** Esquema del proceso de obtención del ácido nítrico.

La mezcla de amoníaco y aire se hace pasar a través de un catalizador de platino en forma de finas mallas para producir la reacción:

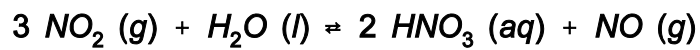


Reacción rápida y exotérmica; la temperatura se mantiene a unos  $900^\circ\text{C}$  y se alcanzan conversiones de hasta el 98%.

Los gases de salida se enfrían y filtran antes de ser absorbidos con agua en una torre de relleno cerámico, en la que se inyecta aire, donde se producen las reacciones:



[9.13]



Como las reacciones son muy exotérmicas, hay que refrigerar la torre; el producto obtenido tiene una concentración cercana al azeótropo (68% de ácido nítrico).

## 9.4 Refino de petróleo

El petróleo es una de las fuentes principales de la industria química actual.

Refino: Obtención de fracciones petrolíferas de interés como carburantes.

Petroquímica: Transformación de fracciones petrolíferas en otros productos, no combustibles.

El refino del petróleo responde a la demanda de carburantes de automoción; se inicia a principios del siglo XX y no ha dejado de crecer; se estima el consumo actual en 2.850 millones Tm/año 2000.

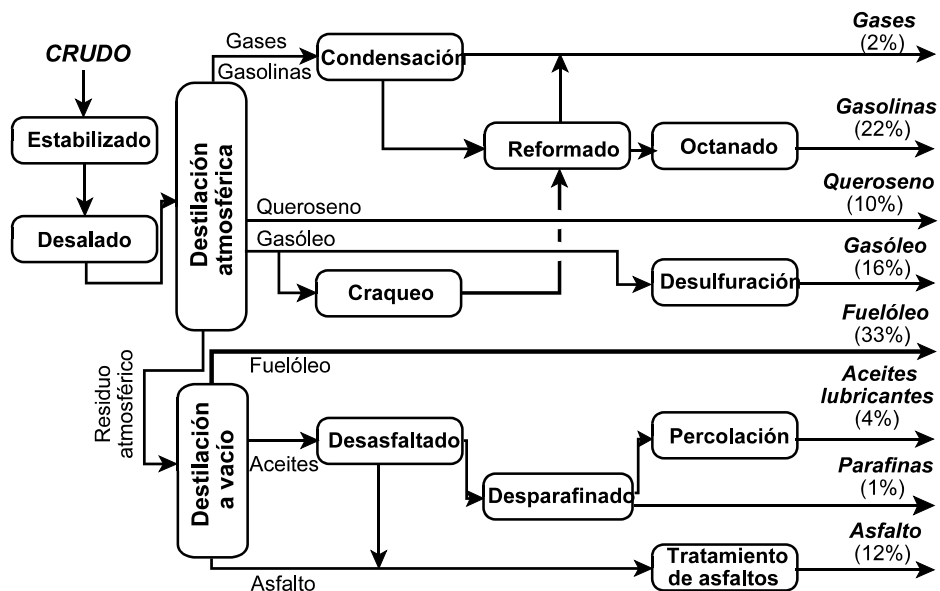
El petróleo crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos: parafinas, cicloparafinas y aromáticos (85% C - 15% H); los distintos crudos conducirán a distintos rendimientos en las fracciones obtenidas.

### 9.4.1 Operaciones de refinería

El petróleo crudo se somete a diferentes procesos para separar sus componentes (**Figura 9.5**).

Para su estudio se clasificarán en los siguientes grupos:

- Operaciones previas.
- Fraccionamiento.
- Procesos de conversión.
- Operaciones de refino.



**Figura 9.5:** Esquema general del refino de petróleo.

### 9.4.1.1 Operaciones previas

**Estabilizado:** Operación de eliminación por destilación de gases disueltos; generalmente se hace a pie de pozo.

**Desalado:** Adición de agua para eliminar las sales que contiene el crudo; se mezcla y se separan las dos fases por decantación.

### 9.4.1.2 Fraccionamiento

Separación de fracciones según su punto de ebullición por rectificación continua en columnas de platos o campanas.

**Destilación atmosférica:** Primera etapa (360-400°C) en la que se obtienen las “fracciones ligeras” (gases, gasolina, queroseno y gasóleo).

**Destilación a vacío:** Segunda etapa (430°C, 40-130 mmHg) para obtener las “fracciones pesadas” (fuelóleo, aceites lubricantes, parafinas y asfalto).

### 9.4.1.3 Procesos de conversión

Procesamiento de algunas fracciones destiladas para equilibrar la producción con la demanda: craqueo y reformado.

**Craqueo:** Descomposición de los hidrocarburos mediante diversas técnicas.

- Craqueo térmico: Descomposición poco severa (470°C) para disminuir la viscosidad de fracciones pesadas (viscorreducción o “visbreaking”) o extrema para aprovechar las fracciones más pesada de la columna de vacío (coquización o “coking”).
- Craqueo catalítico: Descomposición más rápida y a menor temperatura (500°C) de fracciones intermedias para producir gasolinas, utilizando catalizadores en lechos fluidizados.
- Hidrocraqueo: Craqueo catalítico con hidrógeno para transformar fracciones pesadas en destilados medios utilizando gases conteniendo hidrógeno a altas presiones (200 atm) sobre lechos catalíticos.

**Reformado:** Tratamiento de las gasolinas de destilación para aumentar su contenido en aromáticos (y su índice de octano). Se utiliza un catalizador de platino sobre sílice en lecho fijo (“platforming”); se opera entre 250 - 540°C y 15 - 55 atm; el contenido final en aromáticos es alto, 40 - 50%.

#### 9.4.1.4 Operaciones de refino

Tratamiento de las diversas fracciones del petróleo para mejorar sus propiedades.

Los más importantes son:

- Octanado de gasolinas.
- Desulfuración de gasóleo.
- Tratamiento de aceites.
- Acondicionamiento de asfaltos.

##### **Octanado de gasolinas:**

Operaciones encaminadas a mejorar el índice de octano, ramificando los hidrocarburos lineales por alquilación y polimerización, añadiendo algunos compuestos (metil-ter-butil-éter), o mezclando gasolinas de distintas procedencias (“blending”).

##### **Desulfuración de gasóleo:**

Operación para separar el azufre del gasóleo, tratándolo con hidrógeno y un catalizador de cobalto y molibdeno (15-22 atm y 350-400°C); este proceso (“hidrorrefino”) permite obtener azufre elemental como subproducto.

### **Tratamiento de aceites:**

Operaciones para lograr la obtención de aceites lubricantes de alta calidad:

- El **desasfaltado** se lleva a cabo para evitar la aparición de residuos sólidos en el aceite. Se eliminan las materias asfálticas mediante el empleo de propano líquido (a 35 atm), que disuelve todos los componentes excepto el asfalto. El propano se recupera del aceite por calentamiento.
- El **desparafinado** tiene como objetivo separar las parafinas de alto peso molecular para evitar su cristalización en el aceite a bajas temperaturas. El proceso consiste en incorporar un disolvente al aceite (metil-etil-cetona), enfriar y separar las parafinas cristalizadas por filtración; el disolvente se recupera por destilación.
- La **percolación** tiene como fin mejorar las propiedades físicas (color, olor) de los aceites. Consiste en hacer pasar el aceite a través de lechos percoladores, formados por diferentes sustancias terrosas, que retienen por adsorción los compuestos causantes del deterioro de las propiedades físicas mencionadas.

### **Acondicionamiento de asfaltos:**

Tratamiento del asfalto por destilación a vacío o por inyección de aire caliente para lograr que el producto final cumpla con las especificaciones comerciales.

### 9.4.2 Productos de la refinería

Las fracciones obtenidas en una refinería pueden aprovecharse como productos acabados:

- Carburantes: Gasolina, gasóleo, queroseno.
- Combustibles: Gases, fuelóleo.
- Otras aplicaciones: Aceites lubricantes, parafinas, asfaltos.

También pueden aprovecharse como materias primas en la industria petroquímica: metano, etileno, propileno, aromáticos.

### **Gases:**

- Se producen en la mayoría de las operaciones de refinería.
- Los producidos en la destilación atmosférica (“gases directos”) sólo contienen hidrocarburos saturados  $C_1$  a  $C_4$ ; se comercializan propano y butano (GasesLicuadosPetróleo).
- Los producidos en otras unidades (“gas de fábrica”) contienen olefinas e hidrógeno; se utilizan en la propia refinería.

### **Gasolinas:**

- Mezclas complejas de hidrocarburos  $C_5$  a  $C_{12}$  procedentes de diferentes operaciones (destilación, craqueo, reformado, etc.).
- Para mejorar sus propiedades se llevan a cabo mezclas y se incorporan aditivos.
- Su poder antidetonante se expresa mediante el índice de octano, IO (% de iso-octano [IO = 100] en una mezcla con n-heptano [IO = 0], que soporta una relación de compresión igual a la de la gasolina considerada).
- El IO aumenta con el grado de insaturación o ramificación de los hidrocarburos y disminuye al aumentar el peso molecular.
- Las gasolinas normalmente utilizadas en automóviles tienen IO = 95.

### **Queroseno:**

- Hidrocarburos con cadenas  $C_8$  a  $C_{14}$ .
- Principal uso: Carburante de aviones (reactores).
- Propiedades: Alta presión de vapor y bajo punto de congelación.
- Primera fracción petrolífera utilizada como combustible de calefacción e iluminación (“petróleo”).

**Gasóleo:**

- Fracción de hidrocarburos  $C_{12}$  a  $C_{18}$ , que se usa en motores de autocombustión (diesel).
- Su poder de autoignición se expresa mediante el índice de cetano, IC (% de cetano o n-hexadecano [IC = 100] en su mezcla con  $\alpha$ -metil-naftaleno [IC = 0], que presenta unas propiedades de autoinflamación iguales a las del gasóleo considerado).
- El IC aumenta con el mayor contenido en hidrocarburos poco ramificados.
- Los gasóleos normalmente utilizados en automóviles tienen IC = 65.

**Fuelóleo:**

- Fracción con hidrocarburos de más de 18 átomos de carbono.
- Aplicaciones: Calderas de calefacción, motores pesados (trenes y barcos), calderas de vapor de centrales térmicas (productoras de electricidad).

**Aceites lubricantes:**

- Productos indispensables para el funcionamiento de maquinaria con piezas móviles, para reducir la fricción entre ellas.
- Viscosidad: Resistencia a fluir de un líquido sometido a esfuerzo; un mayor valor protegerá a las superficies ya que el esfuerzo lo soportará el lubricante.
- Untuosidad: Capacidad de un líquido para mantenerse adherido a una superficie; un mayor valor evitará la expulsión del lubricante de entre las superficies debido a la presión.

**Parafinas:**

- Fracción obtenida del refinado de aceites lubricantes, conteniendo cadenas de más de 20 átomos de carbono.
- Las ceras son sólidos que se utilizan para fabricar velas y para tratar papel.
- La vaselina es un semisólido que se utiliza en farmacia y cosmética.

**Asfalto:**

- Sólido o líquido muy viscoso, con propiedades adhesivas e impermeables.
- Se emplea en la construcción de carreteras y en recubrimientos (pinturas, aislamientos, impermeabilizantes, antioxidantes).

# **TEMA I: LA INGENIERÍA QUÍMICA Y SU ENTORNO**

## I.1 Evolución histórica de la industria química

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

Elaboración de productos naturales usando el fuego: Cocción cerámica, preparación de pigmentos, obtención de vidrio y metales, conservación de alimentos y otras materias orgánicas.

Evolución artesanal y movimiento alquimista (siglo XIV): Relación de ciencia y tecnología experimentando al azar (destiladores, cristalizadores, evaporadores, hornos).

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

Procesos innovadores:

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

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

Renovación de los procesos clásicos:

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

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

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

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

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

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

### **I.1.1 La industria química en España**

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

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

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

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

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

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

## I.2 Los procesos químicos actuales

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

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

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

**Características de la industria** química:

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

### **Tipos de productos químicos:**

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

### I.3 Racionalización de la industria química: la Ingeniería Química

**Ingeniería Química:** Disciplina que aporta un patrón de análisis y solución de los problemas de la industria química.

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

**Primera etapa:** Descripción de secuencias de operaciones que tienen lugar en los procesos químicos.

**Operación básica** (A.D. Little, 1918): Primera herramienta conceptual que considera etapas comunes a diferentes procesos que pueden ser estudiados de forma independiente.

**Fenómenos de transporte** (R.B. Bird, 1960): Nuevo concepto que hace énfasis en la comprensión de los principios físicos; las operaciones básicas se fundamentan en el transporte de tres propiedades, cuya analogía puede permitir un tratamiento unificado.

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

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

**Principios del siglo XXI:** Técnicas de cálculo para resolver modelos complejos, utilización de ordenadores como herramientas de análisis y diseño.

### I.3.1 La Ingeniería Química en España

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

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

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

*Se publica el Real Decreto 923/1992, de 17 de julio (B.O.E. nº 206, de 27/08/92), por el que se establece el título universitario oficial de Ingeniero Químico y la aprobación de las directrices generales propias de los planes de estudio conducentes a la obtención de aquél.*

A comienzos del siglo XXI se dispone en España del marco que permitirá impartir los contenidos conceptuales propios de la Ingeniería Química, con un carácter de independencia plenamente consolidado.

## I.4 Nuevas tendencias de la Ingeniería Química

### Procesos:

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

### Productos:

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

### Herramientas:

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

# **TEMA II: BALANCES MICROSCÓPICOS**

## II.1 Conceptos básicos

Los balances microscópicos permiten estudiar cuestiones que no resuelven los balances macroscópicos: perfiles de concentración, temperatura, velocidad.

Sólo son aplicables en régimen laminar y dan lugar a ecuaciones diferenciales (hay que buscar la simplicidad del problema).

Los balances microscópicos parten de la ecuación general:

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} = - \nabla \cdot (\Pi \cdot \vec{v}) - \nabla \cdot \phi + G \quad [\text{II.1}]$$

y permiten obtener ecuaciones simplificadas de algunas situaciones representativas.

La obtención de ecuaciones finales se basa en los siguientes puntos:

- Formular la ecuación de conservación correspondiente.
- Elegir un sistema de coordenadas según la geometría del sistema.
- Simplificar las ecuaciones de acuerdo con la simetría y con los límites físicos del sistema.
- Formular las condiciones límite de integración de las ecuaciones diferenciales; siempre han de ser dos por cada dirección que intervenga. Generalmente se utilizan dos tipos de condiciones límite:

$$\begin{array}{ll} x = a & \Pi = \Pi_a \\ x = c & \frac{d\Pi}{dx} = d \end{array} \quad [\text{II.2}]$$

- Integrar las ecuaciones diferenciales para obtener los perfiles y, en su caso, las densidades de flujo.

## II.2 Balance microscópico de materia

Obtención de las ecuaciones de conservación del componente  $i$  y de materia total (ecuación de continuidad).

Simplificación a régimen estacionario sin reacción química de un fluido incompresible (densidad constante) de difusividad constante.

Estudio de dos casos prácticos:

- Contradifusión equimolar: Comportamiento de los poros de un catalizador.
- Difusión de un componente a través de otro estacionario: Determinación de la difusividad de sistemas gaseosos.

## II.2.1 Obtención de las ecuaciones generales

Significado de los términos de la ecuación general:

$$\begin{aligned}\Pi &= \rho_i \\ G &= r_i\end{aligned}\quad [\text{II.3}]$$

Definición de velocidades medias de desplazamiento del fluido:

- **Velocidad media másica,  $\bar{v}$** , o velocidad de desplazamiento de un plano a través del cual el flujo másico neto es nulo:

$$\bar{v} = \frac{\sum \rho_i \bar{v}_i}{\sum \rho_i} \quad [\text{II.4}]$$

- **Velocidad media molar,  $\bar{v}^*$** , o velocidad de desplazamiento de un plano a través del cual el flujo molar neto es nulo:

$$\bar{v}^* = \frac{\sum C_i \bar{v}_i}{\sum C_i} \quad [\text{II.5}]$$

Densidades de flujo de materia respecto a coordenadas fijas:

$$\begin{aligned}\bar{n}_i &= \rho_i \bar{v}_i & (\text{másico}) & \quad \sum \bar{n}_i = \rho \bar{v} \\ \bar{N}_i &= C_i \bar{v}_i & (\text{molar}) & \quad \sum \bar{N}_i = \rho \bar{v}^*\end{aligned}\quad [\text{II.6}]$$

Densidades de flujo de materia respecto a velocidades medias:

$$\begin{aligned}\vec{J}_i &= \rho_i (\bar{v}_i - \bar{v}) & (\text{másico}) & \quad \sum \vec{J}_i = 0 \\ J_i^* &= C_i (\bar{v}_i - \bar{v}^*) & (\text{molar}) & \quad \sum J_i^* = 0\end{aligned}\quad [\text{II.7}]$$

El término de densidad de flujo,  $\phi$ , en la ecuación general, [II.1], será pues:

$$\phi = j_i = \rho_i (v_i - v) \quad [\text{II.8}]$$

Sustituyendo en la ecuación [II.1], se tendrá, en unidades másicas, la **ecuación microscópica del conservación del componente i** (velocidades medias y coordenadas fijas):

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \nabla \cdot (\rho_i \bar{v}) - \nabla \cdot j_i + r_i \quad [\text{II.9}]$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \nabla \cdot n_i + r_i \quad [\text{II.10}]$$

Sustituyendo en la ecuación [II.1], se tendrá, en unidades molares, la **ecuación microscópica del conservación del componente i** (velocidades medias y coordenadas fijas):

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \nabla \cdot (C_i \bar{v}^*) - \nabla \cdot J_i + R_i \quad [\text{II.11}]$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \nabla \cdot N_i + R_i \quad [\text{II.12}]$$

Sumando todas las ecuaciones de los componentes individuales teniendo en cuenta que:

$$\begin{aligned}\sum \rho_i &= \rho \\ \sum C_i &= C \\ \sum j_i &= \sum J_i^* = 0 \\ \sum r_i &= 0\end{aligned}\quad \text{[II.13]}$$

Se tendrá la **ecuación microscópica de conservación de la materia total**, o **ecuación de continuidad** (componentes másicos y molares):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla (\rho \vec{v}) = 0 \quad \text{[II.14]}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla (C \vec{v}^*) = 0 \quad \text{[II.15]}$$

## II.2.2 Ecuaciones simplificadas para fluido incompresible de difusividad constante en régimen estacionario y sin reacción química

Régimen estacionario sin reacción química: Acumulación y generación nulas.

Densidad constante: Ecuación de continuidad se simplifica a:

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad \text{[II.16]}$$

$$\nabla \cdot \vec{v}^* = 0 \quad \text{[II.17]}$$

Densidad de flujo (difusividad constante): Ley de Fick:

$$j_i = - D_{AB} \nabla \rho_i \quad \text{[II.18]}$$

Sustituyendo en la ecuación [II.9, II.37]:

$$-\rho_i \nabla \cdot \vec{v} - \vec{v} \cdot \nabla \rho_i + D_{AB} \nabla^2 \rho_i = 0 \quad \text{[II.19]}$$

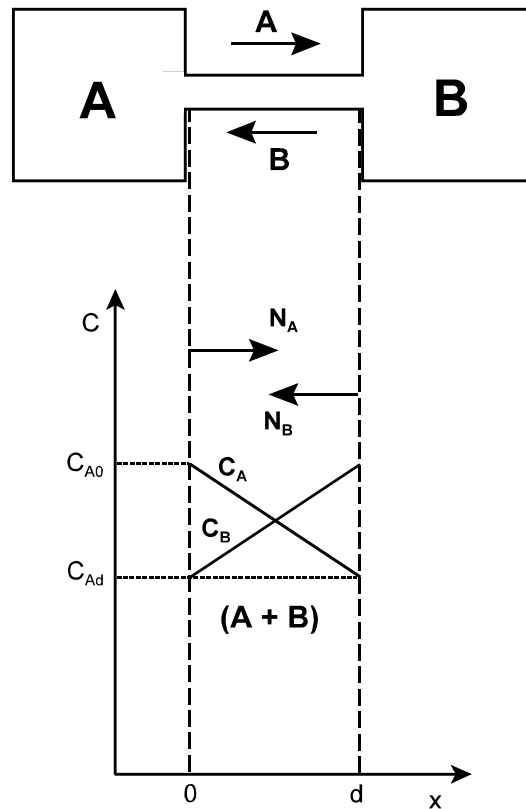
Simplificando con la ecuación de continuidad:

$$\vec{v} \cdot \nabla \rho_i - D_{AB} \nabla^2 \rho_i = 0 \quad \text{[II.20]}$$

$$\vec{v}^* \cdot \nabla C_i - D_{AB} \nabla^2 C_i = 0 \quad \text{[II.21]}$$

### II.2.2.1 Aplicación: Contradifusión equimolar

Dos gases **A** y **B** se difunden (difusividad constante) desde sendos depósitos a través de una conexión, a lo largo de la cuál la concentración total y la presión no varían, pero sí la composición (**Figura II.1**); se desea obtener el perfil de concentración y el flujo de **A** a través de la conexión.



**Figura II.1:** Contradifusión equimolar.

Como no hay movimiento global del fluido y la mezcla es binaria:

$$\begin{aligned}N_A &= C_A \bar{v}_A \\N_B &= C_B \bar{v}_B \\N_A + N_B &= C \bar{v}^* = 0\end{aligned}\quad [\text{II.22}]$$

Por tanto:

$$N_A = - N_B \quad [\text{II.23}]$$

Lo que da el nombre de “contradifusión equimolar” a este fenómeno.

Se aplicará un balance de materia (componente **A**) en coordenadas rectangulares, teniendo en cuenta:

- La velocidad global es nula.
- La concentración sólo varía con la coordenada **x**.

La ecuación diferencial simplificada es:

$$\frac{d^2 C_A}{d x^2} = 0 \quad [\text{II.24}]$$

Que habrá que integrar con la condiciones límite:

$$\begin{aligned}x = 0 & \quad C_A = C_{A0} \\x = d & \quad C_A = C_{Ad}\end{aligned}\quad [\text{II.25}]$$

Se obtiene así, para el perfil de concentración:

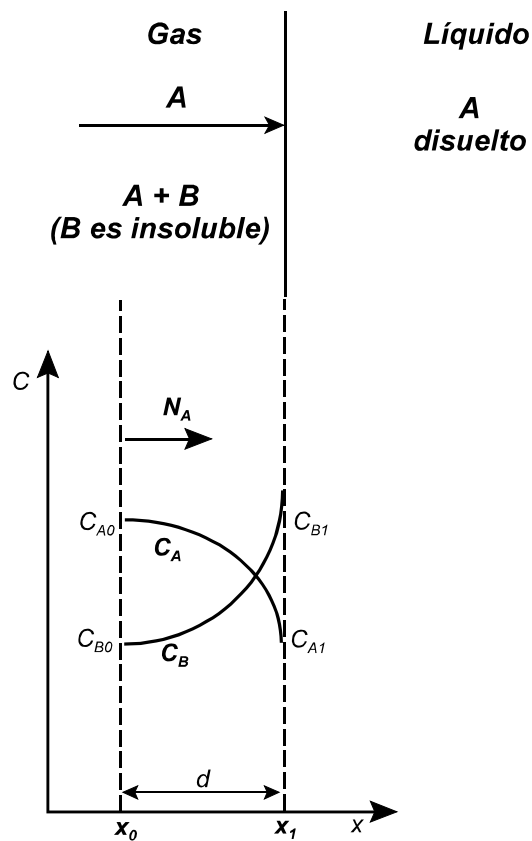
$$C_A = C_{A0} - \frac{C_{A0} - C_{Ad}}{d} x \quad \text{[II.26]}$$

El flujo de **A** a través de la conexión se obtendrá a partir de la ley de Fick:

$$N_A \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = J_A = - D_{AB} \frac{d C_A}{d x} = D_{AB} \frac{C_{A0} - C_{Ad}}{d} \quad \text{[II.27]}$$

### II.2.2.2 Aplicación: Difusión de un componente a través de otro estacionario

Una fase líquida es capaz de absorber sólo el componente **A** de una mezcla gaseosa formada por **A** y **B** que está en contacto con el líquido, por lo que se producirá sólo la difusión de **A** (difusividad constante) a través de la película gaseosa (**Figura II.2**); se desea obtener el perfil de concentración y el flujo de **A** a través de la película gaseosa.



**Figura II.2:** Difusión de un componente a través de otro estacionario.

Se aplicará un balance de materia (componente **A**) en coordenadas rectangulares, teniendo en cuenta:

- La concentración sólo varía con la coordenada **x**.
- La única componente no nula de la velocidad es la de la dirección del flujo, es decir, **x**.

La ecuación del componente **A** simplificada será:

$$v_x^* \frac{d C_A}{d x} = D_{AB} \frac{d^2 C_A}{d x^2} \quad [\text{II.28}]$$

La velocidad media molar habrá de ponerse en función de las otras variables.

A partir de la densidad de flujo de **B**, y teniendo en cuenta que se trata de una mezcla binaria en la que **B** no se difunde, puede llegarse a:

$$v_x^* = - \frac{D_{AB}}{C - C_A} \frac{d C_A}{d x} \quad [\text{II.29}]$$

Se llega así a la ecuación diferencial:

$$\frac{d^2 C_A}{d x^2} + \frac{1}{C - C_A} \left( \frac{d C_A}{d x} \right)^2 = 0 \quad [\text{II.30}]$$

Que habrá que integrar con las condiciones límite:

$$\begin{aligned} x = x_0 & \quad C_A = C_{A0} \\ x = x_1 & \quad C_A = C_{A1} \end{aligned} \quad [\text{II.31}]$$

Se obtiene así, para el perfil de concentración:

$$\ln \left( \frac{C - C_{A0}}{C - C_{A1}} \right) = \frac{x - x_0}{d} \ln \left( \frac{C - C_{A0}}{C - C_{A1}} \right) \quad [\text{II.32}]$$

El flujo de **A** a través de la película puede obtenerse a partir de la ley de Fick, operando convenientemente:

$$N_A = \frac{D_{AB} C}{d} \ln \left( \frac{C - C_{A0}}{C - C_{A1}} \right) \quad [\text{II.33}]$$

Esta ecuación a veces se usa de la forma:

$$N_A = \frac{D_{AB} C}{d (C_B)_{ml}} (C_{A0} - C_{A1}) \quad [\text{II.34}]$$

siendo la concentración media logarítmica del componente **B**:

$$(C_B)_{ml} = \frac{C_{B0} - C_{B1}}{\ln \frac{C_{B0}}{C_{B1}}} \quad [\text{II.35}]$$

## II.3 Balance microscópico de energía

Obtención de la ecuación de conservación de la energía total.

Simplificación a régimen estacionario de un sólido (término de velocidad nulo) de conductividad constante.

Estudio de dos casos prácticos:

- Conducción de calor a través de paredes planas compuestas: Cálculo de aislamientos térmicos de hornos.
- Conducción de calor a través de paredes cilíndricas compuestas: Cálculo de aislamientos térmicos de tuberías o reactores tubulares.

### II.3.1 Obtención de la ecuación general

Significado de los términos de la ecuación general:

$$\begin{aligned}\Pi &= \rho (E_c + E_p + U) \\ \phi &= q \\ G &= - \nabla (\rho \vec{v}) + \nabla (\vec{\tau} \vec{v})\end{aligned}\tag{II.36}$$

Sustituyendo en la ecuación [\[II.1\]](#) se tendrá la **ecuación microscópica de conservación de la energía total**:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \rho (E_c + E_p + U) = \\ - \nabla [\rho \vec{v} (E_c + E_p + U)] - \nabla q - \nabla (P \vec{v}) - \nabla (\vec{\tau} \vec{v})\end{aligned}\tag{II.37}$$

### II.3.2 Ecuación simplificada para sólido de conductividad constante en régimen estacionario

Régimen estacionario: Acumulación nula.

Sólido: Términos de velocidad nulos.

La ecuación de conservación de la energía total se simplifica a:

$$\nabla \cdot \mathbf{q} = 0 \quad \text{[II.38]}$$

Densidad de flujo (conductividad constante): Ley de Fourier:

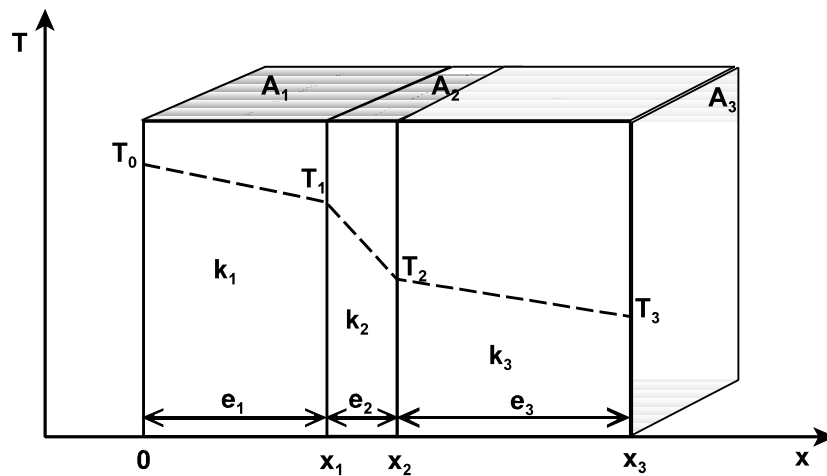
$$\mathbf{q} = -\nabla T \quad \text{[II.39]}$$

Obteniéndose finalmente:

$$\nabla^2 T = 0 \quad \text{[II.40]}$$

### II.3.2.1 Aplicación: Conducción de calor a través de paredes planas compuestas

Una pared plana está compuesta por tres materiales de distinto espesor, diferentes conductividades térmicas (constantes) y sus lados externos están a distintas temperaturas, por lo que el calor fluye a través de la pared (**Figura II.3**); se desea obtener el perfil de temperatura en el interior de la pared y el caudal de calor que la atraviesa, en estado estacionario.



**Figura II.3:** Conducción de calor a través de paredes planas compuestas.

Se aplicará un balance de energía en coordenadas rectangulares teniendo en cuenta:

- La temperatura sólo varía con la coordenada  $x$ .
- En estado estacionario, el calor que atraviesa la pared es el mismo en todos sus puntos, por lo que puede centrarse el estudio en una sola sección.

La ecuación diferencial simplificada será:

$$\frac{d^2 T}{d x^2} = 0 \quad \text{[II.41]}$$

Que habrá que integrar con las condiciones límites para la primera sección:

$$\begin{array}{ll} x = 0 & T = T_0 \\ x = e_1 & T = T_1 \end{array} \quad \text{[II.42]}$$

Se obtendrá así, para el perfil de temperatura:

$$T = T_0 - \frac{T_0 - T_1}{e_1} x \quad \text{[II.43]}$$

El caudal de calor que atraviesa la pared se obtendrá a partir de la ley de Fourier aplicada a la primera sección:

$$Q \text{ [W]} = q A = -k_1 A_1 \frac{dT}{dx} = k_1 A_1 \frac{T_0 - T_1}{e_1} = \frac{T_0 - T_1}{\frac{e_1}{k_1 A_1}} \quad \text{[II.44]}$$

Como el caudal de calor es el mismo en todas las secciones:

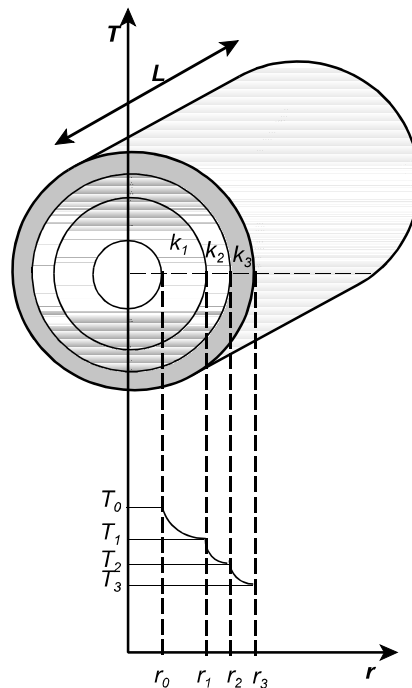
$$\begin{aligned} Q &= \frac{T_0 - T_1}{\frac{e_1}{k_1 A_1}} = \frac{T_1 - T_2}{\frac{e_2}{k_2 A_2}} = \frac{T_2 - T_3}{\frac{e_3}{k_3 A_3}} = \\ &= \frac{T_0 - T_3}{\frac{e_1}{k_1 A_1} + \frac{e_2}{k_2 A_2} + \frac{e_3}{k_3 A_3}} \end{aligned} \quad \text{[II.45]}$$

o bien, en forma de ley de Ohm, considerando sistemas en serie:

$$Q = \frac{\Delta T}{R_1 + R_2 + R_3} = \frac{\Delta T}{\sum R_i} \quad \text{[II.46]}$$

### II.3.2.2 Aplicación: Conducción a través de paredes cilíndricas compuestas

Una pared cilíndrica está compuesta por tres materiales de distinto espesor, diferentes conductividades térmicas (constantes) y sus superficies interior y exterior están a distintas temperaturas, por lo que el calor fluye a través de la pared (**Figura II.4**); se desea obtener el perfil de temperatura en el interior de la pared y el caudal de calor que la atraviesa.



**Figura II.4:** Conducción de calor a través de paredes cilíndricas compuestas.

Se aplicará un balance de energía en coordenadas cilíndricas teniendo en cuenta:

- La temperatura sólo varía con la coordenada  $r$ .
- En estado estacionario, el calor que atraviesa la pared es el mismo en todos sus puntos, por lo que puede centrarse el estudio en una sola sección.

La ecuación diferencial simplificada será:

$$\frac{d}{d r} \left( r \frac{d T}{d r} \right) = 0 \quad [\text{II.47}]$$

Que habrá que integrar con las condiciones límite para la primera sección:

$$\begin{aligned} r = r_0 & \quad T = T_0 \\ r = r_1 & \quad T = T_1 \end{aligned} \quad [\text{II.48}]$$

Se obtendrá así, para el perfil de temperatura:

$$T = T_0 - \frac{T_0 - T_1}{\ln \frac{r_1}{r_0}} \ln \frac{r}{r_0} \quad [\text{II.49}]$$

El caudal de calor que atraviesa la pared se obtendrá a partir de la ley de Fourier en la primera sección:

$$\begin{aligned}
 Q [W] &= q A = - k_1 2 \pi L r \frac{dT}{dr} = 2 \pi k_1 L \frac{T_0 - T_1}{\ln \frac{r_1}{r_0}} = \\
 &= \frac{T_0 - T_1}{\frac{\ln \frac{r_1}{r_0}}{2 \pi k_1 L}} \quad \text{[II.50]}
 \end{aligned}$$

Es frecuente expresar esta ecuación en función del espesor y del área media logarítmica:

$$Q = \frac{T_0 - T_1}{\frac{e_1}{k_1 A_{1ml}}} \quad \text{[II.51]}$$

que se define como:

$$A_{1ml} = \frac{A_1 - A_0}{\ln \frac{A_1}{A_0}} = \frac{2 \pi L (r_1 - r_0)}{\ln \frac{2 \pi L r_1}{2 \pi L r_0}} = \frac{2 \pi L e_1}{\ln \frac{r_1}{r_0}} \quad \text{[II.52]}$$

Como el caudal de calor es el mismo en todas las secciones:

$$\begin{aligned}
 Q &= \frac{T_0 - T_1}{\frac{e_1}{k_1 A_{1ml}}} = \frac{T_1 - T_2}{\frac{e_2}{k_2 A_{2ml}}} = \frac{T_2 - T_3}{\frac{e_3}{k_3 A_{3ml}}} = \\
 &= \frac{T_0 - T_3}{\frac{e_1}{k_1 A_{1ml}} + \frac{e_2}{k_2 A_{2ml}} + \frac{e_3}{k_3 A_{3ml}}} \quad \text{[II.53]}
 \end{aligned}$$

## II.4 Balance microscópico de cantidad de movimiento

Obtención de la ecuación de conservación de cantidad de movimiento.

Simplificación a régimen estacionario de un fluido incompresible (densidad constante) de viscosidad constante.

Estudio de dos casos prácticos:

- Descenso de una película líquida por una pared vertical: Aplicación de capas de pintura sobre superficies sólidas.
- Circulación de un líquido por un tubo horizontal: Transporte de fluidos viscosos (lubricantes, sangre) por conducciones.

### II.4.1 Obtención de la ecuación general

Significado de los términos de la ecuación general:

$$\begin{aligned}\Pi &= \rho \vec{v} \\ \phi &= -\ddot{R} \\ G &= -\nabla P + \rho g\end{aligned}\quad [\text{II.54}]$$

Sustituyendo en la ecuación [\[II.1\]](#) se tendrá la **ecuación microscópica de conservación de cantidad de movimiento**:

$$\frac{\partial (\rho \vec{v})}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \vec{v} \cdot \vec{v}) + \nabla \ddot{R} - \nabla P + \rho g \quad [\text{II.55}]$$

## II.4.2 Ecuación simplificada para fluido incompresible de viscosidad constante en régimen estacionario

Régimen estacionario: Acumulación nula.

Densidad constante: Aplicable la ecuación de continuidad:

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad [\text{II.56}]$$

Densidad de flujo (viscosidad constante): Ley de Newton:

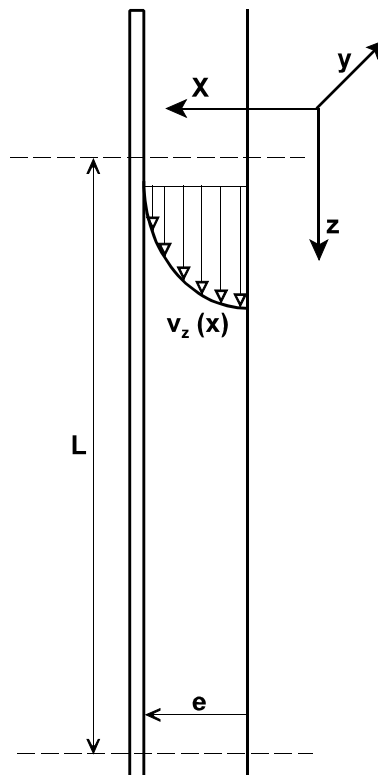
$$\vec{R} = \mu \nabla \vec{v} \quad [\text{II.57}]$$

Obteniéndose finalmente:

$$\mu \nabla^2 \vec{v} - \nabla P + \rho \vec{g} = 0 \quad [\text{II.58}]$$

### II.4.2.1 Aplicación: Descenso de una película líquida por una pared vertical

Un fluido de viscosidad y densidad constantes desciende en forma de película de espesor  $e$  y anchura  $L$  por una pared vertical en estado estacionario (**Figura II.5**); se desea obtener el perfil de velocidad en el interior de la película, y el caudal volumétrico de la misma.



**Figura II.5:** Descenso de una película líquida por una pared vertical.

Se aplicará un balance de cantidad de movimiento en coordenadas rectangulares, teniendo en cuenta:

- La única componente no nula de la velocidad es  $v_z$ .
- La velocidad  $v_z$  sólo varía con la coordenada  $x$ .
- Al estar el sistema abierto a la atmósfera, no hay variaciones de presión.
- El vector fuerza de gravedad coincide con su componente  $z$  en módulo, dirección y sentido.

Matemáticamente:

$$\begin{aligned}v_z &= v_z(x) \\ \nabla P &= 0 \\ g &= g_z\end{aligned}\quad [\text{II.59}]$$

La ecuación diferencial simplificada será:

$$\mu \frac{d^2 v_z}{d x^2} + \rho g = 0 \quad [\text{II.60}]$$

Que habrá que integrar con las condiciones límite:

$$\begin{aligned}x = e & \quad v_z = 0 \\ x = 0 & \quad \frac{d v_z}{d x} = 0\end{aligned}\quad [\text{II.61}]$$

Se obtiene así, para el perfil de velocidad:

$$v_z = \frac{\rho g e^2}{2 \mu} \left[ 1 - \left( \frac{x}{e} \right)^2 \right] \quad [\text{II.62}]$$

Como la velocidad media se define de la forma:

$$\langle v_z \rangle = \frac{\int v_z dS}{\int dS} \quad [\text{II.63}]$$

se podrá poner:

$$\begin{aligned} \langle v_z \rangle &= \frac{L \int_0^e v_z dx}{L e} = \frac{1}{e} \int_0^e v_z dx = \\ &= \frac{\rho g e^2}{2 \mu} \int_0^1 \left[ 1 - \left( \frac{x}{e} \right) \right] d \left( \frac{x}{e} \right) = \\ &= \frac{\rho g e^2}{2 \mu} \left( 1 - \frac{1}{3} \right) = \frac{\rho g e^2}{3 \mu} \end{aligned} \quad [\text{II.64}]$$

Como el caudal volumétrico está definido como:

$$Q = \langle v_z \rangle S = \langle v_z \rangle L e \quad [\text{II.65}]$$

se obtendrá finalmente para la expresión del caudal volumétrico:

$$Q = \frac{\rho g e^2}{3 \mu} L e = \frac{\rho g L e^3}{3 \mu} \quad [\text{II.66}]$$

### II.4.2.2 Aplicación: Circulación de un líquido por un tubo horizontal

Un líquido de viscosidad y densidad constantes fluye por un tubo horizontal de radio  $R$  y longitud  $L$  (Figura II.6); se desea obtener el perfil de velocidad en el interior del tubo y el caudal volumétrico en el mismo.

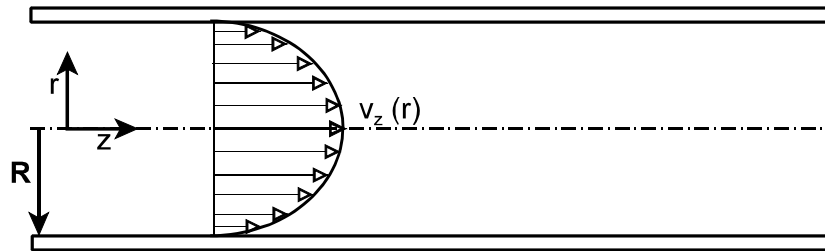


Figura II.6: Circulación de un líquido por un tubo horizontal.

Se aplicará un balance de cantidad de movimiento en coordenadas cilíndricas, teniendo en cuenta:

- La única componente no nula de la velocidad es  $v_z$ .
- La velocidad  $v_z$  sólo varía con la coordenada  $r$ .
- Al moverse el fluido en una sola dirección, la pérdida de presión se producirá sólo en esa dirección.
- Al estar el sistema en posición horizontal, no influirá sobre él la fuerza de la gravedad.

Matemáticamente:

$$\begin{aligned}v_z &= v_z(r) \\ \nabla P &= \frac{dP}{dz} \\ g &= 0\end{aligned}\quad [\text{II.67}]$$

La ecuación diferencial simplificada será:

$$\mu \left[ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dv_z}{dr} \right) \right] - \frac{dP}{dz} = 0 \quad [\text{II.68}]$$

Como la presión sólo varía a lo largo del tubo, puede usarse esta ecuación de la forma:

$$\mu \left[ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dv_z}{dr} \right) \right] = \frac{\Delta P}{L} \quad [\text{II.69}]$$

Que habrá que integrar con las condiciones límite:

$$\begin{aligned}r = R & \quad v_z = 0 \\ r = 0 & \quad \frac{dv_z}{dr} = 0\end{aligned}\quad [\text{II.70}]$$

Se obtendrá así, para el perfil de velocidad:

$$v_z = \frac{(-\Delta P) R^2}{4 \mu L} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad [\text{II.71}]$$

Como la velocidad media se define como:

$$\begin{aligned} \langle v_z \rangle &= \frac{2 \pi \int_0^R v_z r dr}{\pi R^2} = \frac{2}{R^2} \int_0^R v_z r dr = \\ &= \frac{(-\Delta P) R^2}{2 \mu L} \int_0^1 \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \left( \frac{r}{R} \right) d \left( \frac{r}{R} \right) = \\ &= \frac{(-\Delta P) R^2}{2 \mu L} \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \right) = \frac{(-\Delta P) R^2}{8 \mu L} \end{aligned} \quad [\text{II.72}]$$

y el caudal volumétrico está definido como:

$$Q = \langle v_z \rangle S = \langle v_z \rangle \pi R^2 \quad [\text{II.73}]$$

Se obtendrá finalmente para la expresión del caudal volumétrico, la expresión conocida como ecuación de Hagen-Poiseuille:

$$Q = \frac{(-\Delta P) R^2}{8 \mu L} \pi R^2 = \frac{\pi (-\Delta P) R^4}{8 \mu L} \quad [\text{II.74}]$$

# **TEMA III: INTRODUCCIÓN AL FLUJO DE FLUIDOS**

### III.1 La Mecánica de Fluidos

Importancia de la circulación de los fluidos: Disciplina propia.

Estudio del movimiento de líquidos y gases:

- Interés práctico (bombeo de agua de pozos, sistemas de riego).
- Interés industrial (gaseoductos, oleoductos, túneles de viento).

Fundamentos basados en ecuaciones que describen:

- Comportamiento del movimiento (velocidad, presión).
- Pérdidas de energía por rozamiento.

Las ecuaciones relacionan estas variables y permiten:

- Calcular la potencia necesaria para el flujo.
- Medir el caudal.

Interés en Ingeniería Química, con tratamiento teórico diferente:

- **Flujo interno:** Circulación por conducciones.
- **Flujo externo:** Circulación alrededor de sólidos sumergidos.

### III.2 Ley de Newton: Reología

Ecuación cinética de transporte molecular de cantidad de movimiento (ley de Newton):

$$\tau_{zx} \left[ \frac{N}{m^2} \right] = - \mu \frac{dv_x}{dz} \quad \text{[III.1]}$$

Ecuación experimental en la que  $\mu$  (viscosidad) es una propiedad física que sólo depende de la temperatura.

- Fluidos que obedecen la ley de Newton: fluidos **newtonianos**.
- Fluidos que no se comportan según la ley de Newton: fluidos **no newtonianos**.

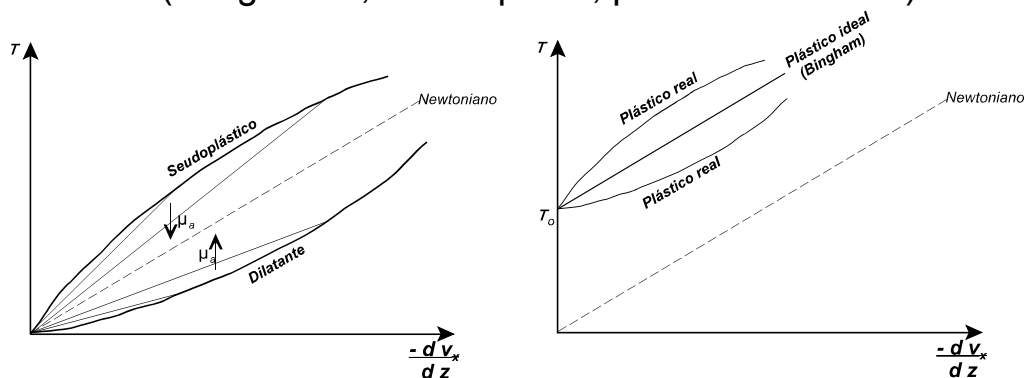
**Reología:** Disciplina que se ocupa de los cuerpos deformables; se aplica a estudios esfuerzo - deformación para determinar la “viscosidad aparente” de los fluidos no newtonianos.

Se estudiarán dos grupos de fluidos no newtonianos:

- Fluidos independientes del tiempo.
- Fluidos dependientes del tiempo.

**Fluidos no newtonianos independientes del tiempo (Figura III.1):** Relación entre el esfuerzo y el gradiente de velocidad no lineal:

- **Seudoplásticos:** Su viscosidad aparente disminuye al aumentar el gradiente de velocidad (pulpa de papel, zumos de frutas, mayonesa, compotas, mermelada, sopas preparadas).
- **Dilatantes:** Su viscosidad aparente aumenta al aumentar el gradiente de velocidad (suspensiones de almidón, goma arábica).
- **Plásticos:** Presentan un valor de tensión,  $\tau_0$ , denominado “esfuerzo de deformación umbral”, que debe ser superado para que el compuesto comience a fluir:
  - **Plástico de Bingham (ideal):** Por encima del esfuerzo umbral, se comporta como si fuese newtoniano (pasta de dientes, suspensiones de arcilla en agua).
  - **Plástico real:** Por encima del esfuerzo umbral, se comporta como no newtoniano, con aumento o disminución de la viscosidad aparente con la deformación (margarinas, mantequillas, puré de manzana).

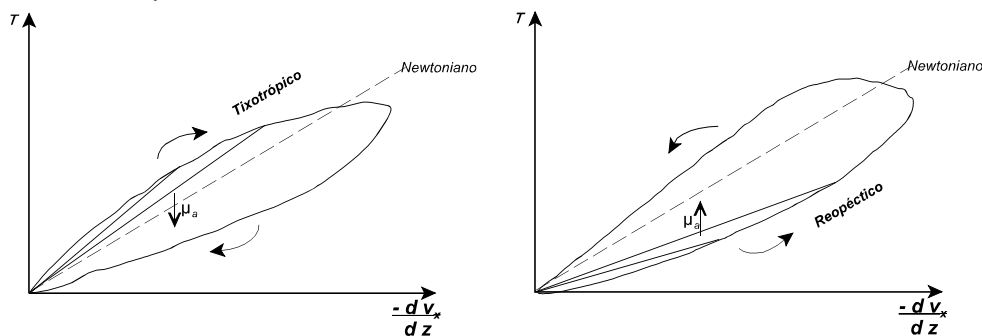


**Figura III.1:** Fluidos no newtonianos independientes del tiempo.

**Fluidos no newtonianos dependientes del tiempo (Figura III.2):**

La relación entre el esfuerzo y el gradiente de velocidad no sólo no es lineal, sino que simultáneamente depende del tiempo que se mantiene la deformación:

- **Tixotrópicos:** La velocidad de destrucción prevalece sobre la de regeneración con el aumento del gradiente y del tiempo, por lo que la viscosidad aparente disminuye con ellos; una vez dejado en reposo el fluido, su estructura se reconstruye gradualmente (salsa de tomate, pintura: al agitar aumenta su fluidez, en reposo vuelven a recuperar su consistencia).
- **Reopécticos:** La velocidad de regeneración prevalece sobre la de destrucción con el aumento del gradiente y del tiempo, por lo que la viscosidad aparente aumenta con ellos; una vez dejado en reposo el fluido, su estructura se desorganiza gradualmente (suspensiones de arcilla, coloides: al agitar aumenta su consistencia, en reposo vuelven a recuperar su fluidez).



**Figura III.2:** Fluidos no newtonianos dependientes del tiempo.

### III.3 Flujo interno: Ecuaciones básicas

La circulación de un fluido por el interior de una conducción se produce con pérdidas por rozamiento debidas a la viscosidad, por lo que hay que reponer la energía para mantener el flujo.

El diseño implica el cálculo de:

- Pérdidas por rozamiento.
- Potencia para la impulsión.

Utilización de balances macroscópico simplificados:

- Fluido incompresible (densidad constante).
- Circulación en estado estacionario (invariante con el tiempo).

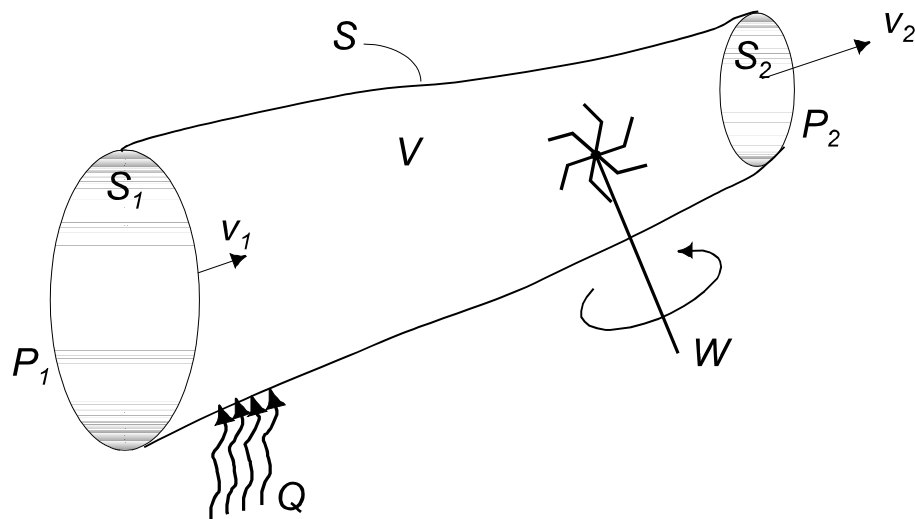


Figura III.3: Elemento macroscópico de fluido.

Balance macroscópico de materia en un elemento de conducción (Figura III.3):

$$\rho Q_1 = \rho Q_2 \quad \left[ \frac{kg}{s} \right] \quad [III.2]$$

o también (ecuación de continuidad):

$$v_1 S_1 = v_2 S_2 \quad \left[ \frac{m^3}{s} \right] \quad [III.3]$$

**Balance macroscópico de energía total** aplicado al elemento:

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U + \Delta \left( \frac{P}{\rho} \right) = Q + W \quad \left[ \frac{J}{kg} \right] \quad [III.4]$$

Los factores más significativos son las formas mecánicas; las no mecánicas se engloban en un término positivo llamado **pérdidas por rozamiento**:

$$\sum F = \Delta U - Q \quad [III.5]$$

quedando para el balance de energía:

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta \left( \frac{P}{\rho} \right) + \sum F = W \quad [III.6]$$

La forma desarrollada de esta ecuación es la que se conoce como ecuación de **Bernuilli**.

$$\left( \frac{v_2^2}{2 \alpha_2} - \frac{v_1^2}{2 \alpha_1} \right) + g (z_2 - z_1) + \frac{P_2}{\rho_2} - \frac{P_1}{\rho_1} + \sum F = W \quad [\text{III.7}]$$

Siendo  $\alpha$  un factor de corrección de la velocidad, que para régimen laminar tiene el valor **0,5** y para régimen turbulento tiene el valor **1**.

Si la ecuación de Bernuilli ([\[III.7\]](#)) se dividiese por **g (m<sup>2</sup>/s)**, los términos quedarían expresados en unidades de longitud, denominados “cargas” y el término de pérdida de energía por rozamiento se denomina **pérdida de carga**, independientemente a sus unidades.

La pérdida de energía por rozamiento puede ser importante; se evalúa según el régimen de circulación en función de:

- Velocidad media.
- Propiedades del fluido
- Características de la conducción.

**Régimen laminar:** Balance macroscópico de cantidad de movimiento en un tubo cilíndrico (ecuación de Poiseuille):

$$Q \left[ \frac{m^3}{s} \right] = v \cdot S = \frac{\pi (-\Delta P) R^4}{8 \mu L} \quad [\text{III.8}]$$

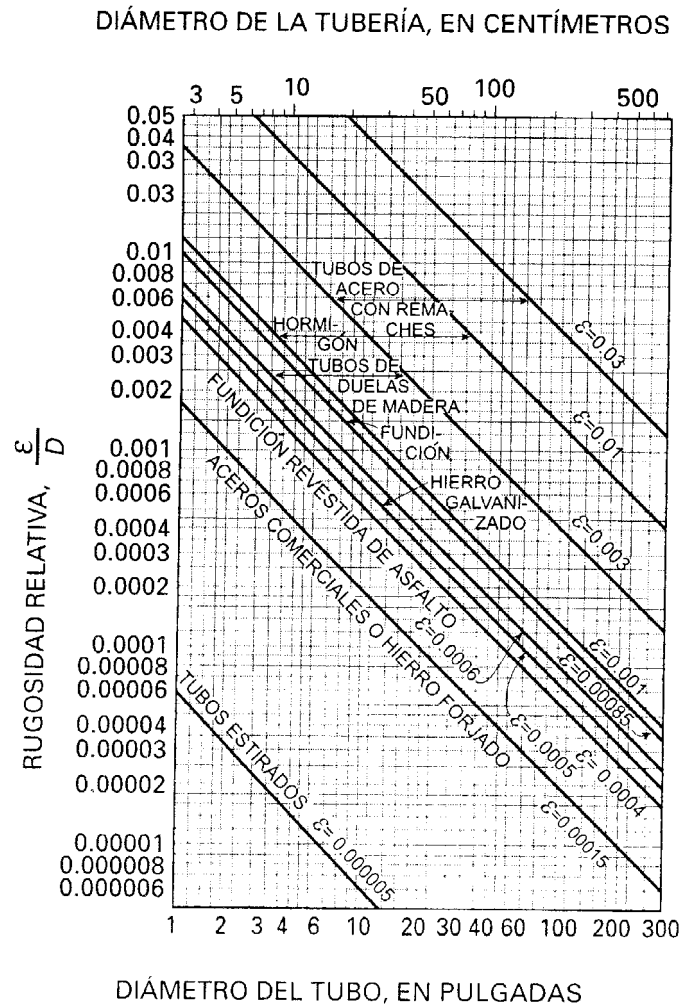
de donde:

$$\sum F \left[ \frac{J}{kg} \right] = \frac{-\Delta P}{\rho} = \frac{32 \mu v L}{\rho D^2} \quad [\text{III.9}]$$

**Régimen turbulento:** Ecuación empírica, que puede obtenerse por análisis dimensional (**ecuación de Fanning**):

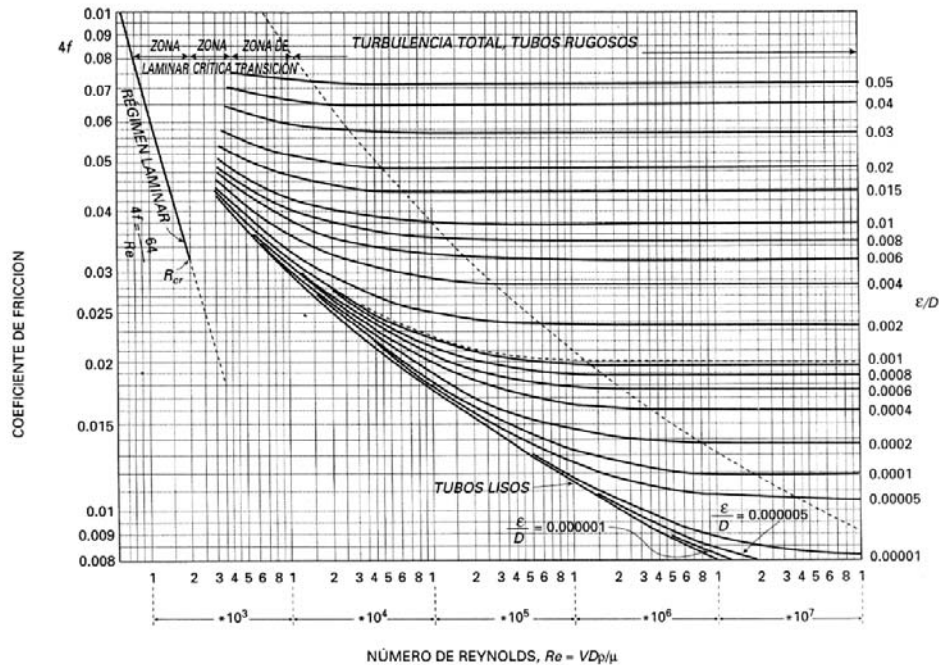
$$\sum F \left[ \frac{J}{kg} \right] = \frac{-\Delta P}{\rho} = 2 f \frac{v^2 L}{D} \quad [\text{III.10}]$$

Como el **factor de rozamiento**,  $f$ , depende principalmente de la rugosidad relativa de la conducción,  $\epsilon/D$ , hay que conocer ésta para distintos tipos de materiales (**Figura III.4**):



**Figura III.4:** Rugosidades relativas de distintos materiales.

Conocida la rugosidad relativa, el factor de rozamiento,  $f$ , puede obtenerse a partir de correlaciones empíricas como el **gráfico de Moody (Figura III.5)**:



**Figura III.5:** Gráfico de Moody (factor de fricción en función del módulo de Reynolds).

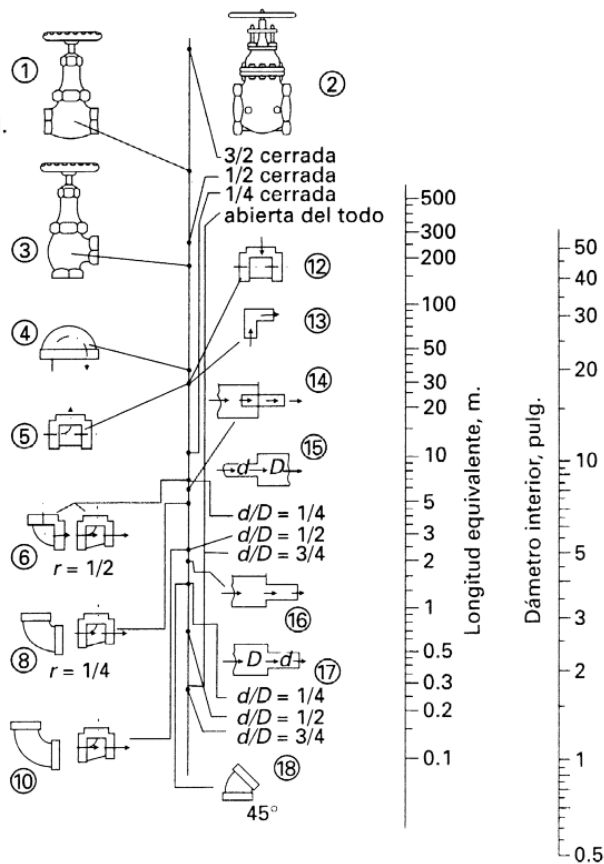
### III.3.1 Pérdidas menores

La presencia de codos, uniones, válvulas y otros accesorios o “accidentes” provoca pérdidas de carga adicionales; aunque individualmente son pequeñas, pueden tener una contribución total muy considerable.

Generalmente se determinan usando la ecuación de Fanning modificada: Se sustituye la longitud de la conducción,  $L$ , por una “longitud equivalente”,  $L_e$ , longitud de conducción recta que produciría la misma pérdida de carga que el accidente correspondiente.

Los valores de la longitud equivalente de cada accidente están tabulados o representados en nomogramas (**Figura III.6**).

1. Válvula de asiento.
2. Válvula de atajadera.
3. Válvula de ángulo.
4. Unión para 180°.
5. Unión en te de escape lateral.
6. Codo cerrado 90°.
7. Manguito reducción 1/2.
8. Codo medio 90°.
9. Manguito reducción 1/4.
10. Codo abierto 90°.
11. Unión en te de flujo recto.
12. Bifurcación en te.
13. Codo en ángulo.
14. Salida de Borda.
15. Ensanchamiento brusco.
16. Salida ordinaria.
17. Contracción brusca.
18. Codo de 45°.



**Figura III.6:** Longitudes equivalentes de diversos accesorios.

### III.3.2 Impulsión del fluido

La energía de impulsión se calcula a partir de la ecuación de Bernuilli y luego se suele expresar como potencia suministrada:

$$P [w] = W \left[ \frac{J}{kg} \right] \cdot Q \left[ \frac{m^3}{s} \right] \cdot \rho \left[ \frac{kg}{m^3} \right] \quad [III.11]$$

No toda la potencia que acciona el equipo de impulsión se transforma en potencia útil, por lo que suele definirse el rendimiento:

$$\eta = \frac{\text{Potencia útil}}{\text{Potencia de accionamiento}} \quad [III.12]$$

En la **impulsión de líquidos** se producen dos fenómenos:

- **Cavitación:** Evaporación que se produce cuando la presión en algún punto de la conducción desciende por debajo de la presión de vapor del líquido; si las burbujas alcanzan una zona de presión más elevada condensan violentamente pudiendo causar perforaciones en superficies sólidas. Se evitará si a la entrada de la bomba hay una presión superior al valor suministrado por el fabricante como **carga neta positiva de aspiración, NPSH, (Net Positive Suction Head)**.
- **Golpe de ariete:** Onda de presión que se produce al detener bruscamente el flujo de un líquido y que puede ocasionar roturas en la conducción. Puede evitarse con un tanque hidroneumático, en el que la sobrepresión es absorbida mediante una cámara de aire.

En la **impulsión de gases** puede producirse compresión, que genera calor por efecto Joule; si se disipa el calor (isotérmico), el trabajo de compresión será mínimo, si se aísla la unidad de impulsión (adiabático), el trabajo de compresión será máximo. La situación real es intermedia y se llama “compresión politrópica”.

### III.4 Flujo externo: Ecuaciones básicas

Circulación de un fluido alrededor de objetos sumergidos; aplicaciones en Ingeniería Química:

- Operaciones de separación fluido - sólido (sedimentación, filtración).
- Operaciones básicas relacionadas con lechos de partículas.
- Circulación de fluidos entre bloques de tubos (cambiadore de calor).

Su estudio trata de obtener la relación entre la velocidad del fluido y la fuerza resistente que opone el sólido, principalmente debida a su forma.

Las formas irregulares de los sólidos obligan a partir de formas geométricas para caracterizar las partículas:

- **Diámetro de partícula,  $d_p$** : Diámetro de la esfera que posee el mismo volumen que la partícula:

$$\frac{1}{6} \pi d_p^3 = V_p \quad \text{[III.13]}$$

de donde:

$$d_p [m] = \left( \frac{6}{\pi} V_p \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{[III.14]}$$

- **Esfericidad,  $\psi$** : Relación entre la superficie de una esfera que posee el mismo volumen que la partícula y la superficie real de la partícula:

$$\psi [-] = \frac{\pi d_p^2}{S_p} \quad \text{[III.15]}$$

- **Superficie específica,  $S_o$** : Superficie de la partícula por unidad de volumen de la partícula:

$$S_o \left[ \frac{m^2}{m^3} \right] = \frac{\pi d_p^2}{\frac{\pi d_p^3}{6}} = \frac{6}{\psi d_p} \quad \text{[III.16]}$$

Para calcular el rozamiento que ejerce el fluido sobre el sólido se utiliza la ecuación para superficies planas:

$$\tau_o \left[ \frac{N}{m^2 s^2} \right] = \frac{F_o}{A} = - \frac{1}{2} f \rho v^2 \quad [III.17]$$

Generalizando a las condiciones definidas mediante:

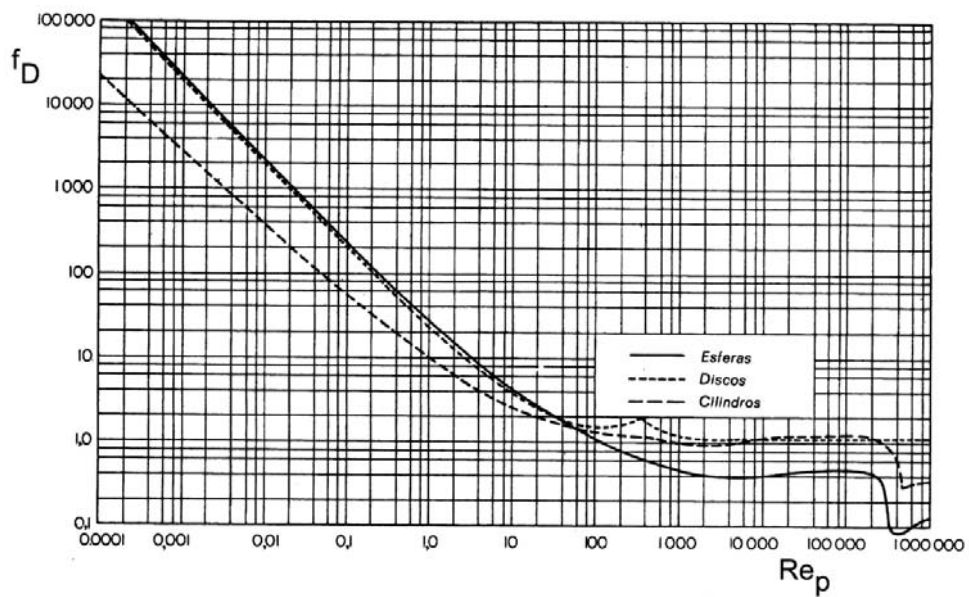
$$Re_p = \frac{v_\infty \rho d_p}{\mu} \quad [III.18]$$

Se obtiene la ecuación:

$$\frac{F_o}{A_p} = - \frac{1}{2} f_D \rho v_\infty^2 \quad [III.19]$$

Donde  $f_D$  es el “**coeficiente de arrastre**” (“*drag coefficient*”), que habrá que determinar empíricamente.

Para cada objeto, el coeficiente de arrastre depende del  $Re$  (**Figura III.7**):



**Figura III.7:** Coeficiente de arrastre como función del módulo de Reynolds.

Para  $Re \leq 1$  (régimen laminar), la fuerza de arrastre obtenerse teóricamente mediante la “ley de Stokes”:

$$F_o = 3 \pi d_p \mu v_\infty \quad [III.20]$$

que, para una esfera:

$$A_p = \frac{\pi}{4} d_p^2 \quad [III.21]$$

permite obtener el coeficiente de arrastre:

$$f_D = \frac{3 \pi d_p \mu v_\infty}{\frac{\pi}{4} d_p^2} \cdot \frac{2}{\rho v_\infty^2} = \frac{24 \mu}{v_\infty \rho d_p} = \frac{24}{Re_p} \quad [III.22]$$

Conocido el coeficiente de arrastre y el área de la partícula, la fuerza de rozamiento puede calcularse de [\[III.19\]](#):

$$F_o = - \frac{1}{2} f_D \rho A_p v_\infty^2 \quad [III.23]$$

### III.5 Flujo a través de lechos de partículas

Los lechos de partículas o “lechos porosos” tienen numerosas aplicaciones en Ingeniería Química:

- Operaciones de separación (filtración, adsorción), como inerte.
- Procesos químicos (intercambio iónico, catálisis heterogénea), como reactivo.

El paso del fluido a través de los huecos produce una “**pérdida de carga**”, que hay que hacer mínima, sin perder eficacia.

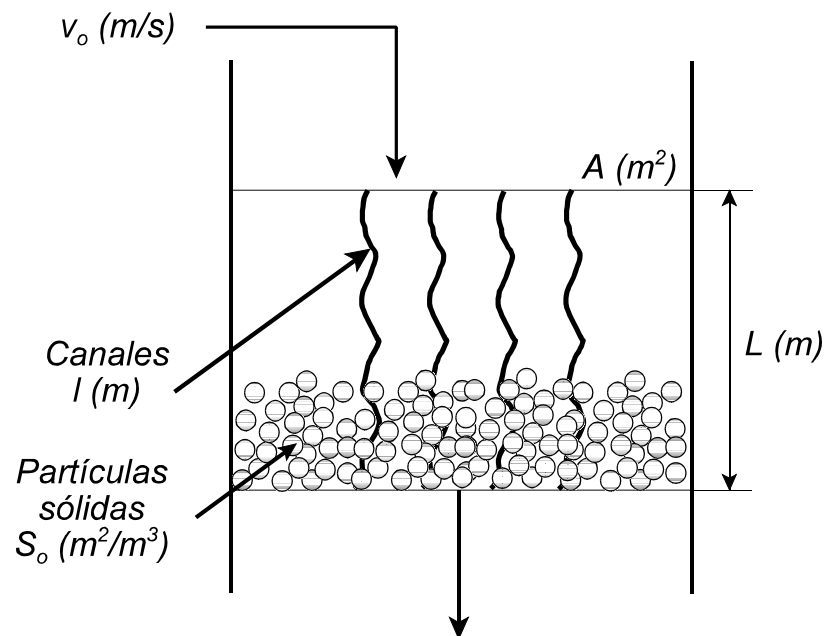
Factores determinantes:

- Forma geométrica del sólido.
- Relación entre el tamaño de las partículas y la columna que las contiene.

Parámetro que caracteriza el lecho: **porosidad** o fracción de huecos:

$$\epsilon = \frac{\text{Volumen de huecos}}{\text{Volumen del lecho}} \quad \text{[III.24]}$$

Para determinar la pérdida de carga se considera un modelo que supone que el fluido circula a través de un sistema de canales cilíndricos y partículas esféricas (**Figura III.8**):



**Figura III.8:** Modelo de lecho de partículas sólidas.

Se aplican las ecuaciones de flujo interno, definiendo las condiciones del flujo mediante:

$$Re_l = \frac{v_o \rho d_p}{(1 - \epsilon) \mu} \quad \text{[III.25]}$$

por lo que habrá que transformar los parámetros de las ecuaciones de flujo interno que se da en el interior de los canales ( $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{D}$ ), en los parámetros utilizados en el lecho poroso,  $\mathbf{v}_o$  y  $\mathbf{d}_p$ .

Transformación de la **velocidad**:

Considerando iguales relaciones entre superficies y volúmenes:

$$\epsilon = \frac{V_{canales}}{V} = \frac{S_{canales}}{A} \quad [\text{III.26}]$$

Aplicando la ecuación de continuidad:

$$S_{canales} v = A v_o \quad [\text{III.27}]$$

Obteniéndose la ecuación:

$$v = \frac{A}{S_{canales}} v_o = \frac{v_o}{\epsilon} \quad [\text{III.28}]$$

Transformación del **diámetro**:

Considerando los canales como cilindros, el volumen será:

$$\begin{aligned} V_{\text{canales}} &= (\text{Volumen del cilindro}) \cdot (\text{Número de canales}) \\ &= \left( \frac{\pi}{4} D l \right) \cdot (n) \end{aligned} \quad \text{[III.29]}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{canales}} &= (\text{Volumen del lecho}) \cdot (\text{Fracción de huecos}) \\ &= (A L) \cdot (\epsilon) \end{aligned}$$

es decir:

$$\frac{\pi}{4} D l n = A L \epsilon \quad \text{[III.30]}$$

Considerando los canales como cilindros, la superficie será:

$$\begin{aligned} S_{\text{canales}} &= (\text{Superficie lateral del cilindro}) \cdot (\text{Número de canales}) \\ &= (\pi D l) \cdot (n) \end{aligned} \quad \text{[III.31]}$$
$$\begin{aligned} S_{\text{canales}} &= (\text{Superficie específica del sólido}) \cdot (\text{Volumen del sólido}) \\ &= (S_o) \cdot [A L (1 - \epsilon)] \end{aligned}$$

es decir:

$$\pi D l n = S_o A L (1 - \epsilon) \quad \text{[III.32]}$$

Dividiendo ambas ecuaciones:

$$D = 4 \frac{\epsilon}{S_o (1 - \epsilon)} \quad \text{[III.33]}$$

Considerando las partículas como esferas, su superficie específica será:

$$S_o = \frac{\pi d_p^2}{\frac{\pi d_p^3}{6}} = \frac{6}{d_p} \quad \text{[III.34]}$$

con lo cual:

$$D = \frac{2}{3} \frac{\epsilon d_p}{1 - \epsilon} \quad \text{[III.35]}$$

Generalizando para otras geometrías:

$$D = K \frac{\epsilon d_p}{1 - \epsilon} \quad \text{[III.36]}$$

Para **régimen laminar** ( $Re_1 < 10$ ), si se aplica la ecuación de Poiseuille al modelo:

$$\frac{-\Delta P}{L} = \frac{32 \mu v L}{D^2} \quad [\text{III.37}]$$

se obtendría la **ecuación de Carman-Kozeny** ( $K = 150$ ):

$$\left( \frac{-\Delta P}{L} \right)_{lecho} = K \frac{\mu v_o (1 - \epsilon)^2}{d_p^2 \epsilon^3} \quad [\text{III.38}]$$

Para **régimen turbulento** ( $Re_1 > 1.000$ ), si se aplica la ecuación de Fanning al modelo:

$$\frac{-\Delta P}{L} = 2 f \frac{\rho v^2}{D} \quad [\text{III.39}]$$

se obtendría la ecuación de **Burke-Plummer** ( $K = 1,75$ ):

$$\left( \frac{-\Delta P}{L} \right)_{lecho} = K \frac{\rho v_o^2 (1 - \epsilon)}{d_p \epsilon^3} \quad [\text{III.40}]$$

Se pueden combinar linealmente ambas ecuaciones para cualquier régimen de circulación para obtener la **ecuación de Ergun-Orning** ( $K_1 = 150$ ;  $K_2 = 1,75$ ):

$$\left( \frac{-\Delta P}{L} \right)_{lecho} = K_1 \frac{\mu}{d_p^2} \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} v_o + K_2 \frac{\rho}{d_p} \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon^3} v_o^2 \quad [\text{III.41}]$$

### III.6 Fluidización

Cuando un fluido atraviesa un lecho poroso se produce una pérdida de carga que aumenta con la velocidad.

A velocidades altas del fluido las partículas del lecho comienzan a moverse, comportándose como un fluido; se habla de un “lecho fluidizado”, de propiedades:

- Los objetos de menor densidad que el lecho fluidizado flotan en sus superficie.
- La superficie del lecho fluidizado permanece siempre horizontal, aunque se incline el recipiente.
- Si se practica un orificio en el recipiente que contiene el lecho fluidizado, éste se escapa por el orificio, como si fuese un líquido.
- Si dos lechos fluidizados se comunican entre sí, se produce la igualdad de niveles en los mismos (vasos comunicantes).

La velocidad el fluido para alcanzar estas condiciones se llama “velocidad mínima de fluidización” y puede obtenerse mediante un balance de fuerzas: la caída de presión iguala el peso efectivo del lecho:

$$(- \Delta P) A = (\rho_s - \rho) A L (1 - \epsilon) g \quad \text{[III.42]}$$

de donde:

$$\left( \frac{- \Delta P}{L} \right)_{mf} = (\rho_s - \rho) (1 - \epsilon) g \quad \text{[III.43]}$$

Utilizando la ecuación de Carman-Kozeny para la pérdida de carga en régimen laminar:

$$\left( \frac{- \Delta P}{L} \right)_{mf} = 150 \frac{\mu v_{mf} (1 - \epsilon)^2}{d_p^2 \epsilon^3} \quad \text{[III.44]}$$

puede obtenerse, igualando ambas ecuaciones:

$$v_{mf} = \frac{(\rho_s - \rho) g d_p^2}{150 \mu} \frac{\epsilon_{mf}^3}{(1 - \epsilon_{mf})} \quad \text{[III.45]}$$

Si se aumenta más la velocidad del fluido, la pérdida de carga permanece constante hasta que son arrastradas las partículas (“velocidad de arrastre”); esta velocidad puede obtenerse mediante un balance de fuerzas sobre una partícula sólida: la fuerza de arrastre del fluido sobre la partícula iguala el peso efectivo de la partícula:

$$\frac{1}{2} f_D \rho A_p v_a^2 = (\rho_s - \rho) V_p g \quad \text{[III.46]}$$

de donde:

$$v_a = \sqrt{\frac{2 (\rho_s - \rho) V_p g}{f_D \rho A_p}} \quad \text{[III.47]}$$

Los parámetros para esta ecuación en régimen laminar son:

$$f_D = \frac{24}{Re_p} = \frac{24 \mu}{v_a \rho d_p}$$

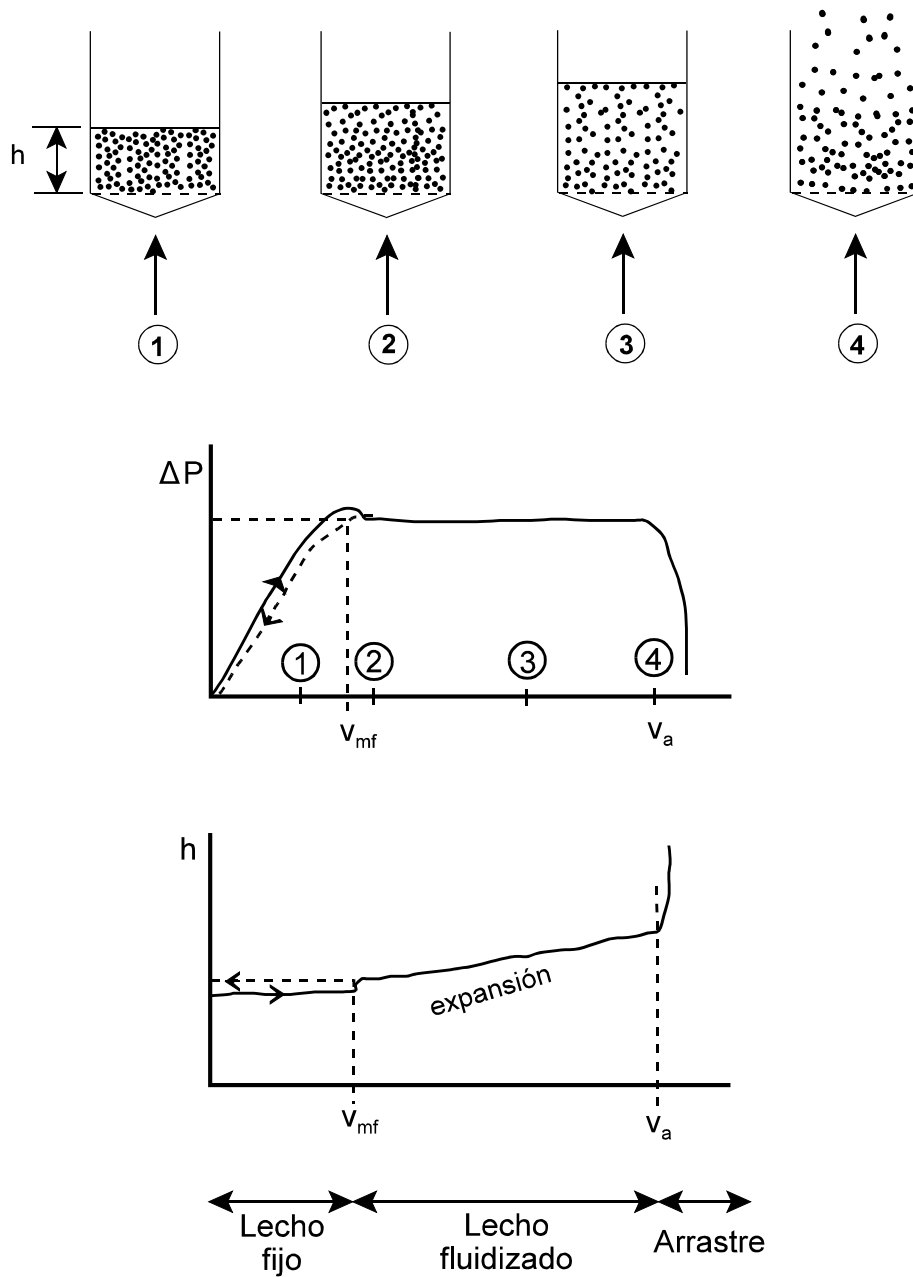
$$V_p = \frac{\pi}{6} d_p^3 \quad \text{[III.48]}$$

$$A_p = \frac{\pi}{4} d_p^2$$

con lo que se obtiene:

$$v_a = \frac{(\rho_s - \rho) g d_p^2}{18 \mu} \quad \text{[III.49]}$$

La **Figura III.9** muestra un esquema del proceso de fluidización.



**Figura III.9:** Comportamiento de un lecho fluidizado.

El intervalo de velocidades para mantener la fluidización es muy amplio; dividiendo [III.49] y [III.45]:

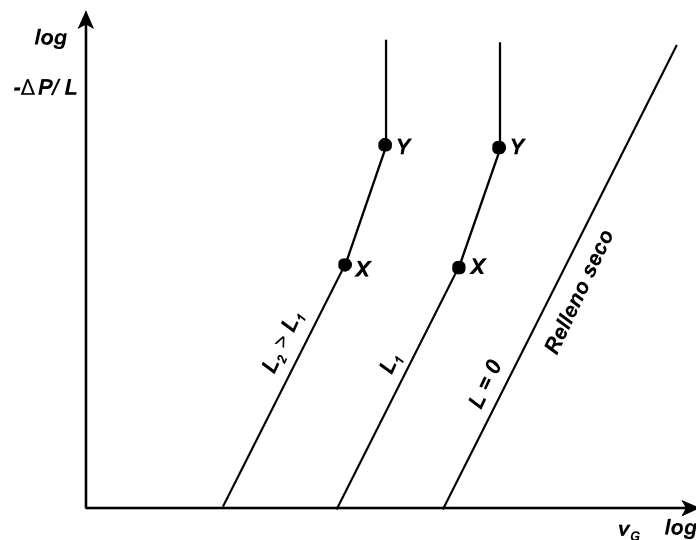
$$\frac{v_a}{v_{mf}} = 8,33 \frac{1 - \epsilon_{mf}}{\epsilon_{mf}^3} \quad \text{[III.50]}$$

Como la porosidad del lecho suele ser de alrededor de **0,56**, se obtiene que la velocidad de arrastre es de unas 20 veces mayor que la velocidad mínima de fluidización, lo que asegura ampliamente la estabilidad del lecho.

### III.7 6Flujo bifásico a través de un lecho: Inundación

Gran importancia práctica: Flujo de una fase líquida alimentada por la parte superior de una columna rellena de partículas y de una fase gaseosa alimentada por la parte inferior.

Comportamiento característico de la caída de presión a través del relleno, no abordable de forma teórica, mostrado en la **Figura III.10**.



**Figura III.10:** Pérdidas de carga en rellenos mojados.

Como el flujo de gas es turbulento, la caída de presión del gas ha de ser proporcional a  $v^2$  (ecuación de Burke-Plummer).

Si se hace circular líquido en contracorriente, para cierto valor de la velocidad del gas (**X**, “punto de carga”), la caída de presión aumenta más rápidamente, ya que el relleno se va llenando de líquido.

Para caudales de gas superiores (**Y**, “punto de inundación”), la caída de presión aumenta de forma muy pronunciada y la columna se inunda.

Suele trabajarse a velocidades de gas comprendidas entre 50 y 75% de la velocidad de inundación, que hay que calcular.

El cálculo de la velocidad de inundación se efectúa mediante la ecuación de Sawistowski:

$$\ln \left[ \frac{v_G^2 a}{\epsilon^3 g} \left( \frac{\rho_G}{\rho_L} \right) \left( \frac{\mu_L}{\mu_W} \right)^{0,2} \right] = -4 \left( \frac{L}{G} \right)^{\frac{1}{4}} \left( \frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{[III.51]}$$

# **TEMA IV: INTRODUCCIÓN A LA TRANSMISIÓN DE CALOR**

## IV.1 Mecanismos de transmisión de calor

Calor: Forma de energía en tránsito debida a diferencia de temperaturas.

Flujo de calor: Intercambio de energía entre dos sistemas a causa de sus diferentes temperaturas.

Transmisión de calor: Estudio de las circunstancias que rigen el intercambio de energía interna.

Las operaciones de transmisión de calor son muy importantes en la industria, por lo que también lo es la obtención de las ecuaciones que permiten su cálculo y el diseño de los equipos correspondientes.

Será necesario conocer los mecanismos de transporte de energía, similares a los de otras propiedades, según el régimen de circulación, laminar o turbulento.

Mecanismos de transmisión de calor (se presentan combinados o simultáneos; rara vez individuales o exclusivos; normalmente hay uno controlante):

- **Conducción:** Transporte de la energía a través de un medio, debido a la interacción entre sus moléculas individuales (transporte molecular), sin movimiento global de dicho medio (sólido o fluido).
- **Convección:** Transporte de energía a través de un medio (fluido), debido al movimiento de éste (transporte másico); si el movimiento del fluido se debe únicamente a diferencias de densidades, la convección es “natural”, pero si el movimiento del fluido se produce por fuerzas externas, la convección es “forzada”.
- **Radiación:** Transporte de energía en forma de ondas electromagnéticas emitidas por cualquier sustancia que se encuentre a una temperatura mayor que el cero absoluto, (no requiere medio material para su propagación).

## IV.2 Transmisión de calor por conducción

Conducción: Flujo de calor debido a un gradiente de temperatura que tiene lugar en los sólidos o en los fluidos en reposo, debido a los movimientos microscópicos de la materia.

La velocidad de transporte molecular de energía se expresa mediante la **ley de Fourier**:

$$q_z \left[ \frac{J}{m^2 s} \right] = - k \frac{dT}{dz} \quad [IV.1]$$

La **conductividad térmica** del medio, **k**, depende del tipo de material y aumenta con el estado de agregación; según su conductividad, las sustancias pueden ser:

- **Isótropas**: Conductividad independiente de la dirección, por lo que el flujo de calor no presenta direcciones privilegiadas (sólidos cristalinos regulares, líquidos, gases).
- **Anisótropas**: Conductividad dependiente de la dirección, por lo que el flujo de calor presenta direcciones privilegiadas (sólidos no regulares: fibra de vidrio, amianto).

### IV.3 Conducción en régimen estacionario: paredes aislantes

Las pérdidas de calor de hornos pueden disminuirse utilizando capas de materiales aislantes; el caudal de calor perdido puede calcularse aplicando la ecuación microscópica de conservación de la energía total, que se simplifica a:

$$\frac{d^2 T}{d x^2} = 0 \quad \text{[IV.2]}$$

Integrando resulta:

$$Q \text{ [W]} = \frac{T_0 - T_1}{\frac{e}{k A}} \quad \text{[IV.3]}$$

Generalmente se emplean varias capas de aislamiento térmico de hornos:

- Refractario: Capa más interna (ladrillos), capaz de resistir altas temperaturas, pero no muy buen aislante.
- Aislamiento: Capa o capas intermedias, buenos aislantes pero incapaces de resistir temperaturas demasiado altas (lana de vidrio, corcho, amianto).
- Recubrimiento: Capa más externa (chapa metálica) de protección mecánica del aislante frente a agentes externos.

La conducción en régimen estacionario vendrá dada por:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{T_0 - T_1}{\frac{e_1}{k_1 A_1}} = \frac{T_1 - T_2}{\frac{e_2}{k_2 A_2}} = \frac{T_2 - T_3}{\frac{e_3}{k_3 A_3}} = \\ &= \frac{T_0 - T_3}{\frac{e_1}{k_1 A_1} + \frac{e_2}{k_2 A_2} + \frac{e_3}{k_3 A_3}} \end{aligned} \quad \text{[IV.4]}$$

En forma de ley de Ohm:

$$Q = \frac{\Delta T}{R_1 + R_2 + R_3} = \frac{\Delta T}{\sum R_i} \quad \text{[IV.5]}$$

Los aislamientos de conducciones cilíndricas se realizan de forma análoga; el caudal de calor puede calcularse aplicando la ecuación microscópica de conservación de la energía total para la dirección radial:

$$\frac{d}{dr} \left( r \frac{dT}{dr} \right) = 0 \quad \text{[IV.6]}$$

Integrando resulta:

$$Q \text{ [W]} = \frac{T_0 - T_1}{\frac{\ln \frac{r_1}{r_0}}{2 \pi k L}} = \frac{T_0 - T_1}{\frac{e}{k A_{ml}}} \quad \text{[IV.7]}$$

Donde  $A_{ml}$  es el área media logarítmica:

$$A_{ml} = \frac{A_1 - A_0}{\ln \frac{A_1}{A_0}} \quad \text{[IV.8]}$$

La conducción en régimen estacionario en varias capas vendrá dada por:

$$Q = \frac{T_0 - T_1}{\frac{e_1}{k_1 A_{1ml}}} = \frac{T_1 - T_2}{\frac{e_2}{k_2 A_{2ml}}} = \frac{T_2 - T_3}{\frac{e_3}{k_3 A_{3ml}}} = \frac{T_0 - T_3}{\frac{e_1}{k_1 A_{1ml}} + \frac{e_2}{k_2 A_{2ml}} + \frac{e_3}{k_3 A_{3ml}}} \quad \text{[IV.9]}$$

#### IV.4 Conducción en régimen no estacionario: calentamiento y enfriamiento de sólidos

A veces hay que realizar tratamientos no estacionarios sobre sólidos: conocer el tiempo para lograr una temperatura o conocer la temperatura al cabo de un tiempo.

Se aplica la ecuación microscópica de la energía total en estado no estacionario:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho C_p T) = - \nabla q \quad \text{[IV.10]}$$

Ecuación diferencial en derivadas parciales (posición, tiempo), de difícil resolución; soluciones gráficas para geometrías sencillas en función de parámetros adimensionales (Gurney y Lurie):

- Magnitud del cambio:

$$Y = \frac{T - T_\infty}{T_o - T_\infty} \quad \text{[IV.11]}$$

- Tiempo relativo (número de Fourier): Representa el tiempo que tarda el centro del cuerpo en detectar un cambio de la temperatura de su superficie:

$$X = \frac{k t}{\rho C_p x_1^2} \quad \text{[IV.12]}$$

- Posición relativa:

$$n = \frac{x}{x_1} \quad \text{[IV.13]}$$

- Resistencia relativa (inverso del número de Biot): Representa la importancia relativa de las resistencias en serie que se oponen a la transmisión de calor, la interior, caracterizada por su conductividad térmica, y la exterior, caracterizada por el coeficiente individual de transmisión de calor:

$$m = \frac{k}{h x_1} \quad \text{[IV.14]}$$

Representación para placas planas (Figura IV.1):

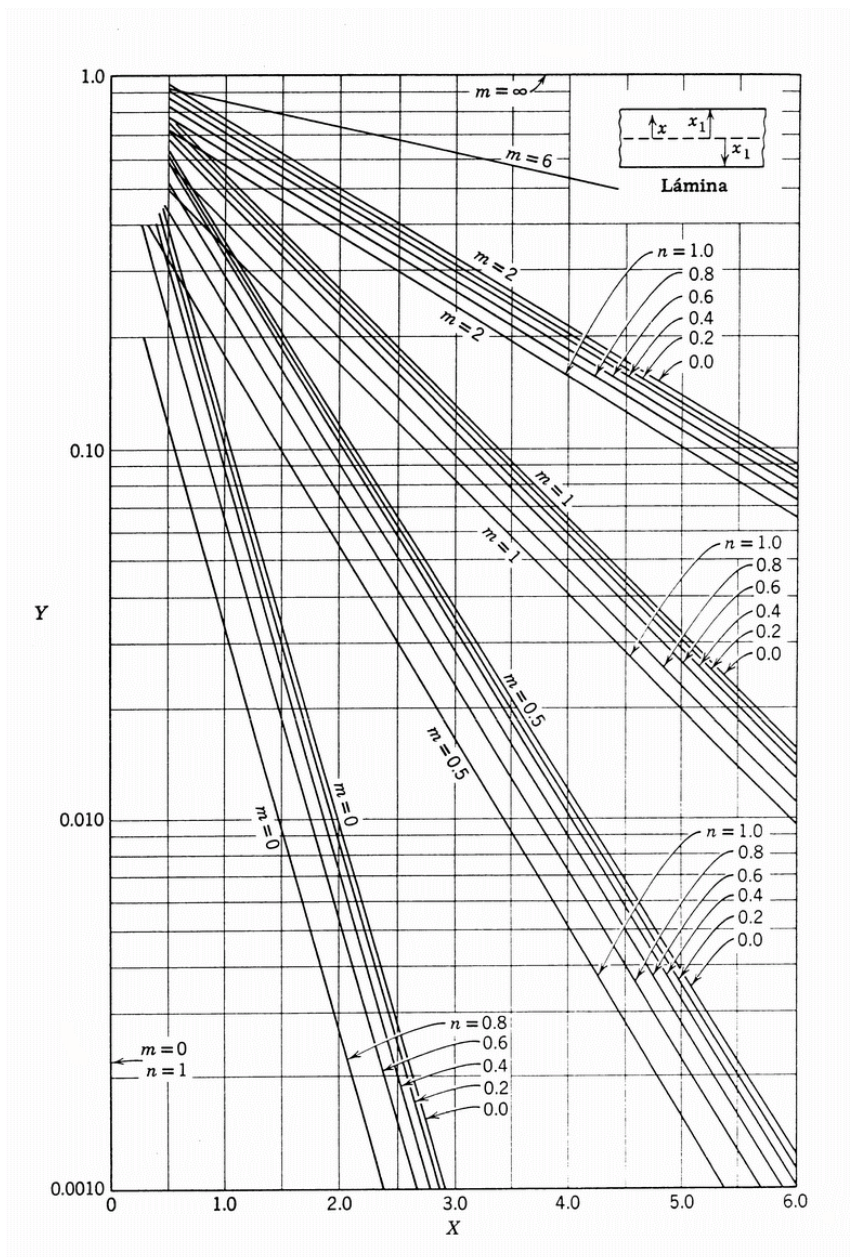


Figura IV.1: Conducción no estacionaria en una placa plana.

Cuando hay que considerar la transmisión de calor en varias direcciones, ésta puede expresarse como el producto de las soluciones unidimensionales (regla de Newman):

$$Y_{cilindro} = Y_{cilindro(\infty)} \cdot Y_{placa}$$
$$Y_{paralelepipedo} = Y_{placa(x)} \cdot Y_{placa(y)} \cdot Y_{placa(z)}$$

[IV.15]

## IV.5 Transmisión de calor por convección

Convección: Flujo de calor asociado al movimiento de un fluido, debido a un intercambio de energía entre grandes grupos de moléculas.

La velocidad de transporte de energía se expresa en función del gradiente de temperatura global, debido a la complejidad de análisis de este fenómeno:

$$q \left[ \frac{J}{m^2 s} \right] = - h (T_o - T) \quad [IV.16]$$

El **coeficiente individual de transmisión de calor, h**, depende de las características del fluido y de la geometría, por lo que hay que determinarlo experimentalmente.

El valor de **h** se determina con ayuda del análisis dimensional:

$$Nu = f (Pr, Gr, Re) \quad [IV.17]$$

Los parámetros empleados se recogen en la siguiente tabla:

Nombre	Módulo	Variables
Nusselt	$Nu = \frac{h D}{k}$	k: conductividad térmica [ $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ] h: coeficiente individual de transmisión de calor [ $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ]
Grashof	$Gr = \frac{g \beta \Delta T D^3 \rho^2}{\mu^2}$	g: aceleración de la gravedad [ $m \cdot s^{-2}$ ] $\beta$ : coeficiente volumétrico de expansión [ $K^{-1}$ ] $\Delta T$ : diferencia de temperaturas [ $K$ ] $\rho$ : densidad [ $kg \cdot m^{-3}$ ]
Prandtl	$Pr = \frac{C_p \mu}{k}$	$\mu$ : viscosidad [ $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ ] $C_p$ : capacidad calorífica [ $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ]
Reynolds	$Re = \frac{D G}{\mu}$	D: diámetro [ $m$ ] G: velocidad másica [ $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ]

Los módulos de Grashof y Reynolds son alternativos:

- Gr: Convección natural.
- Re: Convección forzada.

### IV.5.1 Convección natural

Cuando el movimiento del fluido es debido sólo a las fuerzas de empuje que aparecen debidas a las diferencias de densidad, el módulo de Reynolds no influye y las expresiones son de la forma:

$$Nu = a (Pr, Gr)^m \quad [IV.18]$$

Los valores de los parámetros se expresan en la siguiente tabla:

Coeficientes individuales de convección natural				
Geometría	Régimen	Pr · Gr	a	m
Placas y cilindros verticales	Laminar	$10^4 - 10^9$	0,59	1/4
	Turbulento	$10^9 - 10^{13}$	0,10	1/3
Placas y cilindros horizontales	Laminar	$10^4 - 10^9$	0,53	1/4
	Turbulento	$10^9 - 10^{12}$	0,13	1/3

## IV.5.2 Convección forzada

Cuando el movimiento del fluido es debido a fuerzas externas, el módulo de Grashof no influye, obteniéndose diversas correlaciones, principalmente utilizadas en el cálculo de cambiadores de calor.

Para **flujo interno** se tienen las ecuaciones:

Coeficientes individuales de convección forzada para flujo interno		
Autores	Ecuación	Condiciones
Sieder y Tate	$Nu = 1,86 Re^{\frac{1}{3}} Pr^{\frac{1}{3}} \left(\frac{D}{L}\right)^{\frac{1}{4}}$	Régimen laminar $Re < 2.000$
Hausen	$Nu = 0,116 \left( Re^{\frac{2}{3}} - 125 \right) Pr^{\frac{1}{3}} \left[ 1 + \left(\frac{D}{L}\right)^{\frac{2}{3}} \right]$	Régimen de transición $2.000 < Re < 10.000$
Dittus - Boelter	$Nu = 0,023 Re^{\frac{4}{5}} Pr^{\frac{1}{4}}$	Régimen turbulento $Re > 10.000$

Para **flujo externo** se tienen las ecuaciones:

Coeficientes individuales de convección forzada para flujo externo			
Autores		Ecuación	
Varios (Perry & Chilton)		$Nu = a Re^m Pr^{\frac{1}{4}}$	
Condiciones			
<b>Re</b> calculado con <b>D<sub>o</sub></b> (diámetro externo de los tubos individuales) y <b>G<sub>máx.</sub></b> (velocidad másica a través del área mínima libre entre hileras de tubos, normal al flujo).			
Re	m	a = f(disposición)	
		Alineada	Alternada
1 - 100	0,410	0,513	0,650
100 - 300	0,508	0,329	0,416
> 3000	0,600	0,156	0,198

Todas las ecuaciones indicadas pueden corregirse mediante el factor de viscosidad definido por Sieder y Tate, debido a que esta propiedad es la que más varía con la temperatura:

$$\left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14} \quad \text{[IV.19]}$$

A veces se expresa la dependencia del coeficiente de transmisión de calor con las variables del sistema mediante el **factor de transmisión de calor**,  $j_H$ , (Chilton y Colburn), relacionado con el factor de fricción superficial,  $f$ , de la ecuación de Fanning mediante:

$$j_H = \frac{f}{2} \quad \text{[IV.20]}$$

Este factor se define mediante módulos adimensionales:

$$j_H = St (Pr)^{2/3} = \frac{Nu}{Re Pr} (Pr)^{2/3} = \frac{Nu}{Re Pr^{1/3}} \quad \text{[IV.21]}$$

Esta nomenclatura suele utilizarse cuando se analizan procesos en los que es importante el transporte de más de una propiedad.

## IV.6 Cambiadores de calor

Equipos en los que se intercambia energía entre fluidos calientes y fríos.

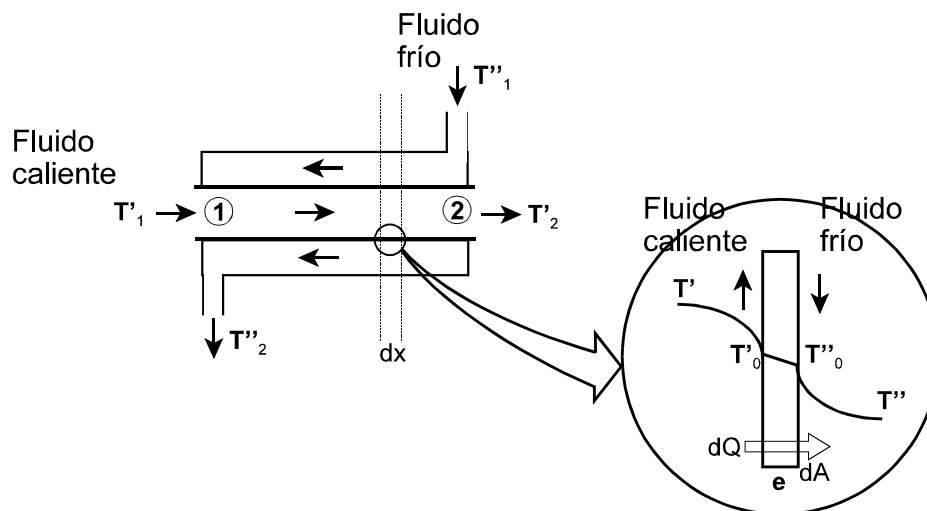
Condiciones técnicas: Cálculo del área necesaria para una operación y tipo de dispositivo utilizado para ello.

Mecanismos involucrados: Convección y, en menor medida, conducción.

### IV.6.1 Cambiador de doble tubo: coeficiente global de transmisión de calor

Dispositivo más sencillo para intercambiar calor entre dos fluidos: sistema de dos tubos concéntricos.

Sólo utilizado para pequeños caudales, pero muy útil para realizar análisis teóricos (**Figura IV.2**).



**Figura IV.2:** Cambiador de calor de doble tubo: perfil transversal de temperaturas.

El caudal de calor que atraviesa la sección transversal puede expresarse en forma diferencial:

$$dQ = \frac{T' - T'_o}{\frac{1}{h' dA'}} = \frac{T'_o - T''_o}{\frac{e}{k dA_{ml}}} = \frac{T''_o - T''}{\frac{1}{h'' dA''}} \quad [IV.22]$$

Como suma de resistencias:

$$dQ = \frac{T' - T''}{\frac{1}{h' dA'} + \frac{e}{k dA_{ml}} + \frac{1}{h'' dA''}} = \frac{T' - T''}{\frac{1}{U dA}} \quad [IV.23]$$

y de forma abreviada:

$$dQ = - U dA \Delta T \quad \text{[IV.24]}$$

El coeficiente global de transmisión de calor,  $U$ , se ha definido como (referido a un área genérica,  $A$ ):

$$\frac{1}{U dA} = \frac{1}{h' dA'} + \frac{e}{k dA_{ml}} + \frac{1}{h'' dA''} \quad \text{[IV.25]}$$

Integrando a todo el cambiador:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h' \frac{A'}{A}} + \frac{e}{k \frac{A_{ml}}{A}} + \frac{1}{h'' \frac{A''}{A}} \quad \text{[IV.26]}$$

El valor de  $U$  generalmente se refiere a las áreas interna o externa; si la longitud de los tubos es constante:

$$\frac{1}{U'} = \frac{1}{h'} + \frac{e}{k \frac{D_{ml}}{D'}} + \frac{1}{h'' \frac{D''}{D'}} \quad \text{[IV.27]}$$
$$\frac{1}{U''} = \frac{1}{h' \frac{D'}{D''}} + \frac{e}{k \frac{D_{ml}}{D''}} + \frac{1}{h''}$$

Si la pared sólida es delgada:

$$D_{ml} \approx D' \approx D'' \quad \text{[IV.28]}$$

Se obtienen las ecuaciones simplificadas:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{U'} = \frac{1}{U''} = \frac{1}{h'} + \frac{e}{k} + \frac{1}{h''} \quad \text{[IV.29]}$$

Si la pared sólida tiene alta conductividad, se obtiene mayor simplificación:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h'} + \frac{1}{h''} \quad \text{[IV.30]}$$

Con el tiempo pueden producirse incrustaciones o corrosión, que disminuye la eficiencia del cambiador; esta resistencia adicional se representa como un “factor de ensuciamiento”, que debe contemplarse en las ecuaciones, una vez que se ha determinado experimentalmente.

## IV.6.2 Cambiador de doble tubo: cálculo del área

El balance macroscópico expresado por la ecuación [IV.24]:

$$dQ = -U dA \Delta T = -U (T' - T'') dA \quad [\text{IV.31}]$$

puede integrarse considerando las relaciones:

$$dQ = -m' C_p' dT' = m'' C_p'' dT'' \quad [\text{IV.32}]$$

ecuación que integrada entre los dos extremos del cambiador permite obtener:

$$Q = m' C_p' (T_1' - T_2') = m'' C_p'' (T_2'' - T_1'') \quad [\text{IV.33}]$$

Poniendo [IV.32](#) de la forma:

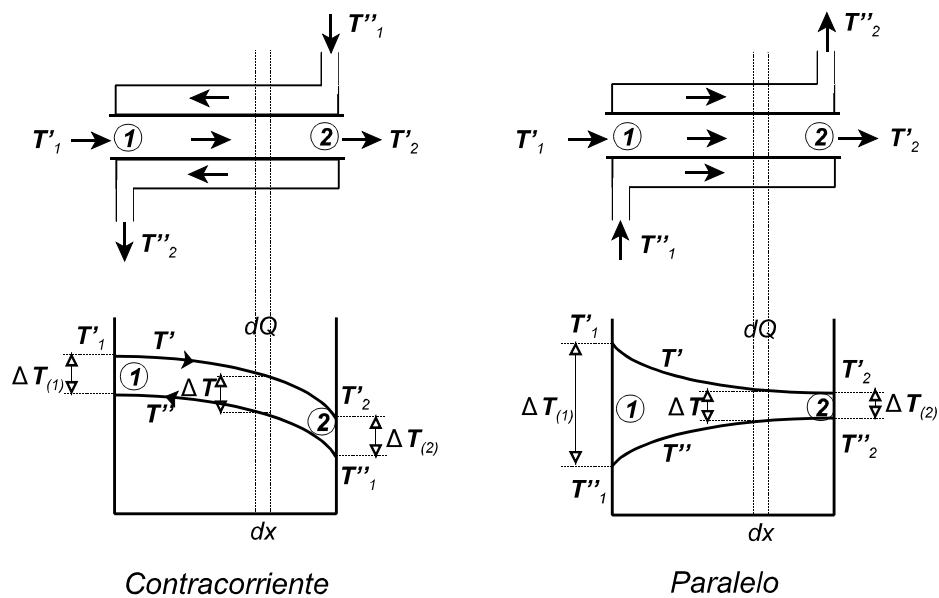
$$dQ = \frac{-dT'}{1} = \frac{dT''}{1} = \frac{-(dT' - dT'')}{\frac{1}{m' C_p'} + \frac{1}{m'' C_p''}} = \frac{-d(T' - T'')}{\frac{1}{m' C_p'} + \frac{1}{m'' C_p''}} \quad [\text{IV.34}]$$

y comparando [IV.31](#) y [IV.34](#) se obtiene:

$$\frac{d\Delta T}{\Delta T} = -U \left( \frac{1}{m' C_p'} + \frac{1}{m'' C_p''} \right) dA \quad [\text{IV.35}]$$

Integrando esta ecuación entre los extremos del cambiador:

$$\ln \frac{\Delta T_{(2)}}{\Delta T_{(1)}} = -U A \left( \frac{1}{m' C_p'} + \frac{1}{m'' C_p''} \right) \quad [\text{IV.36}]$$



**Figura IV.3:** Cambiador de calor de doble tubo: perfiles longitudinales de temperaturas.

Como puede inferirse a partir de la **Figura IV.3**, las expresiones para  $\Delta T_{(1)}$  o  $\Delta T_{(2)}$  son distintas según el tipo de flujo.

Teniendo en cuenta **[IV.33]**, **[IV.36]**, puede ponerse en función de la temperatura:

$$\ln \frac{\Delta T_{(2)}}{\Delta T_{(1)}} = - \frac{U A}{Q} \left[ (T'_1 - T''_1) - (T'_2 - T''_2) \right] \quad \text{[IV.37]}$$

pudiéndose poner de forma general:

$$\ln \frac{\Delta T_{(2)}}{\Delta T_{(1)}} = \frac{U A}{Q} \left[ \Delta T_{(2)} - \Delta T_{(1)} \right] \quad \text{[IV.38]}$$

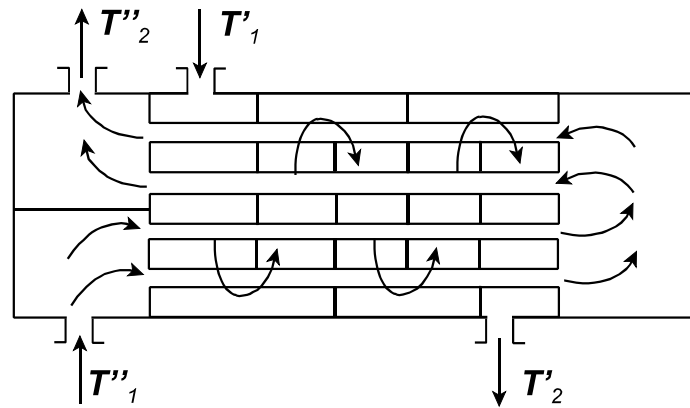
A partir de esta expresión se obtiene la ecuación de diseño integrada para el cambiador de calor de tubos concéntricos:

$$Q = U A \frac{\Delta T_{(2)} - \Delta T_{(1)}}{\ln \frac{\Delta T_{(2)}}{\Delta T_{(1)}}} = U A \Delta T_{ml} \quad \text{[IV.39]}$$

Esta ecuación permite calcular el área del cambiador.

### IV.6.3 Cambiadores multitubulares

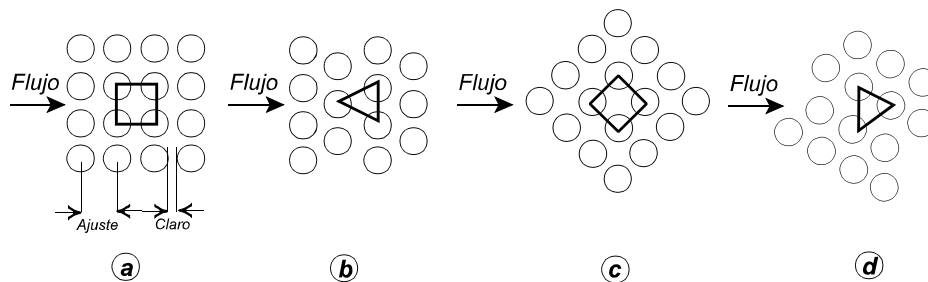
Tipo de calor más utilizado: Cambiador de carcasa y tubos (**Figura IV.4**); un fluido circula por la carcasa y otro por los tubos en varios **pasos**, **m-n**; el mostrado en la figura es **1-2** (1 paso por la carcasa y 2 por los tubos).



**Figura IV.4:** Cambiador de calor de carcasa y tubos 1-2.

En la carcasa se consigue mayor turbulencia en el fluido mediante “tabiques deflectores”, perpendiculares a los tubos.

Los tubos pueden disponerse de varias formas (**Figura IV.5**):



**Figura IV.5:** Disposición de tubos en el haz de un cambiador de calor:

- Ajuste cuadrado.
- Ajuste triangular.
- Ajuste cuadrado girado.
- Ajuste triangular girado.

La integración de los balances de energía resulta compleja, por lo que se usa una ecuación de diseño formalmente igual a la del cambiador de doble tubo, [IV.39] (Bowman, Mueller y Nagle), introduciendo un factor de corrección:

$$Q = U A F_T \Delta T_m \quad \text{[IV.40]}$$

El factor de corrección  $F_T$  se ha calculado experimentalmente para diversos cambiadores y representado en función de 2 parámetros adimensionales:

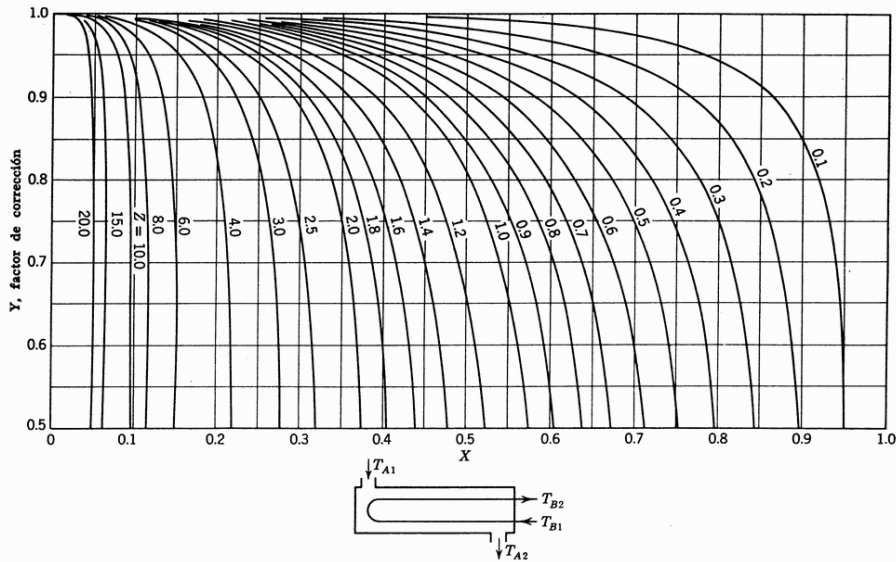
- Relación de capacidades caloríficas,  $Z$ :

$$Z = \frac{m'' C_p''}{m' C_p'} = \frac{T_1' - T_2'}{T_2'' - T_1''} = \frac{\text{Enfriamiento del fluido caliente}}{\text{Calentamiento del fluido frío}} \quad \text{[IV.41]}$$

- Rendimiento de calefacción,  $\eta_c$ :

$$\eta_c = \frac{m'' C_p'' (T_2'' - T_1'')}{m'' C_p'' (T_1' - T_1'')} = \frac{T_2'' - T_1''}{T_1' - T_1''} = \frac{\text{Calor transmitido al fluido frío}}{\text{Calor transmisible máximo}} \quad \text{[IV.42]}$$

La **Figura IV.6** muestra una gráfica de este tipo para un cambiador 1-2 (generalmente no se usan cambiadores con  $F_T < 0,75$ , debido a su ineficacia):



**Figura IV.6:** Factor de corrección para cambiadores de carcasa y tubos 1-2, 1-4 ó 1-6.

## IV.7 Transmisión de calor por radiación

Radiación: Transmisión de energía sin necesidad de medio material en forma de ondas electromagnéticas:

$$c = \frac{c_0}{n} \lambda \nu \quad [\text{IV.43}]$$

Considerando la radiación formada por partículas discretas o “fotones”, su energía puede calcularse mediante la ecuación de Planck:

$$e = h \nu \quad [\text{IV.44}]$$

La radiación que tiene importancia en el flujo de calor se denomina “radiación térmica” y se encuentra en el intervalo del espectro entre 0,1 y 100 micras (**Figura IV.7**):

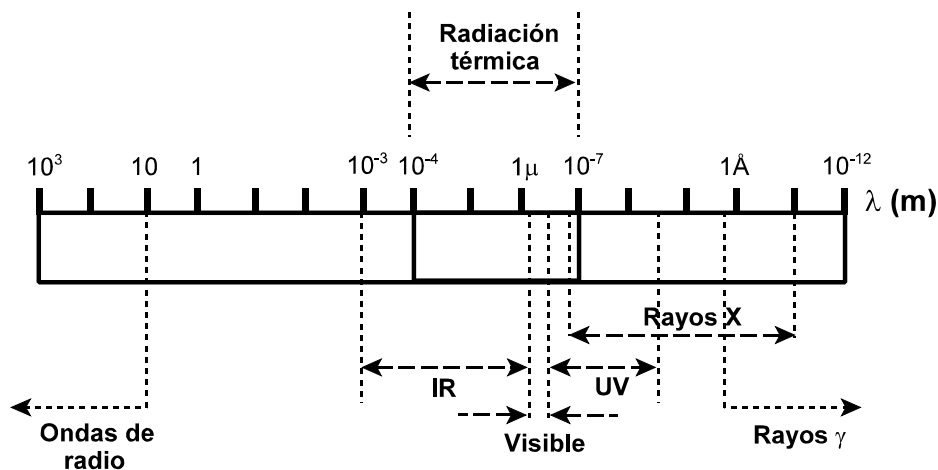


Figura IV.7: Espectro de radiación electromagnética.

### IV.7.1 Recepción de la radiación

La radiación que incide sobre un cuerpo es:

- Absorbida: Elevando la temperatura.
- Reflejada: Devolviéndose al entorno.
- Transmitida: Atravesando sin alteración.

$$q_l \left[ \frac{J}{m^2 s} \right] = q_a + q_r + q_t \quad [IV.45]$$

En fracciones del flujo de calor incidente:

$$1 = \frac{q_a}{q_l} + \frac{q_r}{q_l} + \frac{q_t}{q_l} = a + r + t \quad [IV.46]$$

Se denominan:

- **a**: Absorbancia
- **r**: Reflectancia
- **t**: Transmitancia

Sólo la radiación absorbida puede transformarse en calor; la absorbancia depende de la longitud de onda y de la dirección de la radiación incidente.

Un cuerpo es **transparente**, cuando  $t = 1$ .

Un cuerpo es **refractario** cuando  $r = 1$  (realmente es adiabático y rerradiante, ya que todo lo que absorbe lo emite en las mismas condiciones).

Se define **cuerpo negro** como aquél que absorbe totalmente la radiación térmica (modelo ideal muy útil):

$$\begin{aligned} a_N &= 1 \\ r_N &= 0 \\ t_N &= 0 \end{aligned} \quad [IV.47]$$

## IV.7.2 Emisión de la radiación

Todos los cuerpos a temperatura superior al cero absoluto emiten energía.

Cuando un cuerpo está en equilibrio térmico, la relación entre su poder emisor y su absorbancia sólo depende de la temperatura (ley de Kirchhoff):

$$\left( \frac{q_E}{a} \right)_T = cte \quad [IV.48]$$

Si se aplica esta ecuación a un cuerpo negro ( $a = 1$ ), se concluye que a una temperatura todos los cuerpos negros emiten la misma cantidad de energía y su poder emisor es el máximo posible.

Cuando un cuerpo no es negro, su poder emisor se define introduciendo la **emisividad**:

$$\epsilon = \frac{q_E}{q_{EN}} \quad [IV.49]$$

en muchos casos la emisividad es aproximadamente igual a la absorbancia (a la misma temperatura); esta sustancia se conoce como **cuerpo gris**.

La relación entre la densidad de flujo de energía emitida y su temperatura viene dada por la ley de Stephan-Boltzmann:

$$q_E \left[ \frac{J}{m^2 s} \right] = \epsilon \sigma T^4 \quad [IV.50]$$

## IV.8 Intercambio de radiación entre superficies

Son numerosos los casos en que se produce intercambio de radiación entre superficies separadas por medios no absorbentes.

El caso ideal de intercambio de radiación se produce entre cuerpos negros que se ven mutuamente; el calor neto intercambiado será:

$$q_{12} = \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad \text{[IV.51]}$$

Los problemas reales difieren en los siguientes aspectos:

- Una o ambas superficies ven otras superficies: Como la radiación incidente depende del ángulo de incidencia, habrá que tener en cuenta los ángulos de visión relativos entre las superficies.
- Ninguna superficie real es negra: Se tratan normalmente superficies exclusivamente negras, negras y refractarias o grises y refractarias.

Se hace necesario corregir la ecuación anterior mediante un factor de corrección, quedando genéricamente:

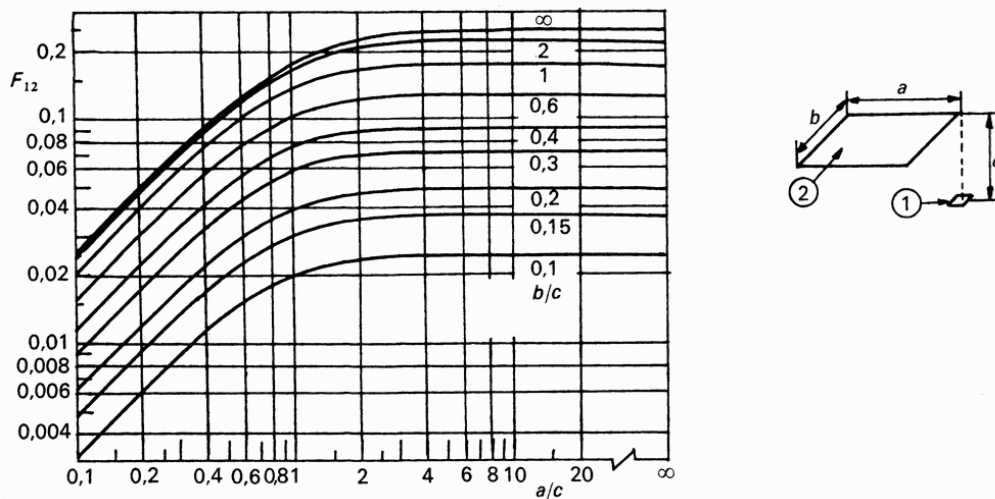
$$Q \left[ \frac{J}{s} \right] = F A \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad \text{[IV.52]}$$

### IV.8.1 Sistemas de superficies negras: factores geométricos de visión

**Factor geométrico de visión:** Relación entre el caudal de radiación que, procedente de la primera superficie, es interceptado por la segunda, y el caudal de radiación total emitido por la primera:

$$F_{ji} = \frac{Q_{j \rightarrow i}^{(l)}}{Q_j^{(e)}} \quad [\text{IV.53}]$$

Generalmente se presentan los factores de visión de forma gráfica para ciertas geometrías (**Figura IV.8**):



**Figura IV.8:** Factor de visión desde un elemento diferencial de superficie a un rectángulo paralelo al mismo.

Los factores de visión cumplen una serie de principios y propiedades, que permiten la relación entre ellos:

- Reciprocidad:

$$A_j F_{ji} = A_i F_{ij} \quad \text{[IV.54]}$$

- Conservación:

$$\sum F_{ji} = 1 \quad \text{[IV.55]}$$

- Invisibilidad:

$$F_{jj} = 0 \quad \text{[IV.56]}$$

- Aditividad:

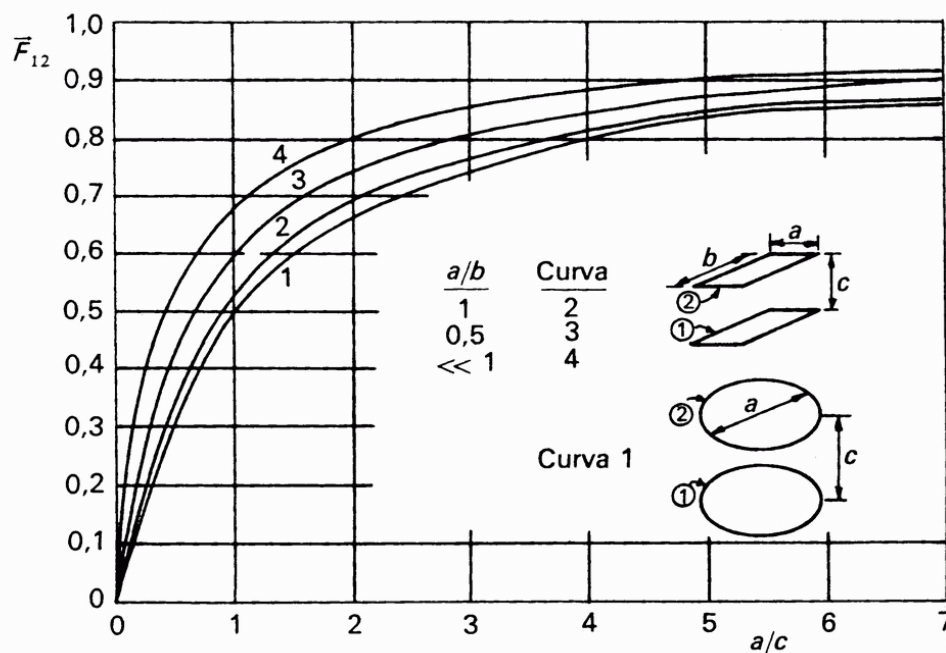
$$F_{j(ikt)} = F_{ji} + F_{jk} + F_{jl} \quad \text{[IV.57]}$$

## IV.8.2 Sistemas de superficies negras y refractarias: factores refractarios

**Factor refractario:** Relación entre el caudal de radiación que llega de la primera superficie a la segunda, bien directamente o indirectamente a través de superficies refractarias, y el caudal de radiación total emitido por la primera:

$$\bar{F}_{ji} = \frac{Q_{j-i}^{(i)} + Q_{j-\Sigma R-i}^{(i)}}{Q_j^{(e)}} \quad [\text{IV.58}]$$

Los factores refractarios cumplen los principios de reciprocidad y conservación y para algunas configuraciones sencillas se encuentran representados gráficamente (**Figura IV.9**):



**Figura IV.9:** Factor refractario entre dos superficies rectangulares o circulares iguales y paralelas.

### IV.8.3 Sistemas de superficies grises y refractarias: factores grises

**Factor gris:** Relación entre el caudal de radiación que llega de la primera superficie a la segunda, ambas grises, bien directamente o indirectamente a través de las superficies refractarias, siendo parcialmente absorbido por la misma, y el caudal que emitiría una superficie negra de igual área que la de la primera, a la temperatura de ésta:

$$\mathcal{F}_{ji} = \frac{A_j B_{j \rightarrow i} + A_j B_{j \rightarrow \Sigma R \rightarrow i}}{A_j \sigma T_j^4} \quad [\text{IV.59}]$$

Los factores grises cumplen el principio de reciprocidad; el principio de conservación queda de la forma:

$$\sum \mathcal{F}_{ij} = \epsilon_j \quad [\text{IV.60}]$$

El cálculo de factores grises suele ser muy complejo, pero existen dos casos particulares con ecuaciones sencillas:

- Dos superficies grises grandes, iguales, paralelas y muy próximas:

$$\mathcal{F}_{12} = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1} \quad [\text{IV.61}]$$

- Dos superficies grises (una fuente y un receptor) y  $R$  superficies refractarias:

$$\mathcal{F}_{12} = \frac{1}{\frac{1}{F_{12}} + \left( \frac{1}{\epsilon_1} - 1 \right) + \frac{A_1}{A_2} \left( \frac{1}{\epsilon_2} - 1 \right)} \quad [\text{IV.62}]$$

## IV.9 Intercambio de radiación entre superficies y gases

Los gases generalmente son transparentes a la radiación, pero los gases de combustión (dióxido de carbono y vapor de agua) absorben radiación, lo que influye sobre el diseño de unidades de combustión.

Si la envoltura del gas se comportase como negra, el calor neto intercambiado entre el gas y las superficies sería:

$$Q_{G \leftrightarrow S} \left[ \frac{J}{s} \right] = A_s \sigma \left( \epsilon_G T_G^4 - a_{GS} T_S^4 \right) \quad [IV.63]$$

Si la envoltura del gas se comportase como gris, se producirían incidencias sucesivas; si la emisividad de la superficie es superior a 0,8, puede usarse la ecuación aproximada:

$$Q_{G \leftrightarrow S} \left[ \frac{J}{s} \right] = A_s \sigma \frac{\epsilon_s + 1}{2} \left( \epsilon_G T_G^4 - a_{GS} T_S^4 \right) \quad [IV.64]$$

# **TEMA V: EQUIPOS DE OPERACIÓN**

## V.1 La selección del equipo

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

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

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

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

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

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

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

## V.2 Equipos para operaciones de separación

### Adsorción / Desorción (Figura V.1):

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

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

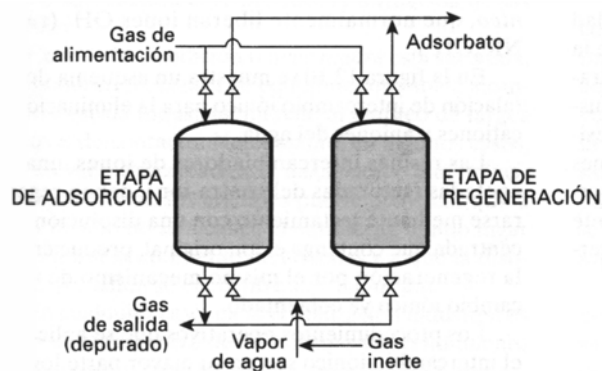


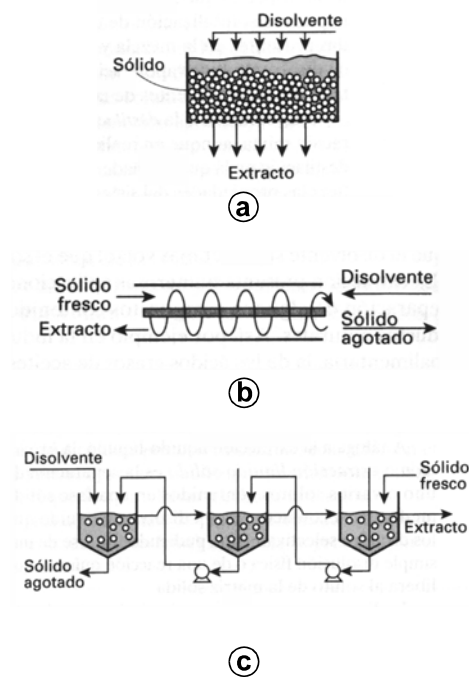
Figura V.1: Adsorción por ciclos.

### Lixiviación(Figura V.2):

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 V.2:** Lixiviación:

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

### Intercambio iónico (Figura V.3):

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

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

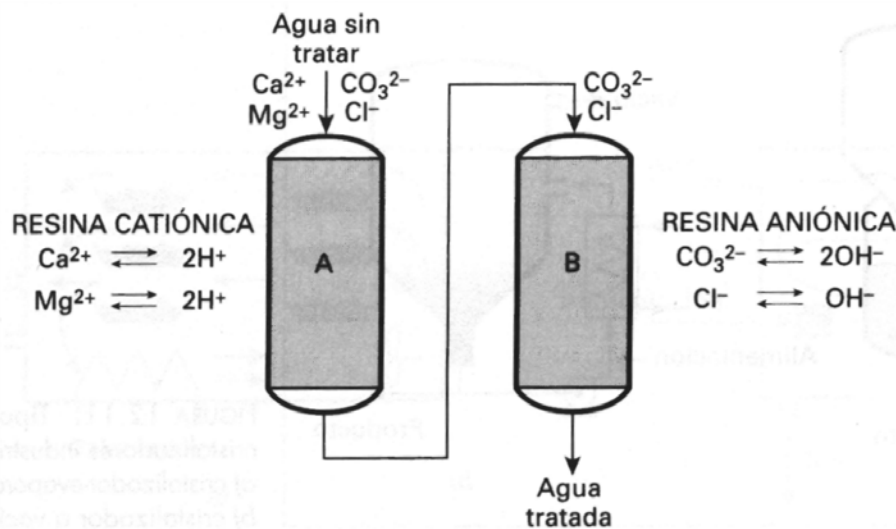


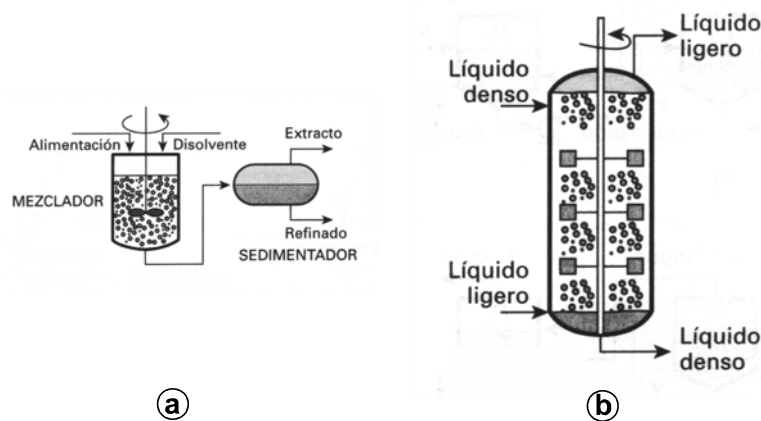
Figura V.3: Intercambio iónico.

### Extracción (Figura V.4):

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

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

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



**Figura V.4:** Extractores de contacto discontinuo:  
a) Mezclador-sedimentador.  
b) Columna de extracción (agitada).

### Destilación / Rectificación (Figura V.5):

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

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

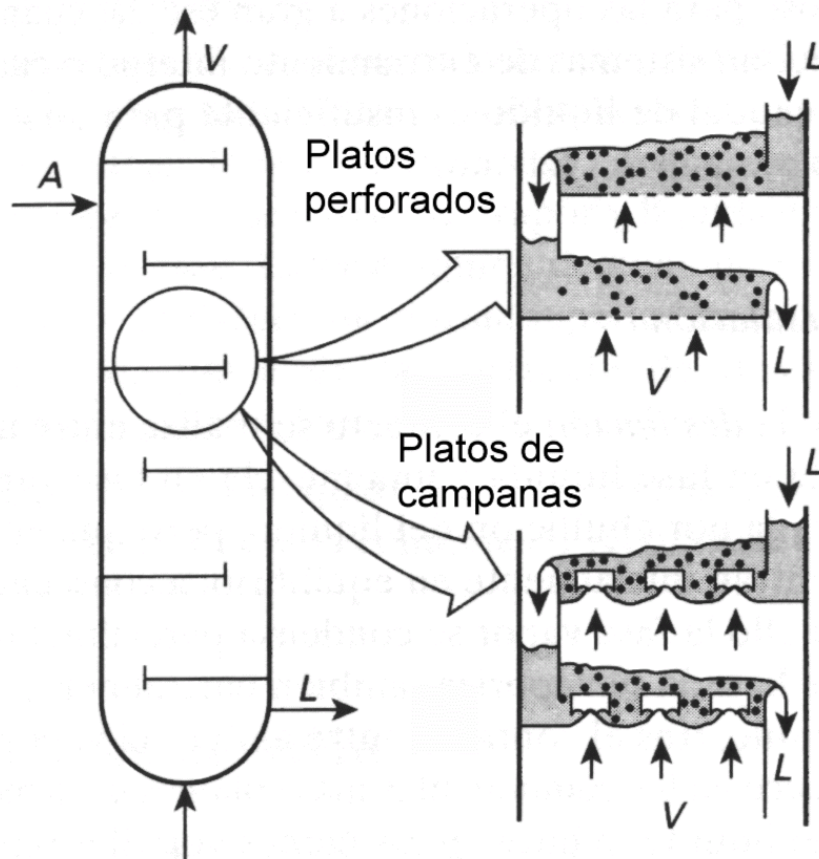


Figura V.5: Columna de platos.

### Absorción / Desabsorción (Figura V.6):

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.

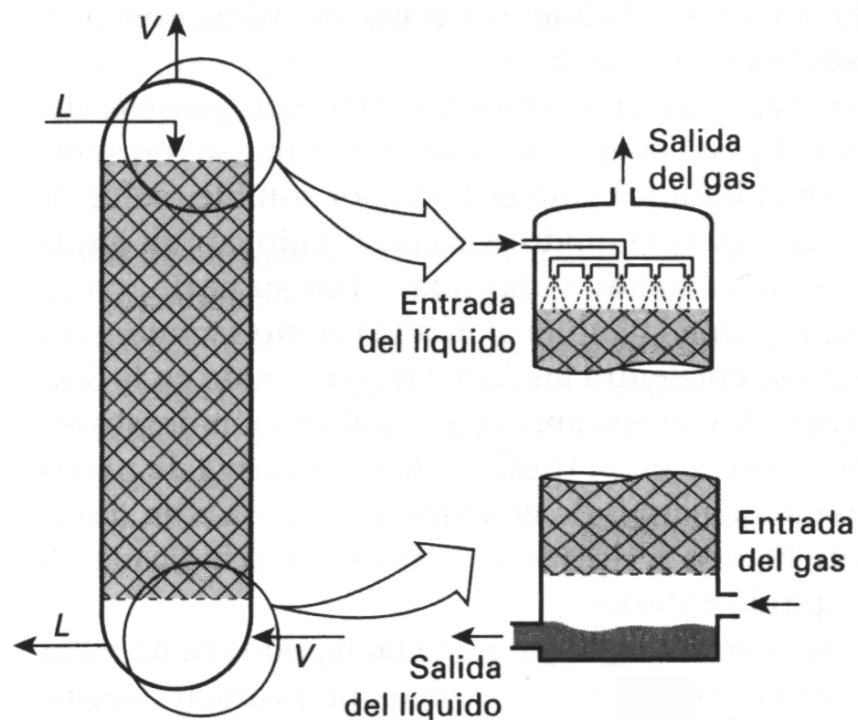
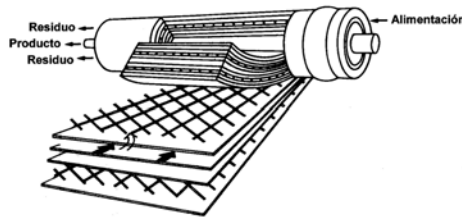


Figura V.6: Columna de relleno.

**Procesos con membranas (Figura V.7):**

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

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

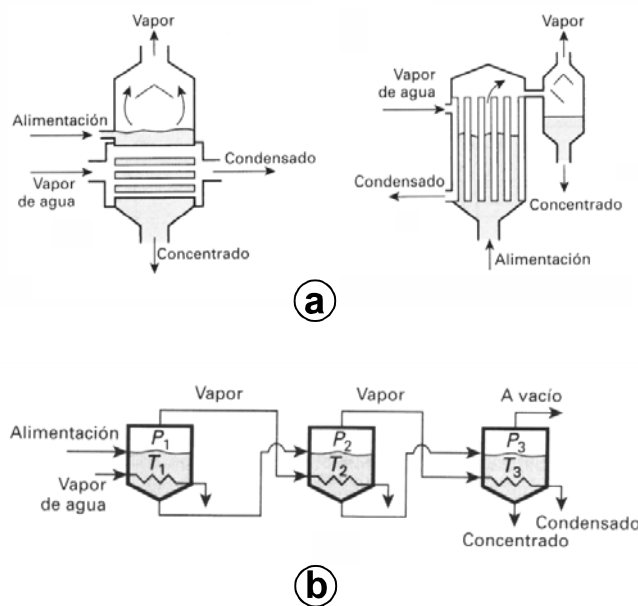


**Figura V.7:** Cartucho para ósmosis inversa.

### Evaporación (Figura V.8):

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

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



**Figura V.8:**

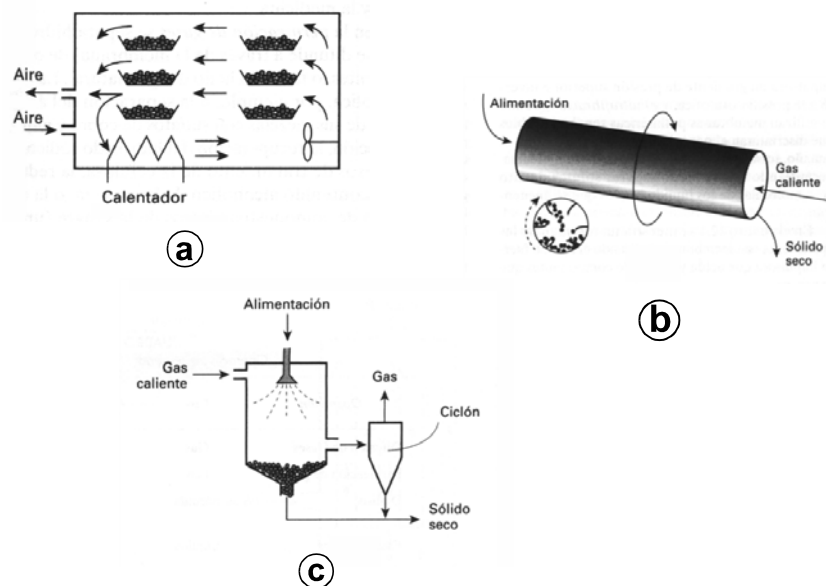
- a) Evaporadores de tubos.
- b) Evaporación en múltiple efecto.

### Secado / Liofilización / Sublimación (Figura V.9):

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.



**Figura V.9:** Secaderos:

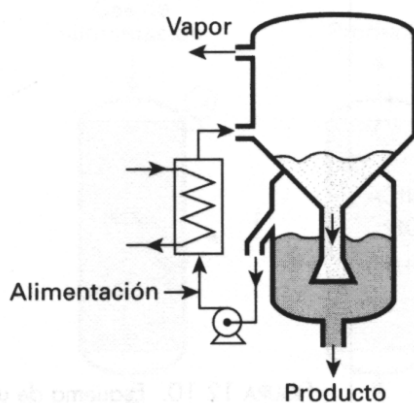
- De bandejas.
- Rotativo.
- De pulverización.

### **Cristalización (Figura V.10):**

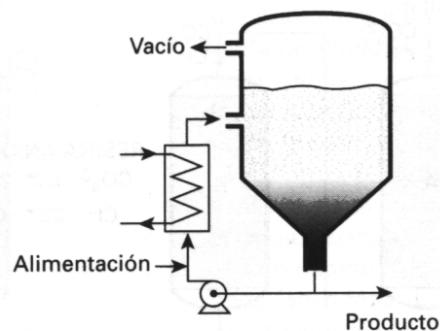
La cristalización se lleva a cabo en dispositivos denominados **cristalizadores**, cuyo tipo y modo de operación dependen de la forma de la curva de solubilidad y de la naturaleza de la disolución. Si bien en algunas aplicaciones se emplea la operación por cargas, en general los cristalizadores operan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

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

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



(a)



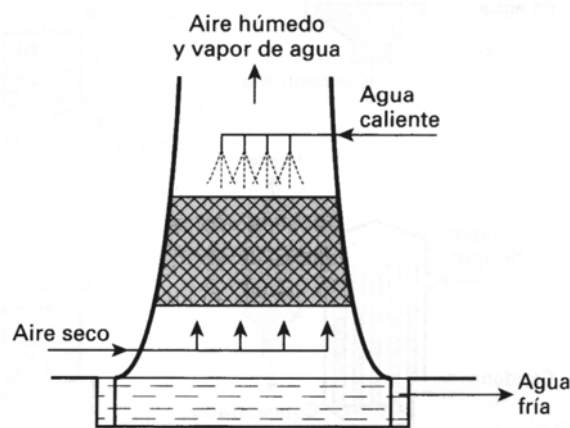
(b)

**Figura V.10:** Cristalizadores continuos:  
a) Cristizador- evaporador.  
b) Cristizador de vacío.

### Interacción aire - agua (Figura V.11):

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

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



**Figura V.11:** Torre de enfriamiento de agua.

## Filtración (Figura V.12):

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.

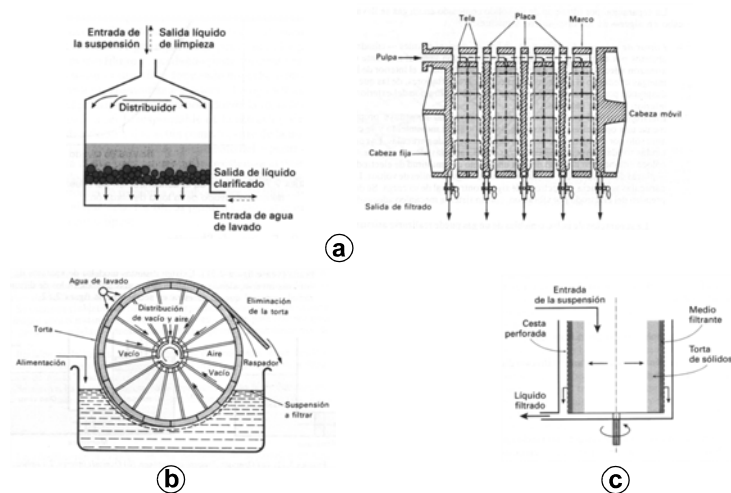


Figura V.12: Filtros:

- De presión.
- De vacío.
- Centrífugo.

### Sedimentación (Figura V.13):

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

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

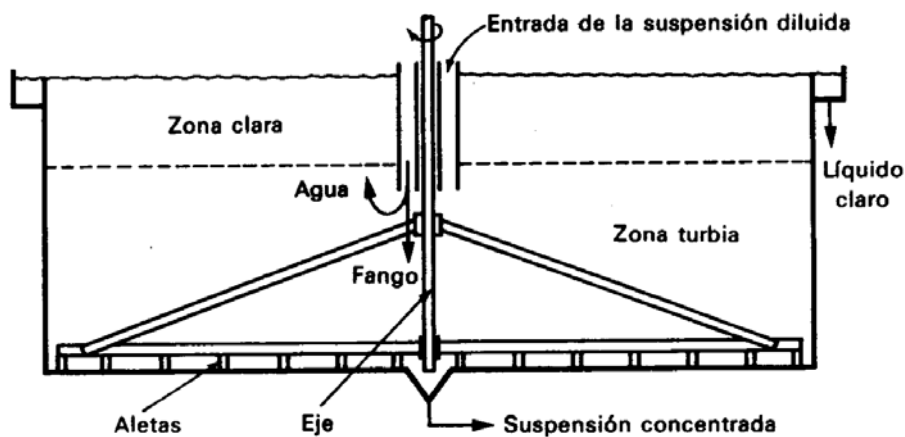


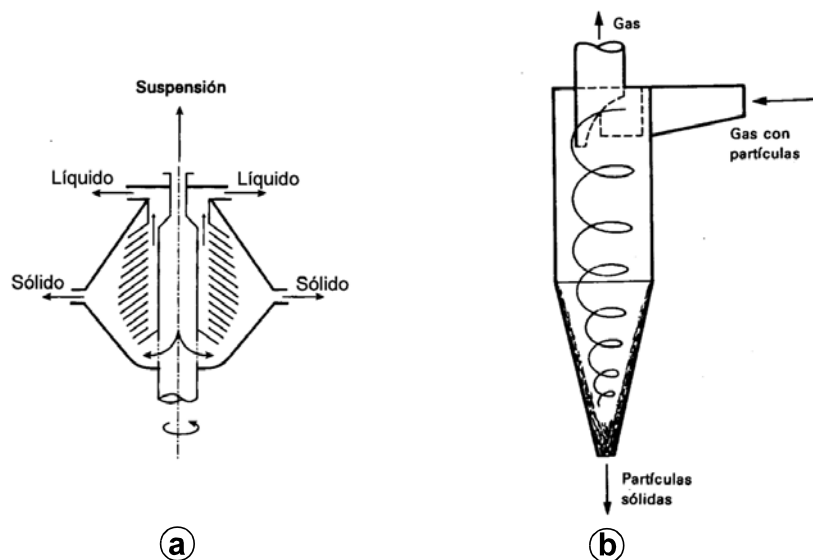
Figura V.13: Sedimentador

### Centrifugación (Figura V.14):

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

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

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



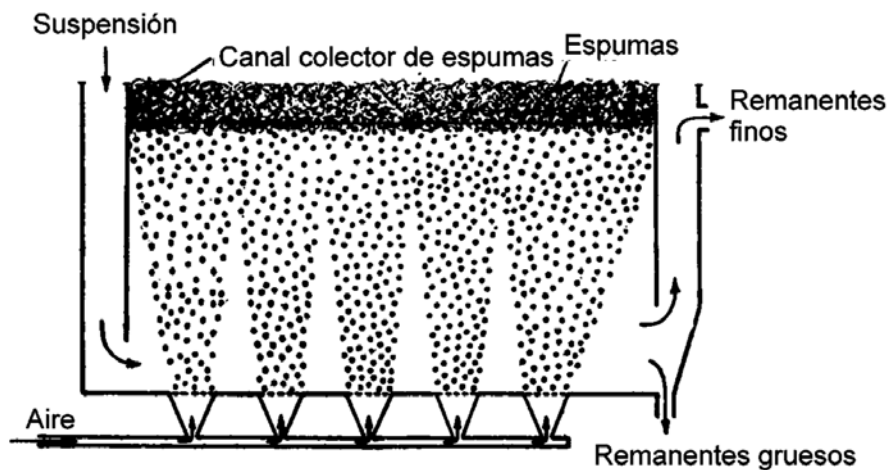
**Figura V.14:** Aparatos de centrifugación:

- a) Centrífuga de discos.
- b) Ciclón.

### Flotación (Figura V.15):

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

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



**Figura V.15:** Célula neumática de flotación.

### V.3 Equipos para flujo de fluidos

#### Impulsión de líquidos (Figura V.16):

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

Pueden distinguirse dos tipos principales de bombas:

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

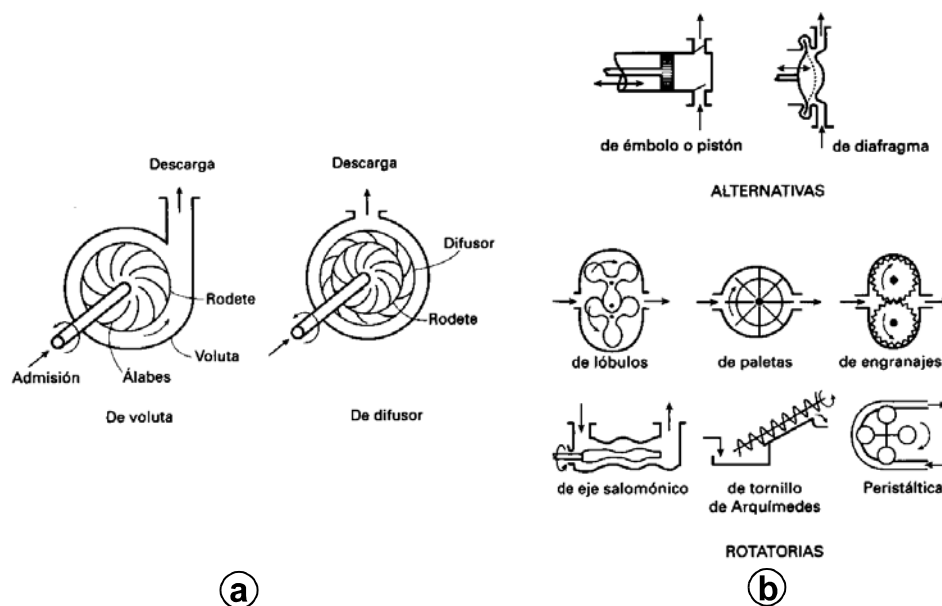


Figura V.16: Bombas:

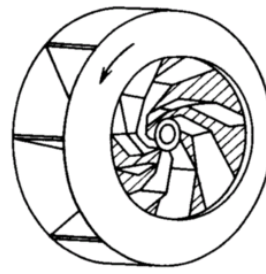
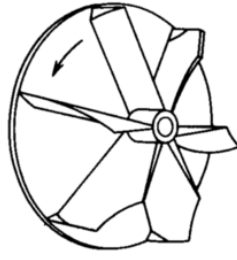
- a) Centrífugas.
- b) Volumétricas.

### **Impulsión de gases (Figura [V.17](#)):**

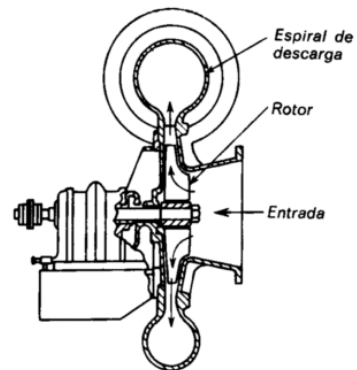
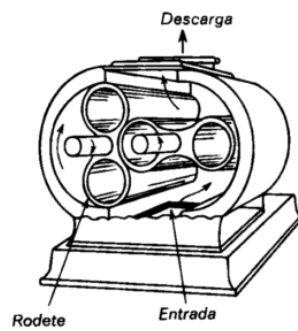
Los aparatos utilizados para impulsar gases se clasifican según el intervalo de aumento de presión que pueden producir; las presiones más altas pueden conseguirse con más de una etapa de operación.

Cabe distinguir entre los tres tipos principales de dispositivos:

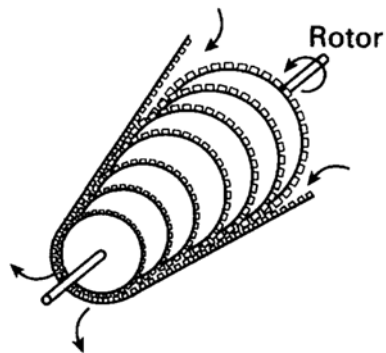
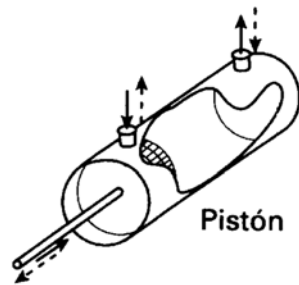
- Los **ventiladores** proporcionan normalmente caudales elevados de gas, con un pequeño aumento de presión; los gases son impulsados, no comprimidos. Generalmente son centrífugos.
- Las **soplantes** son dispositivos que pueden proporcionar caudales medianos, con aumento de presión intermedio. Pueden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



a



b



c

**Figura V.17:** Aparatos de impulsión de gases:  
a) Rodetes de ventiladores.  
b) Soplantes.  
c) Compresores.

### Regulación de flujo (Figura V.18):

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

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

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

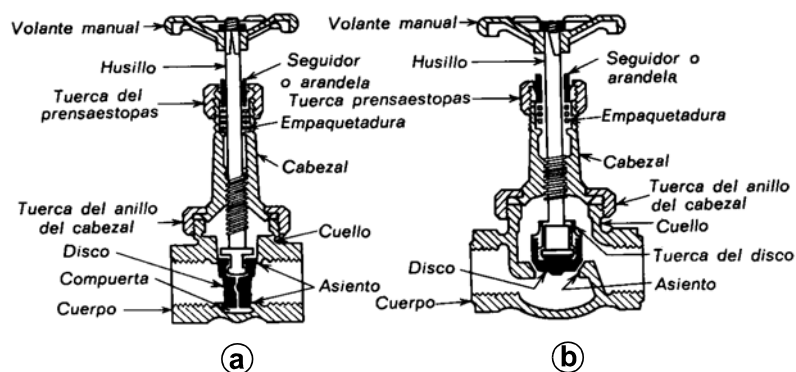


Figura V.18: Válvulas:

- De compuerta.
- De asiento.

### Fluidización (Figura V.19):

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

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

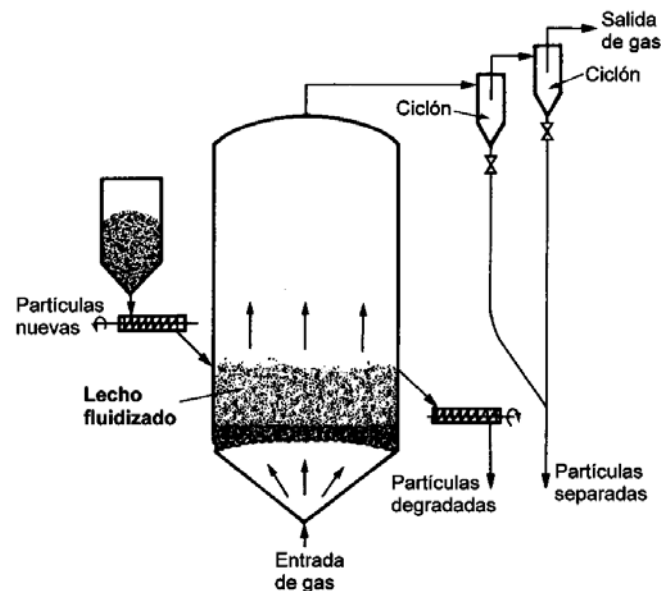


Figura V.19: Fluidización.

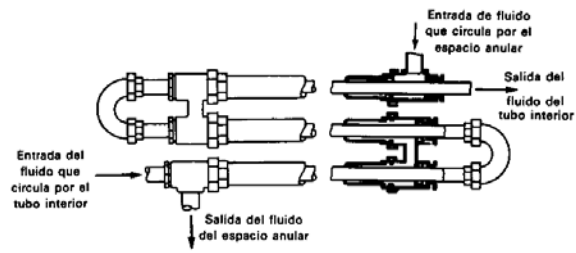
## V.4 Equipos para transmisión de calor

### Intercambio de calor sin cambio de fase (Figura [V.20](#)):

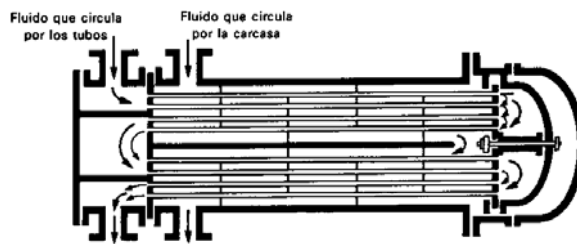
Los equipos donde se intercambia calor entre fluidos sin que se produzca cambio de fase se denominan **cambiadores de calor** y son unos de los dispositivos más utilizados en los procesos químicos, donde siempre es necesario proporcionar a las distintas corrientes sus niveles térmicos adecuados, además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

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

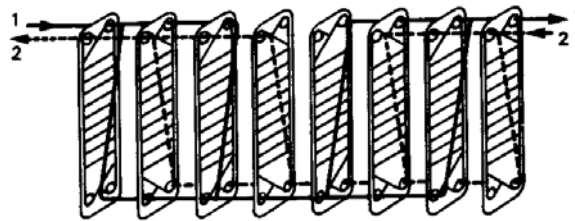
- Los **cambiadores de calor de doble tubo** están constituidos por dos tubos concéntricos, por los que circula un fluido por el interior del tubo interno y otro fluido por el espacio anular; intercambian calor a través de la pared que separa ambos fluidos.
- Los **cambiadores de calor de carcasa y tubos**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



(a)



(b)



(c)

**Figura V.20:** Cambiadores de calor:  
 a) De doble tubo.  
 b) De carcasa y tubos (2-4).  
 c) De placas.

## V.5 Equipos para reacciones químicas

### Reacciones homogéneas (Figura V.21):

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

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

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

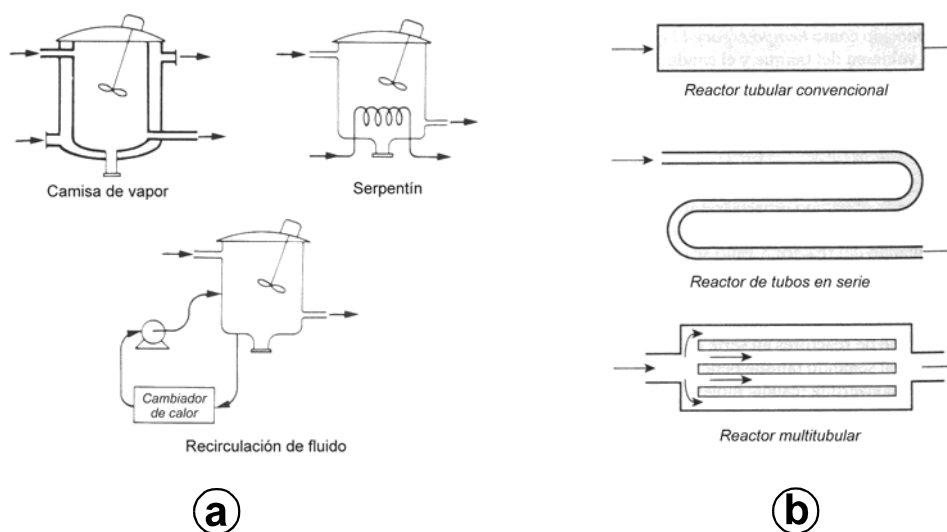


Figura V.21: Reactores homogéneos:

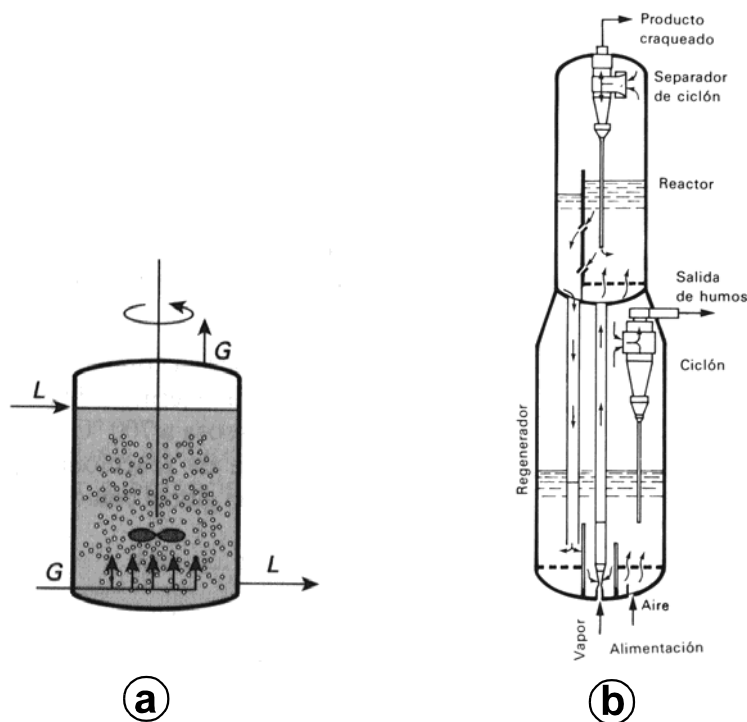
- Tipo tanque agitado.
- Tubulares.

### Reacciones heterogéneas (Figura V.22):

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 V.22:** Reactores heterogéneos:  
a) Contactor de burbujeo.  
b) Lecho fluidizado.

# **TEMA VI: OPERACIONES DE SEPARACIÓN ESCOGIDAS, II**

## VI.1 Criterios de selección de las operaciones

Aplicación complementaria de las ecuaciones de conservación.

Complejidad en el planteamiento de las ecuaciones:

- Balances microscópicos (ecuaciones diferenciales).
- Control de más de un mecanismo de transporte.
- Más de dos componentes involucrados.
- Operación en estado no estacionario.

Ejemplos de aplicación de balances de las propiedades de transporte en las operaciones:

- Absorción
- Extracción
- Interacción aire-agua
- Filtración

## VI.2 Absorción

Operación que consiste en poner un gas en contacto con un líquido para que disuelva determinados componentes del gas y los separe.

Se ponen ambas fases en contacto continuo y flujo en contracorriente en una columna de relleno, donde se favorece la transferencia de materia entre ambas fases.

El **soluto** se transfiere de la fase gaseosa a la fase líquida, ya que su concentración excede a la de equilibrio a lo largo de toda la columna (potencial impulsor).

Parámetros principales de la columna:

- **Diámetro:** Depende de las condiciones fluidodinámicas de ambas corrientes.
- **Grado de separación:** Depende de la relación entre ambas corrientes.
- **Altura:** Determina el volumen de la columna y, por tanto, su coste.

### VI.2.1 Datos de equilibrio y ecuaciones cinéticas

Se dispone de datos de equilibrio de presión parcial (fase gaseosa) frente a concentración (fase líquida); se facilitan los cálculos utilizando fracciones molares:

$$y = \frac{P}{\pi} \quad (\text{fase gaseosa})$$
$$x = \frac{C}{\rho_M} \quad (\text{fase líquida})$$

[VI.1]

El diagrama de equilibrio **x-y** generalmente es una curva, pero para disoluciones diluidas suele cumplirse la ley de Henry:

$$y = H x \quad \text{[VI.2]}$$

La velocidad de transporte se expresa en función de los coeficientes individuales de transferencia de materia:

$$(N)_g \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = k_y (y - y_i)$$
$$(N)_l \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = k_x (x_i - x)$$

[VI.3]

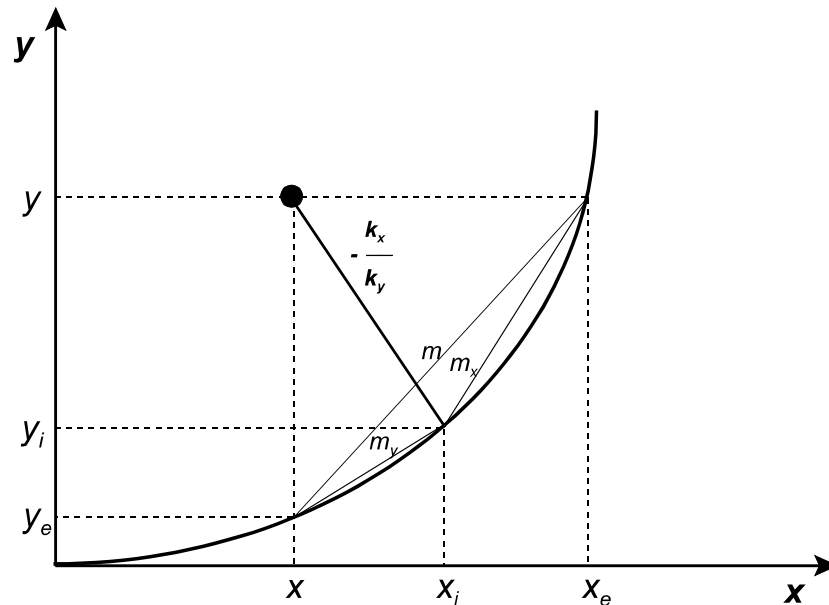
Como el soluto se transfiere entre las fases en estado estacionario, se consideran tres resistencias al transporte dispuestas en serie; generalmente la que opone la interfase es despreciable, por lo que:

$$N = k_y (y - y_i) = k_x (x_i - x) \quad \text{[VI.4]}$$

o, lo que es lo mismo:

$$\frac{y - y_i}{x - x_i} = - \frac{k_x}{k_y} \quad \text{[VI.5]}$$

Recta en el diagrama **x-y** (**recta de reparto**) que une el punto que representa el soluto con el que representa la interfase, situado sobre la curva de equilibrio (**Figura VI.1**).



**Figura VI.1:** Diagrama de equilibrio gas-líquido: Concentraciones de interfase y equilibrio.

Características de la recta de reparto:

- Si es predominante la **resistencia de la fase líquida** (el soluto es poco soluble en el líquido):

$$k_x \ll k_y \quad [VI.6]$$

$$y \approx y_i$$

y la recta de reparto tenderá a ser **horizontal**.

- Si es predominante la **resistencia de la fase gaseosa** (el soluto es muy soluble en el líquido):

$$k_y \ll k_x \quad [VI.7]$$

$$x \approx x_i$$

y la recta de reparto tenderá a ser **vertical**.

Como no se pueden determinar las composiciones de la interfase se usan **coeficientes globales de transferencia de materia**, referidos al equilibrio:

$$N = K_y (y - y_e) = K_x (x_e - x) \quad \text{[VI.8]}$$

A partir de las ecuaciones [VI.4] y [VI.8] pueden relacionarse los coeficientes individuales y globales.

Definiendo las pendientes de las cuerdas:

$$m_y = \frac{y_i - y_e}{x_i - x}$$

$$m_y = \frac{y - y_i}{x_e - x_i} \quad \text{[VI.9]}$$

$$m = \frac{y - y_e}{x_e - x}$$

se pueden obtener las relaciones:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + m_y \frac{1}{k_x}$$

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{m_x} \frac{1}{k_y} \quad \text{[VI.10]}$$

$$\frac{1}{K_y} = \frac{m}{K_x}$$

Si se cumple la ley de Henry, la curva de equilibrio será una recta, todas las cuerdas serán iguales y:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{H}{K_x} = \frac{1}{k_y} + H \frac{1}{k_x} \quad \text{[VI.11]}$$

## VI.2.2 Balances de materia macroscópicos: Condiciones operativas

Definición de **razones molares**:

$$X = \frac{\text{kmol de soluto en el líquido}}{\text{kmol de líquido (inerte)}} \quad \text{[VI.12]}$$

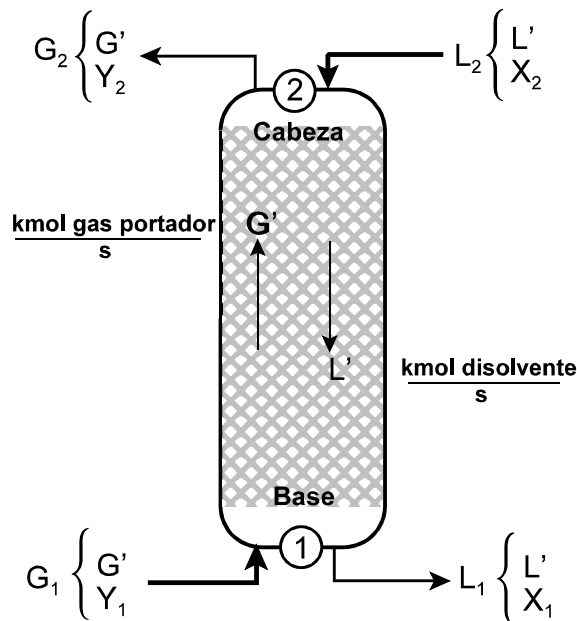
$$Y = \frac{\text{kmol de soluto en el gas}}{\text{kmol de gas (inerte)}}$$

Relación con otras composiciones:

$$Y = \frac{y}{1 - y} = \frac{P}{\pi - P} \quad (\text{fase gaseosa})$$

$$X = \frac{x}{1 - x} = \frac{C}{\rho_M - C} \quad (\text{fase líquida}) \quad \text{[VI.13]}$$

Se utilizan caudales molares de líquido ( $L'$ ) y gas ( $G'$ ), **exentos de soluto**: se mantienen constantes a lo largo de la columna.



**Figura VI.2:** Corrientes en una columna de absorción.

Balance macroscópico alrededor de la columna (**Figura VI.2**):

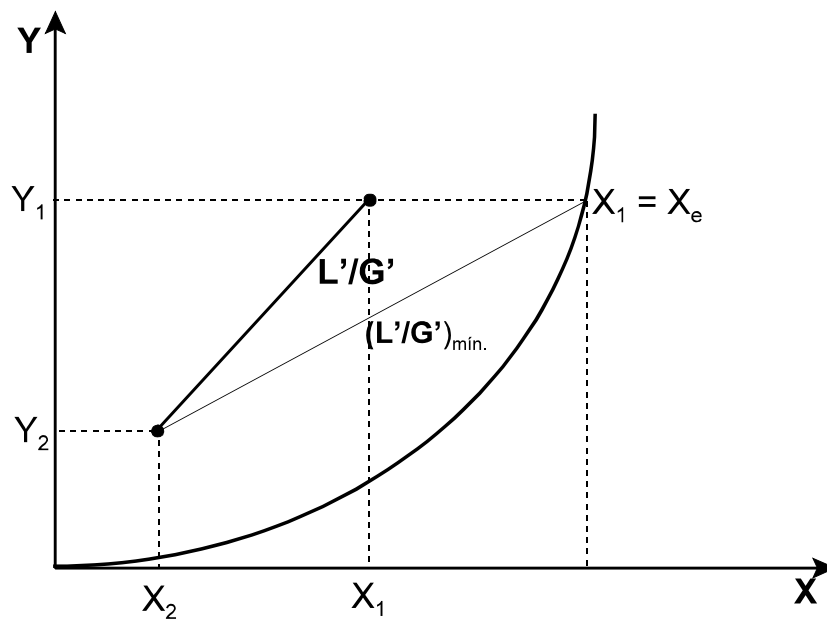
$$G' Y_1 + L' X_2 = L' X_1 + G' Y_2 \quad [\text{VI.14}]$$

de donde:

$$\frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} = \frac{L'}{G'} \quad [\text{VI.15}]$$

Recta en el diagrama **x-y** (**recta operativa**) que une los puntos que representan los dos extremos de la columna.

La pendiente de la recta operativa (**L'/G'**) viene determinada por el caudal de líquido y permite analizar las condiciones de operación de la columna (**Figura VI.3**).



**Figura VI.3:** Condiciones operativas límites de una columna de absorción.

Si se disminuye  $L'$ , la composición de la fase líquida de salida ( $X_1$ ) aumenta hasta su valor de equilibrio; en este caso no hay potencial impulsor y se tendría una columna de altura infinita.

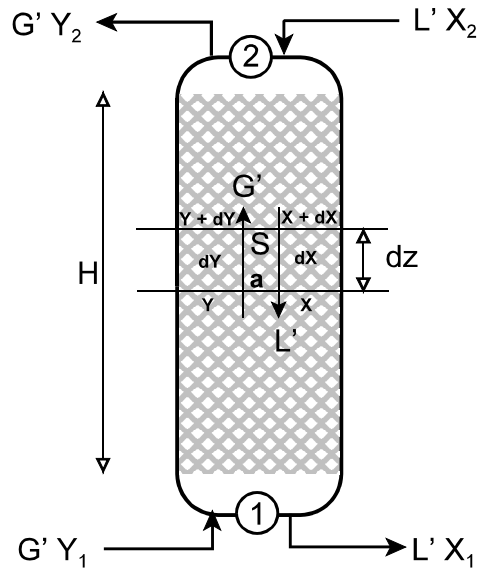
Si se aumenta  $L'$ , se obtendrían potenciales impulsores grandes, columnas de pequeña altura, pero disoluciones líquidas muy diluidas.

El óptimo económico se suele lograr cuando:

$$\left(\frac{L'}{G'}\right)_{opt.} \approx 1,4 \left(\frac{L'}{G'}\right)_{min.} \quad [VI.16]$$

### VI.2.3 Balances de materia microscópicos: Altura de la columna

Balance microscópico en un elemento diferencial de columna (Figura VI.4.):



**Figura VI.4:** Esquema de los elementos diferenciales de una columna de absorción.

La superficie de transporte puede ponerse como:

$$dA = a dV = a S dz \quad \text{[VI.17]}$$

Si se trabaja con disoluciones diluidas:

$$Y \approx \frac{P}{\pi} = y \quad \text{[VI.18]}$$

$$X \approx \frac{C}{\rho_M} = x$$

y además:

$$G = G' \quad \text{[VI.19]}$$

$$L = L'$$

El soluto que se transfiere puede expresarse como:

$$dW \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = G' dY = L' dX \quad \text{[VI.20]}$$

y también mediante la ecuación cinética:

$$dW \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = - N \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] dA \left[ \text{m}^2 \right] = N a S dz \quad \text{[VI.21]}$$

De ambas ecuaciones:

$$dz = - \frac{G'}{N a S} dY = - \frac{L'}{N a S} dX \quad \text{[VI.22]}$$

La integración del primer miembro da la altura de la columna; según los coeficientes y los datos de las fases que se utilicen, se obtiene un conjunto de **ecuaciones equivalentes**:

- Fase gaseosa:

- Coeficiente individual:

$$h = \frac{\frac{G'}{S}}{k_y a} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{(Y - Y_i)} \quad \text{[VI.23]}$$

- Coeficiente global:

$$h = \frac{\frac{G'}{S}}{(K_y a)_{\text{medio}}} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{(Y - Y_e)} \quad \text{[VI.24]}$$

- Fase líquida:

- Coeficiente individual:

$$h = \frac{\frac{L'}{S}}{k_x a} \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{(X_i - X)} \quad \text{[VI.25]}$$

- Coeficiente global:

$$h = \frac{\frac{L'}{S}}{(K_x a)_{\text{medio}}} \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{(X_e - X)} \quad \text{[VI.26]}$$

Estas ecuaciones merecen las siguientes observaciones:

- Los coeficientes individuales se suelen considerar constantes; los coeficiente globales sólo lo son si la línea de equilibrio es recta o si controla una de las fases por lo que se suelen utilizar valores medios constantes
- Frecuentemente se utilizan los **coeficientes volumétricos**, producto de los respectivos coeficientes por la superficie específica del relleno.
- Las integrales no tienen solución analítica, ya que a cada valor de **X,Y** le corresponde uno interfacial o uno de equilibrio.
- Los términos externos a la integral son constantes y tienen unidades de longitud (**altura de la unidad de transferencia**); las integrales son adimensionales y varían según el grado de separación deseado (**número de unidades de transferencia**); así pues:

$$h = H_j \cdot N_j \quad \text{[VI.27]}$$

Si se cumple la ley de Henry, el potencial impulsor puede sustituirse por la media logarítmica entre los extremos de la columna, quedando las ecuaciones simplificadas:

$$N_G = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{(Y - Y_i)} = \frac{1}{(Y - Y_i)_{ml}} \int_{Y_2}^{Y_1} dY = \frac{Y_2 - Y_1}{(Y - Y_i)_{ml}} \quad [\text{VI.28}]$$

$$N_G = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{(Y - Y_e)} = \frac{1}{(Y - Y_e)_{ml}} \int_{Y_2}^{Y_1} dY = \frac{Y_2 - Y_1}{(Y - Y_e)_{ml}} \quad [\text{VI.29}]$$

$$N_I = \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{(X_i - X)} = \frac{1}{(X_i - X)_{ml}} \int_{X_2}^{X_1} dX = \frac{X_2 - X_1}{(X_i - X)_{ml}} \quad [\text{VI.30}]$$

$$N_L = \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{(X_e - X)} = \frac{1}{(X_e - X)_{ml}} \int_{X_2}^{X_1} dX = \frac{X_2 - X_1}{(X_e - X)_{ml}} \quad [\text{VI.31}]$$

### VI.3 Extracción

Operación de separación en la que se añade a una mezcla líquida (**soluto** + cosoluto) un **disolvente** líquido ajeno, para separar el soluto.

Se mezclan las dos fases para conseguir la transferencia de soluto y luego se separan en:

- **Extracto:** Predomina el disolvente.
- **Refinado:** Predomina el cosoluto.

Finalmente hay que recuperar el disolvente.

Usos alternativos a la destilación:

- Cuando la destilación requiere cantidades de calor excesivas, porque la volatilidad relativa es muy próxima a la unidad o porque las presiones de vapor son muy bajas.
- Cuando la temperatura requerida por la destilación puede descomponer componentes de la mezcla.

La elección del disolvente es importante, pero el criterio principal es el equilibrio de distribución del soluto entre las fases; el cálculo de las unidades de extracción se abordará sobre la base del concepto de **etapa de equilibrio**.

Método de contacto entre fases:

- **Contacto simple:** Contacto del alimento y el disolvente en una sola etapa y se separan fases extracto y refinado; uso en el laboratorio.
- **Contacto repetido:** Se divide el disolvente en varias corrientes y se trata la alimentación sucesivamente con cada una de ellas; uso en pequeñas instalaciones.
- **Contacto múltiple en contracorriente:** Se introducen las corrientes del disolvente y de alimentación por sendos extremos de una columna de platos, lo que produce varias etapas de equilibrio; importante interés industrial.
- **Contacto múltiple en contracorriente con reflujo:** En un sistema de contacto en contracorriente se introduce de nuevo una corriente procedente del producto de salida (reflujo), aplicable al extracto, al refinado o a ambos; importante interés industrial.

Aquí solo se estudiarán los casos simples, ya que los contactos en contracorriente se estudian en otras operaciones de transferencia de materia.

### VI.3.1 Diagramas de equilibrio

Se estudian 3 componentes en 2 fases parcialmente miscibles entre sí; los datos de equilibrio han de representarse como diagramas ternarios (P y T constantes): se utilizan triángulos rectángulos isósceles que permiten fácilmente cambios de escala, aunque el tercer componentes se determine mediante:

$$z_A + z_B + z_C = 1 \quad [\text{VI.32}]$$

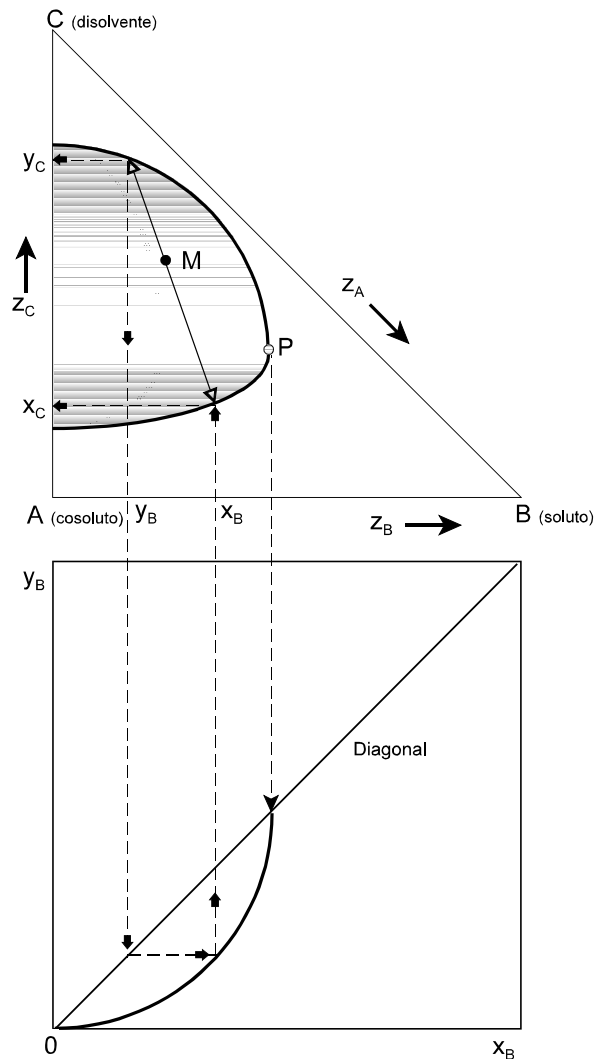


Figura VI.5: Diagramas de equilibrio de extracción.

En el diagrama en triángulo rectángulo (**Figura VI.5**), se representa en los vértices los componentes puros, en los lados las correspondientes mezclas binarias y en el interior las mezclas ternarias que pueden existir como una sola fase líquida o como 2 fases, encerradas por una **“isoterma de saturación”**.

Un punto encerrado por la isoterma de saturación se desdobra en 2 **“fases conjugadas”**:

- Composiciones sobre la curva.
- Conectadas por una **recta de reparto**.
- Características de la recta de reparto expresadas por el **diagrama de distribución, x-y**, experimental.

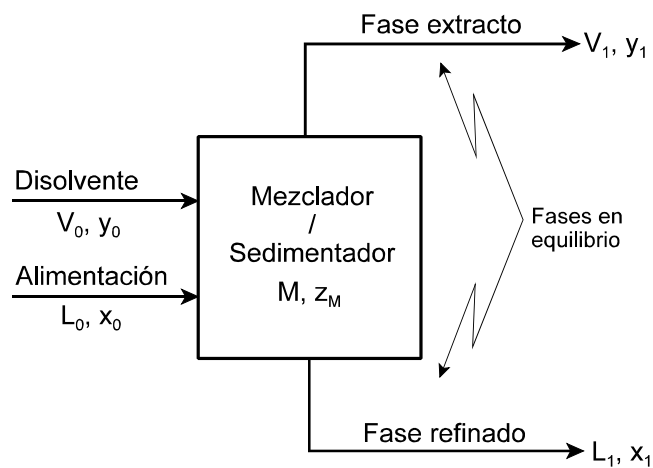
Sistema ternario más usual: Tipo I ó 3/1 (3 componentes / 1 pareja parcialmente miscible); el soluto es totalmente miscible con los otros dos componentes.

### VI.3.2 Extracción por contacto simple

Generalmente el objetivo es (conocidos caudal y composición de alimentación; composición del disolvente):

- Calcular el caudal de disolvente para llevar a cabo una separación determinada.
- Calcular los caudales y composiciones de las fases resultantes, conocido el caudal del disolvente.

El esquema de este proceso se muestra en la **Figura VI.6**.



**Figura VI.6:** Esquema de la extracción por contacto simple.

Balance macroscópico de materia total:

$$L_0 + V_0 = M = L_1 + V_1 \quad \text{[VI.33]}$$

Balance macroscópico de cualquier componente:

$$L_0 x_0 + V_0 y_0 = M z_M = L_1 x_1 + V_1 y_1 \quad \text{[VI.34]}$$

de donde:

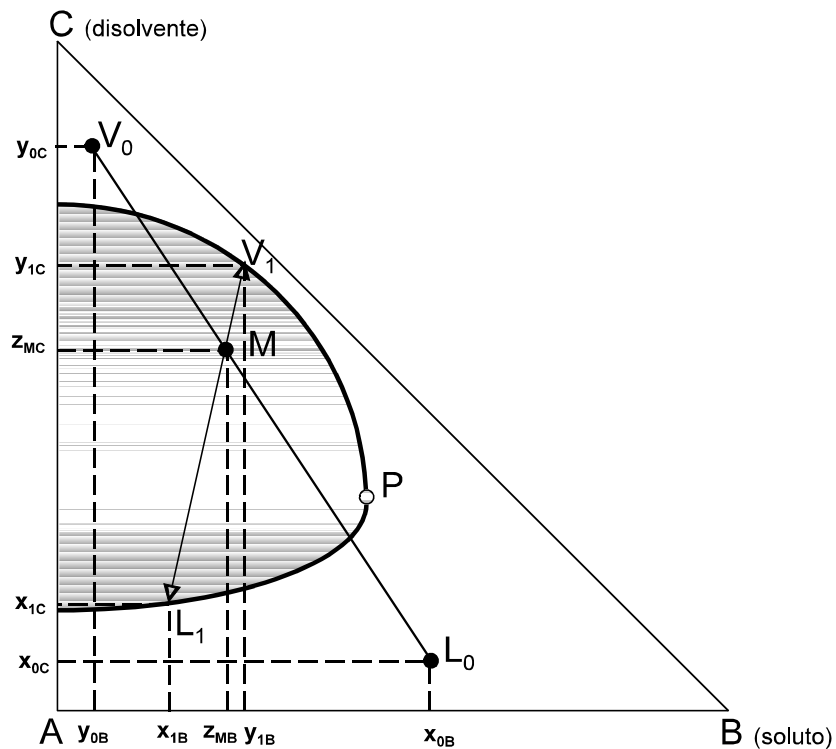
$$z_M = \frac{L_0 x_0 + V_0 y_0}{L_0 + V_0} = \frac{L_1 x_1 + V_1 y_1}{L_1 + V_1} \quad \text{[VI.35]}$$

La resolución de estas ecuaciones se aborda de forma gráfica, ya que así se dispone de los datos de equilibrio.

Si se desdobra [\[VI.35\]](#):

$$\frac{L_0}{V_0} = \frac{y_0 - z_M}{z_M - x_0} \quad \text{[VI.36]}$$
$$\frac{L_1}{V_1} = \frac{y_1 - z_M}{z_M - x_1}$$

Representan dos rectas, una que pasa el punto  $V_0$ ,  $M$ ,  $L_0$  y otra que pasa por el punto  $V_1$ ,  $M$ ,  $L_1$ . Ambos pasan por  $M$  (“punto suma”) y poseen pendientes diferentes ( $L_0/V_0$  y  $L_1/V_1$ ) (Figura [VI.7](#)).



**Figura VI.7:** Diagrama de la extracción por contacto simple.

Cualquiera de las rectas anteriores puede escribirse como:

$$L_0 (z_M - x_0) = V_0 (y_0 - z_M) \quad [\text{VI.37}]$$

y aplicando la proporcionalidad de segmentos expresada por el teorema de Tales:

$$L_0 \cdot \overline{L_0M} = V_0 \cdot \overline{V_0M} \quad [\text{VI.38}]$$

ecuación que se conoce como “**regla de la palanca**”, que permite realizar cálculos gráficos a partir de datos conocidos representados sobre la gráfica:

$$V_0 = L_0 \cdot \frac{\overline{L_0M}}{\overline{V_0M}} \quad [\text{VI.39}]$$

Si se desea calcular el disolvente necesario para llevar a cabo una separación determinada:

- Mediante el balance de materia total se obtiene **M**; mediante los balances de componentes, su composición, lo que permite situar **L<sub>1</sub>**, **V<sub>1</sub>** y **M** sobre el diagrama de equilibrio.
- La corriente de disolvente estará en una recta que pasa por **L<sub>0</sub>** y **M**; el caudal se obtendrá mediante el balance de materia total, y su composición mediante los balances de componentes.

Si se desea calcular los caudales y composiciones resultantes de la puesta en contacto de una corriente de alimentación con otra de disolvente:

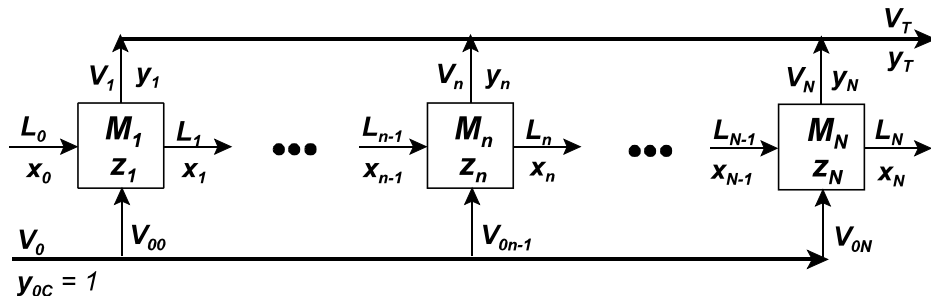
- Mediante el balance de materia total se obtiene **M**; mediante los balances de componentes, su composición, que puede así situarse sobre el diagrama de equilibrio.
- Con ayuda del diagrama de distribución de equilibrio se tantea una recta de reparto que pase por **M**; una vez hallada, podrán leerse las composiciones de **L<sub>1</sub>** y **V<sub>1</sub>**.
- Los caudales **L<sub>1</sub>** y **V<sub>1</sub>** se obtienen mediante sendos balances de componentes.

### VI.3.3 Extracción por contacto repetido

Generalmente el objetivo es (conocidos caudal y composición de alimentación; el disolvente se supondrá puro):

- Calcular la composición del refinado, para un número de etapas determinado.
- Calcular el número de etapas para conseguir una composición de refinado determinada.

El esquema de este proceso se muestra en la **Figura VI.8**.



**Figura VI.8:** Esquema de la extracción por contacto repetido.

Balance macroscópico de materia total en una etapa:

$$L_{n-1} + V_{0n-1} = M_n = L_n + V_n \quad \text{[VI.40]}$$

Balance macroscópico de cualquier componente:

$$L_{n-1} x_{n-1} + V_{0n-1} y_0 = M_n z_n = L_n x_n + V_n y_n \quad \text{[VI.41]}$$

de donde:

$$z_n = \frac{L_{n-1} x_{n-1} + V_{0n-1} y_0}{L_{n-1} + V_{n-1}} = \frac{L_n x_n + V_n y_n}{L_n + V_n} \quad \text{[VI.42]}$$



La construcción gráfica se ha hecho de la siguiente forma:

- Situar los puntos correspondientes a la alimentación ( $L_0$ ) y al disolvente ( $V_0$ ).
- Calcular las coordenadas del punto  $M_1$ , situado sobre el segmento  $[V_0L_0]$ , según la ecuación [VI.42] y ubicarlo sobre el diagrama.
- Con ayuda del diagrama de distribución de equilibrio, tantear una recta de reparto que pase por el punto  $M_1$ , lo que permitirá conocer las composiciones de  $L_1$  y  $V_1$ .
- Mediante los balances de componentes, calcular los caudales  $L_1$  y  $V_1$ .
- Partiendo ahora de  $L_1$ , reiterar los cálculos anteriores para cada una de las etapas siguientes.

Si se desea obtener la composición del refinado, se leerá del corte de la última recta de reparto con la curva de refinado.

Si se desea conocer el número de etapas, se procede hasta que la composición del refinado obtenido sea igual o inferior a la de diseño.

El caudal total de extracto se obtendrá de:

$$V_T = \sum_{j=1}^N V_j \quad \text{[VI.43]}$$

y su composición (para cada uno de los componentes):

$$y_T = \frac{\sum_{j=1}^N V_j y_j}{\sum_{j=1}^N V_j} \quad \text{[VI.44]}$$

## VI.4 Interacción aire-agua

Operaciones en las que el agua cambia de fase (con el consiguiente efecto térmico de su calor latente) en el seno de una corriente de aire.

Pueden controlar la transferencia de materia y la transmisión de calor, ya que ambas velocidades son semejantes:

- **Humidificación de aire:** Se vaporiza agua y pasa al aire, aumentando su humedad; se logra poniendo en contacto una corriente de agua con otra de aire relativamente seco; acondicionamiento de ámbitos domésticos, laborales o industriales.
- **Deshumidificación de aire:** Se condensa agua contenida en el aire, disminuyendo su humedad; proceso inverso a la humidificación, se logra poniendo en contacto una corriente de aire húmedo con otra de agua suficientemente fría; aplicaciones idénticas a las de la humidificación.
- **Enfriamiento de agua:** Se vaporiza agua y pasa al aire, enfriándose el resto del agua líquida adiabáticamente; proceso idéntico a la humidificación (siendo ahora el producto de interés el agua), se logra poniendo en contacto una corriente de agua con otra de aire relativamente seco, de modo que la fracción de agua que se vaporiza consume el calor latente suficiente como para enfriar la masa de agua; enfriamiento de grandes volúmenes de agua caliente producidos en diferentes procesos.

### VI.4.1 Conceptos de psicrometría

Psicrometría (“medida del frío): Estudio de las propiedades de las mezclas aire-vapor de agua.

Se definen unas magnitudes características basadas en la unidad de masa de aire seco, en las que se considera el aire como un compuesto puro (28,8 g/mol) y aire y vapor de agua como gases ideales.

- **Temperatura de saturación:**

Es la temperatura,  $t_d$  (punto de rocío, “*dew point*”), a la cual una mezcla dada de aire y vapor de agua está saturada, es decir, la temperatura a la cual el vapor de agua de la mezcla ejerce una presión parcial,  $p$ , igual a la presión de vapor (presión de saturación),  $p_s$  del agua:

$$[p = p_s]_{t = t_d} \quad \text{[VI.45]}$$

- **Humedad absoluta:**

Es la masa de vapor de agua que contiene la unidad de masa de aire seco:

$$x = \frac{M_{vagua} N_{vagua}}{M_{aire} N_{aire}} = \frac{M_{vagua}}{M_{aire}} \frac{p}{\pi - p} = \frac{18}{28,8} \frac{p}{\pi - p} \quad \text{[VI.46]}$$

Es decir:

$$x \left[ \frac{\text{kg vapor de agua}}{\text{kg aire seco}} \right] = 0,622 \frac{p}{\pi - p} \quad \text{[VI.47]}$$

- **Humedad relativa:**

Es la relación entre la presión parcial del vapor de agua en el aire,  $p$ , y su presión de saturación,  $p_s$ , a una temperatura dada:

$$\phi = \frac{p}{p_s} \quad \text{[VI.48]}$$

es decir, la relación entre la cantidad de vapor de agua que contiene una masa de aire y la que contendría si estuviese saturada a la misma temperatura.

- **Entalpía específica:**

Entalpía de la unidad de masa de aire seco y el vapor de agua que la acompaña:

$$i = i_{\text{aire}} + i_{\text{vagua}} x \quad \text{[VI.49]}$$

Tomando como condiciones de referencia **0°C** y **1 atm**:

$$i = (C_p)_{\text{aire}} (t - 0) + [\lambda_{\text{vagua}} + (C_p)_{\text{vagua}} (t - 0)] x \quad \text{[VI.50]}$$

como en las condiciones de referencia:

$$(C_p)_{\text{aire}} = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg aire seco } ^\circ\text{C}}$$

$$(C_p)_{\text{vagua}} = 1,92 \frac{\text{kJ}}{\text{kg vapor de agua } ^\circ\text{C}} \quad \text{[VI.51]}$$

$$\lambda_{\text{vagua}} = 2.487 \frac{\text{kJ}}{\text{kg vapor de agua}}$$

se tendrá, en definitiva:

$$i \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{kg aire seco}} \right] = t + (2.487 + 1,92 t) x \quad \text{[VI.52]}$$

- **Calor específico:**

Calor necesario para aumentar en 1°C la temperatura de la unidad de masa de aire seco y el vapor de agua que la acompaña:

$$s = (C_p)_{\text{aire}} + (C_p)_{\text{vagua}} x \quad \text{[VI.53]}$$

Como en las condiciones de referencia (0°C y 1 atm):

$$(C_p)_{\text{aire}} = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg aire seco } ^\circ\text{C}} \quad \text{[VI.54]}$$

$$(C_p)_{\text{vagua}} = 1,92 \frac{\text{kJ}}{\text{kg vapor de agua } ^\circ\text{C}}$$

se tendrá, en definitiva:

$$s \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{kg aire seco } ^\circ\text{C}} \right] = t + 1,92 x \quad \text{[VI.55]}$$

- **Volumen específico:**

Volumen total que ocupa la unidad de masa de aire seco y el valor de agua que la acompaña (considerando comportamiento de gas ideal):

$$v = N \frac{R T}{\pi} \quad \text{[VI.56]}$$

Como **N** es el número de moles por unidad de masa de aire seco:

$$N \left[ \frac{\text{kmol aire húmedo}}{\text{kg aire seco}} \right] = N_{\text{aire}} + N_{\text{vagua}} x = \frac{1}{28,8} + \frac{x}{18} \quad \text{[VI.57]}$$

Por lo tanto:

$$v \left[ \frac{\text{m}^3 \text{ aire húmedo}}{\text{kg aire seco}} \right] = \left( \frac{1}{28,8} + \frac{x}{18} \right) \frac{R T}{\pi} \quad \text{[VI.58]}$$

Para calcular estas magnitudes se conocen  $\pi$ , y  $t$ .

La presión de saturación,  $p_s$ , puede obtenerse mediante alguna relación con la temperatura, por ejemplo (Antoine):

$$\log p_s [\text{mm Hg}] = A - \frac{B}{C + T [^\circ\text{C}]} \quad [\text{VI.59}]$$

siendo sus parámetros para las unidades indicadas:

$$A = 8,03723$$

$$B = 1.709,248 \quad [\text{VI.60}]$$

$$C = 231,5$$

## VI.4.2 Control exclusivo de la transmisión de calor: Temperatura de saturación adiabática

Evaporación de una corriente de agua en una cámara adiabática por la que circula aire.

Como hay exceso de agua, el aire se enfría y humidifica; cuando se alcanza el estado estacionario, el agua tendrá una temperatura  $t_s$ , la misma que tendrá el aire a la salida, que se conoce como **temperatura de saturación adiabática**.

Al haber exceso de agua, si transferencia desde la fase líquida a la gaseosa no influye de forma apreciable, por lo que controla la transmisión de calor.

Balance macroscópico de energía (a  $t_s$ ):

Entalpía a la entrada:

$$i_E \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{kg aire seco}} \right] = s (t - t_s) + \lambda_s x \quad \text{[VI.61]}$$

Entalpía a la salida:

$$i_s \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{kg aire seco}} \right] = s (t_s - t_s) + \lambda_s x_s = \lambda_s x_s \quad \text{[VI.62]}$$

La corriente de agua no interviene en el balance de energía, porque su temperatura es constante; el caudal de aire seco también es constante; así pues, las entalpías a la entrada y a la salida han de ser iguales:

$$s (t - t_s) + \lambda_s x = \lambda_s x_s \quad \text{[VI.63]}$$

lo que da lugar a la ecuación de la llamada **recta de enfriamiento adiabático**:

$$x_s - x = - \frac{s}{\lambda_s} (t_s - t) \quad \text{[VI.64]}$$

### VI.4.3 Control de la transmisión de calor y la transferencia de materia: Temperatura húmeda

Evaporación de una pequeña masa de agua en una cámara adiabática por la que circula aire.

Como hay poca agua, el aire no resulta afectado y las variaciones se manifiestan en el agua.

Por un lado, el agua tenderá a evaporarse utilizando su calor latente, por lo que se enfriará; por otro lado, si el agua está más fría que el aire, se producirá una transmisión de calor del aire al agua.

Se alcanzará en estado estacionario un equilibrio, para una temperatura del agua,  $t_w$ , en el que el calor necesario para evaporar el agua:

$$Q_{\text{agua} \rightarrow \text{aire}} \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \right] = W\lambda_w + WC_p (t - t_w) \quad [\text{VI.65}]$$

se equilibra con el calor sensible que se transmite del aire al agua por convección y radiación:

$$Q_{\text{aire} \rightarrow \text{agua}} \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \right] = (h_C + h_R) A (t - t_w) \quad [\text{VI.66}]$$

A la temperatura de estado estacionario,  $t_w$ , se la denomina **temperatura húmeda**.

Como se evapora agua como consecuencia del intercambio de energía, la velocidad de transferencia del agua será:

$$W \left[ \frac{\text{kg agua}}{\text{s}} \right] = M_{\text{agua}} \cdot N_{\text{agua}} \quad [\text{VI.67}]$$

en la que, utilizando la ecuación de velocidad:

$$N \left[ \frac{\text{kmol agua}}{\text{s}} \right] = k_G A (p_w - p) \quad [\text{VI.68}]$$

Como el área de evaporación de agua es muy pequeña, es necesario hacer balances microscópicos y utilizar ecuaciones de velocidad; además influyen la transferencia de materia y la transmisión de calor.

Considerando las cuatro ecuaciones anteriores podrá ponerse el balance de energía de la forma:

$$M_{\text{agua}} k_G A (p_w - p) [\lambda_w + C_p (t - t_w)] = (h_C + h_R) A (t - t_w) \quad [\text{VI.69}]$$

Esta ecuación puede simplificarse considerando:

- Puede comprobarse que las temperaturas seca y húmeda no son muy diferentes cuando se alcanza el estado estacionario, por lo que el término de calor sensible puede desprejarse respecto al calor latente.
- Puede comprobarse que si la velocidad de la corriente de aire es superior a aproximadamente 5 m/s, la transmisión de calor por radiación tiene poca incidencia en el fenómeno, por lo que el coeficiente de transmisión de calor por radiación puede desprejarse respecto al de convección.

Se obtiene así:

$$p_w - p = \frac{h_C}{M_{\text{agua}} k_G \lambda_w} (t - t_w) \quad [\text{VI.70}]$$

o bien la denominada “**ecuación psicrométrica**”:

$$p_w - p = J (t - t_w) \quad [\text{VI.71}]$$

Esta ecuación puede expresarse en función de la humedad (presión de vapor despreciable frente a la presión total):

$$x = \frac{M_{\text{vagua}}}{M_{\text{aire}}} \frac{p}{\pi - p} \approx \frac{M_{\text{vagua}}}{M_{\text{aire}}} \frac{p}{\pi} \quad [\text{VI.72}]$$

de donde:

$$p = \frac{M_{\text{aire}}}{M_{\text{vagua}}} \pi x \quad [\text{VI.73}]$$

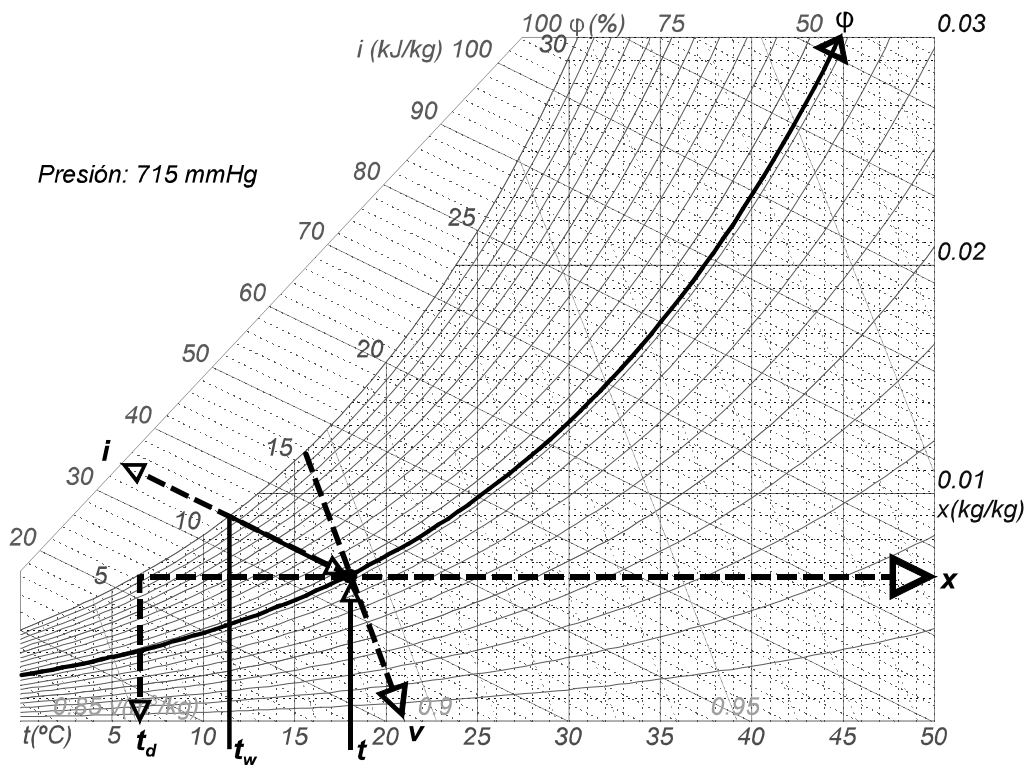
$$p_w = \frac{M_{\text{aire}}}{M_{\text{vagua}}} \pi x_w$$

lo que da lugar a la ecuación de la llamada **recta psicrométrica**:

$$x_w - x = - \frac{h_C}{M_{\text{aire}} k_G \pi \lambda_w} (t_w - t) \quad [\text{VI.74}]$$

### VI.4.4 Diagrama psicrométrico

Los diagramas que relacionan las magnitudes psicrométricas para el sistema aire-agua se llaman “**diagramas psicrométricos**”; son gráficos humedad absoluta - temperatura, a presión constante, en los que se muestran diferentes familias de líneas (**Figura VI.10**).



**Figura VI.10:** Diagrama psicrométrico.

Puede comprobarse, comparando las ecuaciones [VI.64] y [VI.74]:

$$x_s - x = - \frac{s}{\lambda_s} (t_s - t) \quad \text{[VI.75]}$$

$$x_w - x = - \frac{h_c}{M_{\text{aire}} k_G \pi \lambda_w} (t_w - t)$$

que sucediese (lo que realmente ocurre) que:

$$s = \frac{h_c}{M_{\text{aire}} k_G \pi} \quad \text{[VI.76]}$$

la temperatura de saturación adiabática coincide con la temperatura húmeda para el sistema aire-agua.

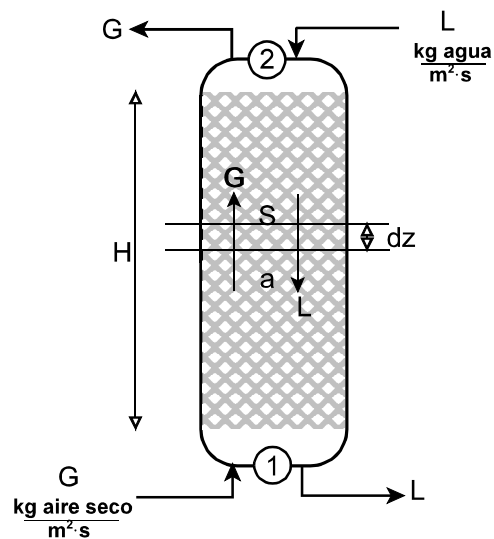
En el diagrama psicrométrico pueden observarse las siguientes familias de curvas:

- Curvas de humedad relativa constante.
- Rectas de entalpía constante (“adiabáticas”), que según la relación de Lewis coinciden con las rectas de temperatura húmeda constante (“psicrométricas”).
- Rectas de volumen específico constante.

### VI.4.5 Diseño de equipo: Cálculo de la altura de la torre

El equipo de humidificación o enfriamiento de agua consiste en una torre cuya sección viene condicionada por el caudal de aire a tratar y el relleno; se necesita conocer la altura para unas condiciones de entrada y salida del aire o del agua determinadas.

Las ecuaciones de diseño se obtienen mediante balances microscópicos en la torre (**Figura VI.11**).



**Figura VI.11:** Esquema de una torre de interacción aire-agua.

Superficie diferencial de transporte:

$$dA = A dV = a S dz \quad [\text{VI.77}]$$

Calor perdido por el aire:

$$dq \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \right] = G \left[ \frac{\text{kg aire seco}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] s \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{kg aire seco } ^\circ\text{C}} \right] S [\text{m}^2] dt [^\circ\text{C}] \quad [\text{VI.78}]$$

Calor ganado por el agua:

$$dq \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \right] = h_c \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2 \text{ s } ^\circ\text{C}} \right] S [\text{m}^2] (t_i - t) [^\circ\text{C}] a \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \right] dz (m) \quad [\text{VI.79}]$$

Por tanto:

$$G s dt = h_c (t_i - t) a dz \quad [\text{VI.80}]$$

o, lo que es lo mismo:

$$\frac{dt}{t_i - t} = \frac{h_c a}{G s} dz \quad [\text{VI.81}]$$

Cantidad de agua recibida por el aire:

$$dW \left[ \frac{\text{kg agua}}{\text{s}} \right] = G \left[ \frac{\text{kg aire seco}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] S \left[ \text{m}^2 \right] dx \left[ \frac{\text{kg agua}}{\text{kg aire seco}} \right] \quad [\text{VI.82}]$$

que proviene desde la interfase a una velocidad:

$$dW \left[ \frac{\text{kg agua}}{\text{s}} \right] = M_{\text{agua}} \left[ \frac{\text{kg agua}}{\text{kmol agua}} \right] k_G \left[ \frac{\text{kmol agua}}{\text{atm m}^2 \text{s}} \right] S \left[ \text{m}^2 \right] (p_i - p) \left[ \text{atm} \right] a \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \right] dz \left[ \text{m} \right] \quad [\text{VI.83}]$$

Por tanto:

$$G dx = M_{\text{agua}} k_G (p_i - p) a dz \quad [\text{VI.84}]$$

Considerando de nuevo la relación aproximada entre la humedad y la presión:

$$x \approx \frac{M_{\text{vagua}}}{M_{\text{aire}}} \frac{p}{\pi} \quad [\text{VI.85}]$$

podrá ponerse:

$$G dx = M_{\text{aire}} k_G \pi (x_i - x) a dz \quad [\text{VI.86}]$$

o, lo que es lo mismo:

$$\frac{dx}{x_i - x} = \frac{M_{\text{aire}} k_G \pi a}{G} dz \quad [\text{VI.87}]$$

Considerando conjuntamente los transportes de materia y energía puede llegarse a la ecuación análoga:

$$\frac{di}{i_i - i} = \frac{M_{\text{aire}} k_G \pi a}{G} dz \quad [\text{VI.88}]$$

Cálculo de una **torre de humidificación adiabática**: Según se tengan datos de temperatura o humedad se utilizan las ecuaciones [VI.81] o [VI.87]; como se trata de un sistema aire-agua, la temperatura de la interfase será  $t_w$ , con lo cual:

$$H = \frac{G s}{h_c a} \ln \frac{t_w - t_2}{t_w - t_1} \quad \text{[VI.89]}$$

o bien:

$$H = \frac{G}{M_{aire} k_G \pi a} \ln \frac{x_w - x_2}{x_w - x_1} \quad \text{[VI.90]}$$

Cálculo de una **torre de enfriamiento de agua**: Se utiliza la ecuación [VI.88], ya que no son constante las condiciones de interfase  $t_i$  y  $x_i$  a lo largo del aparato:

$$H = \frac{G}{M_{aire} k_G \pi a} \int_{i_1}^{i_2} \frac{di}{i^* - i} \quad \text{[VI.91]}$$

Para resolver la integral hay que disponer de un diagrama entalpía - temperatura.

## VI.5 Filtración

Operación de separación de las partículas sólidas suspendidas en un fluido mediante una barrera porosa (placas perforadas, materiales flexibles o lechos granulares), que permite el paso del fluido pero retiene los sólidos, formando un lecho de espesor creciente.

Circulación de un fluido a través de un lecho poroso de espesor creciente y, por tanto, aumento de la resistencia al paso del fluido (régimen no estacionario):

- Si la presión permanece constante, el caudal disminuirá con el tiempo.
- Si se desea un caudal de filtrado constante, ha de aumentarse la presión con el tiempo.

Los principales factores de los que depende la velocidad de filtración son (**Figura VI.12**):

- Diferencia de presión.
- Superficie transversal.
- Resistencia de la torta.
- Resistencia del medio filtrante.

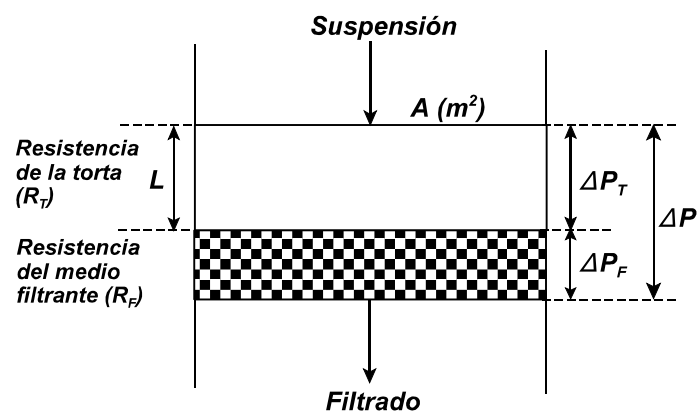


Figura VI.12: Factores de la filtración.

Al ser un lecho poroso de partículas pequeñas puede asumirse régimen laminar y aplicarse la ecuación de Carman-Kozeny:

$$\frac{-\Delta P_T}{L} = K \frac{\mu v_o (1 - \epsilon)^2}{d_p^2 \epsilon^3} \quad [\text{VI.92}]$$

La velocidad del fluido será la velocidad de filtración, variable con el tiempo:

$$v_o \left[ \frac{m}{s} \right] = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad [\text{VI.93}]$$

La altura del lecho será el espesor de la torta y puede relacionarse con el volumen de filtrado mediante un balance de materia.

Por un lado:

$$\begin{aligned} M_{\text{sólidos}} &= (\text{Volumen de sólidos}) \cdot (\text{Densidad de las partículas}) \\ &= [A L (1 - \epsilon)] \cdot (\rho_p) \end{aligned} \quad [\text{VI.94}]$$

y por otro lado:

$$\begin{aligned} M_{\text{sólidos}} &= (\text{Concentración de sólidos}) \\ &\cdot [(\text{Volumen filtrado}) + (\text{Volumen ocluido})] \\ &= (C_s) \cdot (V + \epsilon AL) \approx C_s V \end{aligned} \quad [\text{VI.95}]$$

Igualando ambas ecuaciones:

$$A L (1 - \epsilon) \rho_p = C_s V \quad [\text{VI.96}]$$

de donde:

$$L = \frac{C_s V}{\rho_p A (1 - \epsilon)} \quad [\text{VI.97}]$$

Sustituyendo las ecuaciones de  $v_o$  y  $L$  en la de Carman-Kozeny, se obtendrá:

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{(-\Delta P_T)}{\frac{K(1-\epsilon)}{d_p^2 \epsilon^3 \rho_p} \cdot \frac{\mu C_s V}{A}} = \frac{(-\Delta P_T)}{\alpha \frac{\mu C_s V}{A}} \quad [\text{VI.98}]$$

donde se ha definido la denominada “resistencia específica de la torta” (si es constante al variar la presión la torta es “incompresible”):

$$\alpha \left[ \frac{m}{kg} \right] = \frac{K(1-\epsilon)}{d_p^2 \epsilon^3 \rho_p} \quad [\text{VI.99}]$$

Si se tiene en cuenta el medio filtrante, considerándolo como resistencia en serie:

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{(-\Delta P_F)}{\mu R_F} \quad [\text{VI.100}]$$

Se obtiene así la ecuación global:

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{(-\Delta P_T)}{\alpha \frac{\mu C_s V}{A}} = \frac{(-\Delta P_F)}{\mu R_F} = \frac{(-\Delta P)}{\mu \left( \frac{\alpha C_s V}{A} + R_F \right)} \quad [\text{VI.101}]$$

Si la filtración es **a presión constante**, la integración de la ecuación [\[VI.101\]](#) conducirá a:

$$t = \frac{\alpha \mu C_s}{A^2 (-\Delta P)} \frac{V^2}{2} + \frac{\mu R_F}{A (-\Delta P)} V \quad \text{[VI.102]}$$

que permite obtener el tiempo necesario para filtrar un volumen **V**.

Si la filtración es **a caudal constante**, la velocidad también será constante:

$$v_o = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{A} \frac{V}{t} = \frac{Q}{A} \quad \text{[VI.103]}$$

por lo que la sustitución en la ecuación [\[VI.101\]](#) conducirá a:

$$(-\Delta P) = \frac{\mu \alpha C_s Q^2}{A^2} t + \frac{\mu R_F Q}{A} \quad \text{[VI.104]}$$

que permite obtener la caída de presión a través del filtro a medida que transcurre el tiempo.

### VI.5.1 Ensayos de filtración de laboratorio

En las ecuaciones [VI.102] y [VI.104] aparecen los parámetros  $\alpha$  y  $R_F$ , que es necesario conocer para poder proceder al cálculo; ello hace necesario realizar ensayos de laboratorio, generalmente a presión constante, con un filtro de superficie conocida para medir los volúmenes de filtrado a diferentes tiempos.

Si la ecuación [VI.102] se divide por  $V$ :

$$\frac{t}{V} = \left[ \frac{\alpha \mu C_s}{2 A^2 (-\Delta P)} \right] V + \frac{\mu R_F}{A (-\Delta P)} \quad \text{[VI.105]}$$

Representando el primer miembro frente a los volúmenes recogidos se tendrá una recta, de cuya pendiente se obtiene la resistencia específica de la torta,  $\alpha$ , y de cuya ordenada en el origen se obtiene la resistencia del medio filtrante,  $R_F$ .

Si se hacen ensayos a caudal constante, utilizando la ecuación [VI.104], pueden obtenerse los mismos parámetros midiendo la caída de presión a través del filtro a lo largo del tiempo.

**TEMA VII:  
SISTEMAS DE REACCIÓN  
HETEROGÉNEOS NO  
CATALÍTICOS**

## VII.1 Características de las reacciones heterogéneas

Mecanismos de reacción diferentes según la naturaleza de las fases presentes: Reacción en una de las fases o en la interfase.

Velocidad global: Velocidad de la reacción química y velocidad de transferencia de los distintos componentes.

Ecuación cinética global: Expresiones de velocidad físicas y químicas, referidas a una única base (área interfacial, masa de sólido) y expresadas mediante concentraciones conocidas (no interfaciales).

El proceso puede ser el resultado de varias etapas:

- Etapas en serie: Velocidad idéntica en cada una de ellas en estado estacionario.
- Etapas en paralelo: Suma de velocidades de cada etapa.
- Etapa controlante: Si existiera, daría la ecuación de velocidad global.

Diseño de reactores: Diferentes formas de contacto:

- Modelos de flujo de una fase: Flujo en pistón, mezcla perfecta.
- Modelos de flujo entre dos fases: Paralelo, contracorriente, cruzado.

Objeto del estudio de sistemas heterogéneos:

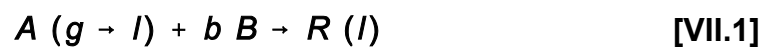
- Establecer las ecuaciones cinéticas globales.
- Definir y dimensionar los tipos de reactores más adecuados.

## VII.2 Cinética de las reacciones fluido-fluido

Reacciones fluido-fluido: Obtención de productos valiosos mediante reacciones gas-líquido; eliminación de productos indeseados gaseosos con disolventes líquidos.

Velocidad de reacción: Modo de contacto entre las fases, transporte de materia en cada una de las fases y equilibrio entre las fases.

Modelo cinético: Sistema gas-líquido con un reactivo **A** gaseoso, soluble en el líquido, donde reacciona con el reactivo **B** según la estequiometría:



y con una cinética de segundo orden:

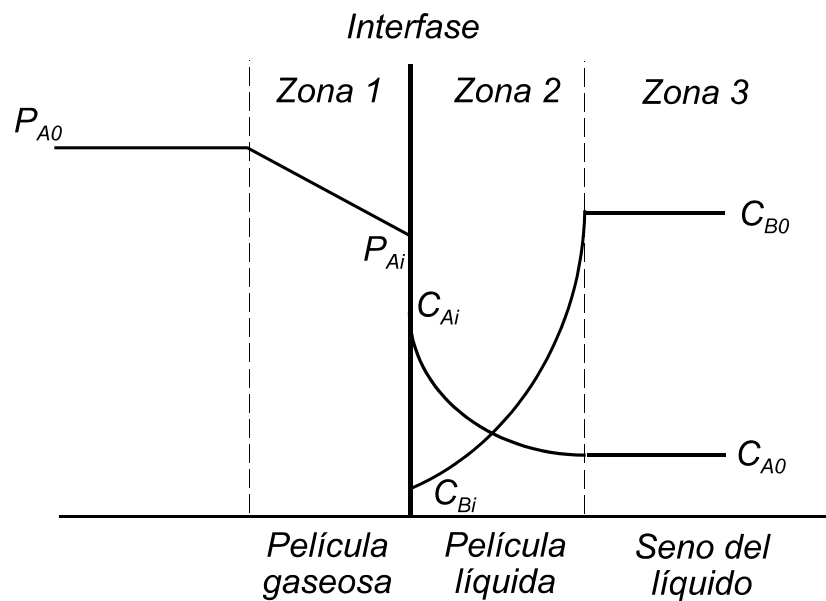
$$-r_A = k C_A C_B \quad \text{[VII.2]}$$

En la velocidad global intervendrán las resistencias a la transferencia de materia; se utilizará la teoría de la doble película (Lewis y Whitman, 1924) que afirma que la resistencia está concentrada en sendas películas en reposo adyacentes a la interfase, de espesor:

$$x_o = \frac{D_A}{k_l} \quad \text{[VII.3]}$$

En el resto de las fases fluidas se considera la concentración uniforme.

Modelo de transferencia de materia con reacción química: Tres zonas diferenciadas (**Figura VII.1**), sobre las que se realizarán balances microscópicos.



**Figura VII.1:** Modelo de transferencia de materia gas-líquido con reacción química.

- **Zona 1:** Sólo existe transporte de materia, cuya velocidad puede expresarse como:

$$(-r_A)_1 \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] = k_g a (P_{A0} - P_{Ai}) = \frac{P_{A0} - P_{Ai}}{\frac{1}{k_g a}} \quad \text{[VII.4]}$$

- **Zona 2:** Se producen simultáneamente transporte de materia y reacción química, expresándose la velocidad de la forma:

$$(-r_A)_2 \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] = k_l a E (C_{Ai} - C_{A0}) = \frac{C_{Ai} - C_{A0}}{\frac{1}{k_l a E}} \quad \text{[VII.5]}$$

- **Zona 3:** Sólo se produce reacción química, cuya velocidad puede expresarse como:

$$(-r_A)_3 \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] = \beta k C_{A0} C_{B0} = \frac{C_{A0}}{\frac{1}{\beta k C_{B0}}} \quad \text{[VII.6]}$$

Como las tres resistencias están en serie, si se relacionan las composiciones de ambas fases con la ley de Henry:

$$P_A = H C_A \quad \text{[VII.7]}$$

Se puede obtener para la velocidad:

$$-r_A = \frac{P_{A0} - H C_{Ai}}{\frac{1}{k_g a}} = \frac{H (C_{Ai} - C_{A0})}{\frac{H}{k_l a E}} = \frac{H C_{A0}}{\beta k C_{B0}} \quad \text{[VII.8]}$$

Sumando numeradores y denominadores:

$$-r_A \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_l a E} + \frac{H}{\beta k C_{B0}}} \quad \text{[VII.9]}$$

Ecuación de velocidad del sistema gas-líquido que será útil siempre que se conozca el factor de aceleración **E**.

**E**: Factor de aceleración química, relación entre el transporte de **A** con reacción química y el transporte de **A** sólo por difusión, para el mismo potencial impulsor.

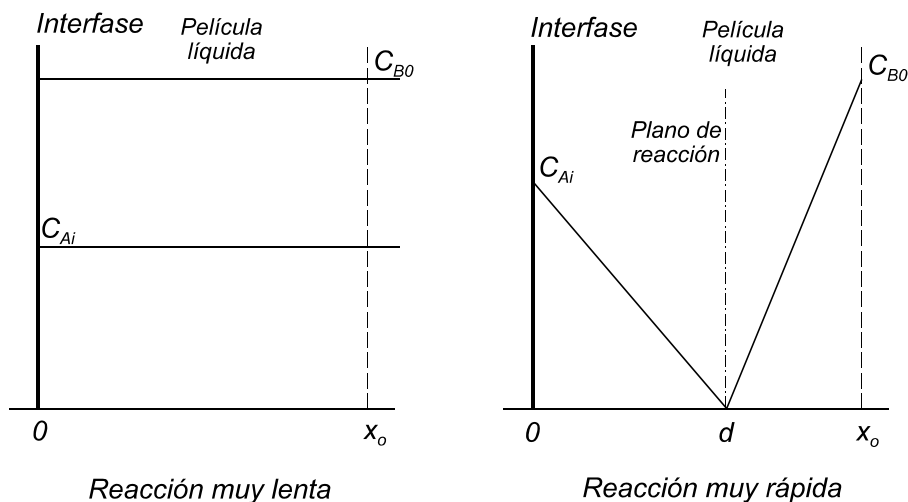
## VII.2.1 Factor de aceleración química

Para evaluar el factor de aceleración suelen definirse dos parámetros adimensionales que relacionan la densidad de flujo de **A** con reacción química y la densidad de flujo de **A** sólo por difusión.

La densidad de flujo de materia por difusión se calcula mediante

$$-r'_A \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = k_I (C_{A_i} - 0) = k_I C_{A_i} \quad \text{[VII.10]}$$

Para analizar la reacción química en la película líquida se usan dos referencias extremas: Reacción muy lenta y reacción muy rápida (instantánea); sus perfiles de concentración se muestran en la **Figura VII.2, VII.3**:



**Figura VII.2:** Perfiles de concentración en la película líquida.

Si la reacción es muy lenta, la reacción no se produce hasta que **A** llega al extremo de la película; la densidad de flujo máxima será:

$$-r'_A \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = k C_{A_i} C_{B_0} x_0 = \frac{k D_A C_{A_i} C_{B_0}}{k_l} \quad [\text{VII.11}]$$

Relacionando las dos densidades de flujo [VII.11] y [VII.10]:

$$Ha^2 = \frac{\frac{k D_A C_{A_i} C_{B_0}}{k_l}}{k_l C_{A_i}} = \frac{k D_A C_{B_0}}{k_l^2} \quad [\text{VII.12}]$$

definiéndose el denominado “**módulo de Hatta**”, **Ha**, como:

$$Ha = \frac{\sqrt{k D_A C_{B_0}}}{k_l} \quad [\text{VII.13}]$$

El valor de **Ha** determina el régimen de reacción:

- Cuanto mayor es **Ha**, más rápida es la reacción respecto a la transferencia de materia.
- Es calculable a partir de parámetros conocidos.
- Si **Ha**  $\ll$  1, la reacción se produce fuera de la película y el factor controlante es el **volumen del líquido**.
- Si **Ha**  $\gg$  1, la reacción se produce en la película y el factor controlante es el **área interfacial**.

Se han encontrado las siguientes relaciones cuantitativas para **Ha**:

- Cuando **Ha < 0,02**, se habla de **reacciones lentas**, la reacción se produce completamente en el seno de la fase líquida y **E = 1** (como resulta evidente a partir de la definición de **E**).
- Cuando **0,02 < Ha < 2**, se habla de **reacciones intermedias**, la reacción se produce tanto en el seno de la fase líquida como en la película líquida y se ha encontrado que:

$$E = 1 + \frac{Ha^2}{3} \quad \text{[VII.14]}$$

- Cuando **Ha > 2** se habla de **reacciones rápidas**, la reacción se produce completamente en la película líquida y el valor de **E** dependerá tanto de la propia cinética como de la concentración del reactivo **B**, por lo que se procede a la definición de un nuevo parámetro que permita evaluar estas situaciones cuantitativamente.

Si **la reacción es muy rápida**, la reacción se producirá en un plano en el interior de la película; la densidad de flujo será ahora:

$$-r'_A = \frac{-r'_B}{b} = \frac{D_A (C_{Ai} - 0)}{d} = \frac{D_B (C_{B0} - 0)}{x_0 - d} \quad \text{[VII.15]}$$

y considerando la teoría de la película, la densidad de flujo máxima (reacción instantánea) será:

$$-r'_A = \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = \frac{D_A C_{Ai}}{d} = k_l C_{Ai} \left( 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{B0}}{b C_{Ai}} \right) \quad \text{[VII.16]}$$

Relacionando las dos densidades de flujo [\[VII.16\]](#) y [\[VII.10\]](#):

$$E_i = \frac{k_l C_{Ai} \left( 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{B0}}{b C_{Ai}} \right)}{k_l C_{Ai}} = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{B0}}{b C_{Ai}} \quad \text{[VII.17]}$$

Definiéndose el **factor de aceleración instantánea** como:

$$E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}} \quad \text{[VII.18]}$$

El valor de  $E_i$  viene determinado por:

- La distancia a la interfase del plano de reacción y la concentración relativa de ambos reactivos.
- No es calculable directamente, ya que contiene una composición interfacial,  $P_{Ai}$ .

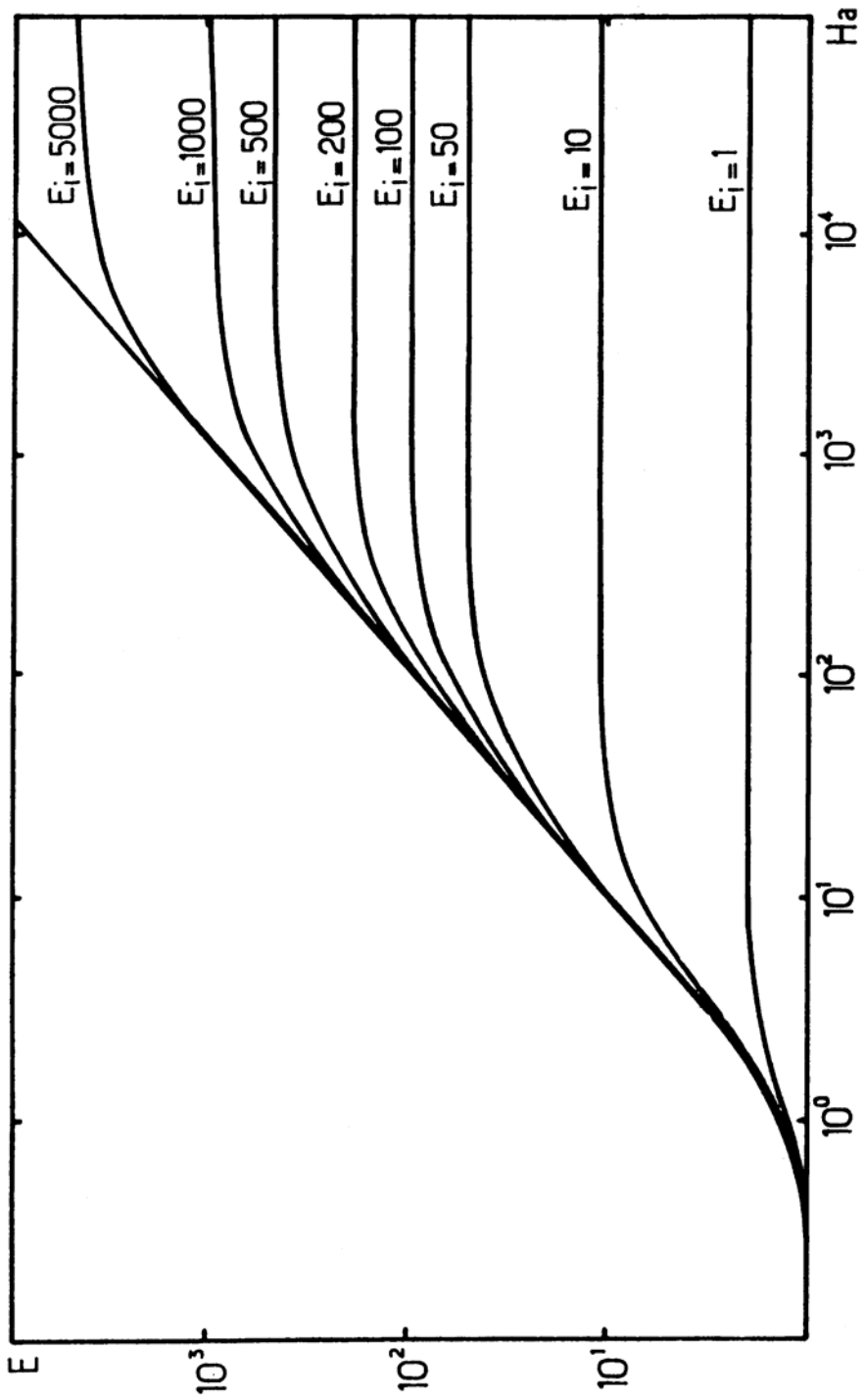
Se ha encontrado que la relación de  $E_i$  con  $Ha$  permite determinar la cinética de la reacción (rápida,  $Ha > 2$ ) en la película líquida:

- Cuando  $E_i > 5Ha$ , la concentración relativa de **B** en la película es lo suficientemente alta como para poder considerarla constante, lo que da lugar a una **cinética de pseudo-primer orden**, que facilita la resolución de las ecuaciones diferenciales del análisis microscópico, permitiendo obtener el valor  $E = Ha$ .
- Cuando  $5Ha < E_i < Ha/5$ , el factor de aceleración **E** no tiene una expresión analítica sencilla, si bien puede obtenerse a partir del Gráfico correspondiente, elaborado por Van Krevelen y Hoftijzer (1958).
- Cuando  $E_i < 5Ha$ , la reacción es suficientemente rápida como para ser considerada como una **cinética instantánea** respecto al transporte de materia, por lo que el valor del factor de aceleración será  $E = E_i$  (por la propia definición del factor instantáneo).

La determinación de **E** sólo está relacionada con el régimen de reacción (que puede ocurrir en una zona) y no con la resistencia al transporte (que puede estar localizada en otra zona).

La siguiente tabla resumen muestra los casos estudiados:

Regímenes de reacción para reacciones heterogéneas fluido-fluido							
Ha	Régimen de reacción	Zona de reacción	Resistencias	$A + bB \rightarrow R$ $-r_s = k C_A C_B$ $P_{Ar} = H C_{Ar}$	E	$-r_s \left[ \frac{A^m B^n}{M + C} \right]$	
< 0,02	Lenta	SL	PG + PL + SL	$Ha = \frac{1}{k_f} \sqrt{k D_p C_{A0} C_{B0}}$	1	$\frac{P_{Ar}}{\frac{1}{k_f C_A} + \frac{H}{k_f C_B} + \frac{H}{k_f C_{Ar}}}$	
> 0,02 < 2	Intermedia	SL + PL	PG + PL + SL	$Ha = 1 + \frac{D_p H C_{A0}}{k_f C_A} + \frac{D_p H C_{B0}}{k_f C_B}$	$1 + \frac{Ha^2}{2}$	$\frac{P_{Ar}}{\frac{1}{k_f C_A} + \frac{H}{k_f C_B} + \frac{H}{k_f C_{Ar}}}$	
> 2	Rápida	PL	PG + PL	E, Cinética en PL			
				> 5 Ha	Pseudo orden	Ha	$\frac{P_{Ar}}{\frac{1}{k_f C_A} + \frac{H}{k_f C_{Ar}}}$
				< 5 Ha > Ha/5	General	Gráfico Van Krevelen	$\frac{P_{Ar}}{\frac{1}{k_f C_A} + \frac{H}{k_f C_B}}$
				< Ha/5	Instantánea	E, (tanteo $P_{Ar}$ )	$\frac{P_{Ar}}{\frac{1}{k_f C_A} + \frac{H}{k_f C_{Ar}}}$



### VII.3 Diseño de reactores fluido-fluido

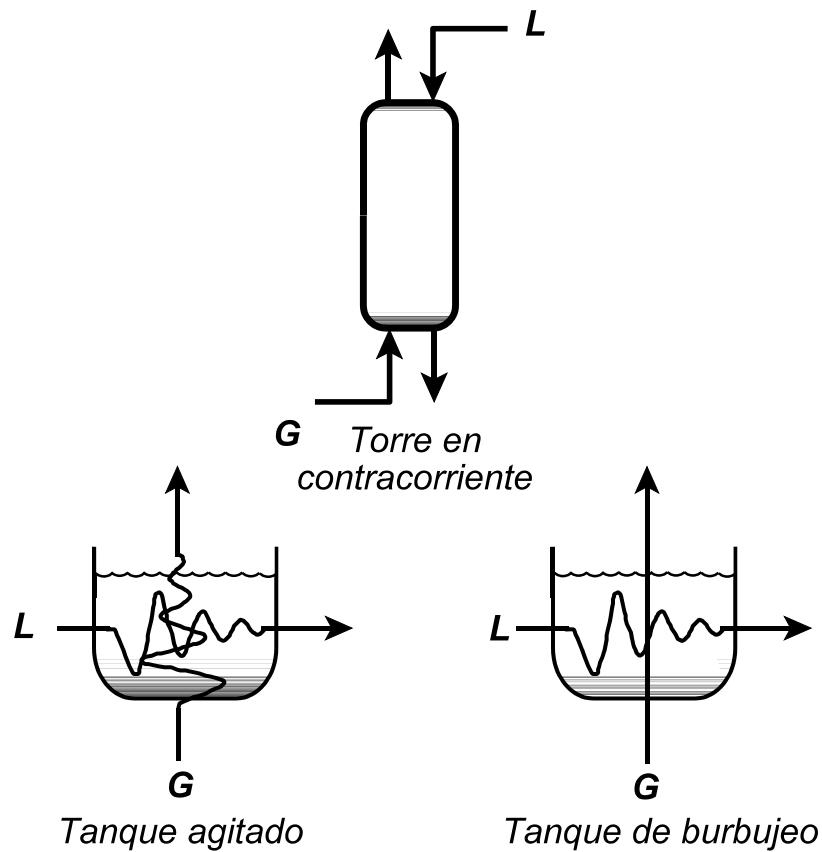
Adecuación de la cinética de la reacción con las características del reactor.

Aspectos más importantes en un reactor:

- Superficie específica,  $a$  ( $m^2/m^3$ ): Conviene alta cuando la reacción es rápida (**Ha** alto), ya que se produce en la superficie.
- Retención líquida,  $\beta$  ( $m^3/m^3$ ): Conviene alta cuando la reacción es lenta (**Ha** bajo), ya que se produce en el seno de la fase líquida.

Dos tipos de contactores gas-líquido (**Figura VII.3**):

- Las **torres** o columnas (de diseño interno diverso) operan generalmente con flujo en contracorriente (a veces, en paralelo), pero en cualquier caso pueden idealizarse como flujo en pistón en ambas fases, proporcionando altas superficies específicas y bajas retenciones líquidas.
- Los **tanques** pueden operar bajo dos modelos de flujo diferentes, ambos de tipo cruzado:
  - **Tanques agitados**, cuyo modelo de flujo cruzado es de tipo mezcla perfecta para cada una de las fases, proporcionando altas superficies específicas y altas retenciones líquidas.
  - **Tanques de burbujeo**, cuyo modelo de flujo cruzado se aproxima a flujo en pistón en la fase gaseosa y a mezcla perfecta en la fase líquida, proporcionando bajas superficies específicas y altas retenciones líquidas.



**Figura VII.3:** Esquemas de contacto para reactores gas-líquido.

Análisis de los modelos para obtener la ecuación de diseño (volumen del reactor) para un sistema de las siguientes características:

- Reacción de segundo orden
- Reacción rápida
- Operación continua
- Disoluciones diluidas (en ambas fases)

Como la reacción es rápida:

$$-r_A \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_l a E}} \quad [\text{VII.19}]$$

La relación entre superficie y volumen es:

$$(-r_A) = (-r'_A) \frac{S}{V} = (-r'_A) a \quad [\text{VII.20}]$$

Al tratarse de disoluciones diluidas en ambas fases, puede usarse la nomenclatura utilizada en absorción gas-líquido:

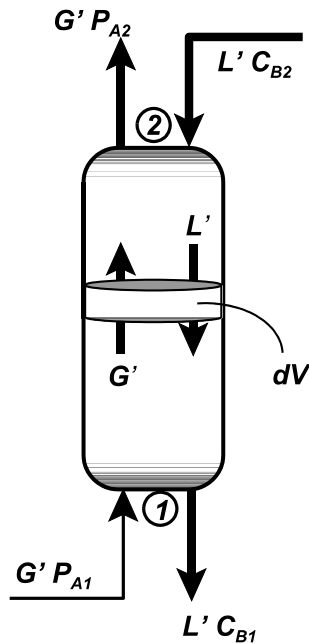
$$Y \left[ \frac{\text{kmol de soluto en el gas}}{\text{kmol de gas (inerte)}} \right] \approx y = \frac{P}{\pi} \quad [\text{VII.21}]$$
$$X \left[ \frac{\text{kmol de soluto en el líquido}}{\text{kmol de líquido (inerte)}} \right] \approx x = \frac{C}{\rho_M}$$

$$G' \left[ \frac{\text{kmol de gas (inerte)}}{s} \right] \approx G \quad [\text{VII.22}]$$
$$L' \left[ \frac{\text{kmol de líquido (inerte)}}{s} \right] \approx L$$

### VII.3.1 Contacto en torres

Diseño similar al de columnas de absorción (**Figura VII.4**):

- Ambas fases circulan como flujo en pistón.
- El cálculo del volumen se realiza a partir de un balance de materia macroscópico.



**Figura VII.4:** Diseño de torres de reacción gas-líquido.

Balance de materia:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Reactivo A} \\ \text{perdido por el gas} \end{array} \right] = \frac{1}{b} \left[ \begin{array}{c} \text{Reactivo B} \\ \text{perdido por el líquido} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Reactivo A} \\ \text{desaparecido por reacción} \end{array} \right] \quad [\text{VII.23}]$$

Es decir:

$$G' \frac{dP_A}{\pi} = - \frac{1}{b} L' \frac{dC_B}{\rho_M} = (-r'_A) a dV \quad [\text{VII.24}]$$

Integrando los dos primeros términos de esta ecuación entre los extremos:

$$\frac{G'}{\pi} (P_{A2} - P_{A1}) = \frac{L'}{b \rho_M} (C_{B1} - C_{B2}) \quad [\text{VII.25}]$$

o bien, entre un extremo (la base) y un punto:

$$P_{Ai} = P_{A1} + \frac{L'}{b G' \rho_M} (C_{B1} - C_{Bi}) \quad [\text{VII.26}]$$

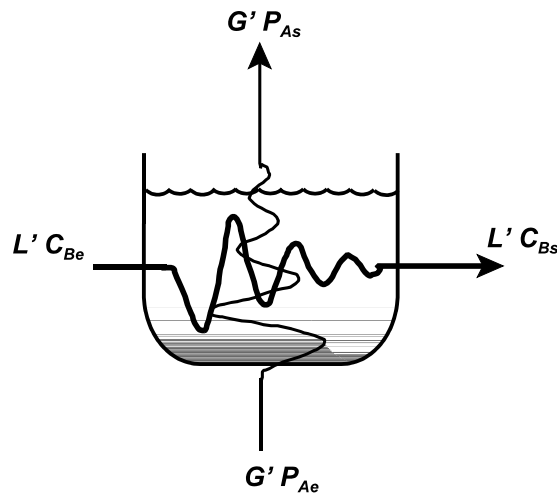
El volumen del reactor se obtendrá integrando el tercer término:

$$V = \frac{G'}{\pi} \int_{P_{A1}}^{P_{A2}} \frac{dP_A}{(-r'_A) a} = \frac{L'}{b \rho_M} \int_{C_{B2}}^{C_{B1}} \frac{dC_B}{(-r'_A) a} \quad [\text{VII.27}]$$

### VII.3.2 Contacto en tanques

#### Tanques agitados (Figura VII.5):

- Flujo de mezcla perfecta en cada una de las fases.
- La composición de las corrientes que abandonan el tanque es la misma que hay en el interior.
- El cálculo del volumen se realiza a partir de un balance de materia macroscópico.



**Figura VII.5:** Diseño de tanques agitados de reacción gas-líquido.

Balance de materia:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Reactivo A} \\ \text{perdido por el gas} \end{array} \right] = \frac{1}{b} \left[ \begin{array}{c} \text{Reactivo B} \\ \text{perdido por el líquido} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Reactivo A} \\ \text{desaparecido por reacción} \end{array} \right] \quad \text{[VII.28]}$$

Es decir:

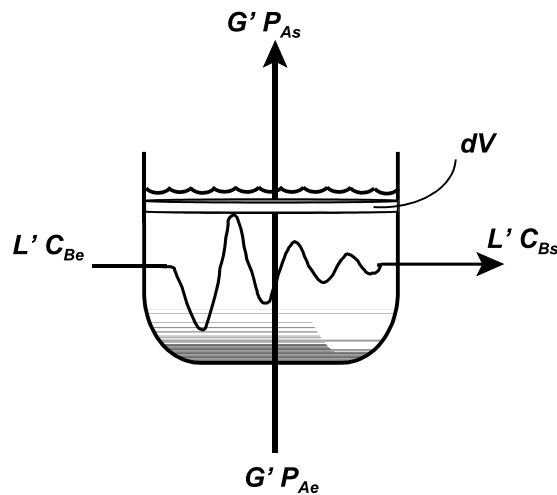
$$\frac{G'}{\pi} (P_{Ae} - P_{As}) = \frac{L'}{b \rho_M} (C_{Be} - C_{Bs}) = (-r_A)_s V \quad \text{[VII.29]}$$

Despejando el volumen del reactor:

$$V = \frac{G'}{\pi (-r_A)_s} (P_{Ae} - P_{As}) = \frac{L'}{b \rho_M (-r_A)_s} (C_{Be} - C_{Bs}) \quad \text{[VII.30]}$$

### Tanques de burbujeo (Figura VII.6):

- Fase gaseosa circula con flujo en pistón.
- Fase líquida se comporta como mezcla perfecta
- El cálculo del volumen se realiza a partir de 2 balances de materia: microscópico del gas y macroscópico del líquido.



**Figura VII.6:** Diseño de tanques de burbujeo de reacción gas-líquido.

Balance microscópico en el reactor:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Reactivo A} \\ \text{perdido por el gas} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{Reactivo A} \\ \text{desaparecido por reacción} \end{array} \right] \quad \text{[VII.31]}$$

Es decir:

$$G' \frac{dP_A}{\pi} = (-r'_A)_s a dV \quad \text{[VII.32]}$$

Balance macroscópico alrededor del reactor:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Reactivo A} \\ \text{perdido por el gas} \end{array} \right] = \frac{1}{b} \left[ \begin{array}{c} \text{Reactivo B} \\ \text{perdido por el líquido} \end{array} \right] \quad \text{[VII.33]}$$

Es decir:

$$\frac{G'}{\pi} (P_{Ae} - P_{As}) = \frac{L'}{b \rho_M} (C_{Be} - C_{Bs}) \quad \text{[VII.34]}$$

El volumen del reactor se obtendrá integrando el balance microscópico:

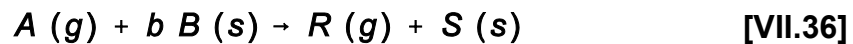
$$V = \frac{G'}{\pi} \int_{P_{As}}^{P_{Ae}} \frac{dP_A}{(-r'_A)_s a} \quad \text{[VII.35]}$$

## VII.4 Cinética de las reacciones fluido-sólido

Reacciones fluido-sólido: Generalmente gas-sólido; el tamaño de las partículas puede permanecer constante (capa de cenizas) o disminuir durante la reacción (productos fluidos o cenizas no adherentes).

Velocidad de reacción: Modo de contacto entre las fases, transporte de materia en cada una de las fases.

Modelo cinético: Sistema gas-sólido con un reactivo **A** gaseoso y un reactivo **B** sólido (reactivo limitante) que reacciona según la estequiometría:

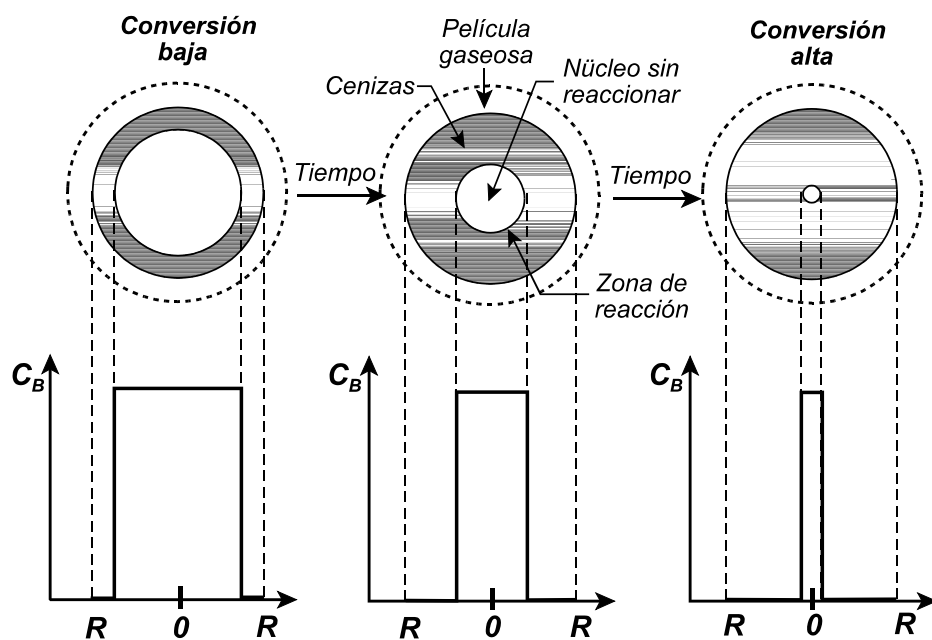


y con una cinética de primer orden:

$$-r_A = k C_A \quad \text{[VII.37]}$$

Modelo de partículas de tamaño constante: “**Modelo de núcleo decreciente**”, MND, (Yagi y Kunii, 1955), de características ([Figura VII.7](#)):

- La reacción se produce en primer lugar en la superficie exterior de la partícula sólida.
- La zona de reacción (interfase nítida) se desplaza hacia el interior del sólido, dejando cenizas totalmente convertidas.
- Existirá siempre un núcleo de sólido sin reaccionar, cuyo tamaño disminuye con el tiempo.



**Figura VII.7:** Modelo de núcleo decreciente.

La ecuación cinética se obtiene analizando 3 etapas:

- Difusión del reactivo gaseoso **A** hasta la superficie del sólido a través de la película gaseosa que lo rodea.
- Penetración y difusión de **A** a través de la capa de cenizas hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado (superficie de reacción).
- Reacción del componente gaseoso **A** con el sólido **B** en la superficie de reacción.

Proceso no estacionario, pero como las etapas transcurren en serie, se supondrá que los gradientes de concentración no varían con el tiempo; posteriormente se considerará el tiempo para obtener la conversión.

- **Etapa 1:** Sólo existe transporte de materia a través de la película gaseosa, cuya velocidad puede expresarse como:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_g (C_{Ag} - C_{As}) \quad [\text{VII.38}]$$

o bien, en función del reactivo limitante:

$$(-r_B)_1 \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = 4 \pi R^2 k_g b (C_{Ag} - C_{As}) = \frac{b (C_{Ag} - C_{As})}{\frac{1}{4 \pi R^2 k_g}} \quad [\text{VII.39}]$$

- **Etapa 2:** Se produce la difusión del reactivo **A** a través de la capa de cenizas; como esta difusión es mucho más rápida que el desplazamiento de la interfase del núcleo sin reaccionar, se supone que ésta permanece estacionaria y, por tanto, la velocidad de difusión del reactivo **A** hacia dicha interfase puede obtenerse mediante la ley de Fick, es decir:

$$\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = -D_e \frac{dC_A}{dr} \quad [\text{VII.40}]$$

Teniendo en cuenta la dependencia de la superficie con el radio y los límites de concentración respectivos, puede plantearse la integración:

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4 \pi D_e \int_{C_{As}}^{C_{Ac}} dC_A \quad [\text{VII.41}]$$

a partir de la que se obtiene:

$$-\frac{dN_A}{dt} = \frac{4 \pi D_e (C_{Ac} - C_{As})}{\left( \frac{1}{R} - \frac{1}{r_c} \right)} \quad [\text{VII.42}]$$

o bien, en función del reactivo limitante:

$$(-r_B)_2 \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = \frac{4 \pi R r_c D_e b (C_{As} - C_{Ac})}{R - r_c} = \frac{b (C_{As} - C_{Ac})}{\frac{R - r_c}{4 \pi R D_e r_c}} \quad [\text{VII.43}]$$

- **Etapa 3:** Se produce reacción química superficial, cuya ecuación cinética viene dada por:

$$-\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_s C_{Ac} \quad \text{[VII.44]}$$

o bien, en función del reactivo limitante:

$$(-r_B)_3 \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = 4 \pi r_c^2 b k_s C_{Ac} = \frac{b C_{Ac}}{\frac{1}{4 \pi k_s r_c^2}} \quad \text{[VII.45]}$$

**Velocidad global:** Tres resistencias en serie:

$$(-r_B) = \frac{b (C_{Ag} - C_{As})}{\frac{1}{4 \pi R^2 k_g}} = \frac{b (C_{As} - C_{Ac})}{\frac{R - r_c}{4 \pi R D_e r_c}} = \frac{b C_{Ac}}{\frac{1}{4 \pi k_s r_c^2}} \quad \text{[VII.46]}$$

Sumando numeradores y denominadores:

$$(-r_B) \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = - \frac{dN_B}{dt} = \frac{b C_{Ag}}{\frac{1}{4 \pi R^2 k_g} + \frac{R - r_c}{4 \pi R D_e r_c} + \frac{1}{4 \pi k_s r_c^2}} \quad \text{[VII.47]}$$

Esta ecuación representa la velocidad con que desaparece **B**; no es muy útil, ya que da las condiciones sólo en un instante.

Si se desea conocer la evolución de la partícula a lo largo del tiempo, será necesario integrar esta ecuación para obtener:

- Tamaño del núcleo.
- Conversión del sólido.

### VII.4.1 Integración de la ecuación cinética

Para integrar la ecuación cinética [VII.47] hay que relacionar la cantidad de **B** con el tamaño del núcleo, **r**:

Cantidad de **B**:

$$N_B = \rho_B V = \rho_B \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right) = \frac{4}{3} \pi \rho_B r^3 \quad [\text{VII.48}]$$

Forma diferencial:

$$dN_B = \rho_B dV = 4 \pi \rho_B r^2 dr \quad [\text{VII.49}]$$

Conversión de **B**:

$$x_B = \frac{N_{B0} - N_B}{N_{B0}} = 1 - \frac{\rho_B V}{\rho_B V_0} = 1 - \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{\frac{4}{3} \pi R^3} = 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^3 \quad [\text{VII.50}]$$

Se utilizará **el tiempo como variable dependiente** y el “tiempo de conversión completa”,  $\tau$  ( $t$  para  $r = 0$  ó  $x_B = 1$ ).

La ecuación [VII.47] podrá ponerse, pues, de la forma:

$$- 4 \pi \rho_B r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = \frac{b C_{Ag}}{\frac{1}{4 \pi R^2 k_g} + \frac{R - r_c}{4 \pi R D_e r_c} + \frac{1}{4 \pi k_s r_c^2}} \quad \text{[VII.51]}$$

Separando variables e integrando se obtiene en función del **radio del núcleo**:

$$t = \frac{\rho_B R}{3 b k_g C_{Ag}} \left[ 1 - \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 \right] + \frac{\rho_B R^2}{6 b D_e C_{Ag}} \left[ 1 - 3 \left( \frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 \right] + \frac{\rho_B R}{b k_s C_{Ag}} \left[ 1 - \left( \frac{r_c}{R} \right) \right] \quad \text{[VII.52]}$$

O bien, en función de la **conversión**:

$$t = \frac{\rho_B R}{3 b k_g C_{Ag}} [x_B] + \frac{\rho_B R^2}{6 b D_e C_{Ag}} \left[ 1 - 3 (1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2 (1 - x_B) \right] + \frac{\rho_B R}{b k_s C_{Ag}} \left[ 1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}} \right] \quad \text{[VII.53]}$$

## VII.4.2 Etapas controlantes

- **Control de la película gaseosa:**

$$\left(\frac{t}{T}\right)_{PG} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = x_B$$

[VII.54]

$$T_{PG} = \frac{\rho_B R}{3 b k_g C_{Ag}}$$

- **Control de la capa de cenizas:**

$$\left(\frac{t}{T}\right)_{CC} = 1 - 3 \left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = 1 - 3 (1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2 (1 - x_B)$$

[VII.55]

$$T_{CC} = \frac{\rho_B R^2}{6 b D_o C_{Ag}}$$

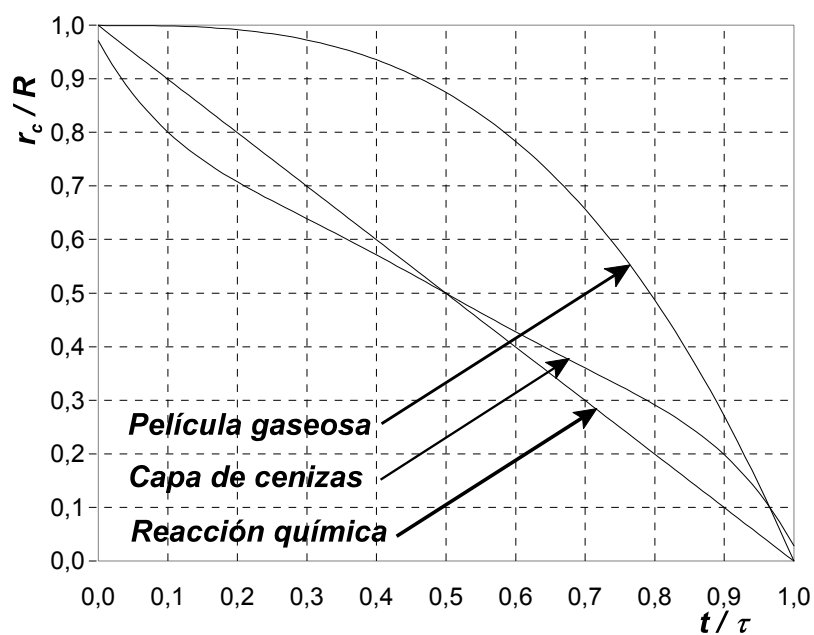
- **Control de la reacción química:**

$$\left(\frac{t}{T}\right)_{RQ} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right) = 1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}}$$

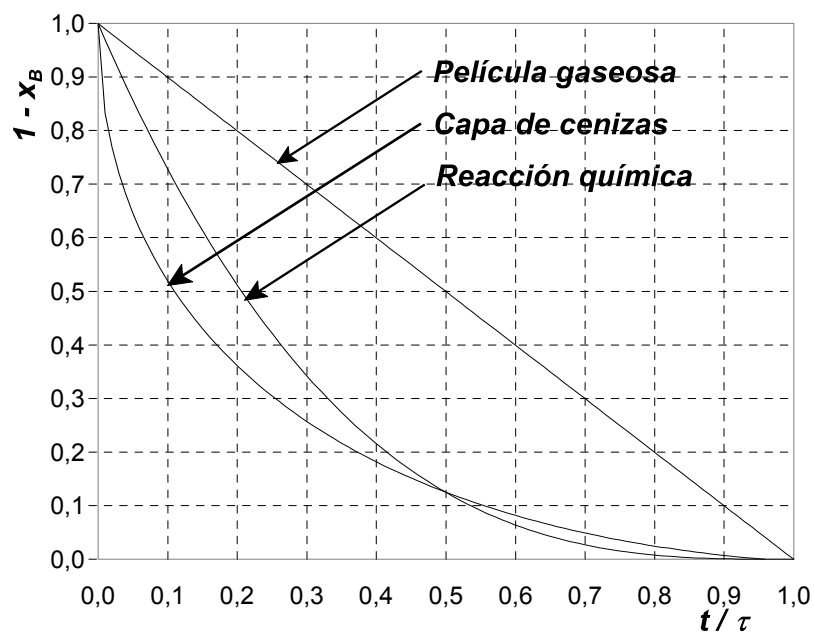
[VII.56]

$$T_{RQ} = \frac{\rho_B R}{b k_s C_{Ag}}$$

La **Figura VII.8** y la **Figura VII.9** muestran la representación gráfica de estas expresiones.



**Figura VII.8:** Variación del tamaño del núcleo sin reaccionar con el tiempo.



**Figura VII.9:** Variación de la conversión con el tiempo.

## VII.5 Diseño de reactores fluido-sólido

El diseño para reactores industriales reales es muy complejo, por lo que sólo se pueden considerar sistemas ideales muy simplificados.

Factores que influyen en un reactor:

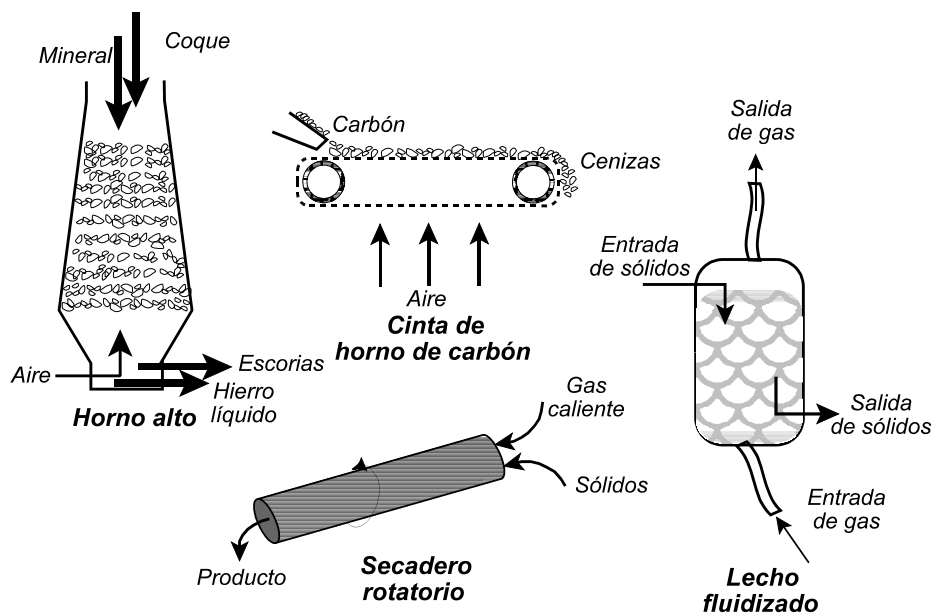
- Cinética de las partículas individuales.
- Distribución de tamaños de los sólidos.
- Modelos de flujo de los sólidos.

Modelos de diseño simplificados:

- Reactores continuos e isoterms.
- Composición del gas uniforme y conocida.
- Partículas sólidas esféricas no cambian de tamaño a lo largo de la reacción.

Esquemas de contacto (**Figura VII.10**) en dos grupos:

- Ambas fases siguen el modelo de flujo en pistón (paralelo, contracorriente o cruzado).
- Ambas fases siguen el modelo de mezcla perfecta (lecho fluidizado).



**Figura VII.10:** Esquemas de contacto en reactores fluido-sólido.

Condiciones de diseño:

- Comportamiento del reactivo limitante (sólido).
- Variación de la conversión de **B** en forma de fracción remanente de **B**, o fracción de **B** no convertida,  $(1 - x_B)$ .
- Se utilizará como variable el tiempo medio de residencia de los sólidos en el reactor (coincide con el tiempo espacial cuando la densidad es constante):

$$\bar{t} = \frac{V \left[ \frac{m^3}{s} \right]}{Q \left[ \frac{m^3}{s} \right]} \quad \text{[VII.57]}$$

### VII.5.1 Reactor de flujo en pistón con sólidos de tamaño único

Todas las partículas son del mismo tamaño y permanecen el mismo tiempo en el reactor; son aplicables directamente las ecuaciones obtenidas por integración de la ecuación cinética:

- **Película gaseosa:**

$$\frac{\bar{t}}{\tau} = x_B \quad \text{[VII.58]}$$

- **Capa de cenizas:**

$$\frac{\bar{t}}{\tau} = 1 - 3(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_B) \quad \text{[VII.59]}$$

- **Reacción química:**

$$\frac{\bar{t}}{\tau} = 1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}} \quad \text{[VII.60]}$$

## VII.5.2 Reactor de flujo en pistón con distribución de tamaños de sólidos

La distribución de tamaños se expresa como función de distribución discreta (obtenida de análisis de tamizado).

El caudal de sólidos puede representarse como:

$$F \left[ \frac{m^3}{s}, \frac{kg}{s} \right] = \sum_{R_i=0}^{R_m} F(R_i) \quad \text{[VII.61]}$$

Como todos los sólidos permanecen el mismo tiempo en el reactor, puede calcularse la conversión media como:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Fracción remanente} \\ \text{de B media} \end{array} \right] = \sum \left[ \begin{array}{c} \text{Fracción remanente} \\ \text{de B en partículas} \\ \text{de tamaño } R_i \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} \text{Fracción de alimentación} \\ \text{de partículas} \\ \text{de tamaño } R_i \end{array} \right] \quad \text{[VII.62]}$$

o bien:

$$1 - \bar{x}_B = \left\{ \sum_{R(\bar{t}=\tau)}^{R_m} [1 - x_B(R_i)] \right\} \left[ \frac{F(R_i)}{F} \right] \quad \text{[VII.63]}$$

Cada uno de los sumandos se obtendrá a partir de los datos de distribución de tamaños y de la ecuación cinética de la etapa controlante.

### VII.5.3 Reactor de mezcla perfecta con sólidos de tamaño único

No todas las partículas permanecen el mismo tiempo en el reactor; existe una “función de distribución de tiempos de residencia”,  $E$ , que tiene el valor:

$$E = \frac{e^{-\frac{t}{\bar{t}}}}{\bar{t}} \quad \text{[VII.64]}$$

Como cada partícula permanece en el reactor durante un tiempo diferente puede calcularse la conversión media como:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Fracción remanente} \\ \text{de B media} \end{array} \right] = \sum \left[ \begin{array}{c} \text{Fracción remanente} \\ \text{de una partícula} \\ \text{individual} \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} \text{Tiempo medio de} \\ \text{permanencia de esa} \\ \text{partícula en el reactor} \end{array} \right] \quad \text{[VII.65]}$$

O bien:

$$1 - \bar{x}_B = \int_0^{\tau} (1 - x_B) E dt \quad \text{[VII.66]}$$

Ahora es una integral, ya que la función de distribución es continua.

Integrando para cada una de las etapas controlantes pueden obtenerse las ecuaciones simplificadas (para conversiones altas):

- **Película gaseosa:**

$$1 - \bar{x}_B = \frac{1}{2} \left( \frac{\tau}{t} \right) - \frac{1}{6} \left( \frac{\tau}{t} \right)^2 + \frac{1}{24} \left( \frac{\tau}{t} \right)^3 \quad \text{[VII.67]}$$

- **Capa de cenizas:**

$$1 - \bar{x}_B = \frac{1}{5} \left( \frac{\tau}{t} \right) - \frac{19}{420} \left( \frac{\tau}{t} \right)^2 + \frac{41}{4620} \left( \frac{\tau}{t} \right)^3 \quad \text{[VII.68]}$$

- **Reacción química:**

$$1 - \bar{x}_B = \frac{1}{4} \left( \frac{\tau}{t} \right) - \frac{1}{20} \left( \frac{\tau}{t} \right)^2 + \frac{1}{120} \left( \frac{\tau}{t} \right)^3 \quad \text{[VII.69]}$$

### VII.5.4 Reactor de mezcla perfecta con distribución de tamaños de sólidos

Las ecuaciones de diseño son extensiones de:

- Casos simples: Flujo en pistón, tamaño único.
- Funciones de distribución: Tamaños y tiempos de residencia.

Con una mezcla de tamaños, cada uno tendrá un tiempo de conversión completa.

Con una mezcla del flujo, cada tamaño tendrá un tiempo de residencia.

Aplicando la distribución de tiempos:

$$1 - \bar{x}_B(R_i) = \int_0^{\tau} [1 - x_B(R_i)] \frac{e^{-\frac{t}{\bar{t}}}}{\bar{t}} dt \quad \text{[VII.70]}$$

Aplicando la distribución de tamaños:

$$1 - \bar{\bar{x}}_B = \left\{ \sum_{R=0}^{R_m} [1 - \bar{x}_B(R_i)] \right\} \left[ \frac{F(R_i)}{F} \right] \quad \text{[VII.71]}$$

Combinando ambas ecuaciones con los datos de distribución de tamaños y la ecuación cinética de la etapa controlante, se pueden obtener las ecuaciones simplificadas:

- **Película gaseosa:**

$$1 - \bar{x}_B = \sum_0^{R_m} \left\{ \frac{1}{2} \left[ \frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right] - \frac{1}{6} \left[ \frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right]^2 + \frac{1}{24} \left[ \frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right]^3 \right\} \left[ \frac{F(R_i)}{F} \right] \quad [\text{VII.72}]$$

- **Capa de cenizas:**

$$1 - \bar{x}_B = \sum_0^{R_m} \left\{ \frac{1}{5} \left[ \frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right] - \frac{19}{420} \left[ \frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right]^2 + \frac{41}{4620} \left[ \frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right]^3 \right\} \left[ \frac{F(R_i)}{F} \right] \quad [\text{VII.73}]$$

- **Reacción química:**

$$1 - \bar{x}_B = \sum_0^{R_m} \left\{ \frac{1}{4} \left[ \frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right] - \frac{1}{20} \left[ \frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right]^2 + \frac{1}{120} \left[ \frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right]^3 \right\} \left[ \frac{F(R_i)}{F} \right] \quad [\text{VII.74}]$$

**TEMA VIII:  
SISTEMAS DE REACCIÓN  
HETEROGÉNEOS  
CATALÍTICOS**

## VIII.1 Catálisis heterogénea

Catalizadores: Sustancias ajenas a una reacción, pero que afectan a su velocidad, ya que intervienen en el mecanismo acelerándola, pero sin que se produzcan modificaciones en ellos mismos.

Catálisis heterogénea: Contacto de un fluido que contiene los reactivos con un catalizador sólido.

Catalizadores sólidos: Sustancias muy complejas, pero de importancia fundamental en la industria química moderna (petróleo, química inorgánica).

### VIII.1.1 Características de los catalizadores

Características principales de un catalizador:

- **Actividad:** Capacidad de aumentar la velocidad de reacción.
- **Selectividad:** Especificidad de un catalizador para acelerar la reacción deseada sin influir en las posibles reacciones simultáneas restantes.
- **Estabilidad:** Propiedad de mantener la actividad y selectividad iniciales del catalizador a lo largo de su tiempo de uso, o lo que es lo mismo, su resistencia a la desactivación.
- **Regeneración:** Facilidad de reactivar de nuevo un catalizador desactivado.

### VIII.1.2 Composición de los catalizadores

Un catalizador sólido puede estar formado por los siguientes componentes:

- **Fase activa:** Agente catalítico que constituye la parte esencial del catalizador, al ser la que determina la interacción de las especies acelerando su transformación.
- **Soporte:** Sustancia de elevada superficie efectiva que sirve para facilitar la dispersión y estabilidad de la fase activa.
- **Promotores:** Sustancias que se añaden en pequeñas cantidades durante la preparación del catalizador con objeto de mejorar sus características.
- **Inhibidores:** Sustancias que permiten reducir la actividad del catalizador para una reacción no deseada, lo que favorece la selectividad respecto a otras.

### VIII.1.3 Propiedades de los catalizadores

#### Propiedades físicas:

- **Tamaño de partícula:** Expresado generalmente por el diámetro nominal de los elementos individuales del catalizador.
- **Superficie de la partícula:** Área disponible para la reacción química que contempla el exterior de la partícula y también el interior de los poros; se expresa respecto a la masa del catalizador.
- **Volumen de los poros:** Magnitud para expresar el espacio libre en el interior de los poros, referida a la masa del catalizador.
- **Tamaño de los poros:** Magnitud para expresar la anchura de los poros, expresada en forma del radio de un cilindro equivalente, así como su distribución estadística.

#### Propiedades químicas:

- **Composición química:** Fracción de los diferentes componentes presentes en el catalizador.
- **Estructura química:** Agrupamiento geométrico, propiedades y enlaces característicos de los átomos presentes.
- **Concentración de centros activos:** Fracción de superficie del catalizador con propiedades catalíticas.
- **Acidez:** Capacidad de ceder protones o de capturar electrones de las especies activas, según los conceptos clásicos.
- **Estado de oxidación:** Estado de valencia de las especies activas.

### VIII.1.4 Preparación de catalizadores

Métodos de preparación de catalizadores soportados:

- **Impregnación:** Se sumerge el soporte en una disolución de agente catalítico, que se deposita sobre su superficie; seguidamente se seca y se calcina para activar el agente catalítico.
- **Precipitación:** Se sumerge el soporte en una disolución de agente catalítico, añadiendo un agente químico que lo precipita sobre su superficie; seguidamente se seca y se calcina para activar el agente catalítico.
- **Coprecipitación:** Se precipitan el soporte y el agente catalítico a partir de una disolución de ambos; seguidamente se le da forma al precipitado, se seca y se activa.
- **Pulverización:** Se rocía la superficie externa del soporte con agente catalítico, cuando aquél no es poroso.

### VIII.1.5 Clasificación de los catalizadores

Según su movilidad electrónica, los catalizadores pueden ser:

- **Conductores:** Sustancias que presentan electrones libres, principalmente, los metales (Ag, Pt, Co, Ni).
- **Semiconductores:** Sustancias que tienen la capacidad de intercambiar electrones cuando se suministra la suficiente cantidad de energía (NiO, Cu<sub>2</sub>O, ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).
- **Aislantes:** Sustancias incapaces de ceder electrones, por lo que, además, presentan propiedades ácidas (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, NaO, MgO).

### VIII.1.6 Desactivación de los catalizadores

Transformaciones principales que modifican la actividad del catalizador:

- **Envenenamiento** (“poisoning”): Pérdida de actividad por adsorción química de especies (venenos) que van ocupando los centros activos disponibles; si la adsorción química del veneno es reversible, el catalizador puede ser regenerado.
- **Ensuciamiento** (“fouling”): Pérdida de actividad por deposición física sobre la superficie catalítica de especies que cubren o bloquean los centros activos disponibles (principalmente, depósitos carbonosos, “coque”); generalmente el catalizador puede ser regenerado quemando los residuos causantes del ensuciamiento.
- **Envejecimiento** (“aging”): Pérdida de actividad por degradación estructural de la superficie catalítica (“sinterización”), bien de la propia fase activa o bien del soporte, generalmente debida a incrementos locales de temperatura o al medio reactivo; en la mayoría de los casos, un catalizador sinterizado no puede ser regenerado.

## VIII.2 Cinética de las reacciones fluido-fluido catalíticas

Catálisis heterogénea: Fenómeno muy complejo a través de varias etapas en serie o en paralelo.

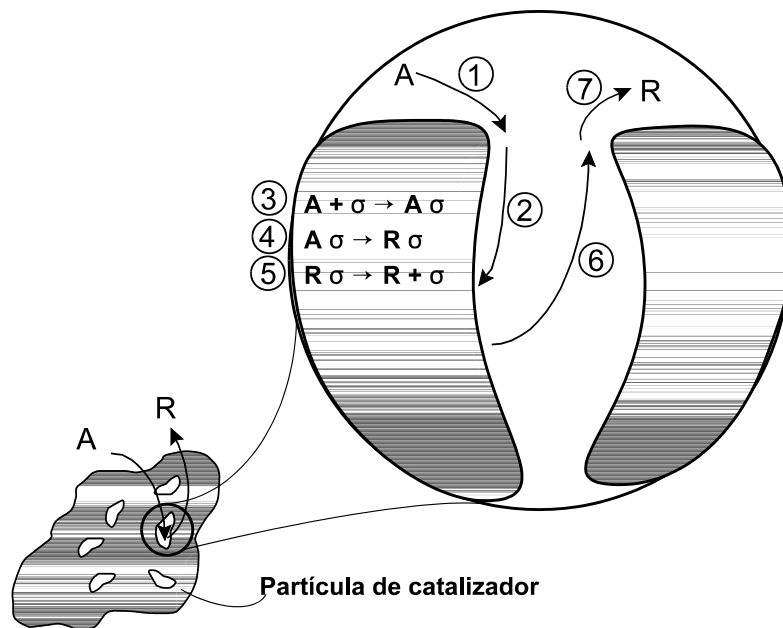
Modelo de estudio: Contemplar fenómenos físicos y químicos para determinar la velocidad global; no se tendrán en cuenta los intercambios energéticos.

Etapas del modelo (**Figura VIII.1**):

1. Transporte de reactivos desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa del catalizador.
2. Difusión de los reactivos a través de los poros del catalizador.
3. Adsorción de los reactivos sobre los centros activos de la superficie catalítica.
4. Reacción química superficial en el catalizador.
5. Desadsorción de los productos desde los centros activos de la superficie catalítica.
6. Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.
7. Transporte de los productos desde la superficie externa del catalizador hasta el seno de la fase fluida.

- Transporte externo: 1 y 7
- Difusión interna: 2 y 6
- Reacción superficial: 3, 4 y 5

Se estudiará la reacción superficial y se corregirá con las contribuciones de difusión interna y transporte externo.



**Figura VIII.1:** Esquema de las etapas del modelo de reacciones catalíticas fluido-sólido.

## VIII.2.1 Reacción superficial

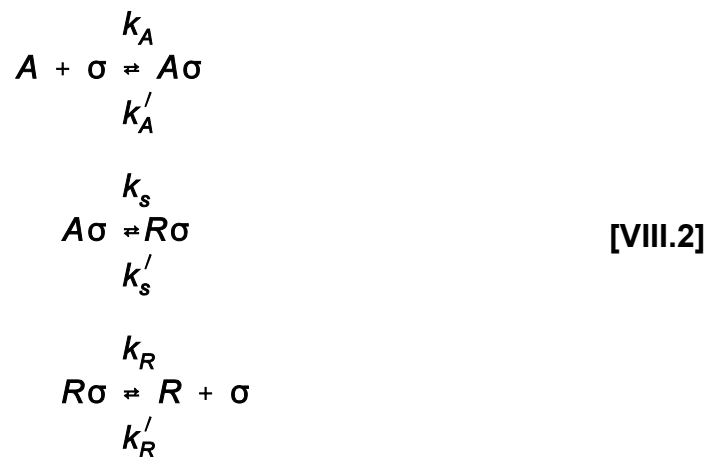
Las teorías más usadas para obtener ecuaciones cinéticas de reacciones catalíticas superficiales asumen las siguientes condiciones:

- Toda la superficie del catalizador posee la misma actividad para la adsorción.
- Una molécula se adsorbe sobre un centro activo y no interactúa con las moléculas adyacentes.
- Todo el fenómeno transcurre mediante el mismo mecanismo.
- Todas las especies que toman parte en el proceso se consideran en equilibrio.

Si se considera la reacción:



se puede establecer el mecanismo:



El análisis cinético convencional de este mecanismo considerando un balance de centros activos totales:

$$C_t = C_v^* + C_A^* + C_R^* \quad \text{[VIII.3]}$$

y la constante de equilibrio global:

$$K = \left[ \frac{C_R}{C_A} \right]_{\text{eq.}} = \frac{K_A}{K_R} K_s \quad \text{[VIII.4]}$$

permite obtener las siguientes ecuaciones, según la etapa que se considere controlante:

- **Control de la adsorción:**

$$-r_A = \frac{k_A C_t \left( C_A - \frac{C_R}{K} \right)}{1 + K_A \frac{C_R}{K} + K_R C_R} \quad \text{[VIII.5]}$$

- **Control de la reacción química:**

$$-r_A = \frac{k_s K_A C_t \left( C_A - \frac{C_R}{K} \right)}{1 + K_A C_A + K_R C_R} \quad \text{[VIII.6]}$$

- **Control de la desadsorción:**

$$-r_A = \frac{k_R K_A K_s C_t \left( C_A - \frac{C_R}{K} \right)}{1 + K_A C_A + K_R K C_A} \quad \text{[VIII.7]}$$

Estas ecuaciones responden a la estructura general:

$$-r_A = \frac{[\text{Término cinético}] [\text{Potencial impulsor}]}{[\text{Resistencia}]} \quad \text{[VIII.8]}$$

Numerador: Coeficiente cinético y potencial impulsor (desviación del sistema del equilibrio químico).

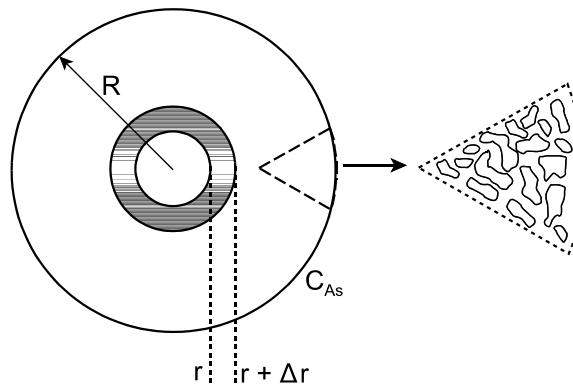
Denominador: resistencia a la reacción originada por el recubrimiento de los centros activos con las especies presentes.

Aplicación práctica: La mayoría de los datos se ajustan a una **cinética de primer orden**, por lo que se representará de esta forma la reacción superficial.

## VIII.2.2 Difusión interna

Balance de materia microscópico en el interior de una partícula de catalizador (**Figura VIII.2**):

- Estado estacionario.
- Geometría esférica.
- Difusión molecular (ley de Fick).



**Figura VIII.2:** Difusión en el interior de los poros de una partícula catalítica.

Balance en un casquete esférico de espesor  $\Delta r$ :

Entrada de **A**:

$$E \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = - 4 \pi r^2 D_e \left( \frac{dC_A}{dr} \right)_r \quad [\text{VIII.9}]$$

Salida de **A**:

$$S \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = - 4 \pi r^2 D_e \left( \frac{dC_A}{dr} \right)_{r+\Delta r} \quad [\text{VIII.10}]$$

Generación de **A**:

$$G \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = -r_A \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right] 4 \pi r_m^2 \Delta r [\text{m}^2] = -k_s C_A (4 \pi r_m^2 \Delta r) \quad [\text{VIII.11}]$$

Ecuación del balance:

$$r^2 D_e \left( \frac{dC_A}{dr} \right)_{r+\Delta r} - r^2 D_e \left( \frac{dC_A}{dr} \right)_r - r_m^2 \Delta r k_s C_A = 0 \quad [\text{VIII.12}]$$

que puede transformarse, tomando límites, en la ecuación diferencial:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \left( \frac{dC_A}{dr} \right) - r^2 k_s C_A = 0 \quad [\text{VIII.13}]$$

Integrando esta ecuación con las condiciones límite:

$$\begin{aligned} r = 0 & \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \\ r = R & \quad C_A = C_{As} \end{aligned} \quad [\text{VIII.14}]$$

Puede obtenerse el perfil de concentraciones:

$$\frac{C_A}{C_{As}} = \frac{R}{r} \frac{\sinh \left[ 3 Th \frac{r}{R} \right]}{\sinh [3 Th]} \quad \text{[VIII.15]}$$

donde se ha definido el denominado “**módulo de Thiele**” como:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}} \quad \text{[VIII.16]}$$

Siendo la longitud característica, **L** (relación entre el volumen y la superficie de la partícula) para una esfera:

$$L = \frac{\frac{4}{3} \pi R^3}{4 \pi R^2} = \frac{R}{3} \quad \text{[VIII.17]}$$

La velocidad global a la que el reactivo difunde hacia el interior de la partícula en su superficie será:

$$-r_{Ap} = 4 \pi R D_e \left( \frac{dC_A}{dr} \right)_{r=R} \quad \text{[VIII.18]}$$

Con lo cual, conocido el perfil de concentraciones se podrá obtener:

$$-r_{Ap} = \frac{1}{Th} \left[ \frac{1}{\tanh (3 Th)} - \frac{1}{3 Th} \right] k_s C_{As} \quad \text{[VIII.19]}$$

Expresión habitual de la contribución de la difusión interna: **Factor de efectividad** (velocidad con difusión respecto a la velocidad con sólo reacción superficial):

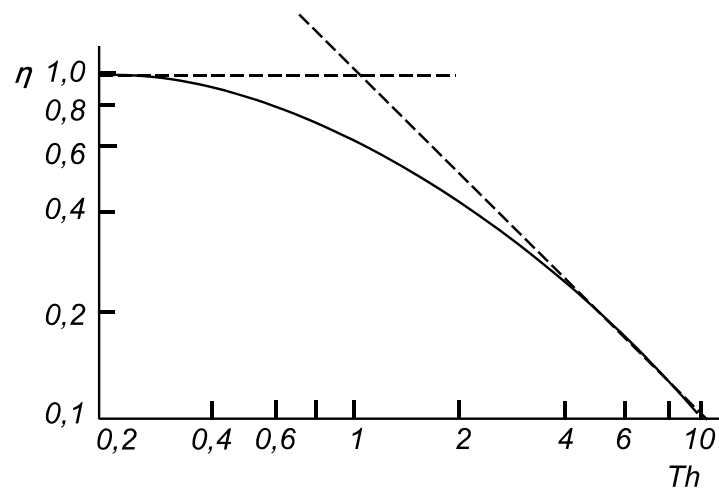
$$\eta = \frac{-r_{Ap}}{-r_{As}} \quad \text{[VIII.20]}$$

Aplicando esta definición a la partícula esférica:

$$\eta = \frac{\frac{1}{Th} \left[ \frac{1}{\tanh(3Th)} - \frac{1}{3Th} \right] k_s C_{As}}{k_s C_{As}} \quad \text{[VIII.21]}$$

$$= \frac{1}{Th} \left[ \frac{1}{\tanh(3Th)} - \frac{1}{3Th} \right]$$

En la **Figura VIII.3** se muestra gráficamente esta relación.



**Figura VIII.3:** Factor de efectividad para partículas catalíticas.

Valores bajos de **Th** ( $\tanh 0,4 = 0,38$ ), baja resistencia a la difusión interna:

$$\eta = 1 \quad (Th < 0,4) \quad \text{[VIII.22]}$$

Valores altos de **Th** ( $\tanh 4 = 0,99$ ), fuerte control de la difusión interna:

$$\eta = \frac{1}{Th} \quad (Th > 4) \quad \text{[VIII.23]}$$

Cuanto menor sea la partícula, menos influye la difusión interna (pero pueden causar grandes pérdidas de carga en el lecho).

Comparando los valores del factor de efectividad para otras geometrías (placas, cilindros), se obtienen valores similares, por lo que muchas veces se sustituye [\[VIII.21\]](#) por la ecuación más general:

$$\eta = \frac{\tanh Th}{Th} \quad \text{[VIII.24]}$$

El módulo de Thiele se calcula conociendo el coeficiente cinético, para obtener la ecuación de velocidad (diseño de reactores); cuando se desea obtener el coeficiente cinético a partir de medidas experimentales de velocidad, es conveniente definir otro módulo adimensional.

A partir de las definiciones del factor de efectividad y del **Th**:

$$(-r_{Ap})_{obs.} = \eta k_s C_A = \eta \frac{Th^2}{L^2} D_e \quad [\text{VIII.25}]$$

Agrupando todas las variables medibles se obtiene el denominado **módulo de Weiss**:

$$Wz = \eta Th^2 = \frac{(-r_{Ap})_{obs.} L^2}{D_e C_A} \quad [\text{VIII.26}]$$

Valores bajos del **Wz** o baja resistencia a la difusión interna ( $\eta = 1$ ):

$$k_s = \frac{(-r_{Ap})_{obs.}}{C_A} \quad (Wz < 0,15) \quad [\text{VIII.27}]$$

Valores altos del **Wz** o fuerte control de la difusión interna ( $\eta = 1/Th$ ):

$$k_s = \frac{(-r_{Ap})_{obs.}^2 L^2}{D_e C_A^2} \quad (Wz > 7) \quad [\text{VIII.28}]$$

### VIII.2.3 Transporte externo

La transferencia de un reactivo desde el seno del fluido hasta la superficie del catalizador puede expresarse como:

$$(-r_A) \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] = k_g a (C_{Ag} - C_{As}) = \frac{(C_{Ag} - C_{As})}{\frac{1}{k_g a}} \quad \text{[VIII.29]}$$

Por otro lado, en la superficie de la partícula:

$$-r_A \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] = k_s C_{As} = \frac{C_{As}}{\frac{1}{k_s}} \quad \text{[VIII.30]}$$

En estado estacionario ambas velocidades han de coincidir:

$$-r_A = \frac{(C_{Ag} - C_{As})}{\frac{1}{k_g a}} = \frac{C_{As}}{\frac{1}{k_s}} \quad \text{[VIII.31]}$$

Sumando numeradores y denominadores:

$$-r_A \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] = \frac{C_{Ag}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{1}{k_s}} \quad \text{[VIII.32]}$$

A veces se introduce un “**factor de efectividad externo**” (velocidad con control de transporte externo respecto a la velocidad con sólo reacción superficial):

$$\epsilon = \frac{(-r_A)_e}{(-r_A)_s} = \frac{k_g a (C_{Ag} - C_{As})}{k_s C_{As}} = \frac{k_g a (C_{Ag} - 0)}{k_s C_{Ag}} = \frac{k_g a}{k_s} \quad \text{[VIII.33]}$$

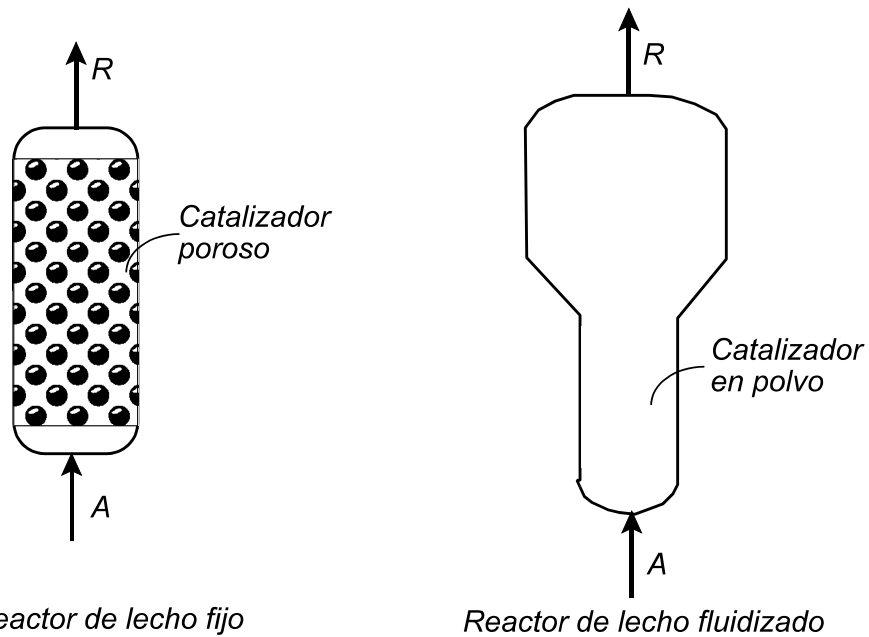
Expresándose la velocidad de reacción como la velocidad superficial afectada de la corrección debida al transporte externo de materia:

$$-r_{Ae} = \epsilon k_s C_{As} \quad \text{[VIII.34]}$$

### VIII.3 Diseño de reactores fluido-sólido catalíticos

Generalmente se consideran dos grandes grupos de reactores catalíticos (**Figura VIII.4**):

- Reactores de lecho fijo.
- Reactores de lecho fluidizado.



**Figura VIII.4:** Reactores catalíticos.

Algunas de sus características más importantes son las siguientes:

- El gas que circula a través de un lecho fijo lo hace prácticamente con flujo en pistón; en lechos fluidizados el flujo a veces se considera como mezcla perfecta.
- La rápida mezcla de los sólidos en un lecho fluidizado permite operaciones isoterma; la transmisión de calor a través de un lecho fijo favorece la formación de zonas calientes que pueden desactivar el catalizador.
- Un lecho fijo de partículas muy pequeñas provoca grandes pérdidas de carga, mientras que conseguir una buena fluidización de partículas grandes requiere elevados caudales de gas.
- Si el catalizador ha de ser regenerado frecuentemente, la operación se facilita de forma importante si está en lecho fluidizado.

### VIII.3.1 Reactor de lecho fijo

Ecuación de diseño:

- Flujo en pistón.
- Reactor tubular homogéneo.
- Velocidad referida a la masa del sólido.

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dW \quad \text{[VIII.35]}$$

De donde puede calcularse la masa del catalizador necesaria en un reactor de lecho fijo conociendo la cinética de la reacción:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{x_{As}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad \text{[VIII.36]}$$

### VIII.3.2 Reactor de lecho fluidizado

Ecuación de diseño:

- Mezcla perfecta.
- Reactor tipo tanque agitado homogéneo.
- Velocidad referida a la masa de sólido.

$$F_{A0} x_A = (-r_A) W \quad \text{[VIII.37]}$$

De donde puede calcularse la masa de catalizador necesaria en un reactor de lecho fluidizado conociendo la cinética de la reacción:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{C_{As} - C_{Ae}}{(-r_A)_s} \quad \text{[VIII.38]}$$

# **TEMA IX: PROYECTOS Y ECONOMÍA INDUSTRIAL**

## IX.1 El proyecto químico

**Proyecto:** Conjunto de documentos que recoge las especificaciones de las instalaciones en las que se van a llevar a cabo los procesos de una planta química.

Etapas de un proyecto:

- Estudio de viabilidad.
- Desarrollo de un anteproyecto.
- Diseño detallado.

**Estudio de viabilidad:** Permite determinar si el proyecto contiene suficientes elementos para garantizar su vida posterior; será necesario:

- Detección de las necesidades.
- Definición del problema.
- Búsqueda de la información.
- Generación de las soluciones posibles.
- Evaluación física de las soluciones.
- Evaluación económica y financiera de las soluciones.

**Desarrollo de un anteproyecto:** Examen detallado de la solución seleccionada en el estudio de viabilidad; implica los siguientes pasos:

- Establecimiento de un modelo matemático del sistema.
- Análisis de la estabilidad, sensibilidad y compatibilidad del sistema.
- Optimización del sistema u obtención de la combinación de elementos que produzcan el mejor resultado global posible.

**Diseño detallado:** Elaboración de los planos, enumeración de las especificaciones y estudio económico del proceso.

### IX.1.1 Documentos de un proyecto

Cinco documentos (los cuatro primeros, administrativamente imprescindibles):

- Memoria
- Planos
- Presupuesto
- Pliego de condiciones
- Estudio económico

**Memoria:** Documento que describe el procedimiento aplicado, justificando su elección; han de acompañarse los balances de materia y energía y los cálculos de las instalaciones individuales.

**Planos:** Diagrama de flujo, planos de conjunto y detalle, y planos de montaje.

**Presupuesto:** Relación detallada de los costes y el coste total.

**Pliego de condiciones:** Aspectos legales por los que han de regirse el contratista y el propietario.

**Estudio económico:** Cálculos detallados que demuestran la viabilidad económica del proyecto, incluyendo la rentabilidad del capital expuesto.

## IX.2 El análisis económico

**Análisis económico:** Obtener la información precisa para realizar la mejor inversión posible; aspecto principal de la evaluación de una inversión.

**Empresa:** Entidad económica autónoma que, arriesgando capital y esfuerzo, reúne los medios de producción necesarios para efectuar una prestación de bienes o servicios destinados al mercado y con objeto de obtener el máximo beneficio posible.

Considerando el modelo simplificado de la **Figura I.1**.



**Figura IX.1:** Sistema económico simplificado.

Aplicando la ecuación general de conservación:

$$E + G = S + A \quad [IX.1]$$

se obtiene la ecuación aproximada (no todo el capital es un flujo):

$$\text{Beneficios} = (\text{Capital} + \text{Ventas}) - (\text{Costes} + \text{Impuestos}) \quad [IX.2]$$

## IX.2.1 El capital

Factor de producción que se dedica con carácter permanente a la obtención de un producto o servicio; se distinguen dos partes:

- Capital inmovilizado (I)
- Capital circulante (C)

**Capital inmovilizado:** Parte empleada en la adquisición de medios transformadores, que no puede transformarse en dinero, porque resultaría impedida la fabricación; sufre minusvalía por desgaste natural de los elementos (“coste de amortización”); partidas detalladas:

Partidas del capital inmovilizado (I)	
1. Maquinaria y aparatos.	7. Terrenos y edificios.
2. Gastos de instalación de la partida 1.	8. Instalaciones auxiliares (agua, luz, vapor, etc.).
3. Tubería y válvulas.	9. Honorarios de proyecto y dirección de montaje.
4. Instrumentos de medición y control.	10. Contrata de obras.
5. Aislamientos caloríficos.	11. Gastos imprevistos.
6. Instalación eléctrica (fuerza).	

**Capital circulante:** Parte empleada en la conducción del negocio, para proporcionar el rendimiento del inmovilizado y para proveer el dinero que haga frente a eventualidades; o es dinero en efectivo o está en forma de productos fácilmente convertibles en dinero; partidas detalladas:

Partidas del capital circulante (C)	
Realizable	Disponible
1. Valor de las materias primas y auxiliares en existencia.	6. Existencias en caja.
2. Valor de los productos en ciclo de fabricación.	7. Depósitos en bancos.
3. Valor de los productos terminados existentes en almacén.	8. Depósitos de valores
4 Valor de los productos vendidos pendientes de cobro.	
5. Repuestos de maquinaria existentes en almacén.	

**Contabilidad:** Norma que afecta a las operaciones efectuadas con un capital, que se expresan en forma de **balances**, cuyas partidas son:

- Activo: Bienes capitales que traducen en cifras la actividad productora de la empresa.
- Pasivo: Fondo capital que refleja los débitos de la empresa y que encaja pasivamente las consecuencias de su actividad.

## IX.2.2 Las ventas

Ingresos obtenidos por la empresa al traspasar a otro un producto o servicio por un **precio** convenido en el ámbito de un **mercado**.

**Mercado:** Entorno en que coinciden los que quieren comprar y los que quieren vender.

**Precio:** Utilidad que tiene una mercancía en el mercado para los contratantes (característica extrínseca de la mercancía).

**Coste:** Valor de la mercancía que representa el esfuerzo necesario para haberla producido (característica intrínseca a la mercancía).

**Ley de la oferta y la demanda:** Cuando en un mercado se produce un aumento de la demanda, manteniéndose invariables las condiciones de la oferta, el precio tiende a subir en busca del nuevo nivel de equilibrio.

**Volumen de ventas:** Producto de la cantidad vendible por su precio unitario; representa los ingresos primarios de la empresa.

**Economía de escala:** Economía de producción en mayor cantidad (y calidad) y menor coste, para obtener mayores ingresos.

### IX.2.3 Los costes

Valor, expresado en dinero, de los bienes y prestaciones consumidos para lograr el objetivo de producción; los costes siempre son gastos, pero los gastos sólo son costes cuando son consecuencia inmediata de la producción.

**Costes directos:** Costes correspondientes a gastos claramente imputables a un determinado producto o proceso.

**Costes indirectos:** Costes que gravan la producción de manera no imputable totalmente al producto o proceso.

**Costes variables:** Costes que se modifican al variar el volumen de producción.

**Costes fijos:** Costes que permanecen constantes, independientemente del volumen de producción.

Clasificación de los **costes de producción:**

- Costes de fabricación (**M**)
- Costes de gestión (**G**)

**Costes de fabricación:** Costes imputables al ciclo industrial; partidas detalladas:

Partidas de los costes de fabricación (M)		
Directos	Indirectos	
1. Materias primas.	4. Mano de obra indirecta.	11. Directivos y empleados.
2. Mano de obra directa.	5. Servicios generales.	<b>12. Amortización.</b>
3. Patentes.	6. Suministros.	13. Alquileres.
	7. Conservación.	14. Impuestos (fábrica).
	8. Laboratorio.	15. Seguros (fábrica).
	9. Envasado.	
	10. Distribución.	
	Variables	Fijos

**Amortización:** Una de las partidas más importantes de los costes de fabricación; compensación para resarcir la pérdida de valor de gran parte del capital inmovilizado, que acaba por perder su utilidad.

**Costes de gestión:** Costes imputables a la administración y a las ventas; partidas detalladas:

<b>Partidas de los costes de gestión (G)</b>	
1. Gastos comerciales.	2. Gerencia.
	3. Gastos financieros.
	4. Investigación y servicios técnicos.
Variables	Fijos

## IX.2.4 Los impuestos

Tributos que un estado exige sin contraprestación directa alguna; en el sistema tributario español:

- **Impuestos indirectos:** Tributos cargados sobre el gasto o consumo:
  - **Impuestos sobre el consumo:** Impuesto sobre el Valor Añadido (IVA); impuestos especiales (alcoholes, combustibles, tabaco).
  - **Impuesto sobre transmisiones patrimoniales:** Constitución de sociedades, fusión, modificación del capital, disolución.
  - **Renta de aduanas:** Impuesto sobre el comercio internacional.
  
- **Impuestos directos:** Tributos cargados sobre los beneficios o ganancias:
  - **Impuesto sobre sociedades:** Tributo proporcional a los beneficios obtenidos por una sociedad en cada ejercicio; el hecho imponible lo constituye la renta imputada a la explotación, a los elementos patrimoniales no afectos a la misma y a los incrementos del patrimonio.
  - **Impuesto sobre las rentas del capital:** Tributo aplicable a los beneficios repartidos por la empresa (dividendos), que ésta retiene, pero es el accionista el sujeto pasivo de este tributo según el Impuesto sobre la renta de las Personas Físicas (IRPF).
  - **Impuesto sobre actividades económicas (IAE):** Tributo de carácter local cuyo hecho imponible está constituido por el mero ejercicio de actividades empresariales.
  - **Otros impuestos directos:** Contribución urbana, contribución rústica, impuesto de la Seguridad Social.

## IX.2.5 Los beneficios y la rentabilidad

**Beneficios:** Diferencia entre los ingresos y los gastos que se producen en un período de tiempo determinado de actividad de la empresa.

**Rentabilidad:** Relación entre el beneficio y el capital invertido; como es un valor relativo, caben diferentes enfoques.

Métodos para medir la rentabilidad:

- Métodos **independientes del tiempo** (técnicos o estáticos): No tienen en cuenta el intervalo temporal en que se realiza el desembolso de las inversiones para desarrollar el proceso productivo.
  - **Período de reembolso** (“*payback*”): Tiempo que se tarda en recuperar el capital invertido.
  - **Rentabilidad media:** Cociente entre los beneficios medios esperados y el valor medio de la inversión.
  
- Métodos **dependientes del tiempo** (financieros o dinámicos): Tienen en cuenta el valor en el tiempo de los ingresos y los gastos, para lo cual se refieren dichos datos a una base temporal (actualización), lo que facilita la comparación entre inversiones a través del tiempo.
  - **Valor actual neto (VAN):** Actualizar los flujos económicos futuros mediante una tasa de interés (la rentabilidad exigida a la inversión).
  - **Tasa interna de retorno (TIR):** Tasa de interés (rentabilidad de la inversión) que iguala el valor actual de los flujos económicos futuros con la inversión actual.