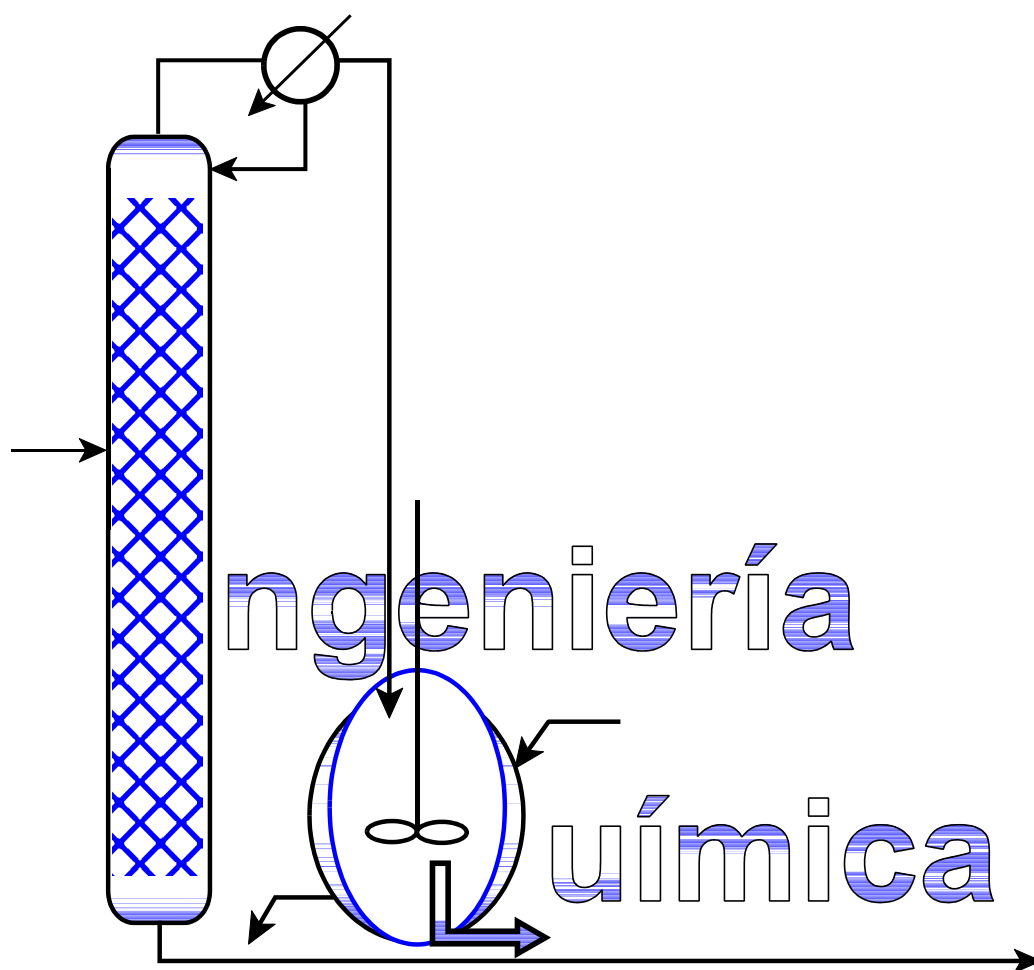

CONCEPTOS DE INGENIERÍA QUÍMICA



Francisco Jarabo Friedrich
Francisco J. García Álvarez

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica
Universidad de La Laguna

PRESENTACIÓN

Este texto forma parte de un producto que, si bien es único en su aspecto conceptual (“Manual Docente”), presenta varias facetas claramente diferenciadas para las asignaturas a las que puede ser aplicado y cuyo denominador común es la **Ingeniería Química**, de la que se realiza un planteamiento global y se estructura el cuerpo del conocimiento de buena parte de esta disciplina.

Bajo el punto de vista de la estructura didáctica, los Fundamentos Teóricos que aquí se desarrollan se habrán de complementar con Esquemas, Cuestiones, Problemas e incluso, Prácticas de Laboratorio, para obtener una metodología que permita un mejor seguimiento y comprensión de los conceptos de la disciplina que se está estudiando.

Bajo el punto de vista del material didáctico, los Fundamentos Teóricos que aquí se desarrollan en formato convencional de papel se complementarán con documentación electrónica de los diferentes elementos mencionados, tanto en formato “.htm” como en formato “.pdf”, utilizando un sistema de navegación ya contrastado previamente. Se pretende así utilizar tecnologías que favorezcan la motivación por conocer la disciplina y que permitan además un intercambio con otras áreas de conocimiento, tanto de los centros locales como de centros remotos. El acceso a la documentación electrónica puede realizarse a través de:

http://fjarabo.quimica.ull.es/CIQ/CIQ.htm

El temario propuesto se muestra en la tabla que sigue a continuación y se ha dotado de la siguiente estructura:

CONCEPTOS DE INGENIERÍA QUÍMICA	
TEMAS BÁSICOS	TEMAS SUPLEMENTARIOS
Introducción	
Tema 1: Conceptos fundamentales	Tema I: La Ingeniería Química y su entorno
Balances de materia y energía	
Tema 2: Ecuaciones de conservación Tema 3: Balances de materia Tema 4: Balances de energía	Tema II: Balances microscópicos
Operaciones básicas	
Tema 5: Introducción a las operaciones de separación Tema 6: Operaciones de separación escogidas	Tema III: Introducción al flujo de fluidos Tema IV: Introducción a la transmisión de calor Tema V: Equipos de operación Tema VI: Operaciones de separación escogidas, II
Reactores químicos	
Tema 7: Introducción a la Ingeniería de la Reacción Química Tema 8: Sistemas de reacción homogéneos	Tema VII: Sistemas de reacción heterogéneos no catalíticos Tema VIII: Sistemas de reacción heterogéneos catalíticos
Procesos industriales	
Tema 9: Procesos industriales escogidos	Tema IX: Proyectos y economía industrial

- Las **columnas** representan la **prioridad** de la materia: En la primera columna se enumeran los temas básicos, imprescindibles para un estudio introductorio de la Ingeniería Química; en la segunda columna se enumeran los temas suplementarios, que pueden ser estudiados en una signatura de ampliación de Ingeniería Química , o bien que pueden ser estudiados junto con los primeros simultáneamente, siempre que se respete la secuencia indicada por la posición de los temas en la filas.
- La **filas** representan la **subdivisión** de la materia: El primer grupo de filas contiene la introducción a la Ingeniería Química y el segundo, el estudio de los balances de materia y energía; el tercer grupo de filas contiene el estudio de las operaciones básicas (incluyendo las operaciones de separación) y el cuarto, los temas relativos al estudio de los reactores químicos; finalmente, el quinto grupo de filas contempla una aproximación a los procesos industriales.

Este trabajo forma parte del proyecto "Ingeniería Química para disciplinas afines" aprobado por el Vicerrectorado de Calidad Docente y Nuevos Estudios de la Universidad de La Laguna dentro de la "Convocatoria 2003 de Proyectos de Innovación Docente y Formación del Profesorado".

TEMAS BÁSICOS

ÍNDICE

CONCEPTOS DE INGENIERÍA QUÍMICA	
TEMAS BÁSICOS	TEMAS SUPLEMENTARIOS
Introducción	
Tema 1: Conceptos fundamentales	Tema I: La Ingeniería Química y su entorno
Balances de materia y energía	
Tema 2: Ecuaciones de conservación Tema 3: Balances de materia Tema 4: Balances de energía	Tema II: Balances microscópicos
Operaciones básicas	
Tema 5: Introducción a las operaciones de separación Tema 6: Operaciones de separación escogidas	Tema III: Introducción al flujo de fluidos Tema IV: Introducción a la transmisión de calor Tema V: Equipos de operación Tema VI: Operaciones de separación escogidas, II
Reactores químicos	
Tema 7: Introducción a la Ingeniería de la Reacción Química Tema 8: Sistemas de reacción homogéneos	Tema VII: Sistemas de reacción heterogéneos no catalíticos Tema VIII: Sistemas de reacción heterogéneos catalíticos
Procesos industriales	
Tema 9: Procesos industriales escogidos	Tema IX: Proyectos y economía industrial

TEMA 1:

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

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

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

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

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

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

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

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA PARA EJERCICIOS RESUELTOS

Felder, R.M. y Rousseau, R.W.; *“Principios elementales de los procesos químicos”*, 2ª ed., Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington (1991).

Himmelblau, D.M.; *“Principios básicos y cálculos en Ingeniería Química”*, 6ª ed., Prentice-Hall Hispanoamericana, México (1997).

ÍNDICE

- 1.1 Ingeniería Química y procesos industriales
- 1.2 Sistemas de magnitudes y unidades
 - 1.2.1 Conversión de unidades
 - 1.2.2 Ecuaciones dimensionales
- 1.3 Definiciones básicas relativas a un sistema
- 1.4 El estado de equilibrio
 - 1.4.1 Equilibrio entre fases
 - 1.4.2 Equilibrio químico
- 1.5 La evolución hacia el equilibrio
 - 1.5.1 Fenómenos de transporte
 - 1.5.2 Cinética química
- 1.6 Ecuaciones de conservación: modelos

1.1 Ingeniería Química y procesos industriales

Desde su aparición, a principios del siglo XIX, la Ingeniería Química ha sido definida de múltiples formas, que se han ido modificando y adaptando de acuerdo con su evolución. Una de las definiciones más utilizadas ha sido la de J. Cathala (Institut du Génie Chimique de Toulouse, Francia, 1951) y M. Letort (*Ecole National Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, Francia, 1961*), que definieron la Ingeniería Química como “el arte de concebir, calcular, diseñar, hacer construir y hacer funcionar instalaciones donde efectuar a escala industrial cualquier transformación química *u* operación física de separación inmediata”.

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

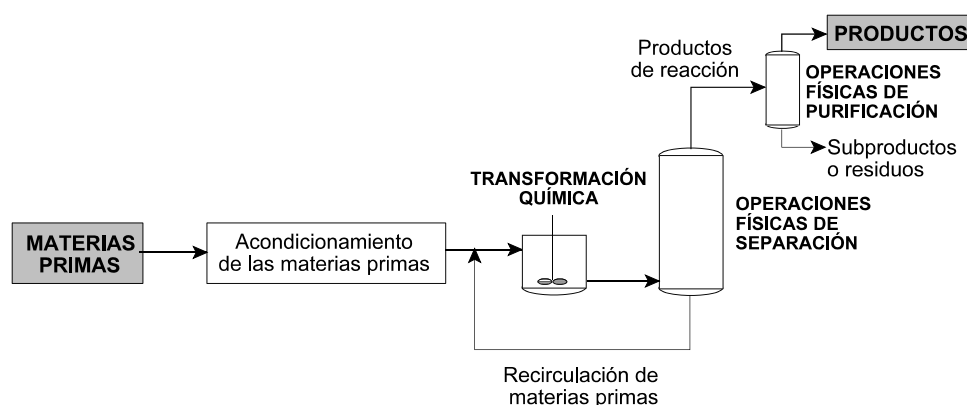


Figura 1.1: Procesos químico-industriales.

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

primas o de los productos, o las propias etapas del proceso químico en sí, sin mediar reacciones químicas (**Figura 1.1**).

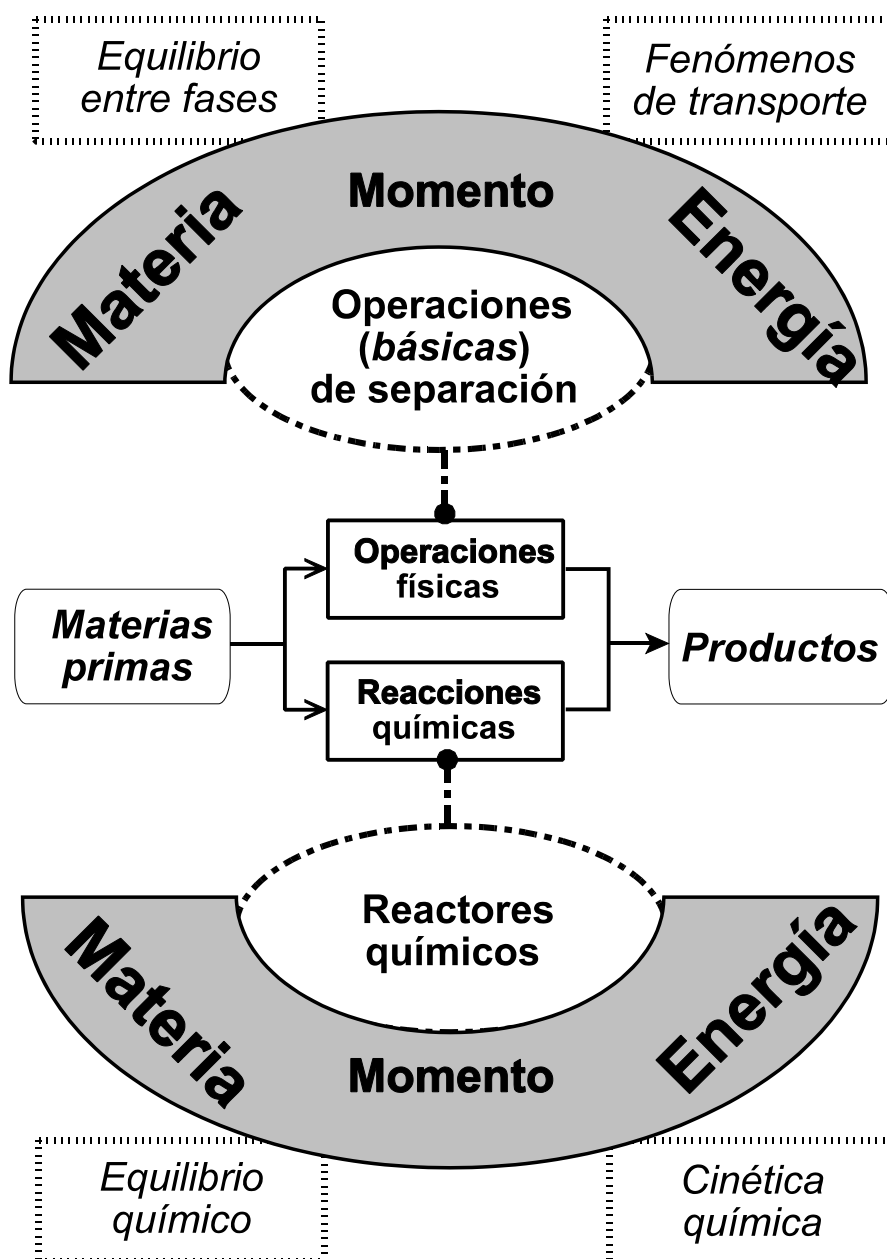


Figura 1.2: Estudio de los procesos químico-industriales.

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

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

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

permitirán alcanzar los objetivos que persigue la Ingeniería Química.

1.2 Sistemas de magnitudes y unidades

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

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

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

especiales de algunas unidades, múltiplos o submúltiplos, se recogen en las Tablas correspondientes.

1.2.1 Conversión de unidades

Recibe el nombre de **factor de conversión** el número de unidades de una magnitud de un sistema de unidades contenidas en una unidad de la misma magnitud de otro sistema. Los factores de conversión de las magnitudes fundamentales de los distintos sistemas de unidades son siempre experimentales.

Para las tres magnitudes fundamentales longitud, masa y temperatura:

$$1 \text{ ft} \equiv 0,3048 \text{ m}$$

$$1 \text{ lb} \equiv 0,4536 \text{ kg}$$

$$1 \text{ }^{\circ}\text{R} \equiv 0,5556 \text{ K}$$

Los factores de conversión de las unidades de las magnitudes derivadas de los distintos sistemas de unidades se calculan a partir de los factores de conversión de las unidades de las magnitudes fundamentales, si bien en la bibliografía se suelen encontrar ya calculados prácticamente todos los factores de conversión de las magnitudes deseadas, que se recogen en la Tabla correspondiente.

$$\begin{aligned} 1 \frac{\text{kg}}{\text{m s}} &= (1) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m s}} \right] \cdot \left(\frac{1}{0,4536} \right) \left[\frac{\text{lb}}{\text{kg}} \right] \cdot \left(\frac{0,3048}{1} \right) \left[\frac{\text{m}}{\text{ft}} \right] = \\ &= (1) \left(\frac{1}{0,4536} \right) \left(\frac{0,3048}{1} \right) \left[\frac{\text{lb}}{\text{ft s}} \right] = \\ &= 0,6720 \frac{\text{lb}}{\text{ft s}} \end{aligned}$$

1.2.2 Ecuaciones dimensionales

Se denomina **dimensión** a la característica de una magnitud física expresada en términos de sus unidades fundamentales, de forma simbólica (M, L, t, T).

La energía, cuya unidad en el S.I. es el julio (J), tiene como dimensiones:

$$ML^2t^{-2}$$

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

Si la ecuación del movimiento de una partícula:

$$e = v_o t + \frac{1}{2} a t^2$$

se divide por el espacio recorrido, e :

$$1 = \frac{v_o t}{e} + \frac{1}{2} \frac{a t^2}{e}$$

puede comprobarse que todos los términos son adimensionales, por lo que sus valores numéricos serán idénticos en cualquier sistema de unidades.

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

Sin embargo, como resultado de la experimentación puede llegarse a ecuaciones empíricas aparentemente no dimensionalmente homogéneas, pero de gran valor práctico o comodidad en ciertas condiciones. Evidentemente este tipo de ecuaciones sólo serán válidas si se utilizan con las unidades empleadas para

obtenerlas, por lo que contendrán constantes numéricas que permitirán alcanzar la indispensable homogeneidad dimensional que debe tener una ecuación.

En el estudio de la transmisión de calor por convección natural se ha deducido para el coeficiente individual de transmisión de calor, **h**, la siguiente ecuación:

$$h = 0,50 \left(\frac{\Delta T}{D} \right)^{0,25}$$

viniendo expresado **h** en BTU/(h ft² °F), ΔT en °F y **D** en pulgadas (in). Si se deseara utilizar esta ecuación con unidades del sistema internacional, habría que recalcular la constante para estas unidades:

$$0,5 \frac{BTU}{h \text{ ft}^2 \text{ } ^\circ F} \frac{in^{0,25}}{^\circ F^{0,25}} = 1,312 \frac{J}{s \text{ m}^2 \text{ K}} \frac{m^{0,25}}{K^{0,25}}$$

por lo que, para el uso con unidades del S.I. la ecuación será ahora:

$$h = 1,312 \left(\frac{\Delta T}{D} \right)^{0,25}$$

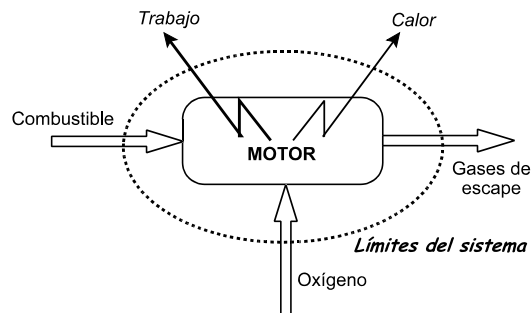
Por todo ello adquiere importancia el planteamiento de las ecuaciones representativas de los fenómenos físicos mediante la utilización de módulos adimensionales; de este modo, la ecuación empírica que relacione las variables entre sí podrá expresarse en función de dichos módulos, en lugar de hacerlo en función de cada variable por separado. Estos estudios se realizan mediante el denominado **análisis dimensional**, que no se abordará aquí, aunque sí se citan en la Tabla correspondiente algunos módulos adimensionales por su posible interés en desarrollos posteriores.

1.3 Definiciones básicas relativas a un sistema

Se entiende por **sistema** una región del espacio perfectamente definida y circunscrita por unos **límites** (o frontera) a los efectos de su análisis. La región externa a los límites del sistema se denomina **entorno**. Si se producen intercambios de materia entre el sistema y su entorno se habla de **sistema abierto** (continuo o con flujo),

mientras que si el sistema está aislado de su entorno se habla de **sistema cerrado** (por lotes o sin flujo). La elección del sistema es totalmente arbitraria, si bien no es necesariamente sencilla la elección del sistema más conveniente para abordar el análisis de un proceso.

En la figura se muestra la definición de un sistema abierto, donde se ha indicado el límite se va a utilizar en su análisis.



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

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

La ecuación de estado más ampliamente conocida y utilizada es la *ecuación de estado de los gases ideales*:

$$P V = n R T$$

en la que **P** es la presión del gas, **V** su volumen, **n** el número de moles que contiene, **T** su temperatura y **R** es la *constante universal de los gases*, cuyo valor es de **0,082 (atmAl)/(molAK)**.

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

1.4 El estado de equilibrio

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

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

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

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

El número de grados de libertad para un sistema que contiene una mezcla de agua y hielo se calculará, considerando que $C = 1$ (agua) y $F = 2$ (sólido y líquido), mediante la regla de las fases, resultando que $L = 1$, es decir, una vez especificada la presión o la temperatura, las demás variables intensivas quedarán fijadas.

1.4.1 Equilibrio entre fases

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4.2 Equilibrio químico

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



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

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

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

1.5 La evolución hacia el equilibrio

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

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

1.5.1 Fenómenos de transporte

La diferencia entre la condición real del sistema y la condición de equilibrio constituye el denominado **potencial impulsor**, que determina el desarrollo del proceso. La velocidad con que cualquier sistema evoluciona hacia el equilibrio provocando un transporte es directamente proporcional al potencial impulsor que lo origina e inversamente proporcional a la resistencia que el sistema opone a dicho transporte.

Si en un sistema existe una diferencia de temperatura entre dos de sus regiones, fluirá energía desde la región de mayor temperatura hacia la de temperatura inferior, hasta que se alcance el equilibrio al uniformizarse la temperatura en todo el sistema.

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

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

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

1.5.2 Cinética química

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

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

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

1.6 Ecuaciones de conservación: modelos

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

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

Así pues, de estado de un sistema está absolutamente definido cuando están especificadas su cantidad y composición de materia, su energía total y las componen-

tes de la velocidad de que está animado. Esta afirmación tiene su expresión matemática en las **leyes de conservación de las propiedades extensivas**:

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

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

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

siendo:

E: Velocidad de entrada de propiedad al sistema.

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

S: Velocidad de salida de propiedad del sistema

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

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

Una cuenta bancaria podría representarse mediante la ecuación de balance de la forma:

$$\textit{Depósitos} + \textit{Intereses} = \textit{Gastos} + \textit{Ahorros}$$

Si durante un mes los depósitos consisten en una nómina de 3.000 €, los gastos (retirada de efectivo y recibos domiciliados) ascienden a 2.430 € y la cuenta bancaria genera 3 € de intereses, el titular de la cuenta habrá ahorrado:

$$A = 3.000 + 3 - 2.430 = 573 \frac{\text{€}}{\text{mes}}$$

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

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

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

BIBLIOGRAFÍA

- **Calleja, G. y otros**; *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Costa, E. y otros**; *“Ingeniería Química. 1.- Conceptos generales”*, Ed. Alhambra, Madrid (1983).
- **Costa, J. y otros**; *“Curso de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).
- **Himmelblau, D.M.**; *“Principios básicos y cálculos en Ingeniería Química”*, 6ª ed., Prentice-Hall Hispanoamericana, México (1997).

TEMA 2:

ECUACIONES DE CONSERVACIÓN

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

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

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

Cálculo diferencial: Concepto de diferencial; concepto de derivada.

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

ÍNDICE

2.1 La ecuación general de conservación

2.2 Análisis microscópico

2.2.1 Régimen de circulación de un fluido: mecanismos de transporte

2.2.2 Ecuaciones cinéticas de transporte

2.2.2.1 Transporte molecular: propiedades de transporte

2.2.2.2 Transporte convectivo: coeficientes de transporte

2.3 Análisis macroscópico

2.3.1 Balance macroscópico de materia

2.3.2 Balance macroscópico de energía

2.3.3 Balance macroscópico de cantidad de movimiento

2.1 La ecuación general de conservación

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

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

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

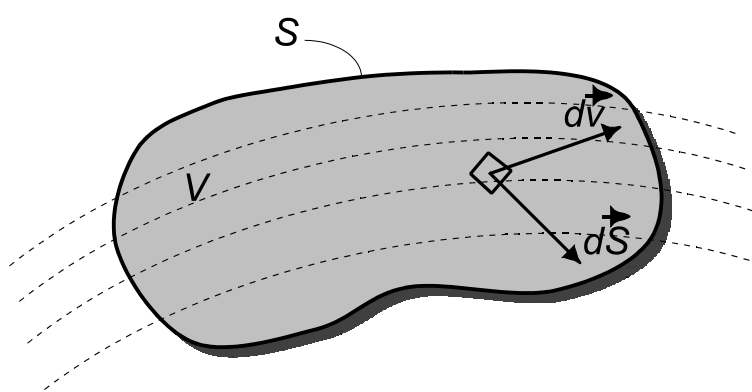


Figura 2.1: Elemento microscópico de fluido.

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

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

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

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

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

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

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

Es decir, la ecuación de conservación, [2.1], tomaría la forma:

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

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

2.2 Análisis microscópico

Cuando se utiliza la ecuación general de conservación, [2.5], para abordar un **análisis microscópico**, generalmente suele expresarse esta ecuación de forma diferencial, aplicando el teorema de Gauss-Ostrogradskii para transformar las integrales de superficie en integrales de volumen e integrando posteriormente, con lo que se obtiene la ecuación microscópica de conservación de cualquier propiedad extensiva:

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

2.2.1 Régimen de circulación de un fluido: mecanismos de transporte

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

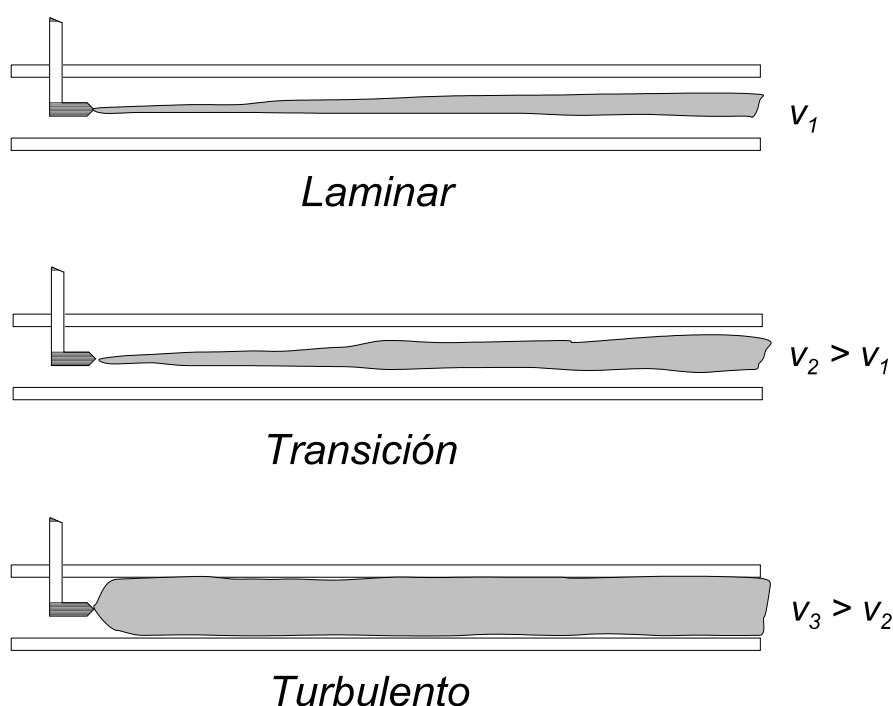


Figura 2.2: Experimento de Reynolds.

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

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

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

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

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

siendo:

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

D: Diámetro de la conducción.

ρ : Densidad del fluido.

μ : Viscosidad del fluido.

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

2.2.2 Ecuaciones cinéticas de transporte

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

2.2.2.1 Transporte molecular: propiedades de transporte

En **régimen laminar** (o fluidos en reposo), las tres propiedades extensivas se transportan debido al desplazamiento de las **moléculas individuales** de acuerdo con el mecanismo de **transporte molecular**. Bajo estas circunstancias, las ecuaciones cinéticas ya definidas genéricamente como:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

para sustituirla en la ecuación de conservación microscópica, [2.6], y resolverla para régimen laminar (con las simplificaciones pertinentes) y así poder obtener en algunos casos los valores de las variables (concentración, temperatura, velocidad) en todos los puntos del sistema.

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

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

2.2.2.2 Transporte convectivo: coeficientes de transporte

La complejidad de la turbulencia, dado el movimiento fluctuante de los grupos de moléculas del fluido, hace que su estudio se resista al tratamiento teórico. Así pues, no es posible establecer de forma independiente el transporte de propiedad debido al movimiento del fluido y el debido a gradientes de concentración, por lo que se recurre a un análisis empírico formalmente similar al del transporte molecular, expresando el flujo con una ecuación cinética del tipo de la ley de Ohm, [2.8]:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\phi = \tau = \epsilon_\tau (v_o - v) \quad [2.16]$$

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

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

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

Cuando en el sistema existe más de una fase, si ésta no estudiase en equilibrio, se produciría un transporte de propiedad, debido a los correspondientes gradientes de concentración de propiedad, como puede observarse en la **Figura 2.3**.

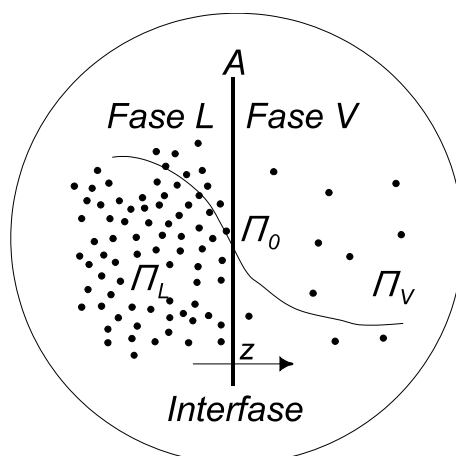


Figura 2.3: Transporte de propiedad entre fases.

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

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

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

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

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

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

2.3 Análisis macroscópico

La utilización de la ecuación general de conservación, [2.5]:

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

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

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

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

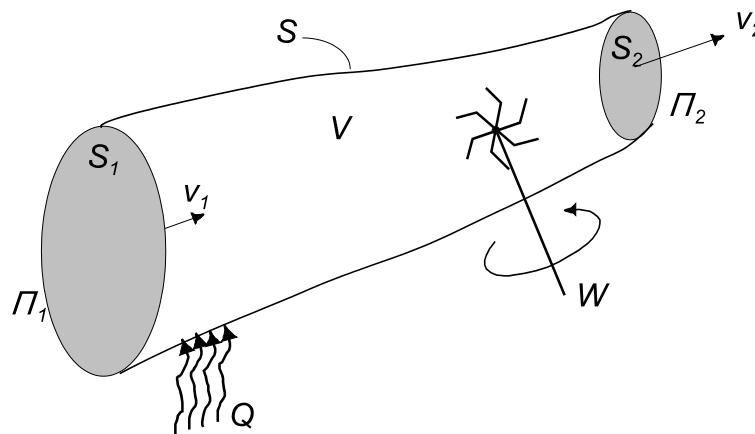


Figura 2.4: Elemento macroscópico de fluido.

siendo:

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

2.3.1 Balance macroscópico de materia

Los distintos términos de la ecuación macroscópica general, [2.21], tendrán, para un componente i, el siguiente significado:

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

representando:

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

Sustituyendo estos valores en la ecuación [2.21] se tendrá:

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
 \sum_i m_{iT} &= m_T \\
 \sum_i \rho_i &= \rho \\
 \sum_i r_{im} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{2.25}$$

quedará la ecuación:

$$\frac{d}{dt} (m_T) = [\rho_1 Q_1 - \rho_2 Q_2]
 \tag{2.26}$$

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

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

2.3.2 Balance macroscópico de energía

Los distintos términos de la ecuación macroscópica general, [2.21], tendrán el siguiente significado:

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

representando:

E_c, E_{cT} : Energía cinética por unidad de masa; energía cinética total.

E_p, E_{pT} : Energía potencial por unidad de masa; energía potencial total.

U, U_T : Energía interna por unidad de masa; energía interna total.

- q_j : Flujos medios de calor (calor transferido por unidad de superficie y unidad de tiempo) asociados a la diferencia de temperaturas, que provocan la transmisión de calor a través de las superficies fijas S_j .
- P_i : Presión que actúa sobre la superficie S_j , produciendo trabajo.
- W : Trabajo (posible) intercambiado entre el fluido y algún mecanismo, como una bomba (positivo) o una turbina (negativo), por unidad de tiempo (potencia).

Sustituyendo estos valores en la ecuación [2.21] se tendrá:

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

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

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

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

2.3.3 Balance macroscópico de cantidad de movimiento

Los distintos términos de la ecuación macroscópica general, [2.21], tendrán el siguiente significado:

$$\begin{aligned}
\Pi &= \rho \bar{v} \\
\Pi_m V &= \bar{p}_T \\
- \sum_S \phi \cdot \bar{S} &= \bar{R}_1 \bar{S}_1 - \bar{R}_2 \bar{S}_2 - \bar{T} \bar{S} \\
G_m V &= P_1 (\bar{v}_1 \bar{S}_1) - P_2 (\bar{v}_2 \bar{S}_2) + F + m_T g
\end{aligned} \tag{2.30}$$

representando:

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

Sustituyendo estos valores en la ecuación [2.21] se tendrá:

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

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

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

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

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

BIBLIOGRAFÍA

- **Bird, R.B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N.;** *"Fenómenos de transporte"*, Ed. Reverté, Barcelona (1975).
- **Calleja, G. y otros;** *"Introducción a la Ingeniería Química"*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Costa, E. y otros;** *"Ingeniería Química. 1.- Conceptos generales"*, Ed. Alhambra, Madrid (1983).
- **Costa, E. y otros;** *"Ingeniería Química. 2.- Fenómenos de transporte"*, Ed. Alhambra, Madrid (1984).
- **Costa, E. y otros;** *"Ingeniería Química. 3.- Flujo de fluidos"*, Ed. Alhambra, Madrid (1985).
- **Costa, E. y otros;** *"Ingeniería Química. 4.- Transmisión de calor"*, Ed. Alhambra, Madrid (1986).
- **Costa, E. y otros;** *"Ingeniería Química. 5.- Trasferencia de materia (1ª parte)"*, Ed. Alhambra, Madrid (1988).

- **Costa, J. y otros;** *“Curso de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).

TEMA 3:

BALANCES DE MATERIA

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

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Estequiometría: Conceptos de pesos atómicos y moleculares; ecuaciones estequiométricas; expresiones de la composición.

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

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

ÍNDICE

3.1 Conceptos básicos

3.1.1 Diagrama de flujo

3.1.2 Base de cálculo

3.1.3 Tipos de balance

3.2 Balances de materia en régimen estacionario

3.2.1 Derivación, recirculación y purga

3.2.2 Sistemas con reacciones químicas

3.2.2.1 La reacción de combustión

3.3 Balances de materia en régimen no estacionario

3.1 Conceptos básicos

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

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

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

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

ecuación de conservación del componente i , o bien:

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

ecuación de conservación de la materia total.

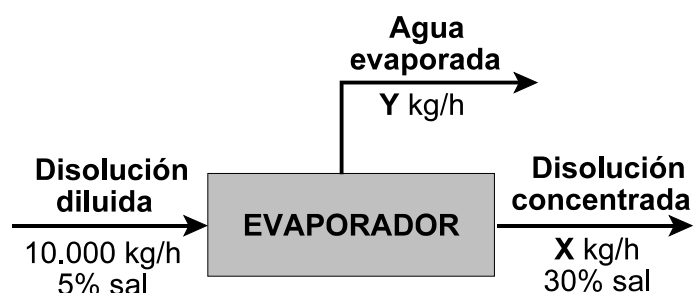
El balance de materia es indispensable para el tratamiento teórico tanto de las operaciones de separación como de los reactores químicos; además resulta imprescindible para completar datos en la elaboración de un proyecto, así como para la comprobación de instalaciones en funcionamiento y la determinación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

3.1.1 Diagrama de flujo

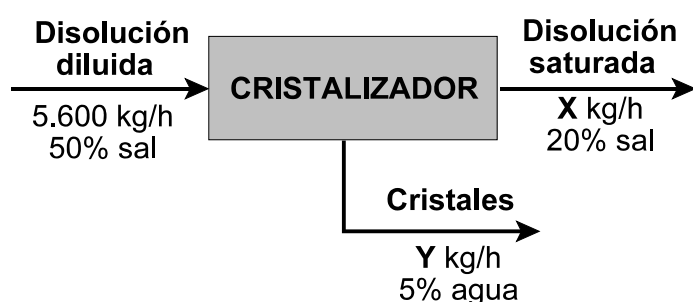
Un aspecto fundamental para plantear el balance es la elección del sistema, generalmente definido sobre un **diagrama de flujo**, que es la representación simbólica de los diferentes componentes de un proceso con objeto de organizar la información disponible de la forma más conveniente para efectuar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

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

En un evaporador se concentran 10.000 kg/h de una disolución salina desde 5% hasta 30% en peso. El diagrama de flujo del proceso será:



A un cristalizador se alimentan 5.600 kg/h de una disolución salina caliente con una concentración de 50% en peso de sal. Al enfriar cristaliza la sal, separándose una disolución fría saturada con 20% en peso de sal y cristales húmedos con 5% en peso de agua. El diagrama de flujo del proceso será:



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

- Una planta completa (refinería).
- Un proceso de una planta (producción de olefinas) [*recinto 1*].
- Una parte del proceso (conjunto reactor/separador) [*recinto 2*].
- Una unidad (columna de rectificación) [*recinto 3*].

- Una parte de una unidad (condensador de la columna de rectificación).
- Un tramo de una conducción (unión del alimento y la recirculación; bifurcación de la salida del separador) [recintos 4 y 5].

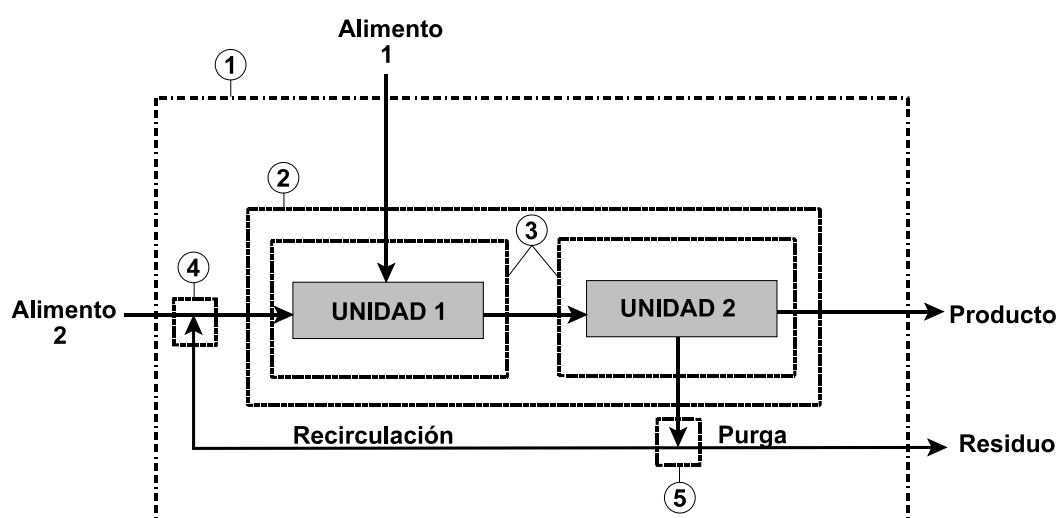


Figura 3.1: Diagrama de flujo para balances de materia.

3.1.2 Base de cálculo

Para plantear correctamente un balance de materia es aconsejable elegir previamente una cantidad a la cual referir todos los términos de dicho balance. Se denomina **base de cálculo** al valor numérico de una magnitud extensiva, generalmente sencillo (1, 100, 1.000, etc.), que se elige de forma arbitraria para facilitar los cálculos y sobre el cual están referidas otras magnitudes extensivas resultantes.

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

1. **Una cantidad de uno de los componentes** del sistema, que no reaccione químicamente y que entre y salga del sistema formando parte de una sola corriente (100 kg de disolvente en una columna de absorción).

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

En un evaporador se concentran 10.000 kg/h de una disolución salina desde 5% hasta 30% en peso. Si se desea calcular el caudal de agua evaporada (8.335 kg/h), la base de cálculo más adecuada sería **100 kg de sal**, ya que la sal entra y sale por una sola corriente.

A un cristalizador se alimentan 5.600 kg/h de una disolución salina caliente con una concentración de 50% en peso de sal. Al enfriar cristaliza la sal, separándose una disolución fría saturada con 20% en peso de sal y cristales húmedos con 5% en peso de agua. Si se desea calcular los caudales de disolución saturada (3.360 kg/h) y de cristales húmedos (2.240 kg/hr) que salen del cristalizador, en este caso ni la sal ni el agua proporcionan una base de cálculo apropiada, ya que están en todas las corrientes. Convendrá tomar, pues, como base de cálculo, **100 kg de la disolución que entra al cristalizador**, ya que es la corriente con mayor número de datos conocidos de las tres que intervienen.

3.1.3 Tipos de balance

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

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

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

3.2 Balances de materia en régimen estacionario

La mayoría de los procesos industriales están basados en **operaciones continuas**, es decir, las corrientes entran y salen permanentemente del sistema en que se produce la transformación, sin etapas de carga y descarga. El régimen normal de funcionamiento de las operaciones continuas (excepto durante las puestas en marcha o paradas) es el **régimen estacionario**, es decir, aquél en el que las variables no dependen del tiempo, manteniéndose los valores constantes durante el proceso. Esto no implica que las variables sean constantes, puesto que sus valores cambian con la posición, sino que en cada punto no se modifican a lo largo del período de funcionamiento de la operación (refino de petróleo, producción de amoníaco).

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

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

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

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

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

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

Recuérdese que para que el balance de materia total tome esta forma tan simple, [3.7], sólo puede ser expresado en unidades másicas, mientras que el balance

de componentes no está sometido a esta restricción, pudiéndose utilizar unidades másicas o molares. Ahora bien, este balance de componentes, [3.6], puede simplificarse también a una ecuación del tipo:

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

si el balance se realiza de un tipo de átomos en vez de realizarse de un compuesto. En efecto, durante una reacción o conjunto de reacciones químicas puede generarse o desaparecer un compuesto, pero nunca un elemento, por lo que en el segundo caso el término de generación siempre será nulo, tanto en unidades másicas como en unidades molares. Si se aplica el balance de componentes a un compuesto, se deberá contar con información sobre la **cinética de la reacción química**.

3.2.1 Derivación, recirculación y purga

Se denomina **derivación** (“*bypass*”) a una corriente que se ha desviado de la principal para evitar que sufra una o más etapas de un proceso, llegando directamente a una etapa posterior (**Figura 3.2**). Puede utilizarse para controlar la composición de una corriente de salida del proceso, en las proporciones adecuadas, para obtener la composición final deseada. Para estudiar este tipo de sistema suele efectuarse un balance alrededor de todo el sistema y un balance en el punto de mezcla.

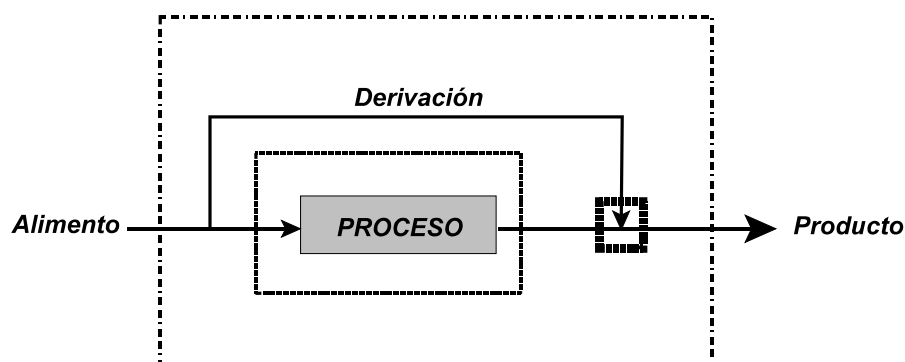


Figura 3.2: Derivación.

Se denomina **recirculación** (“*recycle*”) a una corriente que se devuelve a la corriente de alimentación como resultado de una separación efectuada en la corriente de salida de un proceso (**Figura 3.3**). Suele realizarse cuando se utilizan disolventes

valiosos o para aumentar la conversión de las reacciones reversibles. Para estudiar este tipo de sistema suele efectuarse un balance alrededor de todo el sistema, alrededor de cada bloque y en el punto de mezcla. Además la mejor base de cálculo suele ser la corriente de entrada al proceso, si se conoce su composición; si no, la corriente de alimento fresco o de producto.

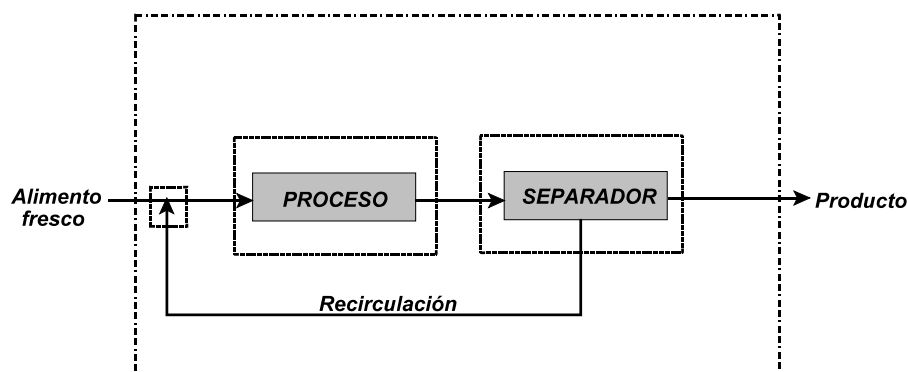


Figura 3.3: Recirculación.

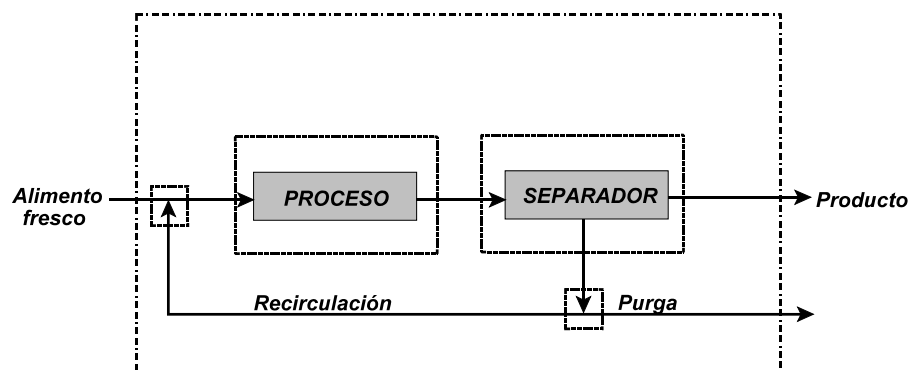


Figura 3.4: Purga.

Se denomina **purga** (“*purge*”) a una corriente desviada de una recirculación hacia el exterior del sistema, con objeto de eliminar ciertas sustancias que de otra manera se acumularían en el interior del sistema (**Figura 3.4**). Para estudiar este tipo de sistema se procede de forma similar al indicado para la recirculación: balance alrededor de todo el sistema, alrededor de cada bloque, en el punto de mezcla y además en el de extracción de la purga.

3.2.2 Sistemas con reacciones químicas

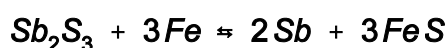
Cuando en el sistema se producen reacciones químicas, es necesario tener en cuenta que en los procesos casi nunca se utilizan cantidades estequiométricas de los compuestos, lo que obliga a considerar algunas definiciones relativas a este hecho.

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

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

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

El antimonio (122 kg/kmol) se obtiene calentando stibnita pulverizada con chatarra de hierro (56 kg/kmol):



Se calientan 0,60 kg de stibnita con 0,25 kg de limaduras de hierro para producir 0,20 kg de antimonio metálico.

El **reactivo limitante** es el hierro ya que:

$$\begin{aligned}
 \text{Sb}_2\text{S}_3 &: \frac{0,60}{340} = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{ kmol} \\
 \text{Fe} &: \frac{0,25}{56} = 4,46 \cdot 10^{-3} \text{ kmol} \\
 \frac{\text{Fe}}{\text{Sb}_2\text{S}_3} &= \frac{4,46}{1,77} = 2,52 < 3 \text{ (estequiométrico)}
 \end{aligned}$$

El **reactivo en exceso** puede calcularse como fracción:

$$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{\text{exceso}} = \frac{1,77 - \frac{4,46}{3}}{\frac{4,46}{3}} = 0,19$$

La **conversión** del reactivo limitante puede calcularse conociendo la cantidad de producto:

$$\text{Sb} : \frac{0,20}{122} = 1,63 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}$$

a partir de la cual se obtiene que el hierro que ha reaccionado realmente es:

$$(\text{Fe})_{\text{reaccionado}} = 1,63 \cdot 10^{-3} [\text{kmol Sb}] \cdot \frac{3}{2} \left[\frac{\text{kmol Fe}}{\text{kmol Sb}} \right] = 2,46 \cdot 10^{-2} \text{ kmol}$$

por tanto, la fracción convertida será (referida al reactivo limitante):

$$\text{Conversión} : \frac{2,46}{4,46} = 0,55$$

Como se trata de una reacción simple, no son aplicables los conceptos de **rendimiento y selectividad**.

3.2.2.1 La reacción de combustión

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

para operar turbinas que generan potencia eléctrica, siendo ésta una de las aplicaciones más importantes de la combustión.

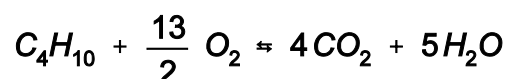
El combustible que se utiliza en los hornos o reactores de combustión puede ser sólido (carbones), líquido (fracciones pesadas del petróleo) o gaseoso (gas natural, gases licuados del petróleo). En cualquier caso, carbono o hidrocarburos, cuya oxidación completa conduce a los productos mencionados (gases de combustión). Por razones económicas obvias, la fuente de oxígeno de estas reacciones será el aire (comburente), cuya composición molar a efectos de cálculo se considerará **21% O₂** y **79% N₂**. Como este reactivo es gratuito, se suministra siempre en exceso, para mejorar la conversión de las reacciones implicadas.

Se denomina **oxígeno teórico** a la cantidad molar necesaria para llevar a cabo la combustión completa del combustible en el reactor, suponiendo que todo el carbono se oxida a CO₂ y todo el hidrógeno se oxida a H₂O, según la ecuación estequiométrica correspondiente. El **aire teórico** es la cantidad de aire que contiene el oxígeno teórico. El **aire en exceso** es la cantidad de aire que se alimenta al reactor por encima del valor teórico; suele expresarse como **porcentaje de aire en exceso**.

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

Se desea calcular el porcentaje de aire en exceso que utiliza un reactor de combustión que se alimenta con 100 mol/h de butano y 5.000 mol/h de aire.

A partir de la estequiometría de combustión completa del butano:



se obtiene en primer lugar el **oxígeno teórico**, y luego el **aire teórico**:

$$\begin{aligned}
 (O_2)_{teórico} &= 100 \left[\frac{\text{mol } C_4H_{10}}{h} \right] \cdot \frac{13}{2} \left[\frac{\text{mol } O_2}{\text{mol } C_4H_{10}} \right] = \\
 &= 650 \frac{\text{mol } O_2}{h} \\
 (Aire)_{teórico} &= 650 \left[\frac{\text{mol } O_2}{h} \right] \cdot \frac{100}{21} \left[\frac{\text{mol aire}}{\text{mol } O_2} \right] = \\
 &= 3.095 \frac{\text{mol aire}}{h}
 \end{aligned}$$

y, por tanto, el **porcentaje de aire en exceso** será:

$$(Aire)_{exceso} = \frac{5.000 - 3.095}{3.095} \cdot 100 = 61,55\%$$

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

Base húmeda a base seca

Un gas de emisión contiene 60% en moles de N_2 , 15% de CO_2 , 10% de O_2 y 15% de H_2O . Su composición sobre base seca será:

$$100 \text{ mol de gas húmedo} \equiv 100 - 15 = 85 \text{ mol de gas seco}$$

es decir:

$$N_2 : \frac{60}{85} = 0,70$$

$$CO_2 : \frac{15}{85} = 0,18$$

$$O_2 : \frac{10}{85} = 0,12$$

$$H_2O : 0$$

Base seca a base húmeda

Mediante un análisis de Orsat de un gas de emisión se obtuvieron las siguientes composiciones sobre base seca: 70% en moles de N_2 , 18% de CO_2 y 12% de O_2 . Si se detectó un 15% de H_2O en el gas de emisión, la composición de éste será:

$$100 \text{ mol de gas seco} \equiv (100 + x) \text{ mol de gas húmedo}$$

siendo:

$$x = \frac{\frac{15 \text{ mol } H_2O}{100 \text{ mol gas húmedo}}}{\frac{(100 - 15) \text{ mol gas seco}}{100 \text{ mol gas húmedo}}} = \frac{15}{85} = 0,18 \frac{\text{mol } H_2O}{\text{mol gas seco}} = \frac{18 \text{ mol } H_2O}{100 \text{ mol gas seco}}$$

con lo cual:

$$N_2 : \frac{70}{118} = 0,60$$

$$CO_2 : \frac{18}{118} = 0,15$$

$$O_2 : \frac{12}{118} = 0,10$$

$$H_2O : 0,15$$

3.3 Balances de materia en régimen no estacionario

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

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

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

y

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

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

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

BIBLIOGRAFÍA

- **Calleja, G. y otros**; *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Costa, E. y otros**; *“Ingeniería Química. 1.- Conceptos generales”*, Ed. Alhambra, Madrid (1983).

- **Costa, J. y otros;** *“Curso de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).
- **Felder, R.M. y Rousseau, R.W.;** *“Principios elementales de los procesos químicos”*, 2ª ed., Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington (1991).

TEMA 4:

BALANCES DE ENERGÍA

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

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

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

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

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

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA PARA EJERCICIOS RESUELTOS

Felder, R.M. y Rousseau, R.W.; *“Principios elementales de los procesos químicos”*, 2ª ed., Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington (1991).

Himmelblau, D.M.; *“Principios básicos y cálculos en Ingeniería Química”*, 6ª ed., Prentice-Hall Hispanoamericana, México (1997).

Textos de Termodinámica y Termodinámica Química.

ÍNDICE

4.1 Conceptos básicos

- 4.1.1 Formas de expresión de la energía

- 4.1.2 Entalpía

- 4.1.3 Cambios de entalpía en procesos físicos

- 4.1.4 Cambios de entalpía en procesos químicos

4.2 Balance de energía para sistemas abiertos en régimen estacionario

- 4.2.1 Balance de energía mecánica: Ecuación de Bernuilli

- 4.2.2 Balance de entalpía

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

4.1 Conceptos básicos

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

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

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

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

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

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

Entre los problemas típicos que se abordan mediante el planteamiento de balances de energía cabe citar:

- Cálculo del calor necesario para modificar la temperatura o el estado físico de una cantidad de materia (calentamiento de un sólido, condensación de un vapor).
- Cálculo del calor necesario para realizar una operación en condiciones isotermas (columna de absorción, lecho catalítico).
- Cálculo del consumo de energía de una máquina (bomba, turbina).
- Cálculo del consumo de combustible para producir el calor necesario en una operación (caldera de vapor, horno).

- Cálculo del caudal del fluido que permita mantener las condiciones térmicas de una operación (agua refrigerante de un condensador, vapor de calefacción de una columna de destilación).

4.1.1 Formas de expresión de la energía

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

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

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

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

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

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

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

Se suele representar por **U** y sólo es posible calcular **diferencias** de energía interna.

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

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

4.1.2 Entalpía

La entalpía es una función de estado que se define como la combinación de la energía interna con una parte del trabajo que genera el sistema, con objeto de facilitar los cálculos en los balances de energía. Es decir, se toma como ecuación de definición de la entalpía:

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

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

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

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

Así, se define la **entalpía de formación** estándar (“calor de formación”), ΔH°_f , como la variación de entalpía producida en la formación de un mol de un compuesto a partir de sus elementos constituyentes, en el estado estándar (298 K y 1 atm), cuyas respectivas entalpías de formación se definen como nulas en este estado.

En muchos casos también se utiliza el concepto de **entalpía de combustión** estándar (“calor de combustión”), ΔH°_c , definido como la variación de entalpía producida en la combustión completa de un mol de un compuesto, en el estado estándar (298 K y 1 atm), definiendo como nulas las respectivas entalpías de combustión de los productos finales de oxidación.

4.1.3 Cambios de entalpía en procesos físicos

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

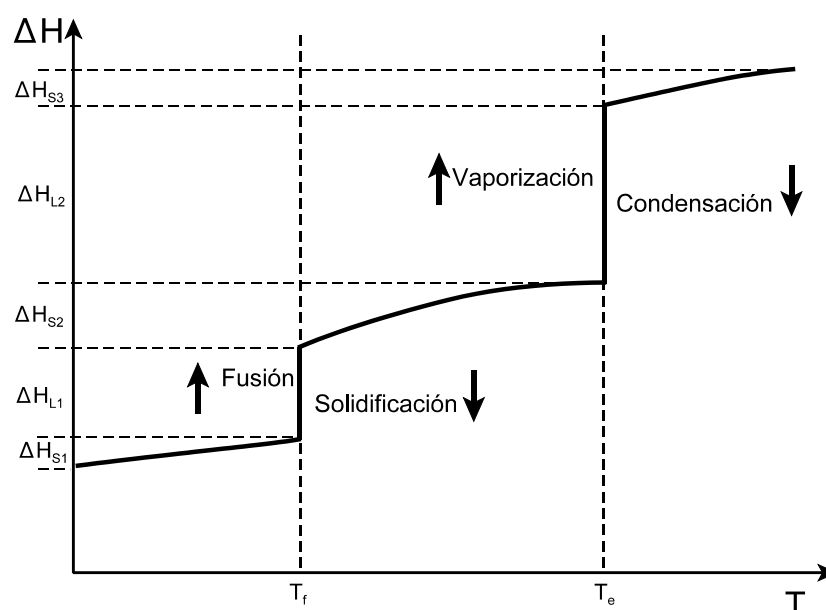


Figura 4.1: Cambios de entalpía en procesos físicos.

4.1.4 Cambios de entalpía en procesos químicos

Los cambios de entalpía que tienen lugar durante una reacción química pueden ser calculados a partir de los estándares tabulados de entalpías de formación o combustión sin más que aplicar la **ley de Hess**, que indica que *“la entalpía intercambiada a presión constante en un cambio químico es independiente del camino por el que*

transcurre dicho cambio". Así, el esquema de la **Figura 4.2** permite deducir, de forma evidente:

$$\Delta H_R^0 = -\Delta H_{fr}^0 + \Delta H_{fp}^0 = \Delta H_{cr}^0 - \Delta H_{cp}^0 \quad [4.10]$$

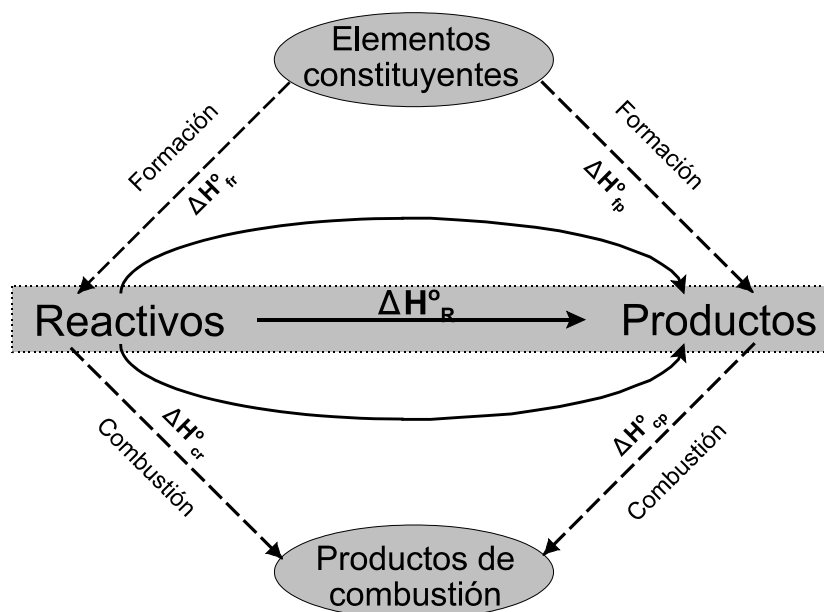


Figura 4.2: Ley de Hess, entalpías de reacción a 25°C.

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

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

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

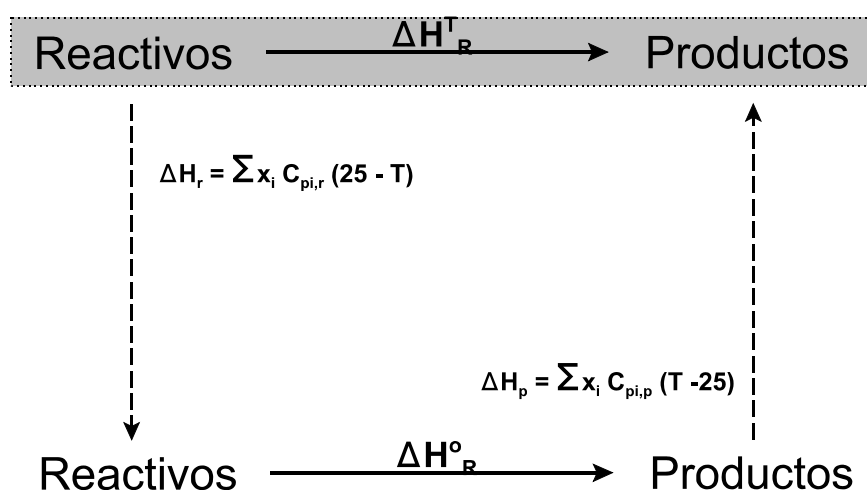


Figura 4.3: Ley de Hess, entalpías de reacción a temperatura T.

4.2 Balance de energía para sistemas abiertos en régimen estacionario

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

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

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

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

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

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

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

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

Una **tobera** es un dispositivo estático de paredes rígidas, cuya función es la de aumentar la energía cinética de un fluido, aumentando la presión; opera en régimen estacionario y está térmicamente aislada. De acuerdo con estos planteamientos, no hay variación de energía potencial, el sistema es adiabático y no se produce trabajo, por lo que el balance de energía se reduce a:

$$\Delta E_c + \Delta H = 0$$

Una **turbina de vapor** es un dispositivo formado por un rotor a través del cual se expande (disminuye bruscamente la presión) vapor en condiciones adiabáticas para producir trabajo en forma de movimiento rotatorio, que se transmite a un generador eléctrico. De acuerdo con estos planteamientos, no hay variación de energía potencial, el sistema es adiabático y puede comprobarse que el término de energía cinética es despreciable, por lo que el balance de energía se reduce a:

$$\Delta H = W$$

4.2.1 Balance de energía mecánica: Ecuación de Bernuilli

En muchos procesos, como la compresión de gases, el bombeo de líquidos y, en general, aquéllos que implican el flujo de fluidos por conducciones, los factores más significativos de la ecuación del balance de energía son las formas mecánicas y el trabajo. Es decir, los términos de variación de energía interna y de calor son prácticamente nulos, si bien, debido al segundo principio de la Termodinámica (las formas no mecánicas de la energía no pueden interconvertirse de forma reversible), la fricción debida al movimiento del fluido hace que una parte de la energía mecánica siempre se convierta en calor. En consecuencia siempre habrá un término positivo denominado **pérdidas por fricción** o rozamiento, que se representa como:

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

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

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

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

Si la energía cinética contenida en una masa de agua circulando a una velocidad de 33 m/s (un caudal de 1 m³/min a través de una tubería de 1 pulgada) se disipase íntegramente como calor, se obtendría sólo un aumento de temperatura del agua de 0,13 °C, ya que:

$$\Delta T = \frac{\frac{1}{2} m v^2}{m C_p} = \frac{\left(\frac{1}{2} \right) (33)^2}{4,18 \cdot 10^3} \frac{\left[\frac{m}{s} \right]^2}{\left[\frac{J}{kg \text{ } ^\circ C} \right]} = 0,13 \text{ } ^\circ C$$

Si la energía potencial contenida en una masa de agua situada a 55 m de altura (unos 15 pisos) se disipase íntegramente como calor, se obtendría sólo un aumento de temperatura del agua de 0,13 °C, ya que:

$$\Delta T = \frac{m g h}{m C_p} = \frac{(9,81) (55)}{4,18 \cdot 10^3} \frac{\left[\frac{m}{s^2} m \right]}{\left[\frac{J}{kg \text{ } ^\circ C} \right]} = 0,13 \text{ } ^\circ C$$

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

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

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

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

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

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

donde:

μ : Viscosidad del fluido [kg/(m·s)].

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

L : Longitud de la conducción [m].

ρ : Densidad del fluido [kg/m³].

D : Diámetro de la conducción [m].

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

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

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

Puede comprobarse que la ecuación de Poiseuille sólo es un caso particular de la ecuación de Fanning, en la que:

$$f = \frac{16}{Re}$$

En efecto:

$$\sum F = 2 \left(\frac{16}{\frac{v \rho D}{\mu}} \right) \frac{v^2 L}{D} = \frac{32 \mu v L}{\rho D^2}$$

4.2.2 Balance de entalpía

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

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

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

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

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

Para vaporizar una masa de agua se necesitaría la energía equivalente a la disipación total de la energía cinética que tendría dicha masa circulando a una velocidad de más de 7.600 km/h, ya que:

$$v = \sqrt{\frac{m \lambda}{\frac{1}{2} m}} = \frac{2,26 \cdot 10^6}{\frac{1}{2}} \left[\frac{J}{kg} \right]^{\frac{1}{2}} = 2,13 \cdot 10^3 \frac{m}{s}$$

o bien, que esa masa de agua estuviese situada a una altura de 230 km y su energía potencial se disipase totalmente como calor, ya que:

$$h = \frac{m \lambda}{m g} = \frac{2,26 \cdot 10^6}{9,81} \frac{\left[\frac{J}{kg} \right]}{\left[\frac{m}{s^2} \right]} = 230,4 \cdot 10^3 m$$

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

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

En calderas que generan vapor o en condensadores que producen líquidos y que operan en régimen estacionario, no se producen cambios de energía mecánica ni trabajo; sólo se transfiere energía al sistema (caldera) o se retira de él (condensador) en forma de calor, por lo que es aplicable el balance de la forma:

$$\Delta H = Q$$

En intercambiadores de calor, evaporadores o secaderos, generalmente se trabaja en condiciones adiabáticas, ya que las instalaciones correspondientes poseen importantes sistemas de aislamiento para evitar pérdidas de calor; en este caso, la ecuación se simplifica aún más, ya que también es nulo el término de transferencia

de calor:

$$\Delta H = 0$$

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

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

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

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

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

Obsérvese que el segundo corchete representaría la entalpía a T_{ref} de las reacciones químicas que transformasen los reactivos **i1** en los productos **i2**, mientras que en el primer corchete estarán representados los calores sensibles (y en su caso, latentes) de todas las especies presentes respecto a T_{ref} . Se puede poner así, de forma más compacta:

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

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

Téngase en cuenta que si en el sistema no se produjese ninguna reacción química, no sólo se anularía el término de las entalpías de reacción, sino que además al permanecer invariable su composición, $\mathbf{x}_{i1} = \mathbf{x}_{i2}$, y la ecuación [4.25] se simplificaría a:

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

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

En un sistema cerrado (operación discontinua), al no existir intercambios de materia con su entorno, los términos de entrada y salida de la ecuación [4.2] se anulan, así como los que contienen el término de velocidad, pudiéndose poner:

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

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

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

o bien:

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

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

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

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

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

BIBLIOGRAFÍA

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

TEMA 5:

INTRODUCCIÓN A LAS OPERACIONES DE SEPARACIÓN

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

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

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

ÍNDICE

5.1 Conceptos de operación básica y operación de separación

5.2 Tipos de operaciones

5.3 Modos de contacto entre fases

5.4 Tipos de flujo

5.5 Clasificación de las operaciones de separación

5.6 Objetivos de las operaciones de separación

5.7 Las operaciones básicas de flujo de fluidos

5.8 Las operaciones básicas de transmisión de calor

5.9 Otras operaciones básicas

5.1 Conceptos de operación básica y operación de separación

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

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

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

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

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

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

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

5.2 Tipos de operaciones

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

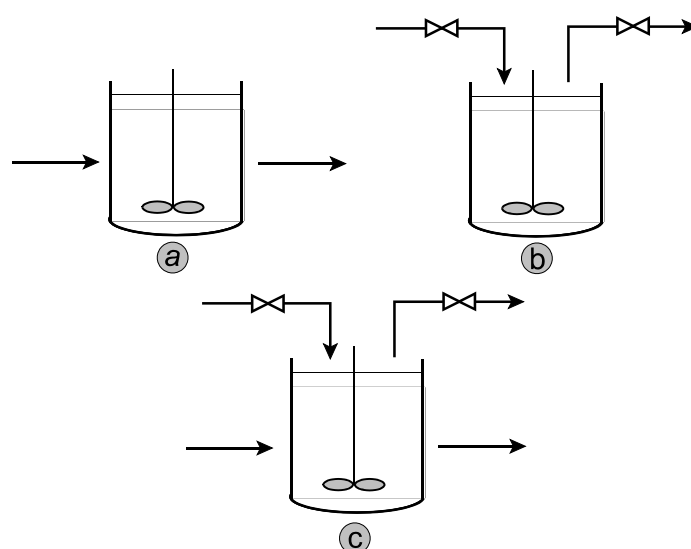


Figura 5.1: Esquemas de tipos de operaciones:

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

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

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

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

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

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

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

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

5.3 Modos de contacto entre fases

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

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

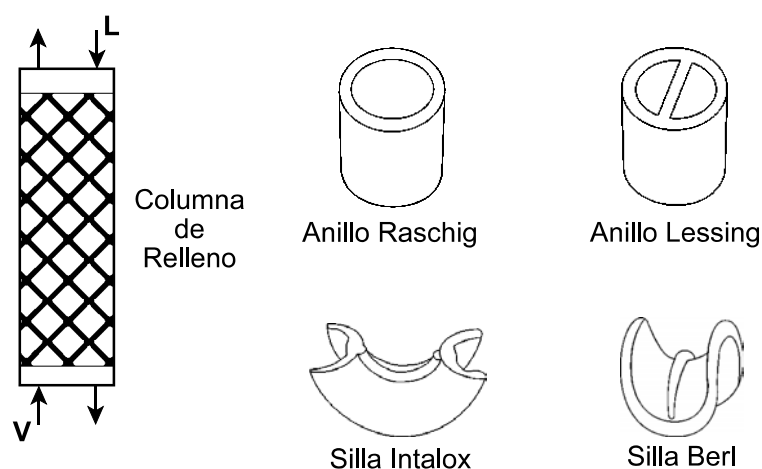


Figura 5.2: Contacto continuo en columna de relleno.

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

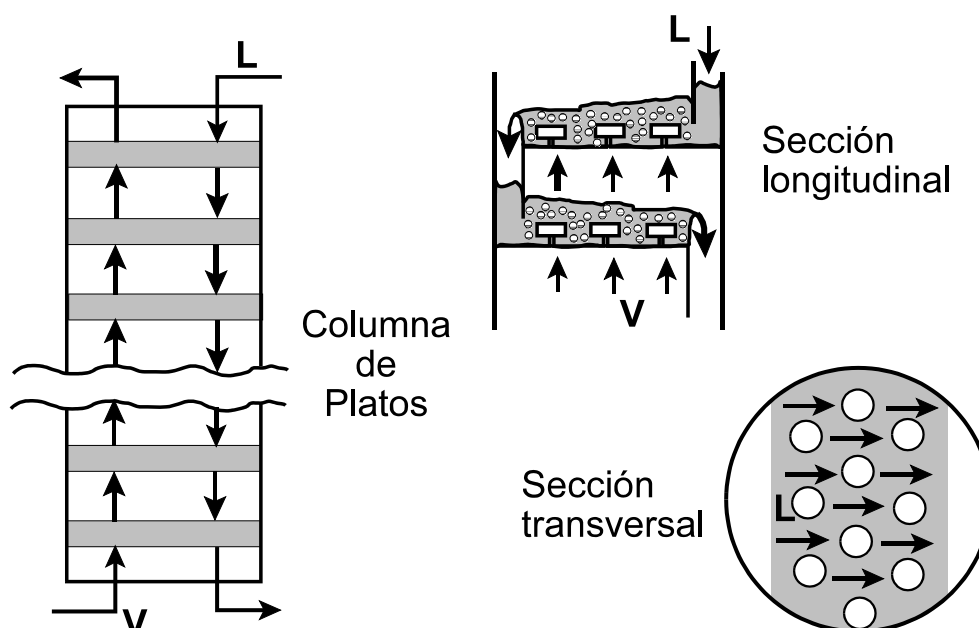


Figura 5.3: Contacto intermitente en columna de platos.

5.4 Tipos de flujo

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

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

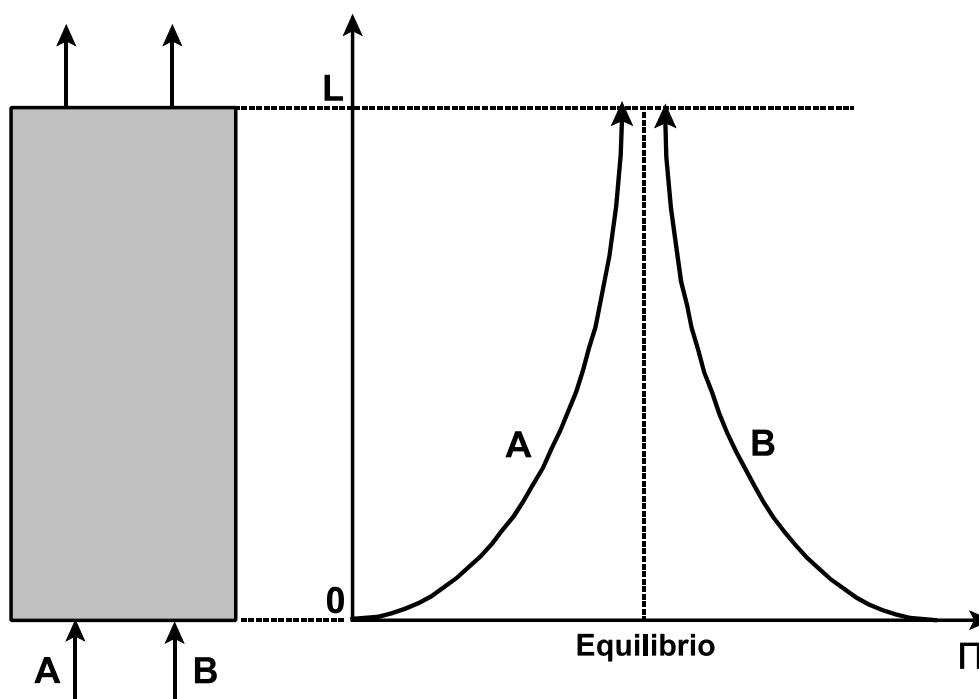


Figura 5.4: Flujo en paralelo.

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

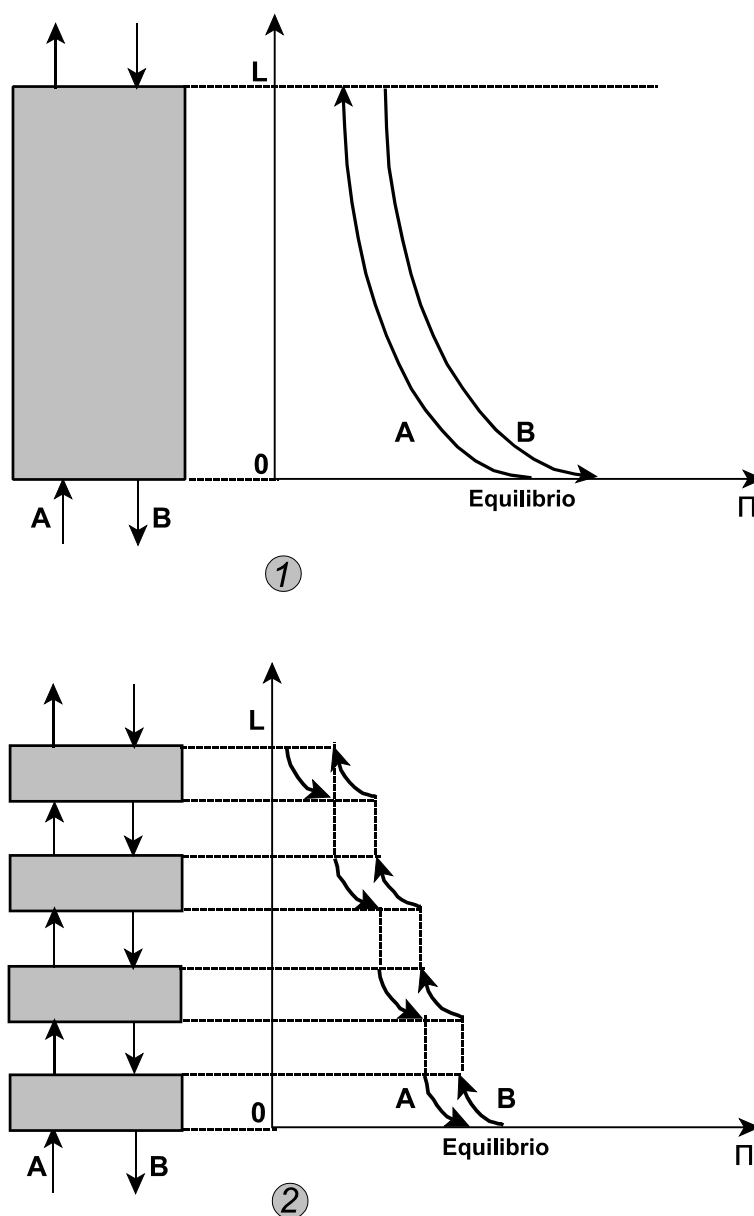


Figura 5.5: Flujo en contracorriente:

- 1) Contacto continuo
- 2) Contacto intermitente

- Se habla de **flujo cruzado** (Figura 5.6) cuando las corrientes se mueven en direcciones perpendiculares entre sí a través del equipo (secado de sólidos en cintas transportadoras, torres de enfriamiento de agua). El transporte está limitado por las condiciones de salida, pero en cada zona del equipo, por lo que es equivalente a varias etapas de equilibrio. En una operación de este tipo, una de las corrientes puede tener contacto múltiple, es decir, si la operación se

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

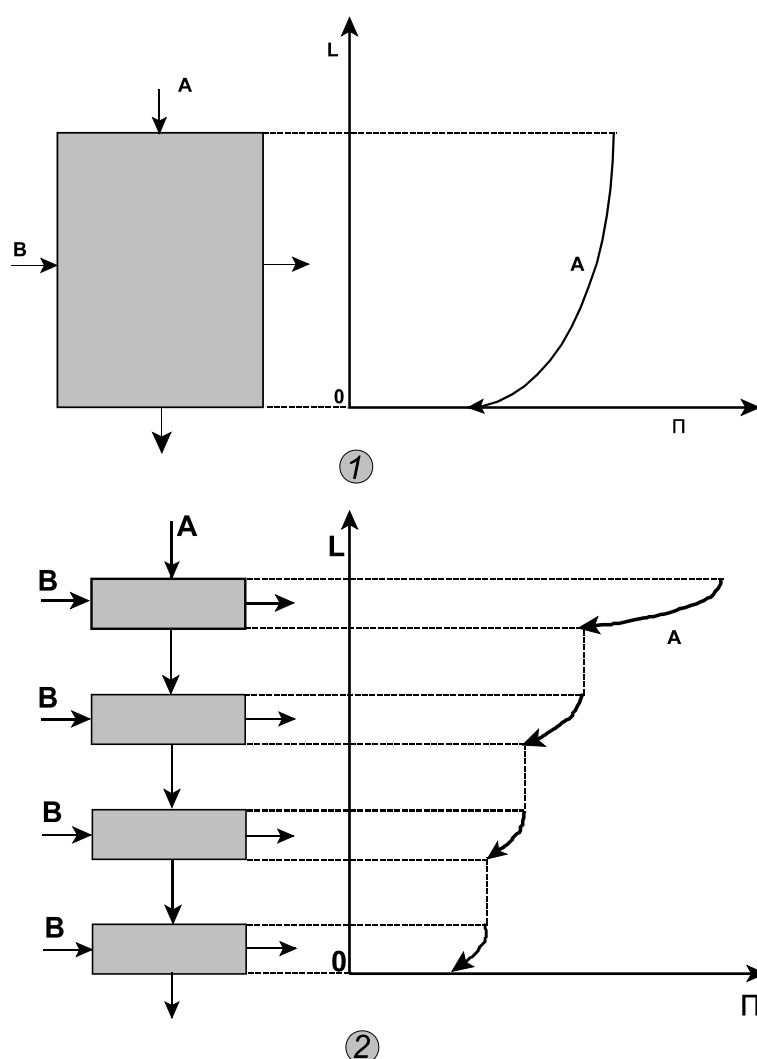


Figura 5.6: Flujo cruzado:
1) Contacto continuo
2) Contacto repetido

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

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

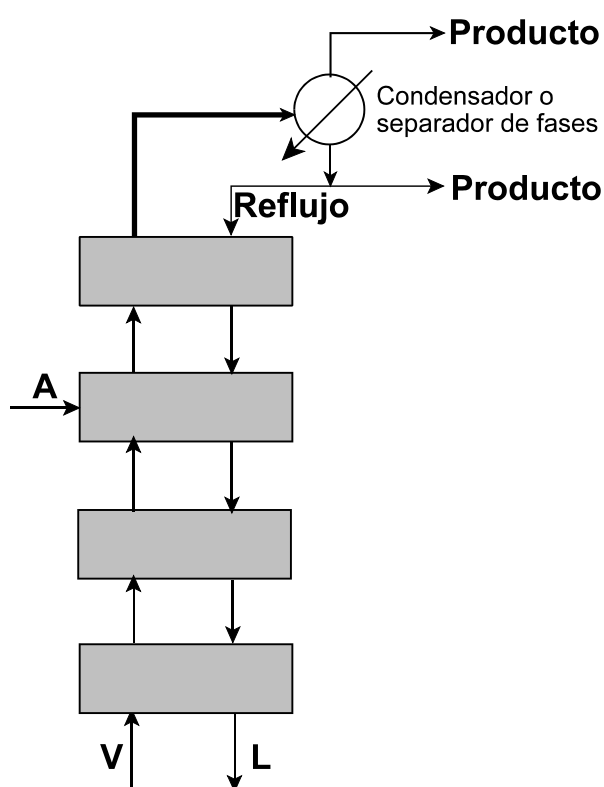


Figura 5.7: Reflujo.

5.5 Clasificación de las operaciones de separación

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

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

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

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

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

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

5.6 Objetivos de las operaciones de separación

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

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

Materia	Sólido - Fluido
Adsorción	<i>Adsorption</i>
Separación de uno o varios componentes de una mezcla fluida mediante un sólido adsorbente ajeno a la misma.	
Separación de compuestos fenólicos en disolución acuosa mediante carbón activo.	

Materia	Sólido - Fluido
Desorción (Desadsorción)	<i>Desorption</i>
Separación de las sustancias adsorbidas sobre un sólido mediante un disolvente líquido o gaseoso; operación inversa a la adsorción.	
Recuperación de olefinas, previamente adsorbidas sobre zeolitas, mediante vapor de agua.	

Materia	Sólido - Líquido
Lixiviación (Extracción sólido - líquido)	<i>Leaching</i>
Separación de uno o varios componentes contenidos en una mezcla sólida mediante un disolvente líquido ajeno a la misma.	
Separación del aceite de las semillas del cacahuete por tratamiento con n-hexano.	

Materia	Sólido - Líquido
Intercambio iónico	<i>Ion exchange</i>
Separación de algunos de los iones de una disolución líquida mediante un sólido iónico con el que intercambia ciertos iones del mismo tipo de carga.	
Ablandamiento de aguas duras (eliminación de iones Ca^{+2} y Mg^{+2}) utilizando resinas naturales (zeolitas) o sintéticas de intercambio catiónico, que liberan iones H^+ contenidos en su matriz.	

Materia	Líquido - Líquido
Extracción	<i>Liquid extraction</i>
Separación de los componentes de una mezcla líquida mediante un disolvente inmiscible con ella y ajeno a la misma.	
Desparafinado (separación de hidrocarburos parafínicos) de aceites lubricantes mediante propano líquido.	

Materia	Líquido - Vapor
Destilación	<i>Distillation</i>
Separación de los componentes de una mezcla líquida por vaporización parcial de la misma y condensación del vapor generado.	
Obtención de etanol comercial a partir de mezclas hidroalcohólicas resultantes de fermentaciones artesanales.	

Materia	Líquido - Vapor
Rectificación	<i>Rectification, Fractionation</i>
Separación de uno o varios componentes de una mezcla líquida por vaporizaciones y condensaciones parciales sucesivas para enriquecer el vapor en el componente más volátil.	
Producción de aguardientes industriales a partir de residuos de fermentación.	

Materia	Gas - Líquido
Absorción	<i>Gas absorption</i>
Separación de uno o más componentes de una mezcla gaseosa mediante su disolución selectiva en un líquido ajeno a la misma.	
Separación del SO ₂ de un gas de combustión mediante agua.	

Materia	Líquido - Gas
Agotamiento (Desabsorción)	<i>Stripping</i>
Separación de uno o varios componentes de una mezcla líquida mediante un gas ajeno a la misma; operación inversa de la absorción.	
Depuración de aguas contaminadas por compuestos volátiles mediante arrastre con aire.	

Materia	Membranas
Procesos con membranas	<i>Membrane processes</i>
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.

Energía	Líquido - Vapor
Evaporación	<i>Evaporation</i>
Separación de los componentes volátiles de una disolución en la que el soluto no es volátil, por generación de su vapor a partir de la misma mediante calefacción.	
Concentración de zumos de fruta por eliminación del agua.	

Materia + Energía	Sólido - Gas
Secado	<i>Drying</i>
Separación de un líquido que impregna un sólido mediante su vaporización en un gas, normalmente aire, ajeno al mismo.	
Eliminación del agua de forrajes para su ensilado.	

Materia + Energía	Sólido - Gas
Liofilización	<i>Freeze drying</i>
Separación de un líquido que impregna un sólido mediante su congelación y posterior sublimación a vacío.	
Deshidratación de extracto de café para la obtención de café instantáneo sólido.	

Materia + Energía	Sólido - Gas
Sublimación	<i>Sublimation</i>
Separación de un componente de una mezcla sólida mediante su vaporización directa (sin pasar por estado líquido) por calefacción en el seno de una corriente gaseosa (frecuentemente aire) ajena a aquélla; cuando se trata de la operación inversa, es decir, se condensa directamente a sólido un componente de un vapor, recibe el mismo nombre.	
Separación del yodo contenido en las algas marinas (sólido a vapor); purificación de azufre (vapor a sólido).	

Materia + Energía	Sólido - Líquido
Cristalización	<i>Crystallization</i>
Separación de un componente de una disolución líquida mediante contacto con una fase sólida generada a partir de aquella.	
Obtención de cloruro sólido a partir del agua del mar.	

Materia + Energía	Líquido - Gas
Interacción aire - agua	<i>Air - water interaction</i>
La operación de separación incluida en las operaciones de interacción aire - agua es la deshumidificación de aire, es decir, la separación parcial del vapor de agua contenido en un aire húmedo mediante agua a una temperatura suficientemente baja. El proceso inverso, la humidificación de aire (incorporación de vapor de agua a un aire de baja humedad mediante agua a una temperatura suficientemente elevada), lleva aparejado un enfriamiento del agua; por ello, generalmente se estudia el proceso global de interacción aire - agua en conjunto.	
Acondicionamiento de aire.	

Momento	Sólido - Fluido
Filtración	<i>Filtration</i>
Separación de las partículas sólidas o líquidas suspendidas en un fluido mediante su retención sobre un material poroso que es atravesado por el fluido.	
Clarificación de aguas residuales mediante lechos de arena.	

Momento	Sólido - Fluido
Sedimentación	<i>Sedimentation</i>
Separación de partículas sólidas o líquidas de un fluido mediante la actuación de la gravedad.	
Separación de la levadura en exceso en la fermentación de cerveza.	

Momento	Sólido - Fluido
Centrifugación	<i>Centrifugation</i>
Separación de partículas sólidas o líquidas de un fluido aplicando una fuerza superior a la de la gravedad, acelerando el fluido mediante un movimiento giratorio; se trata en realidad de un proceso de sedimentación forzada.	
Separación de la nata de la leche.	

Momento	Sólido - Líquido
Flotación	<i>Flotation</i>
Separación de los componentes sólidos de una suspensión líquida por su diferencia de densidad y propiedades superficiales, que generalmente se potencian añadiendo “agentes de flotación”, como aire o agentes tensoactivos.	
Separación de grasas minerales durante el tratamiento primario de las aguas residuales.	

5.7 Las operaciones básicas de flujo de fluidos

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

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

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

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

5.8 Las operaciones básicas de transmisión de calor

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

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

5.9 Otras operaciones básicas

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

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

BIBLIOGRAFÍA

- **Calleja, G. y otros;** *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Costa, E. y otros;** *“Ingeniería Química. 5.- Transferencia de materia (1ª parte)”*, Ed. Alhambra, Madrid (1988).
- **Costa, J. y otros;** *“Curso de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).
- **Henley, E.J. y Seader, J.D.;** *“Operaciones de separación por etapas de equilibrio en Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (1988).

TEMA 6:

OPERACIONES DE SEPARACIÓN

ESCOGIDAS

Se presentan algunas operaciones de separación de importancia en la industria química, basadas en el balance macroscópico de las propiedades extensivas. El objetivo de cada análisis será obtener las magnitudes características de los dispositivos en los que se lleva a cabo la operación. Se han seleccionado para abordar el estudio la destilación y la rectificación como operaciones en las que controla la transferencia de materia, la evaporación como operación en la que controla la transmisión de calor y la sedimentación como operación en la que controla el transporte de cantidad de movimiento.

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Composición: Formas de expresión: fracciones másicas y molares.

Equilibrio termodinámico: Conceptos de presión y temperatura. Relación entre fases, diagramas de equilibrio líquido-vapor.

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

Cálculo aplicado: Representaciones gráficas, integración numérica.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA PARA EJERCICIOS RESUELTOS

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

Costa, J. y otros; *“Curso de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).

ÍNDICE

6.1 Criterios de selección de las operaciones

6.2 Destilación

6.2.1 Equilibrio líquido-vapor

6.2.2 Destilación discontinua

6.2.3 Destilaciones continuas

6.2.4 Rectificación

6.2.4.1 Fundamentos del método de cálculo

6.2.4.2 Balances de materia: Rectas operativas

6.2.4.3 Condiciones de la alimentación: Recta " q "

6.2.4.4 Procedimiento operativo para la obtención del número de pisos teóricos

6.2.4.5 Condiciones límites de operación: Reflujo total y reflujo mínimo

6.2.4.6 Resolución analítica del método de McCabe-Thiele

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

6.3 Evaporación

6.3.1 Aprovechamiento energético en la evaporación

6.4 Sedimentación

6.4.1 Ensayos de sedimentación de laboratorio

6.1 Criterios de selección de las operaciones

Como aplicación de las ecuaciones de conservación o balances se presenta a continuación el estudio de varias operaciones de separación, basadas todas ellas en el desarrollo de una descripción macroscópica del sistema que lleva al cálculo de las magnitudes características del dispositivo en el que se ha de llevar a cabo la operación, dados unos parámetros de diseño. Se han elegido las operaciones de tal forma que permitan abordar aplicaciones de los balances de las tres propiedades extensivas de transporte, materia, energía y cantidad de movimiento, considerando los detalles imprescindibles (sistemas ideales, mecanismo controlante) para lograr los objetivos que se propone la operación correspondiente. Con estos criterios se llevará a cabo el estudio de las siguientes operaciones:

- Destilación / Rectificación
- Evaporación
- Sedimentación

6.2 Destilación

La destilación es una operación que consiste en la vaporización parcial de los componentes de una mezcla líquida, que se lleva a cabo generando una fase vapor a partir de la ebullición de la propia fase líquida. Como ambas fases no se encuentran inicialmente en equilibrio, se produce un transporte de materia entre ellas, enriqueciéndose el vapor en los componentes más volátiles (ligeros) de la mezcla y el líquido en los menos volátiles (pesados). De esta forma puede conseguirse la separación de los componentes de una mezcla líquida. Así pues, poniendo en contacto íntimo las fases líquida y vapor el tiempo suficiente como para que se alcance el equilibrio en los dispositivos adecuados (calderas, cámaras de vaporización o columnas de fraccionamiento), se dispone de uno de los métodos de separación más utilizados en la industria química, en alguna de sus tres facetas:

- Destilación discontinua.
- Destilaciones continuas (convencional y súbita).

- Destilación con enriquecimiento del vapor (rectificación).

De estas tres formas de llevar a cabo la destilación, la rectificación es, con mucho, la más importante. En cualquier caso, el estudio de todas las operaciones de destilación se llevará a cabo, atendiendo a una mayor simplificación, considerando sólo **mezclas binarias** (de dos componentes), que se supondrán de **componentes ideales** (sus fugacidades y actividades se expresarán como concentraciones), y en **etapas ideales** de contacto (ambas fases abandonan el contacto en equilibrio). Estos modelos, si bien no son aplicables en todos los casos reales, son suficientemente aproximados para acometer un análisis comprensivo de estas operaciones manteniendo un alto grado de aplicación práctica.

6.2.1 Equilibrio líquido-vapor

Para abordar el análisis simplificado de los sistemas de destilación de mezclas binarias se tendrá en cuenta que, de acuerdo con la regla de las fases, existirán dos grados de libertad (**F = 2; C = 2**). Es decir, a una presión y una temperatura fijadas, las composiciones en ambas fases también estarán fijadas. Por tanto, suele ser suficiente disponer de datos de concentraciones relativas de un componente en cada una de las fases o “coeficiente de reparto”, expresado mediante la ley de Dalton-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

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

siendo:

- x_i : Fracción molar del componente **i** en la fase líquida [kmol/kmol].
- y_i : Fracción molar del componente **i** en la fase vapor [kmol/kmol].
- P : Presión total del sistema [N/m²].
- P_i : Presión parcial del componente **i** en la fase vapor [N/m²].
- P_i° : Presión de vapor del componente **i** [N/m²].

Las presiones de vapor de los componentes puros en función de la temperatura pueden obtenerse mediante una tabla de presiones de vapor o una relación empírica como con la temperatura (generalmente en K) como la ecuación de Clausius-Clapeyron:

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

donde los parámetros **A** y **B** pueden obtenerse a partir de datos de presión de vapor - temperatura, o la ecuación más compleja de Antoine, con tres parámetros:

$$\log P_i^o = A^* + \frac{B^*}{C^* + T} \quad [6.4]$$

donde los parámetros **A***, **B*** y **C*** se encuentran tabulados para muchas sustancias.

Suele ser más útil proporcionar los datos de equilibrio **x-y** empleando el concepto de “volatilidad relativa”, α , ó α_{12} :

$$\alpha_{12} = \frac{\frac{y_1}{x_1}}{\frac{y_2}{x_2}} = \frac{P_1^o}{P_2^o} \quad [6.5]$$

es decir, la cantidad en la que el componente **1** es más volátil que el componente **2**, con lo cual, para sistemas binarios:

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

de donde puede obtenerse:

$$y_1 = \frac{\alpha x_1}{1 + (\alpha - 1) x_1} \quad [6.7]$$

Evidentemente, si el sistema es ideal, la volatilidad relativa es constante y, cuanto mayor sea su valor (superior a la unidad, en cualquier caso), más fácil será la separación.

Si bien los cálculos del equilibrio y los posteriores aplicados a la determinación de los parámetros de la operación pueden ser llevados a cabo de forma analítica, generalmente se utilizan métodos gráficos, que permiten un mayor acercamiento conceptual al fenómeno. Así pues, se utiliza el denominado “**diagrama x-y**”, en el que se representa la fracción molar del componente más volátil en la fase vapor (**y**) frente a la fracción molar del componente más volátil en la fase líquida (**x**), a presión constante y en el que se establece como referencia la diagonal (**y = x**) para mostrar gráficamente la volatilidad relativa de la mezcla (cuanto más se aleja la curva de la diagonal, mayor es la volatilidad relativa del sistema). En la **Figura 6.1** se muestra un ejemplo de un diagrama **x-y** para sistemas de varias volatilidades relativas diferentes.

Muchos problemas relativos a los diferentes tipos de destilación se resolverán sobre estos diagramas, representando sobre ellos no sólo las relaciones de equilibrio sino también los balances de materia correspondientes a la operación.

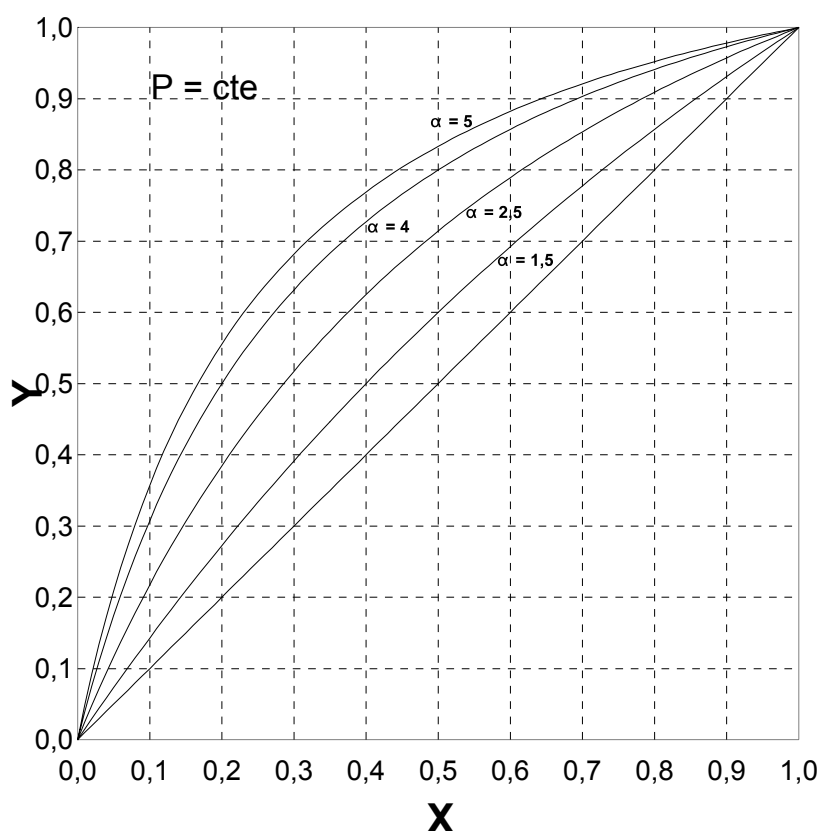


Figura 6.1: Diagrama de equilibrio **x-y**.

A veces puede ser interesante obtener un diagrama **T-x,y** a presión constante partiendo de las presiones de vapor de los compuestos puros en función de la

temperatura, es decir, T , P_1^o , P_2^o . En este caso, aplicando la ley de Dalton-Raoult a ambos componentes de la mezcla binaria y sumando las expresiones resultantes:

$$y_1 P_1 = x_1 P_1^o$$

$$y_2 P_2 = x_2 P_2^o$$

$$(y_1 + y_2) P = x_1 P_1^o + x_2 P_2^o$$

y, teniendo en cuenta que la suma de fracciones molares es la unidad, tanto en la fase líquida como en la fase vapor:

$$P = x_1 P_1^o + (x_1 - x_1) P_2^o = x_1 (P_1^o - P_2^o) + P_2^o$$

de donde, para cada valor de la temperatura:

$$x_1 = \frac{P - P_2^o}{P_1^o - P_2^o}$$

que junto con:

$$y_1 = \frac{P_1^o}{P} x_1$$

permite obtener una tabla $T - x_1, y_1$, a la presión del sistema, P , que podrá utilizarse para representar el diagrama $T - x, y$.

En el diagrama $T - x, y$ pueden analizarse fácilmente las bases teóricas en las que se fundamenta la destilación.

Considérese una mezcla líquida binaria, representada por el punto **A**, que se va calentando progresivamente:

Punto **A**: Líquido de composición x_A , a la temperatura T_A .

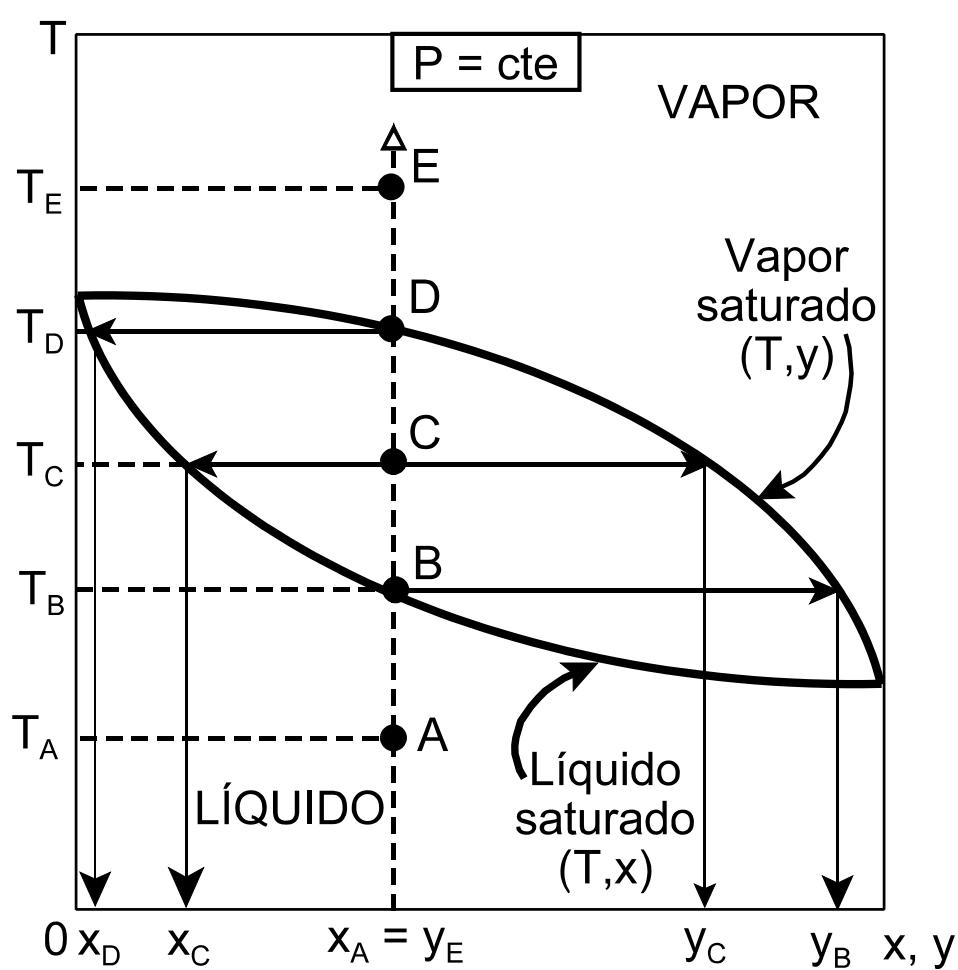
Punto **B**: Aparición de la primera burbuja de vapor, de composición y_B , a la temperatura T_B (**temperatura de burbuja**).

Punto **C**: Sistema de dos fases en equilibrio, a la temperatura T_C , una fase

líquida de composición x_c (decreciente) y una fase vapor de composición y_c (creciente).

Punto **D**: Desaparición de la última gota de líquido, de composición x_D , a la temperatura T_D (**temperatura de rocío**).

Punto **E**: Vapor recalentado, a la temperatura T_E , de composición y_E idéntica a la inicial del líquido.



El diagrama de equilibrio predice, pues, que sólo si se produce una **vaporización parcial** de la mezcla líquida se consigue obtener un vapor más rico en el componente más volátil que la mezcla de partida.

6.2.2 Destilación discontinua

Cuando se trabaja con productos de alto valor (en la industria farmacéutica o en el laboratorio) que están contenidos en mezclas cuyos componentes tienen presiones de vapor muy diferentes ($\alpha \gg 1$), a veces se utiliza el método de destilación discontinua. La mezcla se carga en un calderín y se le comunica calor hasta que el líquido alcanza la temperatura de ebullición y se vaporiza una parte de la carga inicial. En el método más sencillo de operación los vapores pasan directamente desde el calderín hasta el condensador, tal como se muestra en la **Figura 6.2**. El vapor que en un determinado momento sale del calderín está en equilibrio con el líquido remanente, pero como el vapor es más rico en componente volátil, el líquido se empobrece paulatinamente, aumentando su temperatura de ebullición y produciendo vapores que cada vez tendrán menos contenido en componente volátil. Evidentemente se trata de una operación en estado no estacionario.

Sean:

- L: Cantidad de líquido en un instante dado [kmol].
- x: Composición del componente volátil en el líquido [kmol/kmol].
- D: Cantidad de destilado [kmol].
- y: Composición del componente volátil en el destilado.

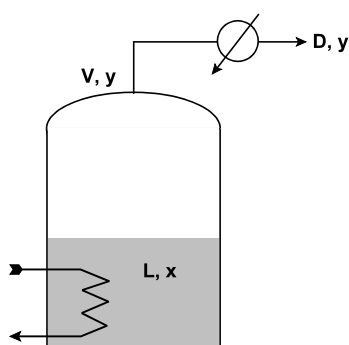


Figura 6.2: Esquema de destilación discontinua.

Como se trata de un estado no estacionario, no hay entrada ni generación de materia, el balance macroscópico de materia total se simplifica a la igualdad entre los términos de acumulación y salida de materia, es decir:

$$- \frac{dL}{dt} = D \quad [6.8]$$

y análogamente, el balance del componente volátil podrá ponerse como:

$$- \frac{d(Lx)}{dt} = D y \quad [6.9]$$

A partir de ambas ecuaciones de balance puede obtenerse:

$$L \frac{dx}{dt} + x \frac{dL}{dt} = y \frac{dL}{dt}$$

o bien, considerando como base de cálculo un intervalo de tiempo diferencial, dt :

$$L dx + x dL = y dL$$

o bien:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y - x}$$

Integrando entre las condiciones de carga inicial, L_o , x_o y las de cualquier instante resulta en:

$$\ln \frac{L}{L_o} = \int_{x_o}^x \frac{dx}{y - x} \quad [6.10]$$

expresión que se conoce como “ecuación de Rayleigh” y en la que es evidente que, para poder integrar el segundo miembro se necesita una relación de equilibrio entre las composiciones de las fases líquida y vapor.

Generalmente se utiliza la expresión de la volatilidad relativa para relacionar las composiciones de ambas fases, por lo que la ecuación de Rayleigh queda de la forma:

$$\ln \frac{L}{L_o} = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \frac{x}{x_o} + \alpha \ln \frac{1 - x_o}{1 - x}$$

es decir, en cualquier momento de la destilación discontinua podrá conocerse la cantidad de líquido remanente si se dispone del valor de su concentración, o viceversa, puede determinarse ésta si se conoce la cantidad de líquido remanente.

Ahora bien, mucho más interesante será conocer la composición media del destilado recogido, determinando su cantidad, o viceversa, por lo que, realizando los balances macroscópicos de materia total y de componente a la finalización de la operación:

$$D = L_o - L$$

$$D y_m = L_o x_o - L x$$

donde se ha introducido el parámetro y_m , composición media del componente volátil en el destilado, una vez finalizada la operación. De estas ecuaciones se podrá obtener:

$$y_m = \frac{L_o x_o - L x}{D} = \frac{L_o x_o - L x}{L_o - L}$$

expresión en la que los valores de L y de x se obtienen a partir de la ecuación de Rayleigh.

6.2.3 Destilaciones continuas

Las destilaciones continuas son aquéllas que se llevan a cabo en una cámara donde se vaporiza parcialmente una mezcla líquida (**A**) que se alimenta de forma continua, produciéndose dos corrientes de salida, que la abandonan también de forma continua, un vapor (**V**) que se condensa posteriormente (**D**), y un líquido (**L**). Según la forma en que se vaporiza la mezcla en el interior de la cámara se distinguen dos tipos de destilaciones continuas, ambas de equilibrio:

- Destilación convencional: La vaporización se consigue suministrando calor a la cámara desde el exterior.

- Destilación súbita: La vaporización se consigue precalentando la alimentación y expansionándola bruscamente (reduciendo su presión bruscamente mediante una válvula de expansión) a la entrada de la cámara (“flash”).

Obsérvese que ambos tipos de destilación son idénticos en cuanto a la transferencia de materia, si bien bajo el punto de vista del suministro de energía difieren ligeramente (por lo que la destilación súbita se utiliza con mayor frecuencia en la práctica). En cualquier caso, a efectos del estudio simplificado que se realizará a continuación, se considerara una sola operación, mostrándose su esquema en la **Figura 6.3**. Por su parte, la composición de la alimentación se denominará z_A , para contemplar la posibilidad de que la alimentación sea una mezcla líquido - vapor, lo que no influye de ningún modo en los cálculos posteriores.

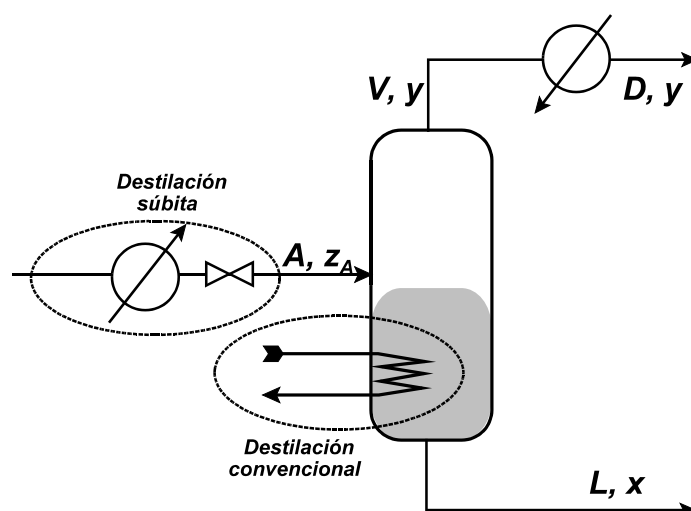


Figura 6.3: Esquema de destilaciones continuas.

Como el sistema opera en régimen estacionario, un balance macroscópico de materia total alrededor de la cámara de vaporización resulta en:

$$A = V + L \quad [6.11]$$

mientras que el balance del componente volátil es:

$$A z_A = V y + L x \quad [6.12]$$

Combinando ambas ecuaciones puede llegarse fácilmente a:

$$y = - \frac{L}{V} x + \left(1 + \frac{L}{V} \right) z_A \quad [6.13]$$

ecuación de una recta de pendiente $-L/V$ en un diagrama de equilibrio x - y . Obsérvese que esta recta pasa por el punto (z_A, z_A) , lo que permite obtener gráficamente las composiciones de las corrientes de salida trazando dicha recta con una pendiente igual a la relación L/V que se desea obtener en la operación (**Figura 6.4**). Es decir, conocidas las condiciones de la alimentación se podrán calcular las composiciones del líquido y del vapor que abandonan la unidad, si se establece la relación entre sus flujos, en el punto de corte de la recta con la curva de equilibrio del sistema.

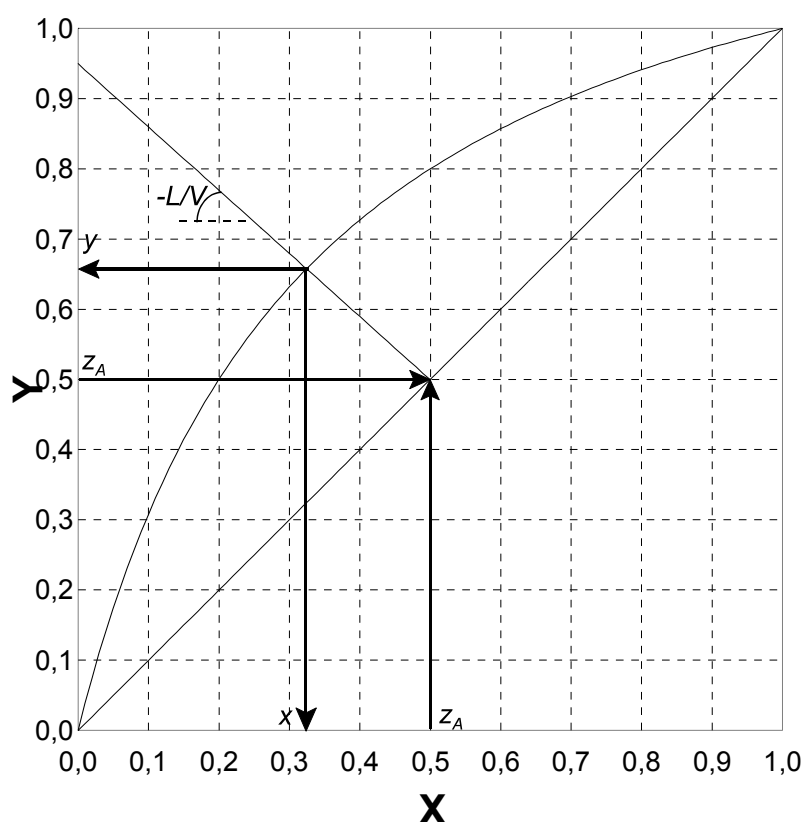


Figura 6.4: Diagrama de equilibrio para destilaciones continuas.

6.2.4 Rectificación

En las operaciones de destilación simple, tanto discontinuas como continuas, el vapor producido a partir de la fase líquida se encuentra, en el caso más favorable, en equilibrio con el líquido remanente, es decir, se trata de operaciones de una etapa de

equilibrio. Sin embargo, en muchos casos se desea una mayor concentración del componente volátil en la fase vapor, lo que podría conseguirse repitiendo sucesivamente la operación de vaporización y condensación del destilado, es decir, estableciendo una cascada de etapas de equilibrio.

En la práctica esto se lleva a cabo poniendo en contacto en contracorriente la fase líquida y la fase vapor en una columna, consistente en un recipiente cilíndrico vertical, en cuya base dispone de un “calderín”, donde hierve continuamente la mezcla que se va a separar, generando un vapor ascendente, que llegará a la parte superior, donde un condensador lo devuelve al estado líquido, retirándose una parte de éste como **destilado**, mientras que otra parte se devuelve a la columna como **reflujo**, que constituye el líquido descendente. El líquido desprovisto de sus componentes volátiles se retira, a su vez, del calderín como **residuo**. El interior de la columna generalmente está provisto de **platos** o **pisos**, donde ambas fases entran en íntimo contacto y, si abandonan el piso en equilibrio, se dirá que es un **piso teórico** o un **plato ideal**.

El dispositivo descrito se conoce como **columna de rectificación** o **columna de fraccionamiento** (Figura 6.5) y en ella se lleva a cabo una destilación con enriquecimiento del vapor, o rectificación, en la que la principal variable de operación será la corriente de reflujo. En la rectificación continua la corriente de alimentación suele introducirse en la zona central de la columna, en un plato donde coincidan aproximadamente la composición de la alimentación con la de las fases presentes en el plato (**plato de alimentación**). La zona de la columna que se encuentra por encima del plato de alimentación se conoce como **sector de enriquecimiento** (el vapor gana componentes volátiles) y la que se encuentra por debajo del plato de alimentación se conoce como **sector de agotamiento** (el líquido pierde componentes volátiles). Así pues, a medida que asciende el vapor, se enriquece en el componente más volátil y a medida que desciende el líquido, se enriquece en el componente menos volátil; el punto de ebullición de la mezcla aumentará, pues, de abajo a arriba.

A efectos de cálculo, se considerará que una columna de rectificación opera en estado estacionario y tiene comportamiento adiabático, abordándose, por simplicidad, sólo la rectificación de mezclas binarias de componentes ideales en etapas de equilibrio. Asimismo se supondrá la existencia de un condensador total, es decir la

composición del vapor que entra en el condensador, y_D , es igual a la del líquido que sale de él, x_D .

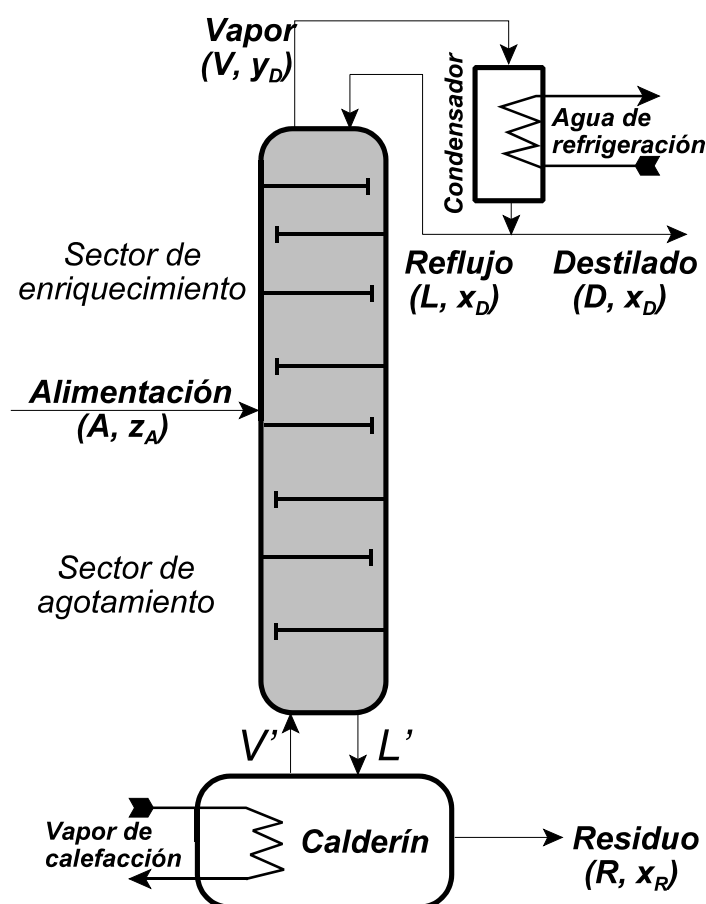


Figura 6.5: Esquema de una columna de rectificación de platos.

6.2.4.1 Fundamentos del método de cálculo

El objetivo del diseño de una columna de rectificación es principalmente el cálculo del número de etapas teóricas para conseguir una separación determinada. Es decir, conocida una alimentación (A, z_A) y definidas las composiciones de salida (x_D, x_R), se calculará el número de etapas teóricas necesarias, operando con un reflujo determinado. Para ello se combinan los balances de materia que relacionan las composiciones entre cada dos etapas (que no están en equilibrio) y las ecuaciones del equilibrio líquido vapor, que relacionan las composiciones de equilibrio de las corrientes que salen de cada etapa (**Figura 6.6**).

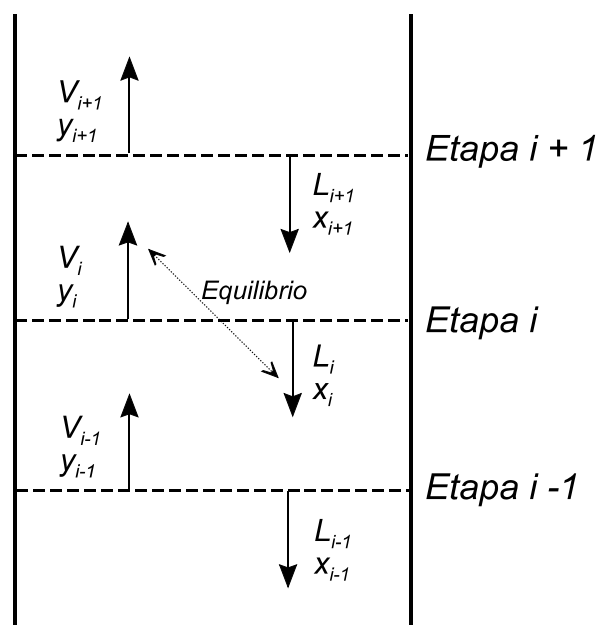


Figura 6.6: Esquema de las corrientes en los platos de una columna.

Estos cálculos pueden llevarse a cabo de forma gráfica sobre un diagrama de equilibrio x - y , si se sigue el método propuesto por McCabe y Thiele (1925). Este método sigue siendo de gran utilidad para el análisis de esta operación, si bien su aplicación al diseño real ha sido ampliamente superada por nuevas técnicas basadas en el cálculo asistido por ordenador. El método de McCabe-Thiele proporciona una adecuada comprensión de la separación de los componentes de una mezcla en una columna de rectificación y permite visualizar las relaciones entre las variables de operación (especialmente la influencia del reflujo).

El método de McCabe-Thiele está basado en el concepto de **caudales molares constantes**, es decir, se consideran los flujos molares de vapor (V , V') y de líquido (L , L') prácticamente constantes a lo largo de cada una de las respectivas zonas de la columna, lo cual sucede para una gran parte de las rectificaciones. Ello es debido a que los calores molares de vaporización de los componentes son aproximadamente iguales, lo que implica que la condensación del componente menos volátil a medida que el vapor asciende por la columna, proporciona la energía que se requiere para vaporizar el componente más volátil del líquido que desciende por la columna.

Por otra parte, el análisis de las columnas de rectificación se facilita utilizando el concepto de **relación de reflujo** (L/D), o relación entre el caudal molar de líquido que retorna a la columna como reflujo (L) y el caudal molar de líquido que se extrae de la columna como destilado (D). Generalmente también se considera que se está operando con un condensador total, es decir, todo el vapor procedente de la columna se transforma en líquido que posteriormente se distribuye como destilado y reflujo y, por tanto, el vapor tiene la misma composición que el destilado y el reflujo.

Asimismo, para proceder a los diferentes cálculos gráficos, conviene disponer de los valores de las corrientes, que se obtienen fácilmente a partir de los datos de diseño típicos (A , z_A , x_D , x_R) realizando los correspondientes balances macroscópicos de materia:

- Balance de materia total alrededor de la columna:

$$A = D + R \quad [6.14]$$

- Balance de componente volátil alrededor de la columna:

$$A x_A = D x_D + R x_R \quad [6.15]$$

Por otra parte, el balance de materia total alrededor del condensador:

$$V = L + D \quad [6.16]$$

queda, en función de la relación de reflujo:

$$V = D \left(\frac{L}{D} + 1 \right) \quad [6.17]$$

6.2.4.2 Balances de materia: Rectas operativas

Considérese el esquema de una columna de rectificación, representada por la **Figura 6.7**, en el que se muestran las corrientes principales, tanto de la sección de enriquecimiento como de la de agotamiento.

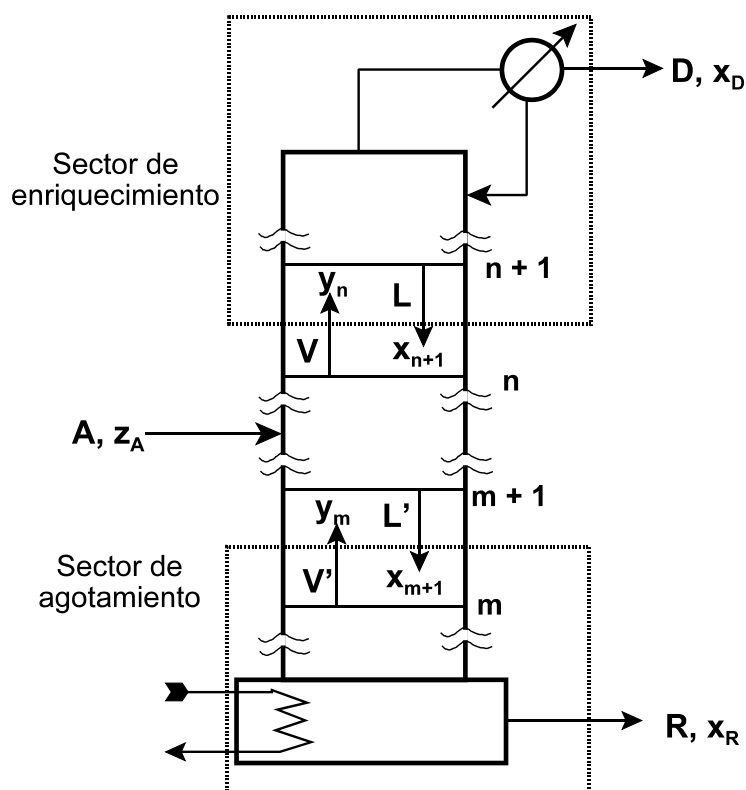


Figura 6.7: Balances de materia en una columna de rectificación.

Un balance macroscópico del componente volátil en la sección de enriquecimiento (igualdad de entradas y salidas) dará:

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

de donde:

$$y_n = \frac{L}{V} x_{n+1} + \frac{D}{V} x_D \quad [6.19]$$

ecuación que relaciona la composición del vapor que asciende, y_n , y la del líquido que asciende, x_{n+1} , y se denomina “**recta operativa de enriquecimiento**” (ROE), recta de pendiente L/V en el diagrama de equilibrio x - y , y que pasa por el punto (x_D, x_D) .

Obsérvese que, si se tiene en cuenta la ecuación [6.17], la ecuación anterior quedará de la forma:

$$y_n = \frac{\frac{L}{D}}{\frac{L}{D} + 1} x_{n+1} + \frac{1}{\frac{L}{D} + 1} x_D \quad [6.20]$$

Del mismo modo, si se realiza un balance macroscópico del componente volátil en la sección de agotamiento, se obtendrá:

$$L' x_{m+1} = V' y_m + R x_R \quad [6.21]$$

de donde:

$$y_m = \frac{L'}{V'} x_{m+1} - \frac{R}{V'} x_R \quad [6.22]$$

ecuación que relaciona las mismas variables en la sección de agotamiento y se denomina “**recta operativa de agotamiento**” (ROA), recta de pendiente L'/V' en el diagrama de equilibrio x - y , y que pasa por el punto (x_R, x_R) .

El método de McCabe-Thiele estriba en la combinación alternada, piso a piso, de las ecuaciones de las rectas operativas, que relacionan los componentes entre cada dos pisos (que no están en equilibrio) y la ecuación del equilibrio líquido-vapor, que relaciona las composiciones de equilibrio de las corrientes que salen de cada piso. Con esta combinación alternada, empezando en un extremo de la columna (generalmente el superior), se llega al otro, determinando todas las composiciones de cada etapa. Normalmente este procedimiento se realiza gráficamente, representando en un diagrama de equilibrio x - y , la curva de equilibrio y las rectas operativas, trazando segmentos horizontales y verticales que se apoyan, alternativamente, en la curva de equilibrio y en una recta operativa, dando lugar a unos “escalones”, que se corresponden con las etapas teóricas, tal como muestra la **Figura 6.8**.

Obsérvese que si se comienza el trazado por el extremo superior, una vez alcanzado el piso de alimentación, es decir, cuando la composición del líquido que abandona un piso sea menor o igual a x_A , no es posible seguir usando la **ROE**, ya que entra una nueva corriente en el sistema, invalidando los balances representados por dicha ecuación. Así pues, para proseguir será necesario usar ahora la **ROA**, que contempla el balance de las corrientes de la parte inferior de la columna.

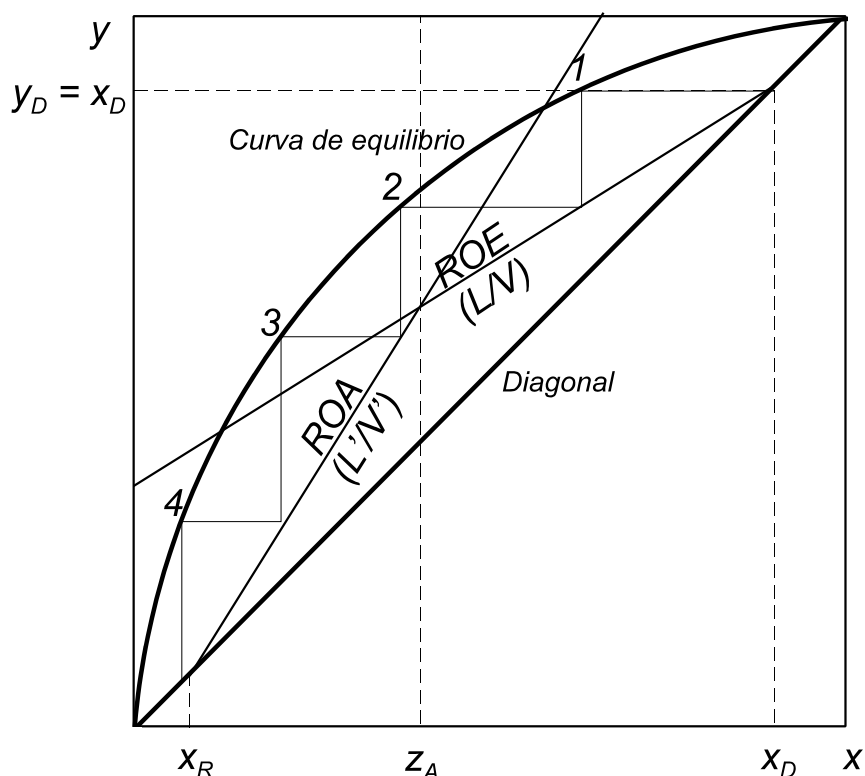


Figura 6.8: Método gráfico de McCabe-Thiele.

Obsérvese, además, que las corrientes L' y V' no tienen que ser iguales, respectivamente a L y V , ya que, dependiendo de las condiciones de la alimentación, se producirá un suministro preferente de los productos alimentados a la sección de enriquecimiento o a la sección de agotamiento, como quedará patente cuando se realice un análisis de la transferencia de materia que se produce en el piso de alimentación.

6.2.4.3 Condiciones de la alimentación: Recta “ q ”

En el piso de alimentación pueden variar los flujos del líquido o del vapor, o los de ambos, dependiendo de la condición térmica de la alimentación. Si se realiza un balance macroscópico de materia total alrededor del piso de alimentación (**Figura 6.9**) se obtendrá:

$$A + V' + L = V + L' \quad [6.23]$$

es decir:

$$A = (L' - L) + (V - V') \quad [6.24]$$

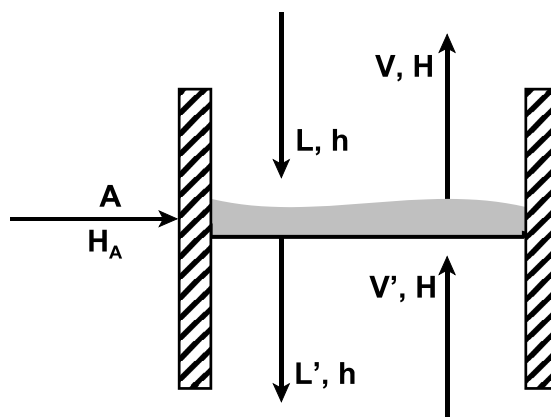


Figura 6.9: Corrientes en el piso de alimentación.

Para realizar el análisis del comportamiento del piso de alimentación suele definirse un parámetro denominado **“fracción líquida”**, q , que representa la fracción de la alimentación que entra como líquido en el piso de alimentación, es decir:

$$q = \frac{L' - L}{A} \quad [6.25]$$

y, como es evidente, podrá definirse también una **“fracción vapor”** de la forma:

$$1 - q = \frac{V - V'}{A} \quad [6.26]$$

Téngase en cuenta que el valor de q se podrá determinar a partir de los datos energéticos de la alimentación, ya que, realizando un balance macroscópico de energía alrededor del piso de alimentación se tendrá:

$$\begin{aligned} A \mathcal{H}_A &= (L' - L) h + (V - V') H \\ &= q A h + (1 - q) A H \end{aligned} \quad [6.27]$$

de donde:

$$q = \frac{H - \mathcal{H}_A}{H - h} \quad [6.28]$$

siendo $\mathcal{H}_A$ la entalpía de la alimentación.

La condición física de la alimentación influirá, por consiguiente, tanto en el valor de q como en los caudales de líquido y valor de las secciones de enriquecimiento y agotamiento, tal como se muestra en la siguiente tabla:

Alimentación	q	Vapor	Líquido
Líquido subenfriado	$q > 1$	$V' > V$	$L' > L + A$
Líquido saturado	$q = 1$	$V' = V$	$L' = L + A$
Mezcla líquido-vapor	$0 < q < 1$	$V' < V$	$L' < L + A$
Vapor saturado	$q = 0$	$V' = V - A$	$L' = L$
Vapor sobrecalentado	$q < 0$	$V' < V - A$	$L' < L$

La **Figura 6.10** muestra asimismo de forma gráfica las situaciones analizadas en la tabla anterior.

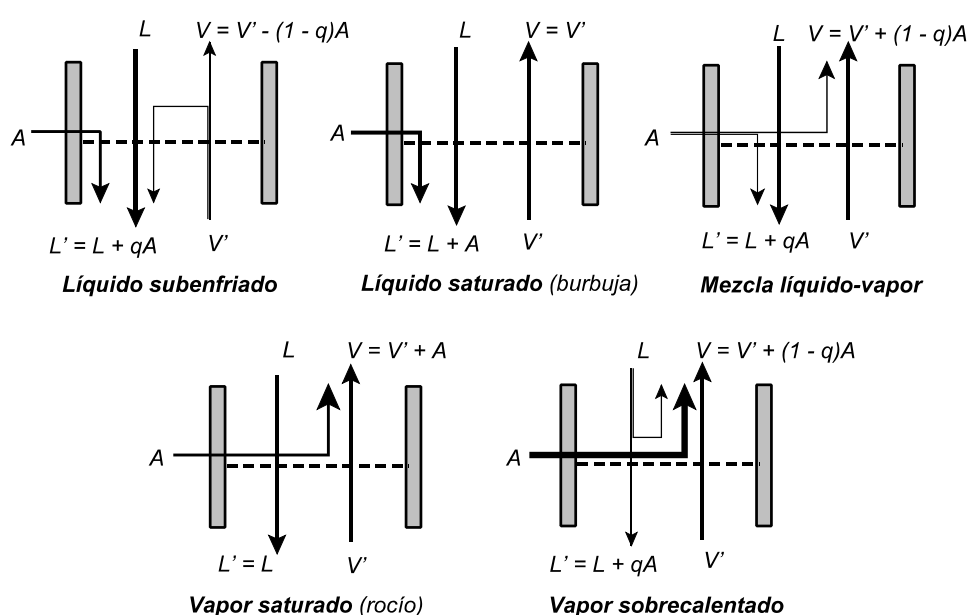


Figura 6.10: Comportamiento del plato de alimentación según la condición física de la alimentación.

El valor de q puede utilizarse junto con los balances de materia para hallar el lugar geométrico de todos los puntos de intersección de las rectas de operación cuyas respectivas pendientes dependen de los caudales molares de cada una de las fases

en sendas zonas de la columna y, por tanto, de la condición física de la alimentación. Así, la intersección de la rectas [6.19] y [6.22] ($x_{n+1} = x_{m+1} = x$; $y_n = y_m = y$) da lugar a:

$$(V - V') y = (L - L') x + D x_D + R x_R \quad [6.29]$$

y teniendo en cuenta las ecuaciones:

$$\begin{aligned} V - V' &= (1 - q) A \\ L - L' &= -q A \end{aligned} \quad [6.30]$$

$$D x_D + R x_R = A z_A$$

se tendrá, en definitiva:

$$y = \frac{q}{q - 1} x - \frac{z_A}{q - 1} \quad [6.31]$$

ecuación de una recta en el diagrama **x-y**, lugar geométrico de todas las intersecciones de las rectas operativas, y denominada “**recta de alimentación**” o, más frecuentemente, “**recta q**”.

Obsérvese que la recta **q** es independiente de la composición del destilado, de la composición del residuo o de la relación del reflujo del sistema. Sólo es función de la condición física del alimento (**A**, **z_A**, **x_A**). Una variación de la relación de reflujo modifica las pendientes de las rectas operativas de enriquecimiento y agotamiento, pero la intersección de ambas continuará sobre la recta **q**, aunque su posición en la misma habrá variado. En definitiva, las tres rectas (ROE, ROA, **q**) están relacionadas de tal forma que, establecidas dos de ellas, la tercera queda fijada.

La recta **q** pasa por el punto (**z_A**, **z_A**), como se puede comprobar fácilmente haciendo **x = z_A** en la ecuación [6.31], pudiéndose trazar utilizando este punto y, o bien su ordenada en el origen (**x = 0**):

$$y_0 = \frac{z_A}{1 - q} \quad [6.32]$$

o bien su abscisa en el origen (**y = 0**):

$$x_0 = \frac{z_A}{q} \quad [6.33]$$

ya que sólo uno de estos dos últimos puntos quedará sobre el diagrama de equilibrio.

En la **Figura 6.11** se muestra la variación de la posición de la recta **q** según la condición física de la alimentación.

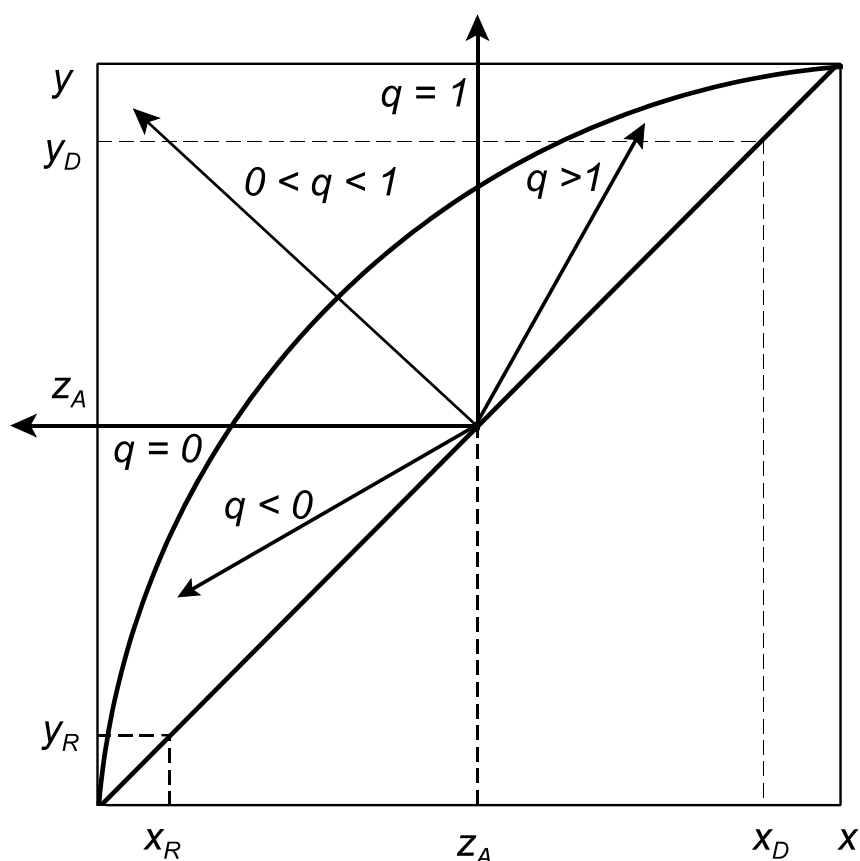


Figura 6.11: Variación de la recta **q** según la condición física de la alimentación.

6.2.4.4 Procedimiento operativo para la obtención del número de pisos teóricos

En la práctica, el procedimiento a seguir para la aplicación del método gráfico de McCabe-Thiele para la obtención del número de pisos teóricos (NPT) sobre el diagrama de equilibrio **x-y** puede resumirse en la siguiente secuencia:

- 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

Tal como se ha obtenido en la ecuación [6.20], la recta operativa de enriquecimiento es una función de la relación de reflujo con la que opera la columna:

$$y = \frac{\frac{L}{D}}{\frac{L}{D} + 1} x + \frac{x_D}{\frac{L}{D} + 1} \quad [6.34]$$

La pendiente de esta recta aumenta con la relación de reflujo hasta alcanzar el valor unidad ($D = 0$; $L = V$), o sea, para una relación de reflujo infinita. En este caso, la **ROE** coincide con la diagonal (y la **ROA**, también) y se dice que la columna opera a

reflujo total. Para reflujo total, el **número de pisos teóricos es mínimo**, pero tanto la corriente de alimentación como las de destilado y residuo han de ser nulas para cualquier tamaño finito de la columna de rectificación. Por tanto, las condiciones de reflujo total no tienen interés en la práctica, pero permiten conocer el límite mínimo del número de pisos por debajo del cual no es posible la separación con las especificaciones requeridas.

Para obtener su valor se realiza la construcción gráfica de McCabe-Thiele entre las composiciones x_D y x_R utilizando como recta operativa la diagonal del diagrama x - y , para ambas zonas de la columna (**Figura 6.12 a**).

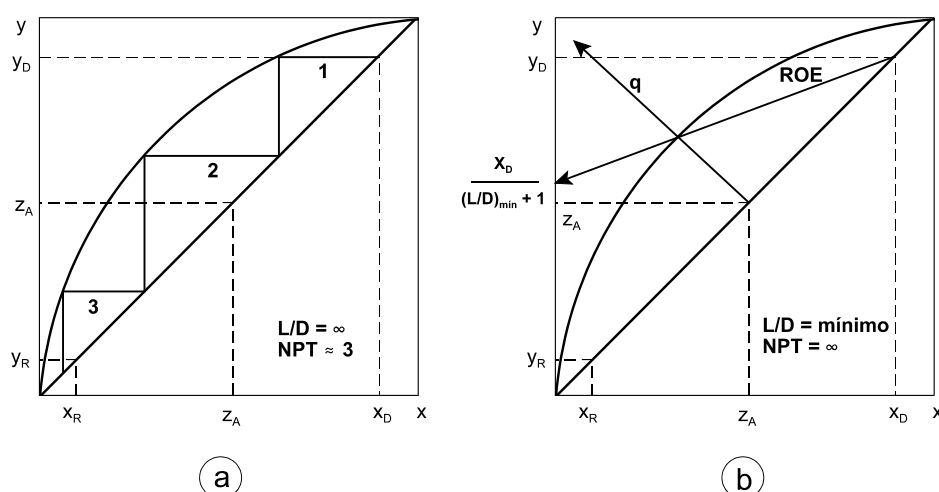


Figura 6.12: Condiciones límites del reflujo:

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

Por otro lado, si se disminuye la relación de reflujo, puede alcanzarse una segunda condición límite si el reflujo llega a hacerse nulo ($L = 0$; $D = V$). En este caso, la composición del componente volátil en el vapor que asciende no aumenta con respecto a la que tiene en el vapor del plato de alimentación, resultando inútil el sector de enriquecimiento de la columna (como no hay reflujo, no existe rectificación). En realidad, la condición límite se alcanza mucho antes, cuando la **ROE** tiene una pendiente tal, que corta a la curva de equilibrio en el mismo punto que la recta q (recta de alimentación). Cuando esto sucede (también cortará en este punto la **ROA**), el número de pisos necesario para llegar desde x_D hasta x_R se hace infinito, ya que la

construcción de McCabe-Thiele no permite alcanzar más allá del punto de contacto. Se dice entonces que se ha obtenido la **relación de reflujo mínima**, que corresponde a un **número infinito de pisos teóricos**.

Si el punto de corte con la curva de equilibrio se produce en (x_e, y_e) , la relación de reflujo mínima podrá calcularse a partir del corte de la ROE con este punto, de donde:

$$\left(\frac{L}{D} \right)_{\min.} = \frac{x_D - y_e}{y_e - x_e} \quad [6.35]$$

aunque en la práctica suele obtenerse a partir de la ordenada en el origen de la ROE trazada por este punto (**Figura 6.12 b**).

Obsérvese que, operando a relaciones de reflujo elevadas, los caudales en el interior de la columna son mayores, por lo que se necesitan elementos de mayor capacidad (caldera, columna, condensador) y aumentan los costes. Por el contrario, operando con relaciones de reflujo bajas, se requerirán más pisos para lograr el grado de separación deseado y también aumentan los costes. Por tanto, la relación de reflujo óptima viene determinada por un criterio económico que suele conducir a valores de **1,5 - 2** veces la relación de reflujo mínima.

6.2.4.6 Resolución analítica del método de McCabe-Thiele

En las siguientes tablas se presentan las ecuaciones que pueden utilizarse para obtener los parámetros necesarios para el cálculo de una columna de rectificación, supuestas todas las simplificaciones indicadas anteriormente. Asimismo, cabe indicar que el método de McCabe-Thiele sólo debe emplearse si se cumplen las condiciones:

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

Intersección de la recta q con la curva de equilibrio	
$x_e = \frac{1}{q} \left(\sqrt{G^2 + \frac{q x_A}{\alpha - 1}} - G \right)$	$G = \frac{1}{2} \left[\frac{\alpha}{\alpha - 1} - (q + x_A) \right]$
$y_e = \frac{1}{q - 1} \left(\sqrt{G^2 + \frac{q x_A}{\alpha - 1}} - G - x_A \right)$	

Relación de reflujo mínima (Underwood, 1932)
$\left(\frac{L}{d} \right)_{mín.} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[\frac{x_D}{x_e} - \alpha \frac{1 - x_D}{1 - x_e} \right]$
Número mínimo de pisos teóricos (Fenske, 1932)
$NMPT = \frac{\log \left[\frac{x_D (1 - x_R)}{x_R (1 - x_D)} \right]}{\log \alpha} - 1$

Número de pisos teóricos (Esplugas, Ortego y Mans, 1981)	
Ecuación general	
$NPT = \frac{\ln \left[\frac{y_1 + A - E_2}{y_1 + A - E_1} \cdot \frac{y_2 + A - E_1}{y_2 + A - E_2} \right]}{\ln \frac{E_1}{E_2}}$	$E_1 = \frac{A - B}{2} + \sqrt{\left(\frac{A + B}{2} \right)^2 - C}$
	$E_2 = \frac{A - B}{2} - \sqrt{\left(\frac{A + B}{2} \right)^2 - C}$

Para la sección de enriquecimiento (NPT_e)	Para la sección de agotamiento (NPT_a)
$A = \frac{\frac{L}{D} - (\alpha - 1) x_D}{(\alpha - 1) \left(\frac{L}{D} + 1 \right)}$	$A = \frac{\frac{L}{D} d + q + (\alpha - 1) (1 - d) x_R}{(\alpha - 1) \left[\left(\frac{L}{D} + 1 \right) d + (q - 1) \right]}$
$B = - \frac{\alpha}{\alpha - 1}$	$B = - \frac{\alpha}{\alpha - 1}$
$A = \frac{\alpha x_D}{(\alpha - 1) \left(\frac{L}{D} + 1 \right)}$	$A = \frac{\alpha (1 - d) x_R}{(\alpha - 1) \left[\left(\frac{L}{D} + 1 \right) d + (q - 1) \right]}$
$y_1 = x_D$ $y_2 = y_e$	$y_1 = y_e$ $y_2 = x_R$
	$d = \frac{x_A - x_R}{x_D - x_R}$
$NPT = NPT_e + NPT_a$	

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

Es evidente que los platos de una columna de rectificación no siguen el modelo ideal de piso teórico, ya que las corrientes que se cruzan en él no llegan a estar en equilibrio. Por tanto, el número de platos reales habrá de ser mayor que el de platos teóricos para compensar esta menor eficacia, que suele definirse como la relación entre el número de etapas de equilibrio (**NPT**) y el de platos reales (**NPR**):

$$E_{global} = \frac{NPT}{NPR} \quad [6.36]$$

La eficacia global es un valor empírico que oscila entre 0,4 y 0,9; una vez que se conoce, se podrá calcular el número de platos reales de la columna.

Una vez conocido el número de platos reales y las condiciones de operación (caudales y composiciones, necesidades energéticas), puede abordarse el cálculo del diámetro de la columna y el espaciado entre platos, factores que, como se verá, son interdependientes.

Un aumento en el caudal de vapor impide que el líquido baje al plato inferior y, por tanto, hace que se acumule en el plato, provocando su inundación (*"flooding"*). Igualmente sucede si el caudal de líquido aumenta: el plato no es capaz de drenarlo y el líquido se acumula provocando su inundación. Por otra parte, un mayor espaciado entre los platos permitirá mayores caudales tanto de líquido como de vapor, sin producir inundación, pero obligará a aumentar la altura total de la columna, con el consiguiente aumento del coste de la misma.

Generalmente se basa el cálculo del diámetro en la condición de inundación, que determina el límite superior de la velocidad del vapor. Se utiliza un valor del 80 al 85% de la velocidad de inundación para calcular el área del plato:

$$A_{plato} [m^2] = \frac{G}{u_G} \frac{\left[\frac{m^3}{s} \right]}{\left[\frac{m}{s} \right]} \quad [6.37]$$

y a partir de aquí, el diámetro mínimo de la columna.

La velocidad de inundación, u_f , puede estimarse a partir de la correlación empírica dada por Fair (1961):

$$u_f = K \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \quad [6.38]$$

donde:

u_f : Velocidad de inundación del gas referida a la sección transversal de la columna [m/s].

ρ_L, ρ_V : Densidades del líquido y del vapor [kg/m^3].

K : Factor empírico, dependiente del espaciado entre platos, que se obtiene gráficamente.

El valor de K se obtiene gráficamente a partir de la **Figura 6.13**, en la que:

$$F_{LV} = \frac{L_w}{V_w} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} \quad [6.39]$$

siendo:

L_w, V_w : Caudales másicos de líquido y vapor [kg/s].

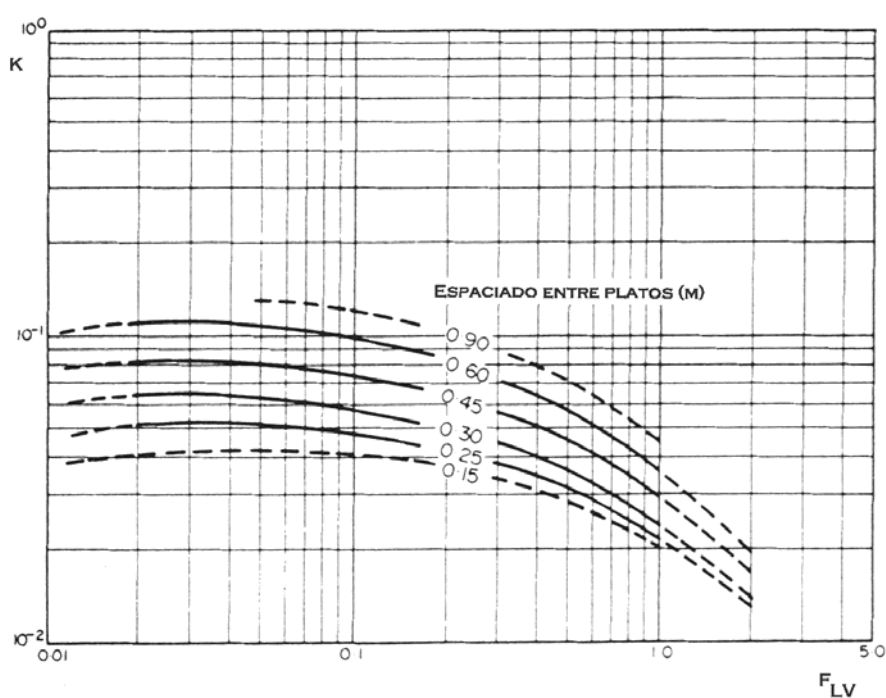


Figura 6.13: Factor de inundación de una columna de platos.

6.3 Evaporación

La evaporación es una operación de separación consistente en eliminar parte del disolvente de una disolución por ebullición de ésta, separando el vapor generado, que se condensa posteriormente, quedando una disolución más concentrada. En la

mayoría de los casos, la evaporación se centra en la obtención del concentrado, como en la industria alimentaria (zumos, disoluciones azucaradas o salinas), si bien existe una importante aplicación centrada en la obtención del disolvente, como sucede en la desalinización del agua de mar (agua potable).

El aspecto más importante que hay que destacar en la evaporación es el hecho de que, si bien es una operación de transferencia de materia, está totalmente controlada por la transmisión de calor, por lo que puede afirmarse que un sistema de evaporación es una transmisión de calor con cambio de fase, siendo aplicables los fundamentos de la conservación de la energía junto con aquéllos relacionados con el equilibrio entre fases, cuando sea necesario por las características de los datos disponibles.

La evaporación se lleva a cabo en dispositivos denominados **evaporadores**, en los que se suministra calor a la disolución para vaporizar el disolvente, generalmente en forma de vapor saturado a baja presión. Para abordar la obtención de la ecuación de diseño para un evaporador, se realizarán las siguientes consideraciones previas para simplificar el análisis:

- Los productos contenidos en la disolución que se va a concentrar no se descomponen ni degradan.
- Los solutos contenidos en la disolución no cristalizan, precipitan o forman espumas durante su permanencia en el evaporador.
- Las disoluciones se comportan de forma ideal:
 - No se produce aumento en el punto de ebullición, que se considerará como el del disolvente puro a la presión del sistema (lo que se cumple generalmente, excepto cuando se trata de disoluciones iónicas concentradas, para las que habrá de usarse un diagrama de Dühring para corregir las temperaturas de ebullición con la concentración).
 - Las entalpías de las disoluciones se considerarán equivalentes a las de los disolventes puros (lo que no introduce un error apreciable, salvo cuando se opera con disoluciones iónicas concentradas, para las que habrá que utilizar diagramas entalpía-concentración para cada temperatura).

El objetivo del diseño de un evaporador será, por un lado, el cálculo de la cantidad de calor necesaria, Q , para lograr un grado de concentración determinado y, por otro lado, el cálculo del área necesaria, S , para suministrar ese calor a la disolución con la que se trabaja. Para obtener las ecuaciones correspondientes se representará esquemáticamente un evaporador, tal como se muestra en la **Figura 6.14**, donde se distingue claramente entre la **cámara de ebullición**, en la que se concentra la disolución y se genera el vapor del disolvente, y la **cámara de calefacción**, en la que el vapor de calefacción se condensa cediendo su calor latente a la cámara de ebullición. Se representan los caudales másicos (A , L , V , W), fracciones másicas de sólidos en las disoluciones (x), entalpías (H , h), temperaturas (T) y presiones (P).

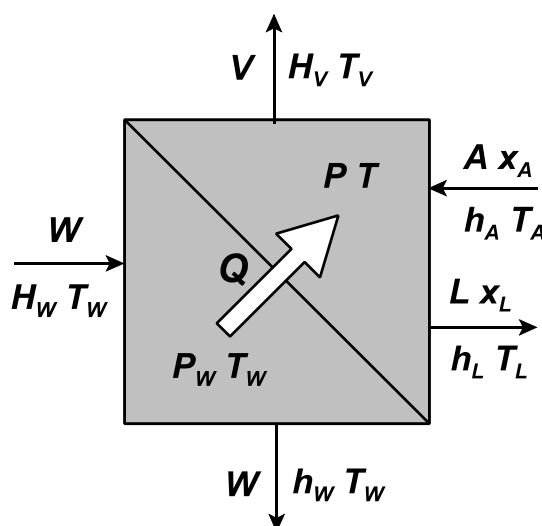


Figura 6.14: Esquema de un evaporador.

El **calor** necesario para producir la evaporación deseada puede obtenerse mediante un balance macroscópico de energía alrededor del evaporador; como sólo hay intercambios térmicos, la ecuación se reduce a un balance de entalpía:

$$A h_A + W H_W = L h_L + V H_V + W h_w \quad [6.40]$$

Teniendo en cuenta un balance de materia total en la cámara de ebullición:

$$A = V + L \quad [6.41]$$

la ecuación anterior podrá ponerse, reordenando convenientemente los términos, de la forma:

$$W (H_W - h_W) = A (h_L - h_A) + V (H_V - h_L) \quad [6.42]$$

Obsérvese que el paréntesis del primer miembro representa el calor latente de condensación del vapor, λ_v . En cuanto al segundo miembro, como las dos corrientes de salida, **V** y **L** están en equilibrio, $T_v = T_L$, y $(H_v - h_L)$ representará el calor latente de vaporización de la disolución, λ_A , mientras que el primer término representa el calor sensible necesario para llevar la corriente de alimentación hasta su punto de ebullición. Así pues, el caudal de calor necesario para llevar a cabo la evaporación podrá calcularse como:

$$Q \left[\frac{kJ}{s} \right] = W \lambda_W = A C_{PA} (T_L - T_A) + V \lambda_A \quad [6.43]$$

Si se tiene en cuenta que los calores latentes de vaporización son muy superiores a los calores sensibles, podrá simplificarse la ecuación anterior a:

$$Q = W \lambda_W \approx V \lambda_A \quad [6.44]$$

es decir que, básicamente, la energía aportada con la condensación del vapor de calefacción (calor necesario para efectuar la operación) se elimina del evaporador a través del vapor del disolvente, generado en la ebullición, por lo que cabría pensar en su posible aprovechamiento (lo que se verá más adelante).

Obsérvese que el balance de energía se ha expresado en forma de calores sensibles y latentes, ya que no es fácil encontrar datos de entalpía - concentración para muchas disoluciones. Por ello suelen calcularse los calores latentes de los líquidos puros en función de la temperatura de ebullición utilizando diversas ecuaciones empíricas. Una de las más utilizadas, para agua, es la ecuación de Regnault:

$$\lambda_{agua} \left[\frac{kcal}{kg} \right] = 606,5 - 0,695 T_b [^{\circ}C] \quad [6.45]$$

que, evidentemente también puede ser usada para obtener el calor de condensación del vapor de calefacción, conocida su temperatura.

Ahora bien, las temperaturas de ebullición vienen determinadas por las correspondiente presiones de las respectivas cámaras del evaporador. Conocida la presión de vapor de la cámara, podría determinarse la temperatura de ebullición o condensación mediante una tabla de datos de equilibrio presión de vapor - temperatura,

o mediante alguna ecuación empírica representativa del equilibrio líquido - vapor; una de las más utilizadas por su precisión es la ecuación de Antoine:

$$\log p^{\circ} [mm \text{ Hg}] = A - \frac{B}{C + T [^{\circ}\text{C}]} \quad [6.46]$$

cuyos parámetros para el agua (0 - 150°C) y las variables en las unidades indicadas, son:

$$A = 8,03723$$

$$B = 1.709,248 \quad [6.47]$$

$$C = 231,5$$

si bien muchas veces se utiliza su inversa:

$$T [^{\circ}\text{C}] = \frac{B}{A - \log p^{\circ} [mm \text{ Hg}]} - C \quad [6.48]$$

para obtener la temperatura de ebullición de la cámara, conocida su presión.

El **área** necesaria para llevar a cabo el intercambio de calor viene dada por la ecuación general de diseño de cambiadores de calor (ecuación cinética de transporte convectivo de energía):

$$Q \left[\frac{kJ}{s} \right] = U A \Delta T \quad [6.49]$$

siendo **U** el denominado “**coeficiente global de transmisión de calor**” (característico del sistema y que ha de ser un dato de diseño) y ΔT la diferencia de temperatura entre el vapor condensante y el líquido en ebullición. Se tendrá así:

$$A = \frac{Q}{U \Delta T} \quad [6.50]$$

Esta ecuación indica que el área necesaria será tanto menor, cuanto mayor sea la diferencia de temperaturas entre las cámaras. Esto significa que cuanto mayor presión tenga el vapor de calefacción y menor presión haya en la cámara de ebullición (haciendo vacío), se conseguirá un área menor, y el coste del evaporador disminuirá. No obstante, las limitaciones de ambos procesos no se ven reflejados en la ecuación, por lo que el área mínima habrá de ser calculada mediante un balance económico adicional.

6.3.1 Aprovechamiento energético en la evaporación

En cualquier operación de evaporación el coste más importante se debe al de la energía que es necesario aportar, generalmente en forma de vapor de agua a presión, para llevar a cabo la separación de las fases. Como se mencionó anteriormente, el calor suministrado por el vapor condensante se transfiere prácticamente en su totalidad al vapor del disolvente producido en la ebullición, por lo que los métodos de aprovechamiento energético de esta operación están basados en recuperar la mayor cantidad posible de la energía contenida en esta corriente. Dos son principalmente estos métodos:

- Evaporación multiefecto.
- Recompresión del vapor.

La **evaporación multiefecto** consiste en utilizar el vapor generado en la ebullición como fluido calefactor en otros evaporadores o “efectos”. El método será viable si en el siguiente evaporador se opera 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. Evidentemente, pueden conectarse en serie varios evaporadores, con lo que se aumentará el rendimiento energético, pero el área necesaria para llevar a cabo la evaporación definida, será la misma que si la operación se hace en un solo efecto, ya que la diferencia de temperatura total es la suma de las diferencias de temperaturas de cada efecto.

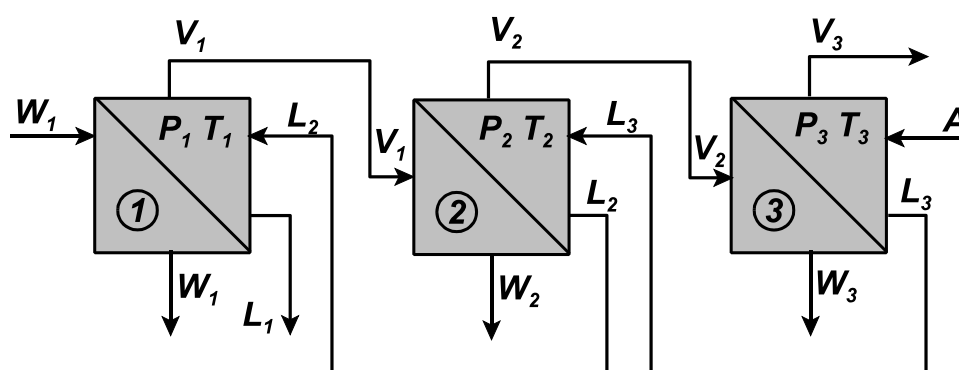


Figura 6.15: Evaporador de triple efecto.

Aunque los efectos pueden interconectarse de diversas formas, generalmente suele hacerse en contracorriente (**Figura 6.15**), ya que proporciona el mayor rendimiento global. El cálculo de un multiefecto se lleva a cabo de forma análoga al del efecto simple: balances de materia, energía y ecuación cinética de transporte convectivo de energía, [6.49]; no obstante, suele ser necesario efectuar tanteos.

La **recompresión del vapor** consiste en someter el vapor generado en la ebullición a un aumento de presión, lo que produce un aumento de su entalpía (y de su punto de ebullición), e inyectarlo de nuevo en la cámara de calefacción (**Figura 6.16**). El balance económico entre el ahorro de vapor y el coste de la compresión permitirá dimensionar convenientemente el sistema.

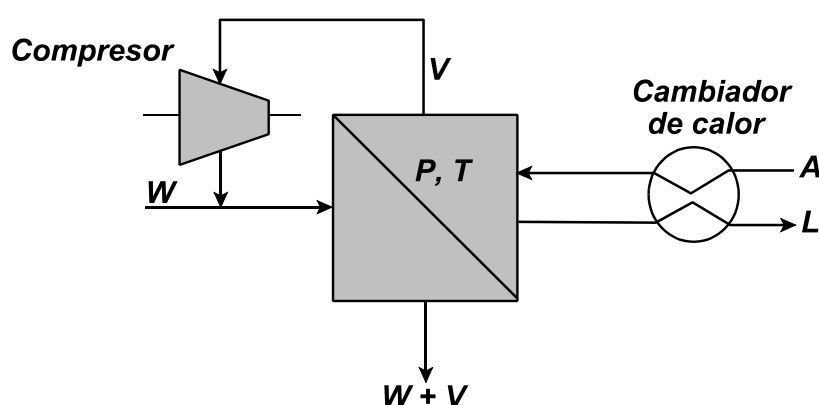


Figura 6.16: Evaporador con recompresión de vapor.

6.4 Sedimentación

La sedimentación es la operación de separación de las partículas de una suspensión, más densas que el fluido, debido a la acción de la gravedad. Cuanto mayor sea la diferencia entre las densidades del sólido y del fluido, más fácil será la separación. Cuando la suspensión es muy diluida y la relación entre los diámetros del recipiente y de la partícula es muy grande, las partículas no chocan entre ellas y sedimentan libremente, por lo que su movimiento no está afectado sensiblemente por el de las demás. Este fenómeno se conoce como “sedimentación libre”. Sin embargo, cuando la concentración inicial de sólido es grande, o el recipiente tiene un diámetro relativamente pequeño, las partículas chocan continuamente entre sí durante la

sedimentación, retrasándose el proceso al reducirse la velocidad de descenso de las partículas. Este caso, más frecuente en la práctica, se conoce como **sedimentación impedida**. Para que la sedimentación sea viable en la práctica, las partículas deben ser mayores de 10 micras y su concentración en la suspensión ha de ser superior al 0,2%.

Generalmente la sedimentación se lleva a cabo de forma continua en depósitos cilíndricos, llamados **sedimentadores** o espesadores, con un fondo cónico de poca inclinación. La suspensión se alimenta por el centro a una cierta profundidad por debajo del nivel del líquido; el líquido claro se retira por la parte superior a través de un rebosadero y los sólidos (lodo) por el fondo. En estos sedimentadores continuos pueden distinguirse varias zonas, como se muestra en la **Figura 6.17**.

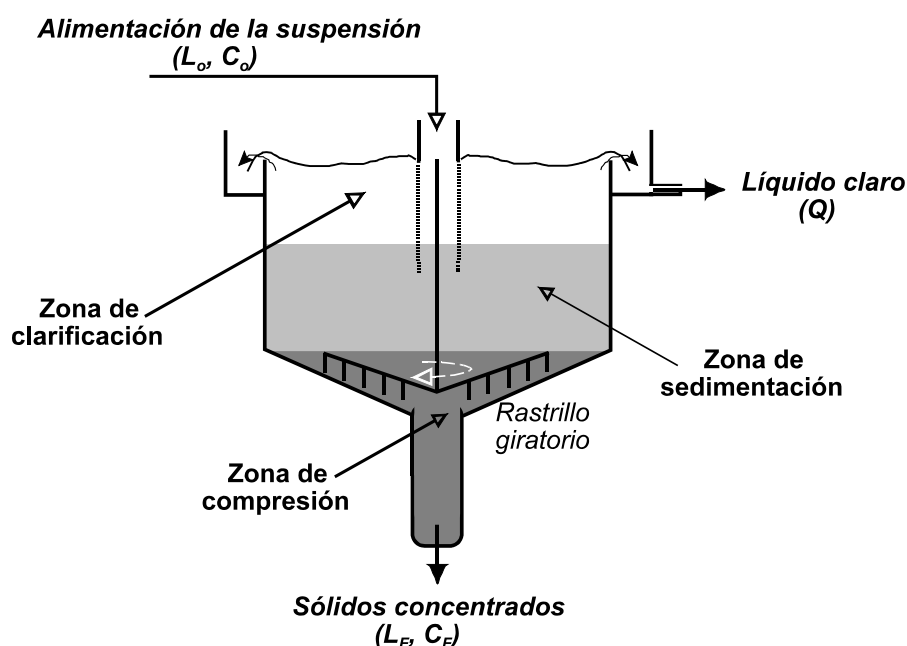


Figura 6.17: Sedimentador continuo.

El cálculo de un sedimentador se plantea para obtener su área (sección transversal) y su altura, conocido el caudal L_o (m^3/s) y la concentración C_o (kg/m^3), de la suspensión que se va a tratar y fijada la concentración final deseada, C_F (kg/m^3), del lodo.

El cálculo del **área** se abordará analizando la velocidad con la que los sólidos atraviesan el sedimentador (esta operación está controlada por la cantidad de movimiento), aplicando los balances de materia adecuados para obtener la ecuación correspondiente, en función de los parámetros de diseño. Así, en cualquier sección

transversal del sedimentador, **A**, por debajo del tubo de entrada, la velocidad del sólido debido a la corriente de entrada será:

$$v_o \left[\frac{m}{s} \right] = \frac{L_F \left[\frac{m^3}{s} \right]}{A \left[m^2 \right]} \quad [6.51]$$

Si se representa por **v** la velocidad del sólido debida exclusivamente a la acción de la gravedad, la velocidad total del sólido, **v_t**, que atraviesa la sección **A**, será:

$$v_t \left[\frac{m}{s} \right] = \frac{L_F}{A} + v \quad [6.52]$$

Por tanto, el caudal másico de sólidos, **M**, que atraviesan dicha sección **A**, podrá expresarse como:

$$\begin{aligned} M \left[\frac{kg}{s} \right] &= v_t \left[\frac{m}{s} \right] \cdot A \left[m^2 \right] \cdot C \left[\frac{kg}{m^3} \right] \\ &= \left(\frac{L_F}{A} + v \right) \cdot A \cdot C \end{aligned} \quad [6.53]$$

Por otro lado, el caudal másico de sólidos que entran en el sedimentador, **M_o**, podrá expresarse como:

$$M_o \left[\frac{kg}{s} \right] = L_o \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_o \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad [6.54]$$

Como el sedimentador opera en estado estacionario, deberá producirse que **M = M_o**, es decir:

$$\left(\frac{L_F}{A} + v \right) \cdot A \cdot C = L_o C_o \quad [6.55]$$

Teniendo en cuenta que los parámetros de diseño son **L_o**, **C_o** y **C_F**, el balance de sólidos alrededor del sedimentador permite poner (por el rebosadero no han de salir sólidos):

$$L_o \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_o \left[\frac{kg}{m^3} \right] = L_F \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_F \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad [6.56]$$

de donde:

$$L_F = \frac{L_o C_o}{C_F} \quad [6.57]$$

y, por tanto:

$$v \cdot A \cdot C = L_o C_o - L_F C = L_o C_o - L_o C_o \frac{C}{C_F} \quad [6.58]$$

obteniéndose finalmente:

$$A = \frac{L_o C_o}{v} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_F} \right) \quad [6.59]$$

Obsérvese que **v** y **C** no se conocen, por lo que será necesario su determinación a partir de ensayos de laboratorio.

La **altura** podrá calcularse, conocida el área del sedimentador, a partir de su volumen, que será la suma del ocupado por los sólidos y del ocupado por el líquido.

El volumen ocupado por los sólidos se podrá calcular como el producto del caudal volumétrico de sólidos y su tiempo de residencia en el sedimentador (ya que no salen sólidos por el rebosadero):

$$\begin{aligned} V_s [m^3 \text{ sól.}] &= \frac{L_o \left[\frac{m^3 \text{ susp.}}{s} \right] C_o \left[\frac{kg \text{ sól.}}{m^3} \right]}{\rho_s \left[\frac{kg \text{ sól.}}{m^3 \text{ sól.}} \right]} \cdot t_R [s] \\ &= L_o C_o \frac{t_R}{\varrho_s} \end{aligned} \quad [6.60]$$

El tiempo de residencia, **t_R** es el tiempo en que la concentración de la suspensión alcanza el valor de diseño (concentración de salida del lodo), y ha de ser determinado experimentalmente.

El volumen ocupado por el líquido se calculará suponiendo, en principio, que las densidades de la suspensión y del líquido son casi iguales, de forma que:

$$C \left[\frac{\text{kg sól.}}{\text{m}^3 \text{ susp.}} \right] \approx C \left[\frac{\text{kg sól.}}{\text{m}^3 \text{ liq.}} \right] \quad [6.61]$$

Además, como sale líquido claro por el rebosadero, a lo largo del tiempo de residencia de la suspensión en el sedimentador, la concentración de la suspensión irá variando con el tiempo, por lo que será necesario utilizar un valor medio, C_m , a lo largo de t_R , que habrá de obtenerse por integración. La ecuación del volumen ocupado por el líquido podrá ponerse, pues, de la forma:

$$\begin{aligned} V_L \left[\text{m}^3 \text{ líq.} \right] &= \frac{L_o C_o \left[\frac{\text{kg sól.}}{\text{s}} \right]}{C_m \left[\frac{\text{kg sól.}}{\text{m}^3 \text{ líq.}} \right]} \cdot t_R \left[\text{s} \right] \\ &= L_o C_o \int_0^{t_R} \frac{1}{C} dt \end{aligned} \quad [6.62]$$

Así pues, la altura del sedimentador será, finalmente:

$$h = \frac{V_s + V_L}{A} = \frac{L_o C_o}{A} \left(\frac{t_R}{\rho_s} + \int_0^{t_R} \frac{1}{C} dt \right) \quad [6.63]$$

Para poder aplicar esta ecuación será necesario conocer tanto el tiempo de residencia, t_R como el valor de la integral, lo que sólo es posible mediante ensayos de laboratorio.

6.4.1 Ensayos de sedimentación de laboratorio

Obsérvese que en la ecuaciones [6.59] y [6.63] aparecen las variables v , C y t_R , que es necesario conocer para poder calcular el área y la altura del sedimentador. Ello es posible realizando una sedimentación intermitente de laboratorio con la misma suspensión, siguiendo la altura de la interfase formada en una probeta por la suspensión de sólidos descendente y el líquido claro sobrenadante, tal como muestra la **Figura 6.18**, lo que da lugar a una curva como la que se muestra en la **Figura 6.19**.

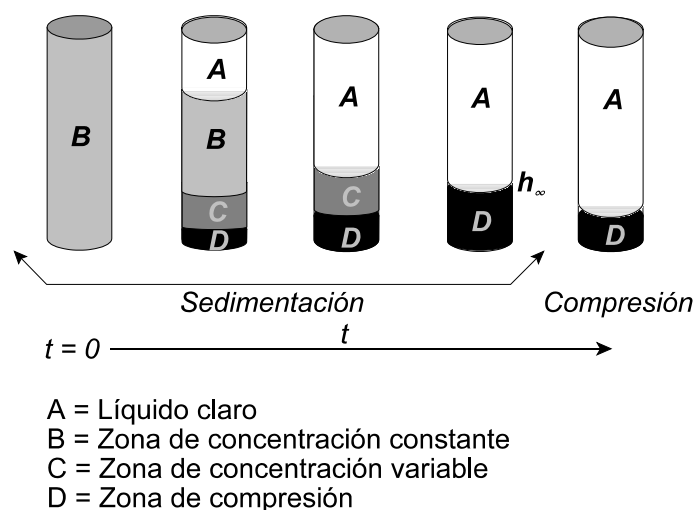


Figura 6.18: Ensayo de sedimentación de laboratorio.

Si se llama h_i a la altura de la interfase, su posición en cada momento, t_i , vendrá dada por:

$$h_i = h_o - v t_i \quad [6.64]$$

es decir, si se miden las alturas desde la base de la probeta, la diferencia entre la altura inicial, h_o (a la que le corresponde la concentración inicial, C_o), y el espacio recorrido por los sólidos, que sedimentan a la velocidad v . Obsérvese en este punto que para continuar con el razonamiento, se aceptará la hipótesis propuesta por Kynch (1952), que considera que la velocidad de sedimentación, v , solamente depende de la concentración de la suspensión, C .

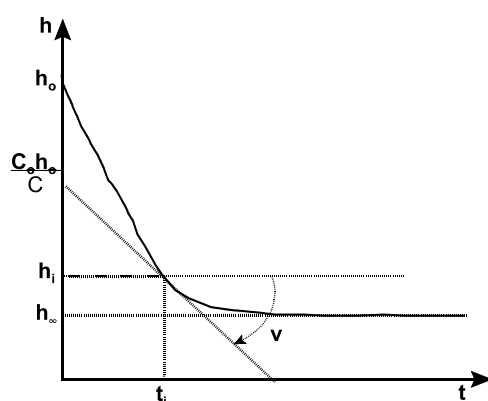


Figura 6.19: Curva de sedimentación intermitente.

Reordenando los términos de la ecuación anterior:

$$h_i - v t_i = h_o \quad [6.65]$$

y teniendo en cuenta que a esa velocidad v le corresponde una concentración C , podrá establecerse el balance de materia:

$$(h_i - v t_i) \cdot C \cdot A \text{ [kg]} = h_o \cdot C_o \cdot A \text{ [kg]} \quad [6.66]$$

ya que todos los sólidos presentes al principio en la suspensión (C_o en h_o) tendrán que pasar por la interfase de separación entre el líquido claro y los sólidos suspendidos.

Operando esta ecuación se obtiene:

$$h_i = \frac{h_o C_o}{C} - v t_i \quad [6.67]$$

ecuación de una recta en la gráfica experimental de sedimentación intermitente $h - t$, 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).

En resumen, trazando varias tangentes a la curva $h - t$ de sedimentación intermitente podrán obtenerse las parejas de valores $v - C$ necesarias para el cálculo del área del sedimentador continuo. Evidentemente, se obtendrán tantos valores del área como pendientes se determinen. El valor utilizado para el diseño tendrá que ser el mayor de todos los obtenidos, con objeto de asegurar que el área utilizada permita el paso de todos los sólidos contenidos en la suspensión.

Obsérvese que las tangentes pueden ser trazadas partiendo de valores predeterminados de la ordenada en el origen, o lo que es lo mismo, de la concentración (ya que L_o y C_o son datos de diseño del sedimentador continuo), lo que facilita no sólo el trazado geométrico, sino también la obtención del tiempo de residencia, t_R , de los sólidos en el sedimentador, dato imprescindible para el cálculo de la altura del sedimentador continuo.

BIBLIOGRAFÍA

- **Badger, W.L. y Banchemo, J.T.;** *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ediciones del Castillo, Madrid (1964).
- **Calleja, G. y otros;** *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Costa, J. y otros;** *“Curso de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).
- **Coulson, J.M. y Richardson, J.F.;** *“Ingeniería Química. Tomo II. Unidades SI. Operaciones básicas”*, 3ª ed., Ed. Reverté, Barcelona (1981).
- **Coulson, J.M., Richardson, J.F. y Sinnott, R.K.;** *“Chemical Engineering. Vol. 6 : Design”*, Pergamon Press, Oxford (1983).
- **Foust, A.S., Wenzel, L.A., Clump, C.W., Maus, L. y Andersen, L.B.;** *“Principios de operaciones unitarias”*, Compañía Editorial Continental S.A., México (1972).
- **McCabe, W.L. y Smith, J.C.;** *“Operaciones básicas de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (1973).

TEMA 7:

INTRODUCCIÓN A LA INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

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

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Conceptos: Estequiometría, equilibrio químico, balances macroscópicos de materia.

Cálculo aplicado: Integrales simples, ecuaciones diferenciales lineales sencillas.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA PARA EJERCICIOS RESUELTOS

Levenspiel, O.; *“Chemical reaction engineering”*, 3ª ed., John Wiley & Sons, New York (1999).

ÍNDICE

7.1 La etapa de reacción en el proceso químico

7.2 El medio de reacción

7.3 La ecuación cinética

7.3.1 Influencia de la concentración

7.3.2 Influencia de la temperatura

7.3.3 Influencia del medio

7.3.4 Parámetros para la utilización de la ecuación cinética

7.4 Formulación de la ecuación cinética

7.4.1 Reacciones elementales

7.4.2 Reacciones no elementales

7.5 Obtención experimental de la ecuación cinética

7.5.1 Método integral de análisis de datos cinéticos

7.5.2 Método diferencial de análisis de datos cinéticos

7.6 Fundamentos del diseño de reactores

7.7 Reactores ideales básicos

7.7.1 Ecuación de diseño del reactor discontinuo

7.7.2 Ecuación de diseño del reactor tipo tanque agitado

7.7.3 Ecuación de diseño del reactor tubular

7.1 La etapa de reacción en el proceso químico

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

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

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

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

7.2 El medio de reacción

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

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

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

7.3 La ecuación cinética

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

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

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

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

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

- 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):

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

Asimismo, para una ecuación general del tipo:



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

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

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

7.3.1 Influencia de la concentración

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

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

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

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

Obsérvese que utilizar el término “orden” para otro tipo de modelo de ecuación cinética no tiene sentido, como, por ejemplo en:

$$-r_A = \frac{k C_A^2 C_B}{1 + C_A}$$

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

Existen reacciones que obligan a obtener expresiones más complejas, por ejemplo:

$$r_R = \frac{k C_A^2 C_B^{1/2}}{k_2 + \frac{C_R}{C_B}}$$

en las que ni siquiera pueden desdoblarse los términos dependientes de la concentración y los dependientes de la temperatura, es decir, se obtienen relaciones

del tipo:

$$r_i = f(C_i, T)$$

en vez de las más fácilmente abordables:

$$r_i = f_1(T) \cdot f_2(C_i)$$

7.3.2 Influencia de la temperatura

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

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

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

En esta ecuación, k_0 se denomina “**factor de frecuencia**” y E es la “**energía de activación**” de la reacción. Esta expresión no sólo ajusta bien a los datos experimentales en un amplio intervalo de temperaturas, sino que además puede ser justificada mediante consideraciones teóricas de carácter termodinámico.

Los parámetros k_0 y E son fácilmente determinables a partir de datos experimentales de coeficientes cinéticos a varias temperaturas. Aplicando logaritmos a la ecuación [7.7]:

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

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

7.3.3 Influencia del medio

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

7.3.4 Parámetros para la utilización de la ecuación cinética

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

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

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

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

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

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

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

- **Factor de expansión:** Parámetro (ϵ) 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 dicha variación en el número de moles es lineal con la conversión, en cualquier momento de la reacción se cumplirá:

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

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

7.4 Formulación de la ecuación cinética

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

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

En la mayoría de las ocasiones, las distintas etapas de un mecanismo transcurren de forma consecutiva (en serie), aunque también lo pueden hacer de forma

competitiva (en paralelo), simultáneamente o no. Algunas veces una de esas etapas es más lenta que las demás, con lo que es ella la que determina la velocidad con que transcurre el proceso global. La etapa más lenta en un mecanismo se denomina **etapa controlante** o **etapa limitante** y puede referirse también a alguno de los procesos físicos de transporte que transcurren junto a las reacciones químicas en los sistemas heterogéneos.

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

7.4.1 Reacciones elementales

Las reacciones elementales implican colisiones directas entre las moléculas de reactivos; el número de moléculas que intervienen en una ecuación elemental se denomina “**molecularidad**”. Como la velocidad de reacción es proporcional al número de choques entre las moléculas, también lo será a las concentraciones de dichas moléculas; como, por otro lado, la molecularidad está expresada por los coeficientes estequiométricos, la ecuación cinética de una reacción elemental dependerá de las concentraciones de los reactivos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos.

Así pues, para la reacción elemental:



se tendrá la ecuación cinética:

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

Evidentemente, para una reacción elemental el orden de reacción de cada especie es idéntico a su coeficiente estequiométrico, o lo que es lo mismo, el orden coincide con la molecularidad. Por ese motivo, si se conoce que una reacción es elemental, su ecuación cinética puede formularse directamente a partir de su ecuación estequiométrica.

Obsérvese que si se trata de una reacción elemental reversible:



la ecuación cinética habrá de tener en cuenta tanto la velocidad de la reacción directa como la de la reacción inversa, es decir:

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

Cuando la reacción alcanza el equilibrio, la velocidad neta de desaparición de **A** será nula, es decir:

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

de donde:

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

o, lo que es lo mismo:

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

ya que el cociente de concentraciones tal como esta expresado en esta ecuación es, por definición, la **constante de equilibrio**, de la reacción, **K**. Así pues, para las reacciones elementales reversibles, su constante de equilibrio coincide con el cociente de los coeficientes cinéticos de las reacciones directa e inversa.

7.4.2 Reacciones no elementales

En la mayor parte de las transformaciones químicas, el paso de reactivos a productos se realiza mediante un conjunto más o menos complejo de reacciones elementales, que van dando lugar a diferentes productos intermedios (de baja estabilidad) hasta llegar a los productos finales más estables. Cuando la reacción se produce a través de un mecanismo con varias etapas, la velocidad de reacción global dependerá de la velocidad a la que se desarrolle cada una de las etapas individuales. Esto dará lugar a ecuaciones cinéticas diferentes en las que se encontrarán combinados los coeficientes cinéticos de las etapas que componen el mecanismo, es decir, no existirá correspondencia entre la ecuación estequiométrica y la ecuación cinética.

Así, la reacción no elemental:



podría estar representada por alguna de las siguientes ecuaciones cinéticas:

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

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

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

o, incluso, por alguna más compleja:

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

dependiendo del mecanismo por el cual se desarrolle la reacción.

Obsérvese que una reacción no elemental puede transcurrir mediante más de un mecanismo y, por otro lado, es posible que más de un mecanismo sea consistente con los datos experimentales. Por ello, la ecuación cinética de una reacción no elemental ha de formularse, necesariamente, a partir de un análisis de datos experimentales que permitan, bien establecer directamente una ecuación cinética, o bien validar un mecanismo propuesto previamente.

Para ensayar un mecanismo propuesto y obtener a partir de sus reacciones elementales la ecuación cinética global, se aplican generalmente 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.

En cualquier caso es necesario insistir que siempre será necesario ratificar la validez de una ecuación cinética obtenida a través de un mecanismo corroborándola mediante resultados experimentales.

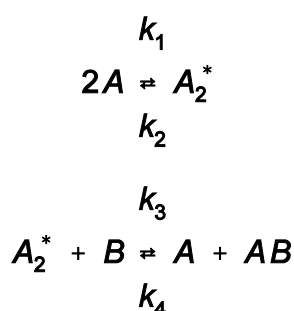
La ecuación no elemental:



tiene una ecuación cinética experimental:

$$r_{AB} = k C_A^2$$

por lo que se propone el mecanismo:



La ecuación cinética que derivaría de este mecanismo sería, teniendo en cuenta las etapas en que interviene **AB**:

$$r_{AB} = k_3 [A_2^*] [B] - k_4 [A] [AB]$$

La concentración del intermedio A_2^* no es medible, por lo que puede eliminarse de la ecuación anterior aplicando la hipótesis de estado estacionario. En

primer lugar, su velocidad de reacción será:

$$r_{A_2^*} = \frac{1}{2} k_1 [A]^2 - k_2 [A_2^*] - k_3 [A_2^*] [B] + k_4 [A] [AB]$$

y al hacer nula su velocidad de reacción podrá obtenerse:

$$[A_2^*] = \frac{\frac{1}{2} k_1 [A]^2 + k_4 [A] [AB]}{k_2 + k_3 [B]}$$

expresión que sustituida en la ecuación cinética inicial conduce a:

$$r_{AB} = \frac{\frac{1}{2} k_1 k_3 [A]^2 [B] - k_2 k_4 [A] [AB]}{k_2 + k_3 [B]}$$

Si se considera ahora que k_2 es muy pequeña, es decir, la primera reacción del mecanismo es esencialmente irreversible, la ecuación anterior se simplifica a:

$$r_{AB} = \frac{1}{2} k_1 [A]^2$$

ecuación que es consistente con la experimental, por lo que puede admitirse el mecanismo propuesto (considerando la primera reacción irreversible) como válido.

7.5 Obtención experimental de la ecuación cinética

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

En los sistemas homogéneos, para la obtención de los datos experimentales se utiliza preferentemente reactores discontinuos agitados, que suelen operar de forma isoterma para minimizar los posibles efectos de difusión y de transmisión de calor. Para el estudio de reacciones heterogéneas (con fase sólida) se utilizan fundamentalmente reactores de flujo diferenciales, es decir, recipientes tubulares que contienen estrechas secciones de sólido, a través de las que se hace circular el fluido correspondiente y en las que se considera que la velocidad de reacción permanece constante.

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

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

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

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

7.5.1 Método integral de análisis de datos cinéticos

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

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

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

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

Integrando esta ecuación de forma analítica o gráfica se obtendrá:

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

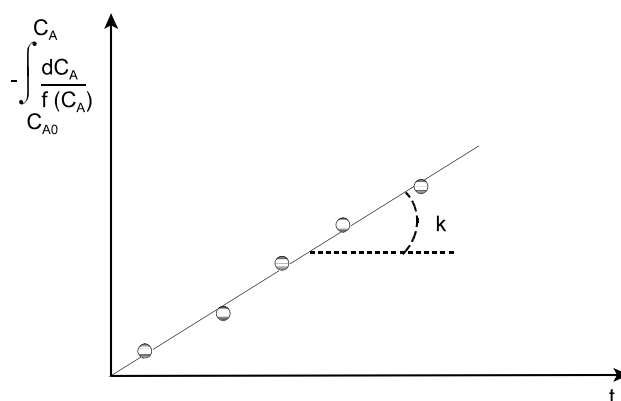


Figura 7.1: Método integral de análisis de datos cinéticos.

Para la ecuación cinética ensayada, la representación del primer miembro de esta ecuación frente al tiempo conduciría a una recta teórica de pendiente **k**. Así pues, calculando la integral del primer miembro a partir de los datos experimentales y representándolos frente al tiempo, si los valores estuviesen bien distribuidos sobre una recta, podrá afirmarse que la ecuación cinética ensayada ajusta a los datos y además

obtener el coeficiente cinético a partir de su pendiente (**Figura 7.1**). Si ello no sucede, se propondrá un nuevo modelo de ecuación cinética y se repetirá el procedimiento.

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

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

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

7.5.2 Método diferencial de análisis de datos cinéticos

El método diferencial implica emplear directamente la ecuación cinética propuesta, por lo que hay que determinar la velocidad de reacción a partir de los datos experimentales y comparar estos resultados con los valores de la velocidad que resulta

de aplicar la ecuación cinética elegida para en ensayo. El problema se plantea en el cálculo de derivadas, ya que no se dispone de una curva continua, sino de una serie de puntos discretos. Por ello, se aplica cualquier técnica de obtención de derivadas (**Figura 7.2**):

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

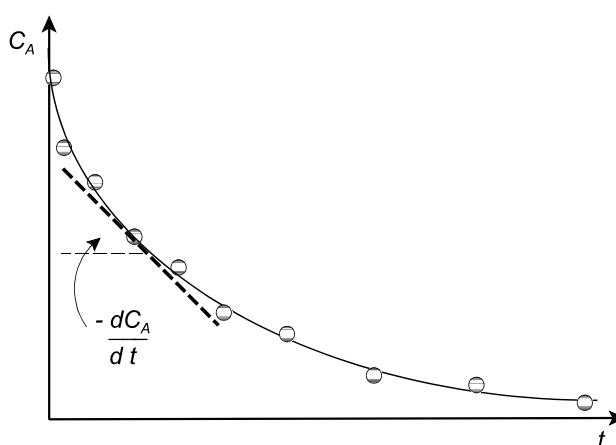


Figura 7.2: Método diferencial de análisis de datos cinéticos: Obtención de la velocidad experimental.

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

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

al representarlas frente a la función de C_A expresada por el modelo propuesto, si se obtuviese una recta, la ecuación cinética estaría de acuerdo con los datos experimentales y la pendiente de dicha recta sería el coeficiente cinético (**Figura 7.3**).

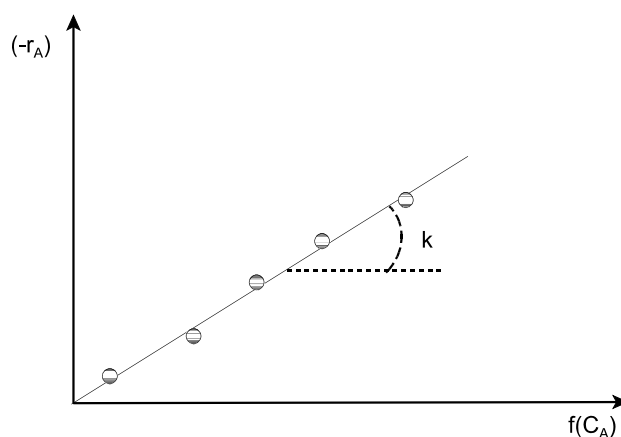


Figura 7.3: Método diferencial de análisis de datos cinéticos: Obtención del coeficiente cinético.

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

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

tomando logaritmos en esta ecuación se tendría:

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

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

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

7.6 Fundamentos del diseño de reactores

El diseño de un reactor químico implica esencialmente la determinación de su tamaño (volumen del reactor) para obtener una determinada cantidad de producto bajo unas condiciones de operación establecidas. Como fase previa al cálculo de las dimensiones del equipo, debe considerarse la elección del tipo de reactor más

adecuado, lo que requiere conocer a fondo las características de la reacción química, la capacidad de producción deseada y el tipo de materia prima utilizado. Pero el aspecto más determinante en el diseño es la información necesaria sobre el sistema de reacción, con los diversos aspectos que se muestran en la **Figura 7.4** y que a continuación se describen brevemente.

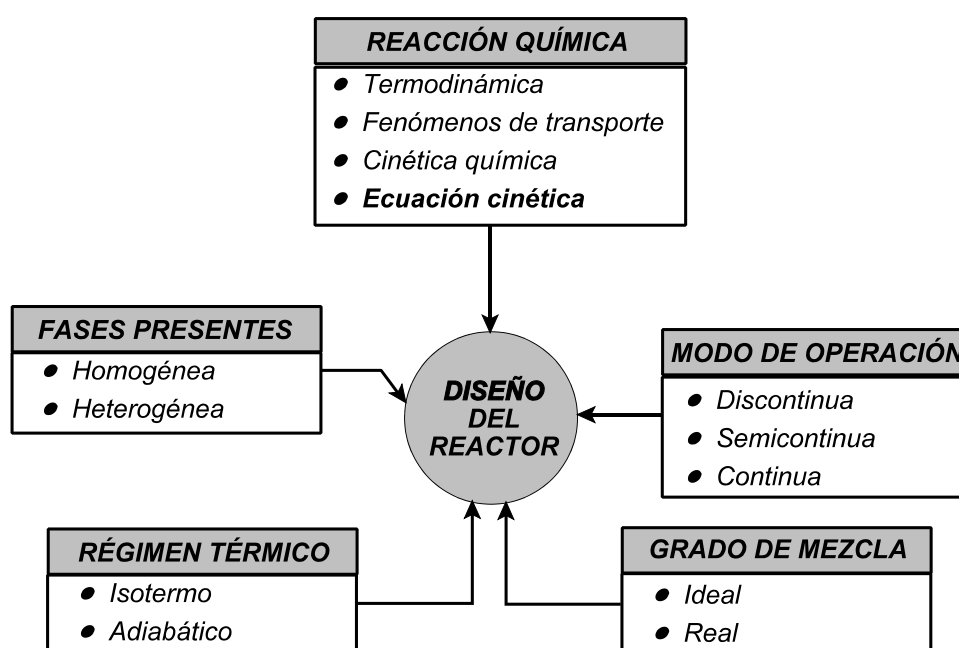


Figura 7.4: Información necesaria para el diseño de reactores químicos.

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

Según el **modo de operación**, los reactores pueden ser **discontinuos**, **semicontinuos** o **continuos**. Los reactores discontinuos o “por cargas” (“*batch*”) operan según una secuencia de carga de reactivos, reacción química y descarga de

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

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

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

7.7 Reactores ideales básicos

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

- Reactor discontinuo
- Reactor tipo tanque agitado
- Reactor tubular

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

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

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

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

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

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

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

reactor (m^3) y el caudal volumétrico de alimentación (m^3/s). Su inversa se conoce como “velocidad espacial”.

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

7.7.1 Ecuación de diseño del reactor discontinuo

Un reactor discontinuo es un recipiente en el que los reactivos se introducen al principio de la operación, se deja transcurrir la reacción durante el tiempo necesario para alcanzar la conversión deseada, agitando convenientemente, y finalmente se retiran los productos resultantes (**Figura 7.5**).

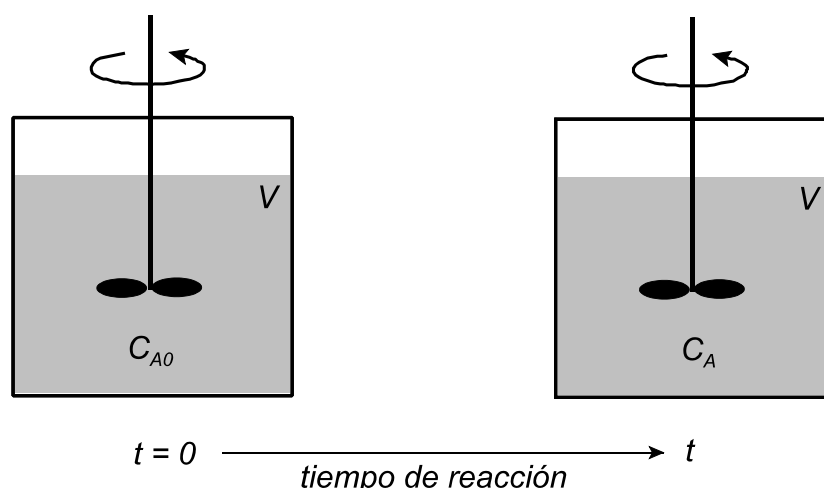


Figura 7.5: Reactor discontinuo.

En el diseño de este tipo de reactor resulta determinante la variable tiempo, t , que para un volumen V de reactor conocido, se establece a partir de la ecuación del balance de materia. La composición, aunque variable con el tiempo, es uniforme (mezcla completa), por lo que el balance del reactivo A puede referirse a todo el reactor, V (balance macroscópico). Asimismo, como no entra ni sale fluido del sistema durante la reacción, los términos de entrada y salida del balance [7.30] se anulan, por lo que éste queda reducido a:

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

siendo:

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

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

Por lo tanto:

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

Integrando esta ecuación se tendrá:

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

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

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad [7.35]$$

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

$$dC_A = -C_{A0} dx_A$$

y se podrá poner:

$$t = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad [7.36]$$

o bien:

$$t = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad [7.37]$$

La resolución de estas ecuaciones puede realizarse mediante métodos analíticos, numéricos o gráficos, según la complejidad de la ecuación cinética pero, en cualquier caso, implica el conocimiento previo de ésta. Resuelta la ecuación de diseño en cualquiera de sus formas, se obtendrá el tiempo que es necesario tener los reactivos

en el interior de un reactor de volumen V para alcanzar un grado de conversión determinado.

7.7.2 Ecuación de diseño del reactor tipo tanque agitado

Un reactor tipo tanque agitado es un recipiente en el que existe una corriente de entrada y otra de salida que circulan sin interrupción, estando su interior completamente mezclado, de tal forma que la homogeneidad de composición y temperatura es total en todos los puntos de la mezcla (**Figura 7.6**).

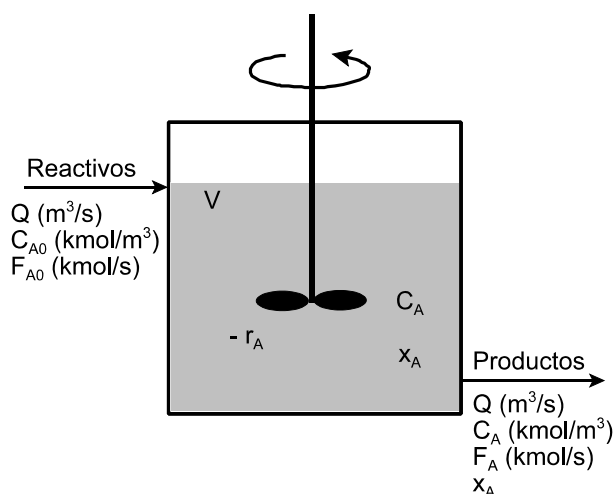


Figura 7.6: Reactor tipo tanque agitado.

En el diseño de este tipo de reactor es fundamental la consideración de que opera en régimen estacionario, por lo que todas las variables se mantienen con el tiempo y no existe el término de acumulación en el balance de materia [7.30], que se aplica a todo el volumen de reacción, V (balance macroscópico) y que queda para el reactivo A (si V es constante, el caudal volumétrico, Q , también lo es):

$$E + G = S \quad [7.38]$$

siendo:

$$\begin{aligned}
 E &= Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_{A0} \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = F_{A0} \left[\frac{kmol}{s} \right] \\
 G &= -(-r_A) \left[\frac{kmol}{m^3 s} \right] \cdot V \left[m^3 \right] \\
 S &= Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_A \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = F_A \left[\frac{kmol}{s} \right]
 \end{aligned}
 \tag{7.39}$$

Por lo tanto:

$$Q C_{A0} - (-r_A) V = Q C_A \tag{7.40}$$

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

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{C_{A0} - C_A}{(-r_A)} \tag{7.41}$$

en conversiones:

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{C_{A0} x_A}{(-r_A)} \tag{7.42}$$

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

$$F_{A0} x_A = (-r_A) V \tag{7.43}$$

de donde:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{x_A}{(-r_A)} \tag{7.44}$$

o bien, en concentraciones:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} (-r_A)} \tag{7.45}$$

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

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

7.7.3 Ecuación de diseño del reactor tubular

Un reactor tubular es un recipiente cilíndrico, en el cual el fluido recorre su interior de un extremo a otro manteniendo un flujo ordenado, sin mezcla, siguiendo el modelo de un pistón (émbolo) en un cilindro. Todos los elementos del fluido tardan el mismo tiempo en atravesar el reactor y todas las propiedades son constantes en cada sección transversal, pero varían a lo largo del recorrido longitudinal (**Figura 7.7**).

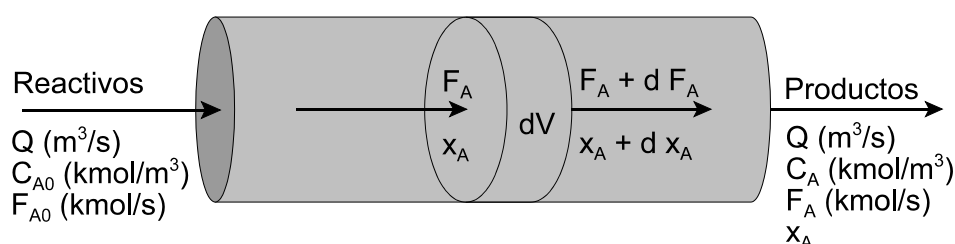


Figura 7.7: Reactor tubular.

En este tipo de reactor la ecuación básica de diseño se obtiene a partir de un balance de materia del componente **A**, que ha de establecerse para un volumen en el que exista homogeneidad, es decir, para un elemento dV (balance microscópico). Teniendo en cuenta que este reactor opera en régimen estacionario, por lo que el término de acumulación en el balance de materia [7.30] es nulo, éste queda:

$$E + G = S \quad [7.46]$$

siendo:

$$\begin{aligned}
 E &= Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot C_A \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = F_A \left[\frac{kmol}{s} \right] \\
 G &= - (-r_A) \left[\frac{kmol}{m^3 s} \right] \cdot dV \left[m^3 \right] \\
 S &= Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot (C_A + dC_A) \left[\frac{kmol}{m^3} \right] = (F_A + dF_A) \left[\frac{kmol}{s} \right]
 \end{aligned}
 \tag{7.47}$$

Por lo tanto:

$$Q C_A - (-r_A) dV = Q (C_A + dC_A) \tag{7.48}$$

o, lo que es lo mismo:

$$\frac{dV}{Q} = - \frac{dC_A}{(-r_A)} \tag{7.49}$$

que integrada para todo el volumen del reactor:

$$\tau = \frac{V}{Q} = - \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \tag{7.50}$$

en conversiones:

$$\tau = \frac{V}{Q} = C_{A0} \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \tag{7.51}$$

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

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dV \tag{7.52}$$

de donde:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{x_{Af}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \tag{7.53}$$

o bien, en concentraciones:

$$\frac{V}{F_{A0}} = - \frac{1}{C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)} \tag{7.54}$$

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

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

BIBLIOGRAFÍA

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

TEMA 8:

SISTEMAS DE REACCIÓN

HOMOGÉNEOS

Se estudian los sistemas de reacción homogéneos, es decir, aquéllos que involucran una sola fase, distinguiendo dos grandes grupos de reacciones, debido a su diferente comportamiento en el diseño de reactores ideales: las reacciones simples y las reacciones múltiples. Para las reacciones simples se estudia el tamaño adecuado del reactor según su tipo, así como la asociación de reactores que permite un tamaño total mínimo. Dentro de las reacciones múltiples se consideran las reacciones en paralelo y las reacciones en serie. Para las primeras se determinan las características del sistema para la mejor distribución de productos, mientras que para los segundos se calculan las condiciones para obtener la máxima concentración del producto deseado.

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Ingeniería de la Reacción Química: Cinética química, ecuación cinética, reactores ideales básicos.

Cálculo aplicado: Integrales simples, ecuaciones diferenciales lineales.

ÍNDICE

8.1 Objetivos del diseño en sistemas homogéneos

8.2 Reacciones simples

8.2.1 Tamaño de reactores individuales

8.2.2 Asociación de reactores

8.3 Reacciones múltiples

8.3.1 Distribución de productos para reacciones en paralelo

8.3.2 Distribución de productos para reacciones en serie

8.1 Objetivos del diseño en sistemas homogéneos

Para sistematizar el estudio de las reacciones homogéneas, normalmente se las suele clasificar en dos grandes grupos:

- **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**, que se analizarán posteriormente.

El sistema que se elija para llevar a cabo un tipo de reacción determinada tendrá influencia en la economía del proceso, ya que dictará el tamaño de las unidades necesarias y fijará la relación entre los productos formados. Cuando se consideran reacciones simples, la distribución de productos está fijada (sólo hay un producto), por lo que el factor principal de diseño es el tamaño del reactor, si bien cabe optar entre distintos modelos de flujo o combinaciones de tamaños más pequeños. Sin embargo, cuando se consideran reacciones múltiples, el factor principal de diseño es la distribución de productos (máxima cantidad del producto deseado), por lo que no sólo influirá el tamaño del reactor sino también el modelo de flujo del sistema reaccionante.

Respecto a los tipos de reactores que se analizarán, es necesario destacar que, salvo casos específicos, no se utiliza generalmente el reactor discontinuo. Si, por otro lado, se compara su ecuación de diseño con la del reactor tubular (operando ambos a densidad constante):

$$\begin{aligned}
 t &= - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} && \text{Reactor discontinuo} \\
 \tau &= - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} && \text{Reactor tubular}
 \end{aligned}
 \tag{8.3}$$

puede constatarse que ambas ecuaciones son idénticas (utilizando el concepto de tiempo espacial), por lo que, para obtener una conversión determinada, el volumen de reactor necesario sería asimismo idéntico. Es por ello que en el estudio que sigue sólo se considerarán los dos tipos de reactores continuos. Si se necesitase calcular un reactor discontinuo, bastaría con utilizar los datos del reactor tubular, cuyo tiempo espacial sería el tiempo de reacción en el reactor discontinuo.

8.2 Reacciones simples

Como es sabido, los balances de materia aplicados a los reactores de flujo permiten obtener las correspondientes ecuaciones de diseño:

- Reactor tubular:

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

- Reactor tipo tanque agitado:

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

Para el caso de reacciones simples de cinética sencilla, es posible la obtención analítica de las ecuaciones de diseño que permiten calcular el volumen de reactor en función de las composiciones. En la siguiente tabla se muestran las expresiones correspondientes a algunos casos comunes.

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

Si se analizan las ecuaciones de diseño para los dos reactores continuos:

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

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

y se representan gráficamente los inversos de la velocidad de reacción frente a la concentración, puede observarse que el tiempo espacial del reactor tubular viene representado por el área bajo la curva comprendida entre los límites de concentración (concepto de integral definida), mientras que el del reactor tipo tanque agitado viene representado por el área del rectángulo formado por el segmento comprendido entre los límites de concentración y el formado por sus ordenadas correspondientes (**Figura 8.1**).

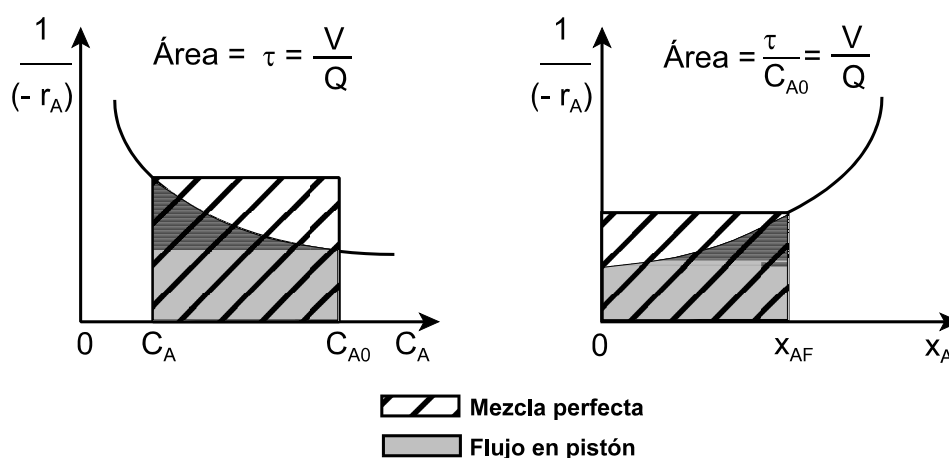


Figura 8.1: Comparación de tamaños para reactores simples.

La curva de velocidad que se muestra en la figura es la típica para un gran número de reacciones (todas las irreversibles con $n > 0$ y muchas reversibles), por lo que se deduce que para unas especificaciones determinadas, si se utilizara un reactor tipo tanque agitado se necesitará un volumen siempre mayor que si se utilizara un reactor tubular (para reacciones de orden $n \leq 0$ y algunas catalíticas sucede todo lo contrario). Este hecho se fundamenta en el distinto comportamiento de los reactivos en ambos reactores, ya que en el reactor tubular la concentración de éstos disminuye progresivamente a medida que se desplazan por el reactor, mientras que en el tipo tanque agitado, la concentración desciende inmediatamente.

8.2.2 Asociación de reactores

Los reactores homogéneos ideales tipo tanque agitado o tubulares pueden asociarse según diversos esquemas, los más sencillos de los cuáles son las combinaciones en serie o en paralelo. El objetivo que se pretende con ello es encontrar el sistema óptimo para una reacción y unas condiciones dadas, es decir, el sistema de menor volumen para una producción determinada, o bien la producción máxima para un volumen global determinado. A continuación se analizan las distintas posibilidades de asociación y los resultados que proporcionan, considerando que no se producen variaciones de densidad en el sistema ni alimentaciones intermedias que hagan variar el caudal volumétrico.

Si se trata de una asociación **en paralelo** (**Figura 8.2**), independientemente de qué tipo de reactor se encuentre en cada rama, al tener las corrientes de salida la misma composición, se tendrá que cumplir que:

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

o, lo que es lo mismo:

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

de donde:

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

es decir, la relación entre los caudales que han de derivarse a cada rama coincide con la relación de los volúmenes de los reactores de sendas ramas; cualquier otra forma de alimentación sería menos eficiente.

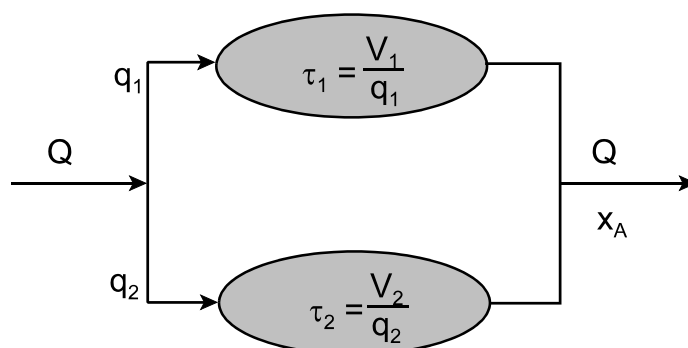


Figura 8.2: Asociación de reactores en paralelo.

Para analizar la asociación de **reactores tubulares en serie**, considérese el esquema de la **Figura 8.3**, siendo la ecuación de diseño para cada uno cualquiera de los reactores (se omiten los subíndices referentes al reactivo **A**):

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

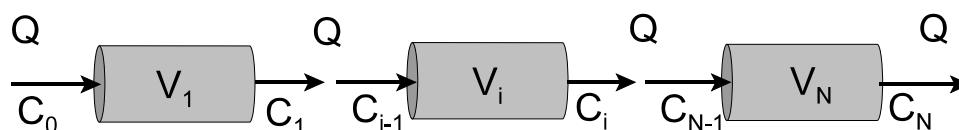


Figura 8.3: Reactores tubulares en serie: esquema.

El volumen de **N** reactores en serie será:

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

$$= -Q \int_{C_0}^{C_N} \frac{dC}{(-r)}$$

Es decir, **N** reactores tubulares en serie con un volumen total **V** producen la misma conversión final que un solo reactor tubular de volumen **V**, lo que puede confirmarse asimismo mediante análisis gráfico, tal como muestra la **Figura 8.4**, en la que se han representado conversiones.

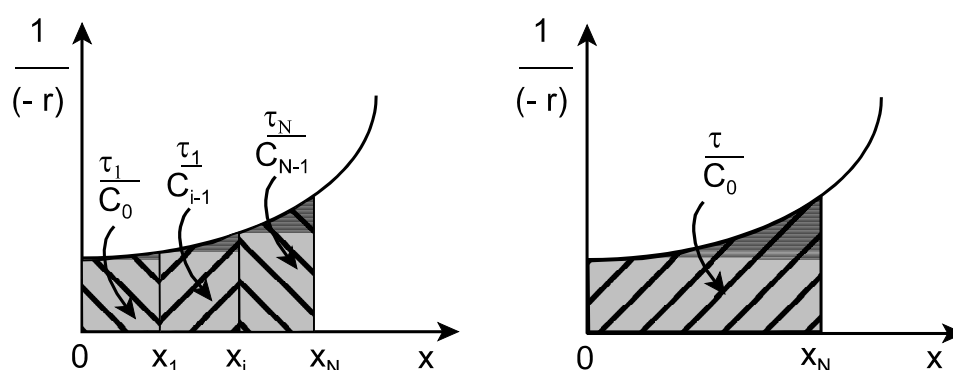


Figura 8.4: Reactores tubulares en serie: análisis de la conversión.

Para analizar la asociación de **reactores tipo tanque agitado en serie** considérese el esquema de la **Figura 8.5**, siendo la ecuación de diseño para cada uno cualquiera de los reactores (se omiten los subíndices referentes al reactivo **A** y se consideran todos los reactores del mismo volumen, para simplificar el análisis):

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

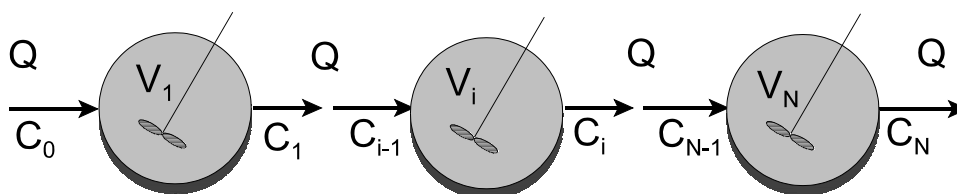


Figura 8.5: Reactores tipo tanque agitado en serie: esquema.

El volumen de **N** reactores en serie será:

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

mientras que el volumen equivalente de un solo reactor tipo tanque agitado vendría dado por:

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

Es decir, **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**, lo que puede confirmarse asimismo mediante análisis gráfico, tal como muestra la **Figura 8.6**, en la que se han representado conversiones.

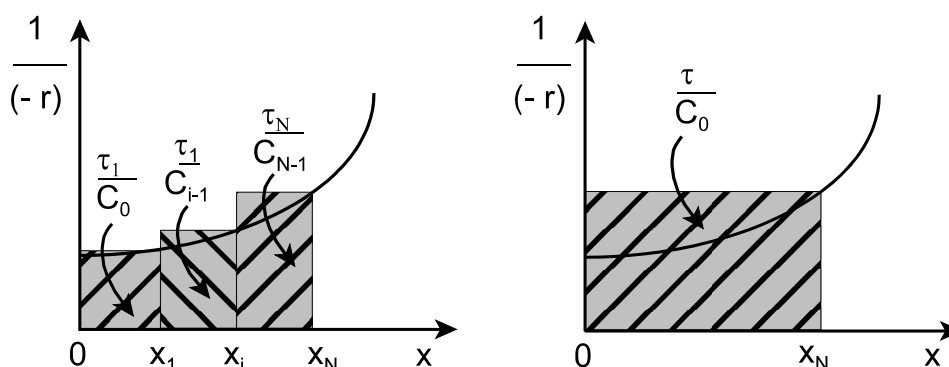


Figura 8.6: Reactores tipo tanque agitado en serie: análisis de la conversión.

En la **Figura 8.6** puede observarse que la serie de reactores es más eficaz que el reactor único, ya que éste necesita un volumen superior para producir el mismo efecto que la asociación. El volumen total de la asociación se obtendría sumando los volúmenes individuales, ya que al tener que calcular la velocidad de reacción en las condiciones de salida de cada reactor, no puede obtenerse una expresión analítica que permita el cálculo global.

Obsérvese además que si se dispone un número suficientemente elevado de reactores tipo tanque agitado en serie, puede lograrse un comportamiento análogo al del reactor tubular. En efecto si se escribe la ecuación **[8.12]** de la forma:

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

se suman las sucesivas expresiones obtenidas para cada tanque:

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

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 tendrá:

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

que es la ecuación de diseño de un reactor tubular que produce el mismo efecto que un número infinito de reactores tipo tanque agitado en serie.

En definitiva, cuando se trata con reacciones químicas con curvas de velocidad típicas (la velocidad aumenta de forma continua con la concentración), la mejor asociación de reactores siempre será la combinación en serie (la combinación en paralelo sólo es útil para repartir el flujo). En cuanto al orden de colocación de los tipos de reactores y de los diferentes tamaños, el análisis gráfico de la curvas $1/(-r_A)$ frente

a C_A es la mejor forma de encontrar la disposición óptima, teniendo en cuenta la necesidad de mantener la concentración de reactivos lo más alta posible (para $n > 0$).

8.3 Reacciones múltiples

Si bien las reacciones múltiples son muy variadas, la mayoría de ellas puede considerarse como combinaciones de dos tipos primarios (**R** se considera el producto deseado):

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



$$\begin{aligned} -r_A &= k_1 C_A^{a_1} C_B^{b_1} \\ -r_A &= k_2 C_A^{a_2} C_B^{b_2} \end{aligned} \quad [8.20]$$

- **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:



$$\begin{aligned} -r_A &= k_1 C_A^a C_B^b \\ r_S &= k_2 C_R^r \end{aligned} \quad [8.22]$$

A continuación se llevará a cabo un estudio de ambos tipos de reacciones, destacando los aspectos más importantes en cuanto a la distribución de los productos formados.

8.3.1 Distribución de productos para reacciones en paralelo

Para abordar el análisis de las reacciones en paralelo, generalmente es más sencillo utilizar concentraciones en vez de conversiones. Como la variable principal es la distribución de productos (y se suponen conocidas las ecuaciones cinéticas individuales), normalmente se elimina la variable tiempo de las ecuaciones cinéticas, dividiéndolas entre sí y definiendo un parámetro específico de este tipo de reacciones: el rendimiento.

Se define el **rendimiento** como la relación entre la cantidad de producto deseado (**R**) formado y la cantidad de reactivo (**A**) desaparecido. Si se considera esta variable en un instante determinado, se define el **rendimiento instantáneo**, ϕ :

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

Para un conjunto determinado de reacciones, $\phi = f(C_A)$, por lo que, en general, el rendimiento instantáneo variará a través del reactor. Por este motivo se define asimismo el llamado **rendimiento global**, Φ , como la fracción de todo el reactivo que se ha convertido en producto deseado:

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

representando este parámetro el valor medio de los rendimientos instantáneos en todos los puntos del reactor y siendo el realmente interesante, ya que proporciona la distribución de productos a la salida del reactor. El cálculo de este valor medio dependerá del tipo de reactor. Así, para el reactor tubular:

$$\Phi_{tub} = \frac{1}{C_{A0} - C_{Af}} \left(- \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \phi \, dC_A \right) = \frac{1}{\Delta C_A} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \phi \, dC_A \quad [8.25]$$

mientras que para el reactor tipo tanque agitado:

$$\Phi_{tan} = \left[\frac{dC_R}{-dC_A} \right]_{C_A = C_{Af}} = [\phi]_{C_A = C_{Af}} \quad [8.26]$$

Muchos autores utilizan como parámetro la relación entre velocidades denominada “**selectividad**”, S_R , es decir, la relación entre las velocidades de aparición del producto deseado y del producto no deseado:

$$S_R = \frac{\frac{dC_R}{dt}}{\frac{dC_S}{dt}} = \frac{dC_R}{dC_S}$$

Obsérvese, sin embargo, que si la reacción da lugar a varios productos no deseados (**S, T, U, V**), la selectividad sería difícil de evaluar y además tampoco sería muy útil. Por tanto, no se utilizará este parámetro, haciendo uso sólo del rendimiento, que queda claramente definido.

Considérense ahora las reacciones en paralelo:



con las ecuaciones cinéticas correspondientes:

$$\begin{array}{l} -r_A = k_1 C_A^{a_1} \\ -r_A = k_2 C_A^{a_2} \end{array} \quad [8.28]$$

Dividiendo ambas ecuaciones cinéticas se obtiene una medida de las velocidades de formación relativas:

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{(a_1 - a_2)} \quad [8.29]$$

y se desea que esta relación sea lo más alta posible. Si el sistema está a temperatura constante, el único factor controlable es C_A , manteniéndolo bajo (usando un reactor tipo tanque o favoreciendo conversiones altas) o alto (usando un reactor tubular o favoreciendo conversiones bajas).

- 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.

Cuando en la reacción interviene más de un reactivo, el razonamiento es análogo, siendo de nuevo el factor crítico para obtener una distribución favorable de producto, el esquema de contacto. Considérense, pues la reacciones en paralelo:



con las ecuaciones cinéticas correspondientes:

$$\begin{array}{l} -r_A = k_1 C_A^{a_1} C_B^{b_1} \\ -r_A = k_2 C_A^{a_2} C_B^{b_2} \end{array} \quad [8.31]$$

Dividiendo ambas ecuaciones cinéticas se obtiene ahora:

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{(a_1 - a_2)} C_B^{(b_1 - b_2)} \quad [8.32]$$

- 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**).

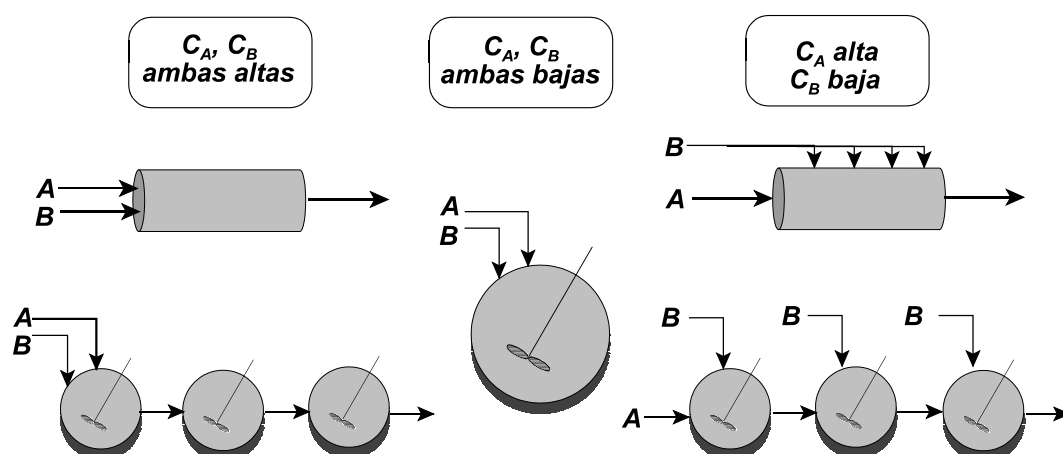


Figura 8.7: Esquemas de contacto para reacciones en paralelo.

La **Figura 8.7** muestra los esquemas de flujo indicados para este tipo de reacciones.

8.3.2 Distribución de productos para reacciones en serie

Las reacciones en serie son aquellas en las que el producto deseado no es un producto final, sino que sigue reaccionando. Considérese el caso más sencillo de reacción en serie:



en la que **R** es el producto deseado. Si la primera reacción fuese lenta y la segunda rápida, sería muy difícil producir **R**. Por el contrario, si la primera reacción fuese rápida y la segunda lenta, se podría obtener un alto rendimiento en dicho producto. No obstante, si se dejase reaccionar el sistema durante un largo período de tiempo, se perdería el producto deseado, ya que finalmente también habría reaccionado para dar **S**.

Puede concluirse, pues, que para las reacciones en serie el tiempo de reacción es muy importante y, por tanto, también lo será el modo de contacto de los componen-

tes para lograr la máxima concentración del producto deseado: cuanto menos estén en contacto **A** y **R**, más se estará favoreciendo la producción de **R**. En definitiva, las ecuaciones de diseño están enfocadas hacia la obtención de valores máximos del producto deseado.

Para realizar el estudio se pondrá la ecuación que se está analizando de la forma:



considerando las siguientes ecuaciones cinéticas (las más sencillas posibles):

$$\begin{aligned} -r_A &= -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \\ r_R &= \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \\ r_S &= \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \end{aligned} \quad [8.35]$$

y que inicialmente sólo existe reactivo **A** (no hay productos **R** o **S**), en una concentración C_{A0} .

Para un **reactor tubular**, aplicando su ecuación de diseño al reactivo **A**:

$$\begin{aligned} \tau &= - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \\ -r_A &= k_1 C_A \end{aligned} \quad [8.36]$$

se obtiene:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k_1 \tau} \quad [8.37]$$

Aplicando la ecuación de diseño al producto deseado, **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 sustitución de r_R en la ecuación de diseño lleva a la ecuación diferencial:

$$\frac{dC_R}{d\tau} + k_2 C_R = k_1 C_{A0} e^{-k_1 \tau}$$

del tipo lineal de primer orden:

$$\frac{dy}{dx} + P(x) y = Q(x)$$

cuya solución tiene la forma:

$$y = e^{-\int P dx} \left(\int Q e^{\int P dx} dx + C \right)$$

Y si se desea calcular la concentración de **S**, la forma más sencilla es mediante un balance de materia:

$$C_S = C_{A0} - (C_A + C_R) \quad [8.40]$$

La concentración máxima de producto deseado se tendrá derivando [8.39] e igualándola a cero, a partir de la cual, en primer lugar se obtiene:

$$\tau_{m\acute{a}x} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} \quad [8.41]$$

y, a continuación:

$$\left(\frac{C_R}{C_{A0}} \right)_{\text{máx}} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad [8.42]$$

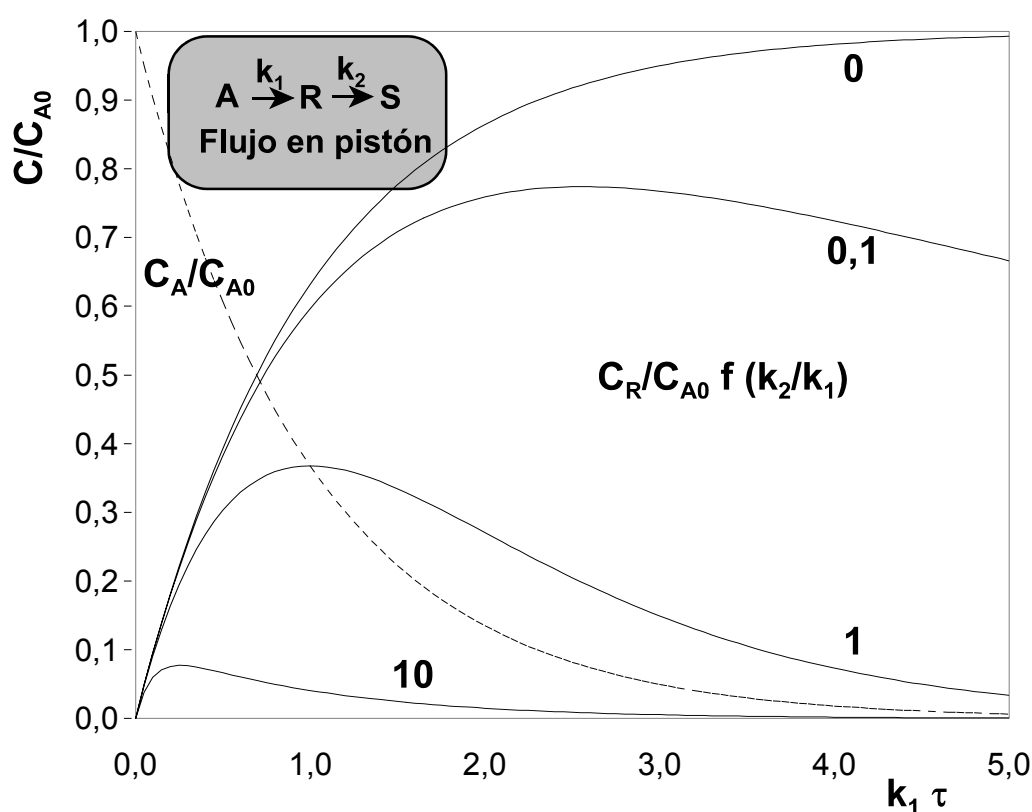


Figura 8.8: Evolución de la concentración de R en un reactor tubular para una reacción en serie.

En la **Figura 8.8** se muestran varias curvas de variación de la concentración de **R** con el tiempo espacial, para distintas relaciones entre los coeficientes cinéticos, mientras que en la **Figura 8.9** se realiza una representación, independiente del tiempo, para mostrar la relación entre todos los componentes de la reacción según la conversión que se alcanza.

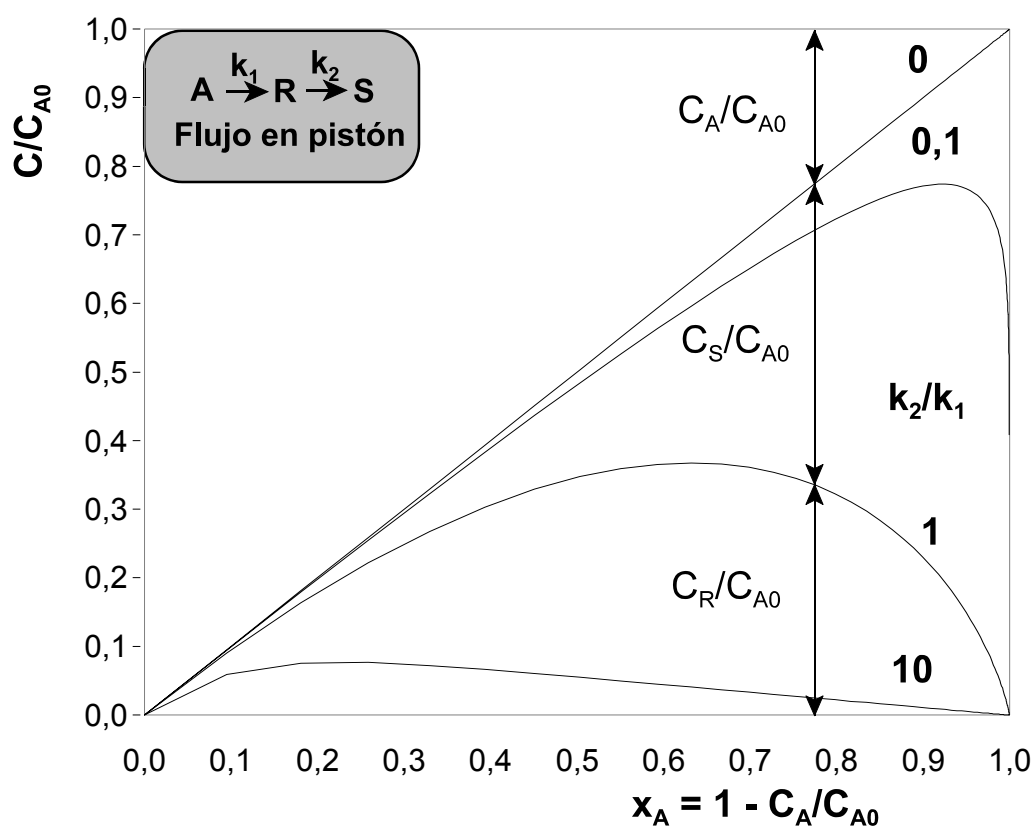


Figura 8.9: Distribución de productos en un reactor tubular para una reacción en serie.

Para un **reactor tipo tanque agitado**, aplicando su ecuación de diseño al reactivo **A**:

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} \quad [8.43]$$

$$-r_A = k_1 C_A$$

se obtiene:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k_1 \tau} \quad [8.44]$$

Aplicando la ecuación de diseño al producto deseado, **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:

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1 \tau}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} \quad [8.46]$$

y si se desea calcular la concentración de **S**, la forma más sencilla es mediante un balance de materia:

$$C_S = C_{A0} - (C_A + C_R) \quad [8.47]$$

La concentración máxima de producto deseado se tendrá derivando [8.46] e igualándola a cero, a partir de la cual, en primer lugar se obtiene:

$$\tau_{m\acute{a}x} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} \quad [8.48]$$

y, a continuación:

$$\left(\frac{C_R}{C_{A0}} \right)_{m\acute{a}x} = \frac{1}{\left(\sqrt{\frac{k_2}{k_1}} + 1 \right)^2} \quad [8.49]$$

En la **Figura 8.10** se muestran varias curvas de variación de la concentración de **R** con el tiempo espacial, para distintas relaciones entre los coeficientes cinéticos, mientras que en la **Figura 8.11** se realiza una representación, independiente del tiempo, para mostrar la relación entre todos los componentes de la reacción según la conversión que se alcanza.

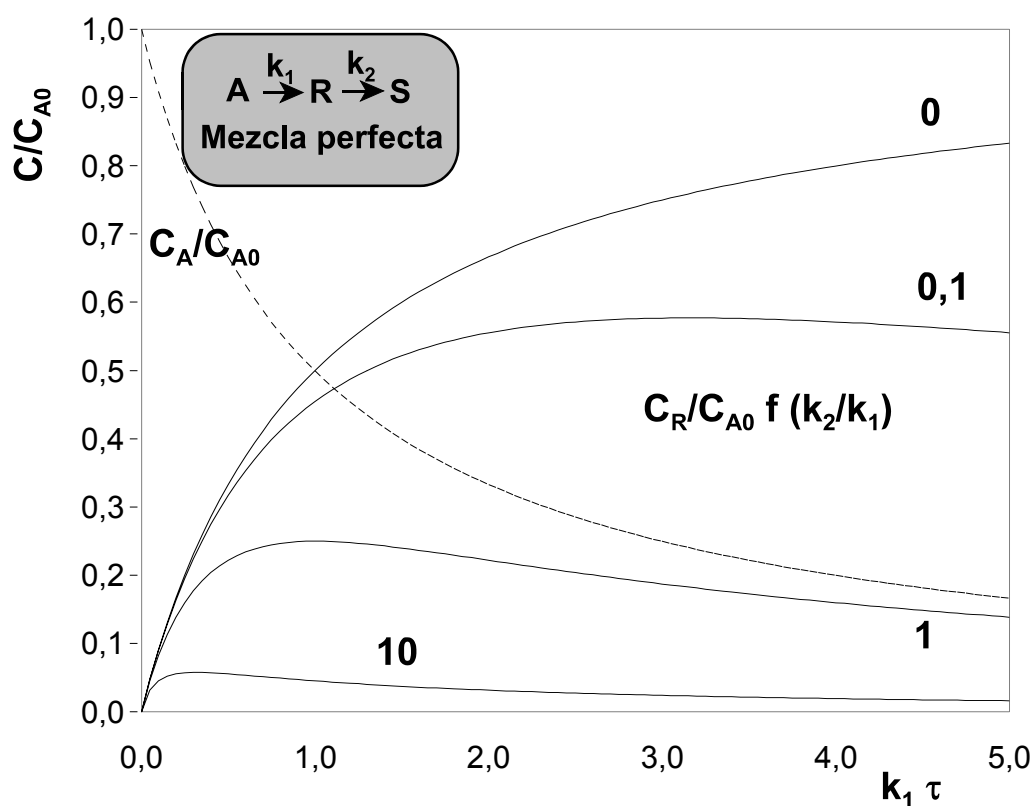


Figura 8.10: Evolución de la concentración de R en un reactor tipo tanque agitado para una reacción en serie.

Si se comparan las **Figura 8.8** y **Figura 8.10** puede observarse que el reactor tubular siempre requiere un tiempo más corto que el reactor tipo tanque agitado para conseguir la máxima concentración de **R** (excepto para $k_1 = k_2$); la diferencia de tiempo crece a medida que k_2/k_1 se aleja de la unidad. Además, la concentración máxima de **R** alcanzable en un reactor tubular siempre es superior a la concentración máxima de **R** alcanzable en un reactor tipo tanque agitado.

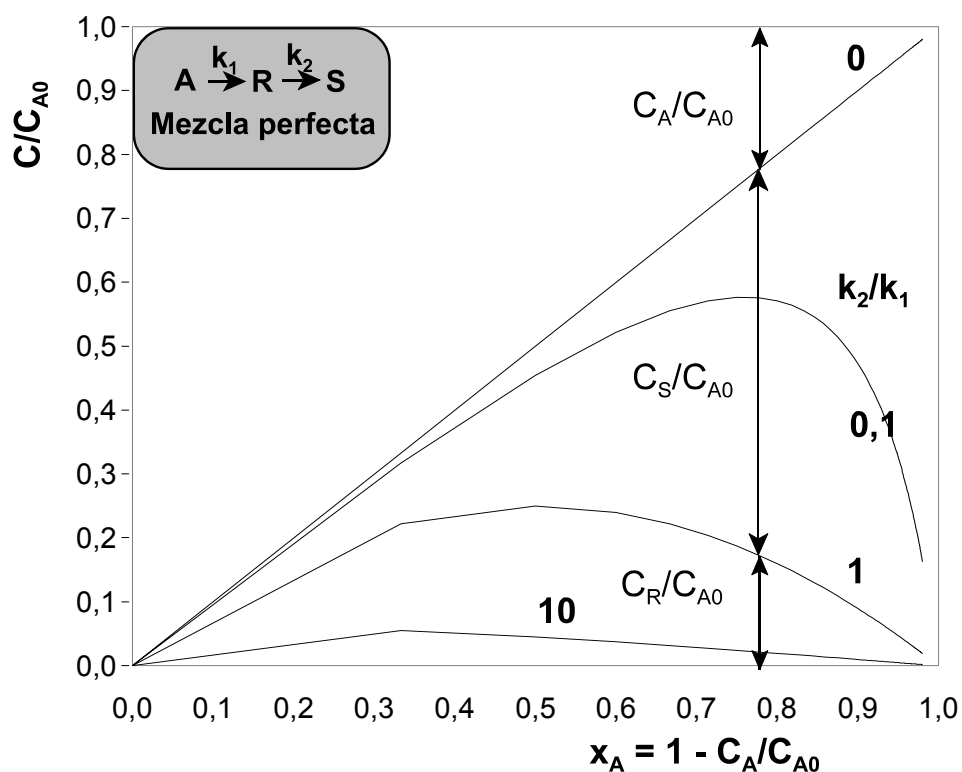


Figura 8.11: Distribución de productos en un reactor tipo tanque agitado para una reacción en serie.

BIBLIOGRAFÍA

- **Calleja, G. y otros;** *"Introducción a la Ingeniería Química"*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Fogler, H.S.;** *"Elements of chemical reaction engineering"*, 3ª ed., Prentice-Hall International, London (1999).
- **González, J.R. y otros;** *"Cinética química aplicada"*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Levenspiel, O.;** *"Chemical reaction engineering"*, 3ª ed., John Wiley & Sons, New York (1999).
- **Santamaría, J.M. y otros;** *"Ingeniería de reactores"*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).

TEMA 9:

PROCESOS INDUSTRIALES

ESCOGIDOS

Como aplicaciones de las diferentes operaciones consideradas con anterioridad, se estudian algunos ejemplos significativos de procesos industriales. En primer lugar se exponen los criterios que han llevado a seleccionar dichos procesos para incluir a continuación una descripción básica de los mismos. El ácido sulfúrico es el producto más importante de la industria química básica; el amoníaco y su principal derivado, el ácido nítrico, son productos fundamentales en la industria de los fertilizantes químicos; el refinado del petróleo permite obtener no sólo las fracciones petrolíferas de mayor interés comercial, sino los productos de partida de la importante industria petroquímica.

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Conceptos básicos: Diagramas de flujo, balances de materia y energía.

Fundamentos de Ingeniería Química: Operaciones básicas, reactores químicos.

ÍNDICE

9.1 Criterios de selección de los procesos

9.2 Ácido sulfúrico

9.2.1 Las materias primas

9.2.2 El proceso de fabricación

9.3 Amoníaco y ácido nítrico

9.3.1 Las materias primas

9.3.2 El proceso de fabricación

9.4 Refino de petróleo

9.4.1 Operaciones de refinería

9.4.1.1 Operaciones previas

9.4.1.2 Fraccionamiento

9.4.1.3 Procesos de conversión

9.4.1.4 Operaciones de refino

9.4.2 Productos de la refinería

9.1 Criterios de selección de los procesos

Las diferentes operaciones y tratamientos descritos en capítulos anteriores tienen sus aplicaciones a casos reales concretos, los procesos químicos de fabricación industrial, cuyo estudio permite comprender mejor el alcance de dichas operaciones. La gran variedad de procesos industriales existentes hace que el estudio detallado de cada uno de ellos no sea ni posible ni útil. No obstante, puede resultar de considerable interés la presentación de algunos ejemplos significativos de procesos industriales, precisamente como casos prácticos que permitan un mayor acercamiento a lo que es la industria química real.

La selección de los procesos que se estudiarán se ha realizado según los criterios que a continuación se exponen, sin que ello suponga menoscabo de otros ejemplos, con una significación de similar importancia:

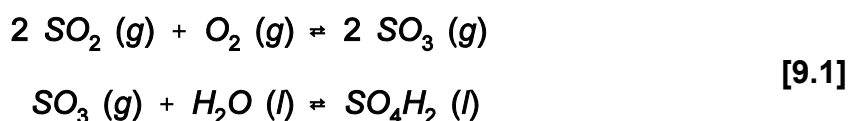
- **Ácido sulfúrico:** La obtención de ácido sulfúrico fue el primer proceso industrial, desarrollándose durante los siglos XVIII y XIX; actualmente este producto sigue siendo el que la industria química básica fabrica en mayor cantidad.
- **Amoníaco y ácido nítrico:** El proceso de producción de amoníaco por síntesis directa constituyó el fenómeno de mayor importancia de la industria química de la primera mitad del siglo XX; actualmente el amoníaco es otro de los productos de mayor tonelaje y si se considera conjuntamente con su derivado más importante, el ácido nítrico, puede comprenderse la relevancia de sus procesos de fabricación.
- **Refino de petróleo:** El petróleo, en forma de materia prima o energía ha constituido desde los puntos de vista científico, tecnológico y económico uno de los fenómenos más importantes de la segunda mitad del siglo XX; la industria del refino del petróleo se encarga actualmente no sólo de la obtención de las fracciones petrolíferas de interés comercial como carburantes, sino también de aquéllos que son, a su vez, materias primas de otra amplia rama de la industria química: la Petroquímica.

9.2 Ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico es el producto químico básico fabricado en mayor cantidad, más de 140 millones de toneladas anuales en el mundo (año 2000). Esta producción se justifica por ser el ácido fuerte que puede ser fabricado del modo más económico, reacciona con muchos compuestos orgánicos para formar productos útiles y es un buen agente deshidratante, lo que generaliza su aplicación industrial.

La mayor aplicación del ácido sulfúrico es en la fabricación de fertilizantes (más de la mitad de la producción), si bien también es muy empleado en la obtención de pigmentos inorgánicos, explosivos, fibras sintéticas y en gran número de otros procesos químicos.

La producción de ácido sulfúrico responde a un esquema general simple. La materia prima se trata para obtener dióxido de azufre, que se oxida a trióxido de azufre y éste reacciona con agua para formar el ácido:



Ambas reacciones son fuertemente exotérmicas, sus respectivas constantes de equilibrio favorecen la formación de productos, pero son lentas, y normalmente la concentración de los reactivos gaseosos es baja. Ello ha llevado a los siguientes planteamientos industriales conducentes a una mejora de los rendimientos 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.

La consecución de las condiciones adecuadas de operación ha llevado alrededor de 200 años de estudio, desde que Roerbruck (1749) introdujo el método de las cámaras de plomo hasta que Bayer (1963) anunció las últimas mejoras del método de contacto, desarrollado por Phillips (1870), que permiten obtener actualmente

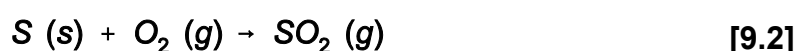
conversiones hasta el 99,8%, reduciendo las emisiones residuales de dióxido de azufre a la atmósfera.

A continuación se esquematizará el proceso de producción del ácido sulfúrico de forma general. En cada proceso real los problemas se resuelven de acuerdo con las características de las materias primas, tecnología disponible, costes energéticos, legislación anticontaminación u otros factores que afectan a cada empresa en particular.

9.2.1 Las materias primas

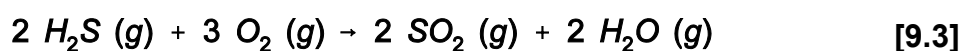
Las fuentes que proporcionan dióxido de azufre, el producto de partida para obtener ácido sulfúrico, son variadas. Las más importantes, en orden decreciente, son el azufre elemental, el sulfuro de hidrógeno y la pirita (sulfuro de hierro).

El **azufre elemental** es la materia prima más importante para obtener dióxido de azufre:



El azufre obtenido por minería se funde, se mantiene entre 135 y 150°C para conseguir su mínima viscosidad y se atomiza junto con aire seco en cámaras de combustión a presiones moderadas (1,5 atm). La temperatura de los gases de salida es de alrededor de 1.000°C y su concentración varía en el rango del 3 al 14% de dióxido de azufre.

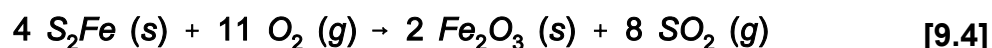
El **sulfuro de hidrógeno**, procedente de gases de desulfuración de derivados del petróleo o de gas natural, se puede oxidar a dióxido de azufre en una reacción fuertemente exotérmica:



El proceso de oxidación se lleva a cabo en cámaras de combustión inyectando el sulfuro de hidrógeno con aire atmosférico precalentado a presiones ligeramente inferiores a 1 atm.

La **pirita** sólo se utiliza como materia prima para la obtención de dióxido de azufre en casos muy específicos, cuando puede obtenerse además un beneficio del

metal que la acompaña. La oxidación de la pirita, denominada “tostación”, puede representarse por una reacción genérica, muy exotérmica:



La tostación de la pirita es realmente mucho más compleja y el diseño de los hornos está determinado por el tamaño de las partículas de mineral y su contenido en impurezas. Además, han de hacer posible el triple efecto de obtener gases, obtener cenizas y recuperar el calor de la forma más eficiente. Estas condiciones pueden lograrse con hornos de lecho fluidizado, en los que se consigue un muy buen contacto entre el mineral molido y el aire, produciendo gases de tostación con un contenido en dióxido de azufre de hasta el 15%.

9.2.2 El proceso de fabricación

La oxidación del dióxido de azufre se lleva a cabo por catálisis heterogénea, mediante el denominado “método de contacto” (Phillips, 1870), en el que cabe distinguir tres etapas: depuración de los gases sulfurosos, oxidación catalítica del dióxido de azufre y absorción del trióxido de azufre formado (**Figura 9.1**).

La **depuración de los gases sulfurosos** tiene por objeto eliminar los posibles componentes que puedan dañar el catalizador y la humedad, por lo que se lavan con el propio ácido sulfúrico en una columna de secado, en la que se puede inyectar también aire para ajustar las necesidades estequiométricas de oxígeno requeridas por el dióxido de azufre, que se encuentra en concentraciones del 7-8%. El gas así tratado pasa a la siguiente etapa.

La **oxidación catalítica del dióxido de azufre** se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo (convertidor catalítico) utilizando catalizadores de sales de vanadio y potasio soportados sobre tierra de diatomeas (sílice) en forma de partículas cilíndricas o anulares. El proceso debe llevarse a cabo a una cierta temperatura (unos 425°C) para que la velocidad de reacción, favorecida por el catalizador, sea la adecuada; sin embargo, el carácter exotérmico de la reacción haría que se elevase la temperatura de reacción, lo que disminuiría la conversión, ya que su valor de equilibrio disminuye con la temperatura. Por este motivo será necesario enfriar los reactivos, lo que se consigue operando en etapas catalíticas adiabáticas, enfriando los gases al pasar de una etapa

a otra. En la primera etapa la temperatura es alta y la conversión es rápida pero incompleta; en las siguientes se completa la transformación a menor temperatura, pero más lentamente. Las mejores tecnologías en este proceso han conseguido conversiones superiores al 99,5% y el gas que abandona el convertidor se enfría hasta unos 200°C antes de pasar a la etapa de absorción.

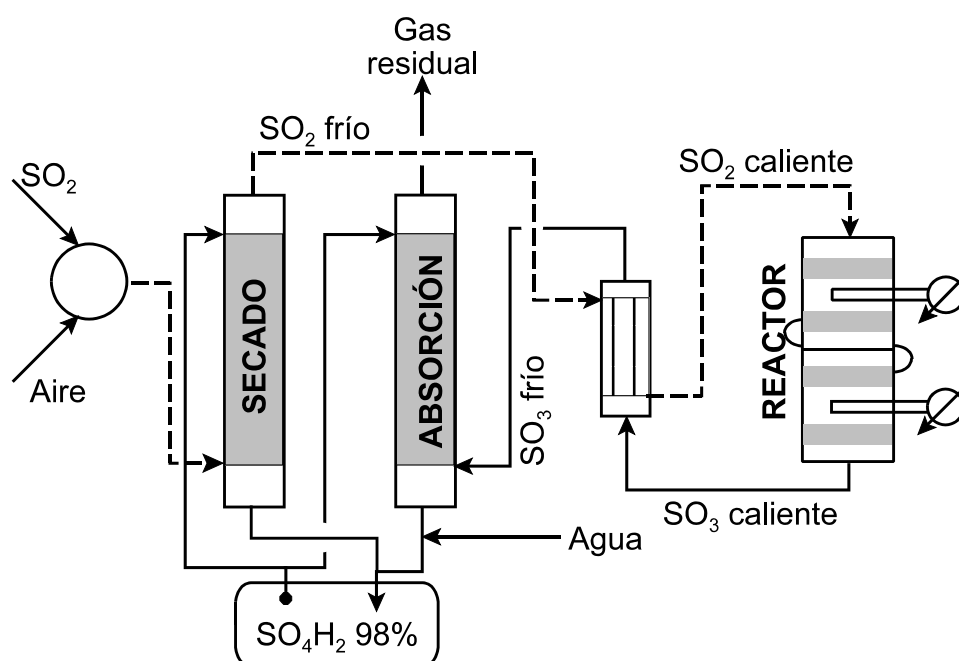


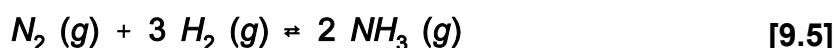
Figura 9.1: Esquema del proceso de fabricación del ácido sulfúrico.

La **absorción del trióxido de azufre formado** se lleva a cabo mediante una corriente de ácido sulfúrico concentrado al 98,5% a una temperatura entre 70 y 80°C en columnas de relleno; si se utilizasen concentraciones inferiores de ácido, aparecerían nieblas debido a la reacción del trióxido con agua, mientras que si la concentración de ácido fuera mayor, no se absorbería todo el trióxido gaseoso. La disolución de trióxido de azufre en ácido sulfúrico u “*óleum*” (disolución de SO_3 en H_2SO_4 , en cualquier proporción, o “ácido sulfúrico fumante”) contiene un 20% de trióxido de azufre, por lo que posteriormente se diluye con ácido diluido o con agua y se enfría para obtener el ácido sulfúrico comercial.

9.3 Amoníaco y ácido nítrico

El amoníaco es la fuente principal para la producción de fertilizantes nitrogenados, por lo que se producen anualmente (año 2000) en el mundo unos 140 millones de toneladas. Su uso como fertilizante, que representa alrededor del 80% del consumo (el 20% restante se dedica a la fabricación de fibras sintéticas y explosivos), se lleva a cabo, bien como amoníaco anhidro, como nitrato amónico o como urea. El nitrato amónico se obtiene a partir de amoníaco y ácido nítrico que, a su vez, se obtiene por oxidación del amoníaco. Es decir, la principal utilización del ácido nítrico también es la producción de fertilizantes (nitrato amónico), pero asimismo es una importante materia prima para la fabricación de explosivos y fibras sintéticas, siendo su producción anual (año 2000) de unos 60 millones de toneladas.

La formación del amoníaco responde a una reacción de síntesis muy simple:



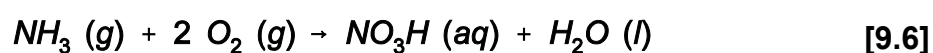
Esta reacción es exotérmica y, por tanto, el empleo de bajas temperaturas y el aumento de la presión permitiría obtener en el equilibrio una mayor conversión de amoníaco. Sin embargo, la velocidad de reacción es muy baja y sólo puede aumentarse utilizando catalizadores o aumentando la temperatura, o ambos a la vez, lo que lleva a los siguientes planteamientos para el proceso industrial:

- 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.

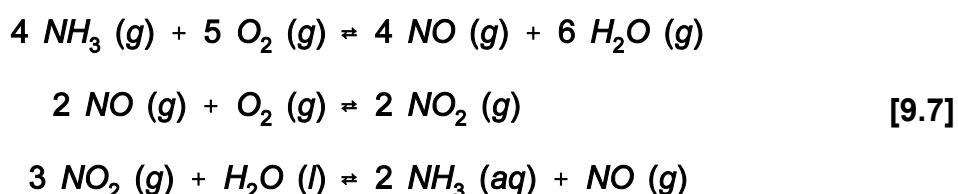
La consecución de las condiciones adecuadas de operación no se produjo hasta la implantación en 1913 del proceso de síntesis industrial desarrollado por F. Haber

(premio Nobel de Química en 1918) y C. Bosch (premio Nobel de Química en 1931) para la BASF (**B**adische **A**nilin und **S**oda **F**abrik). Desde entonces el proceso de síntesis directa del amoníaco se ha mejorado sólo bajo el punto de vista de la ingeniería, ya que las bases del proceso siguen siendo las originales, pero las modernas instalaciones industriales son hasta 55 veces mayores que la original.

Con respecto al ácido nítrico, desde que se desarrolló la síntesis del amoníaco, prácticamente todo el ácido nítrico comercial se obtiene por oxidación del amoníaco:



Esta reacción sólo representa la estequiometría global, pero no el proceso real, que se produce en tres etapas:



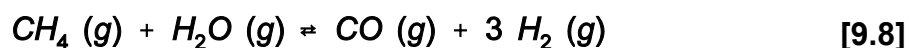
No obstante, puede darse otra serie de reacciones conjuntamente con las anteriores, por lo que los planteamientos industriales se han conducido a obtener las mejores condiciones, analizando la termodinámica, la cinética y las condiciones de presión, temperatura y presencia de catalizadores de todo el conjunto posible de reacciones implicadas.

A continuación se esquematizarán los procesos de producción del amoníaco y del ácido nítrico de forma general. En cada proceso real los problemas se resuelven de acuerdo con las características de las materias primas, tecnología disponible y otros factores que afectan a cada empresa en particular.

9.3.1 Las materias primas

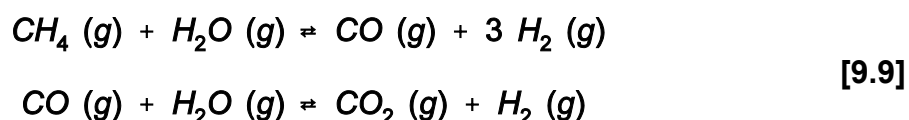
La materia prima que proporciona nitrógeno para la síntesis del amoníaco es el aire atmosférico. La fuente de hidrógeno es el llamado “gas de síntesis”, mezcla gaseosa de monóxido de carbono e hidrógeno, en proporciones variables, utilizada como reactivo de muchas aplicaciones en síntesis químicas industriales. Para la producción de ácido nítrico se utiliza el propio amoníaco y el oxígeno del aire atmosférico.

El gas de síntesis puede obtenerse a partir del carbón, de fracciones petrolíferas ligeras o, lo que es cada vez más frecuente, en más del 70% de los casos, del gas natural (cuyo componente principal es el metano), tratando la materia prima con vapor de agua en un proceso denominado “reformado con vapor”, cuya reacción genérica es la siguiente:



Cuando el gas de síntesis se destina a la producción de amoníaco, la preparación de la mezcla reactiva se lleva a cabo en una serie de etapas (**Figura 9.2**), que se describen esquemáticamente a continuación.

- **Desulfuración:** Para evitar el envenenamiento de los catalizadores utilizados en las etapas posteriores, es necesario reducir al mínimo el contenido en azufre del gas natural. Esto se consigue haciéndolo pasar por un lecho fijo de carbón activo a temperaturas entre 15 y 50°C, donde es absorbido el azufre. Se requiere una regeneración frecuente del adsorbente, lo que se lleva a cabo calentando el lecho y arrastrando con vapor.
- **Reformado:** Las reacciones principales que tienen lugar durante el reformado son las siguientes:



La primera de ellas es fuertemente endotérmica y la segunda, ligeramente exotérmica, y se llevan a cabo con un catalizador de níquel soportado sobre alúmina, a temperaturas superiores a los 800°C y presiones entre 25 y 40 atmósferas. En la práctica, el proceso se desarrolla en dos etapas. En la primera etapa, que se lleva a cabo en un horno, se produce un reformado parcial en presencia de vapor de agua; en la segunda etapa se utiliza un recipiente a presión y se incorpora aire atmosférico, cuyo oxígeno produce por combustión el calor necesario y cuyo nitrógeno queda incorporado al gas de síntesis como materia prima necesaria para la obtención del amoníaco. No obstante, tanto el monóxido como el dióxido de carbono generados durante el reformado

envenenan el catalizador de síntesis del amoníaco, por lo que las tres etapas siguientes se dedican a su eliminación.

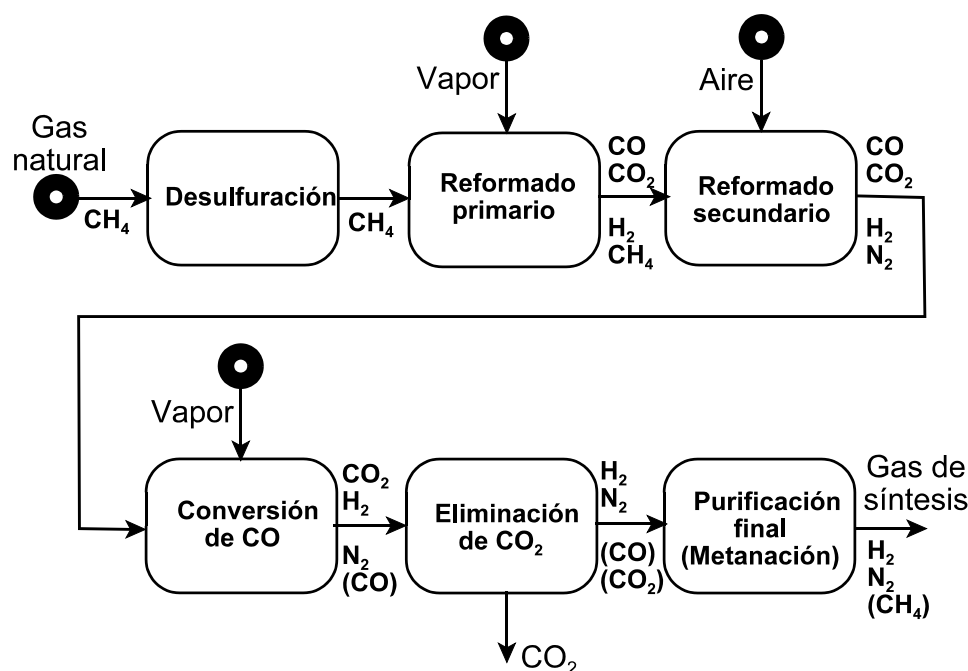
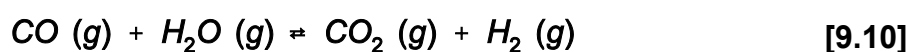


Figura 9.2: Esquema de la obtención del gas de síntesis.

- **Conversión del monóxido de carbono:** El monóxido de carbono aún presente en el gas (alrededor del 15%) puede convertirse en dióxido de carbono mediante la reacción:

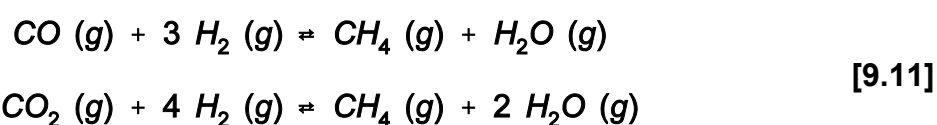


Esta reacción es exotérmica, por lo que se verá favorecida a bajas temperaturas y por un exceso de vapor de agua, aunque su velocidad aumenta con la temperatura. Por este motivo se opera en dos etapas, con enfriamiento intermedio entre ellas. La primera, a unos 400°C, con catalizador de óxido de cromo y la segunda, a unos 250°C, con catalizador de óxidos de cobre y cinc. Los gases de salida aún contienen monóxido de carbono, si bien a concentraciones inferiores al 1%.

- **Eliminación del dióxido de carbono:** El dióxido de carbono contenido en el gas es del orden del 18% y también puede ser eliminado sustancialmente mediante

cualquiera de los procesos comerciales diseñados para ello y que utilizan un sistema de absorción-desabsorción. Se utilizan indistintamente el proceso con MEA (monoetanolamina), el proceso del carbonato activado (carbonato potásico caliente) o diversos sistemas de absorción física. Pueden obtenerse concentraciones de salida de dióxido de carbono inferiores al 0,05%.

- **Purificación final:** Para eliminar cualquier vestigio de óxidos de carbono en el gas, que envenenarían el catalizador de síntesis del amoníaco, se lleva a cabo una etapa de reacciones inversas a las de reformado, denominadas “reacciones de metanación”:



Estas reacciones son fuertemente exotérmicas y se desarrollan a unos 325°C en presencia de un catalizador de níquel soportado sobre alúmina, reduciéndose las concentraciones de óxidos de carbono a valores inferiores a las 20 ppm. Posteriormente el gas de salida se enfría, eliminándose también el agua condensada.

9.3.2 El proceso de fabricación

La síntesis del **amoníaco** a partir de hidrógeno y nitrógeno se lleva a cabo mediante catálisis heterogénea en el proceso Haber-Bosch (1913), operando a altas presiones, entre 200 y 300 atm, con catalizadores de óxidos de hierro junto con otros óxidos que actúan como promotores, aumentan la superficie activa, favorecen la actividad y mejoran la resistencia al envenenamiento y a la degradación térmica. Su esquema de fabricación se muestra en la **Figura 9.3**.

En la unidad de síntesis deben eliminarse grandes cantidades de calor (para favorecer la conversión de equilibrio) y al mismo tiempo hay que calentar grandes cantidades de gas a la temperatura de trabajo (para favorecer la velocidad de reacción). Esto se consigue diseñando un reactor catalítico de lecho fijo con dos zonas bien definidas: un cambiador de calor, donde los gases de salida ceden calor a los de la entrada, que rodea al lecho del catalizador, donde se produce la reacción.

El amoníaco formado es recuperado por condensación de los gases de salida de la unidad de síntesis mediante refrigeración con amoníaco y se almacena en tanques esféricos refrigerados a presión atmosférica ($T_b = -33^{\circ}\text{C}$). Los gases no convertidos se recirculan para favorecer el equilibrio, si bien una parte se purga y se utiliza como combustible en el reformador de gas de síntesis para evitar la acumulación de inertes (metano y argón) en la unidad de síntesis. Debido a la condición de equilibrio, la conversión en un solo paso no sobrepasaría el 15%; sin embargo, con la recirculación de los gases se consiguen conversiones de hasta el 98%.

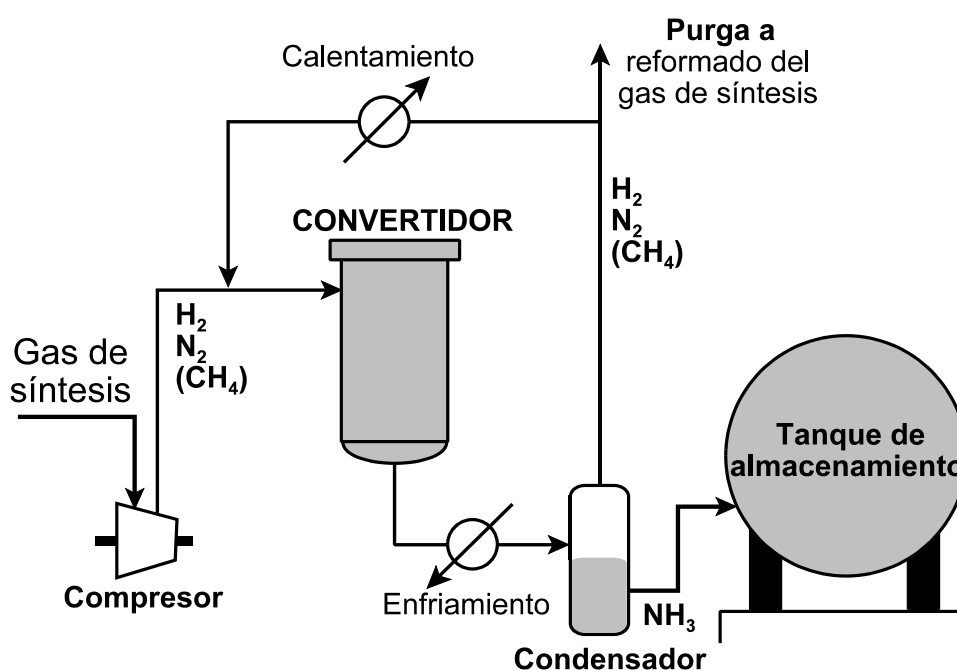
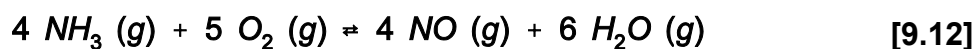


Figura 9.3: Esquema del proceso de síntesis del amoníaco.

El **ácido nítrico** se obtiene prácticamente en su totalidad a partir de la oxidación del amoníaco con aire a presiones comprendidas entre 4 y 8 atm. Su esquema de fabricación se muestra en la **Figura 9.4**.

Inicialmente, una mezcla de amoníaco (10%) y aire precalentado se hace pasar a través de un catalizador de platino configurado en forma de finas mallas en el interior del reactor, para que se produzca la reacción:



Esta reacción es extremadamente rápida y lo suficientemente exotérmica para mantener la temperatura del reactor a unos 900°C, alcanzándose conversiones de hasta el 98%. La disposición del catalizador permite tiempos de contacto de los gases lo suficientemente pequeños como para evitar la reacción del amoníaco con el óxido nítrico formado, para producir nitrógeno.

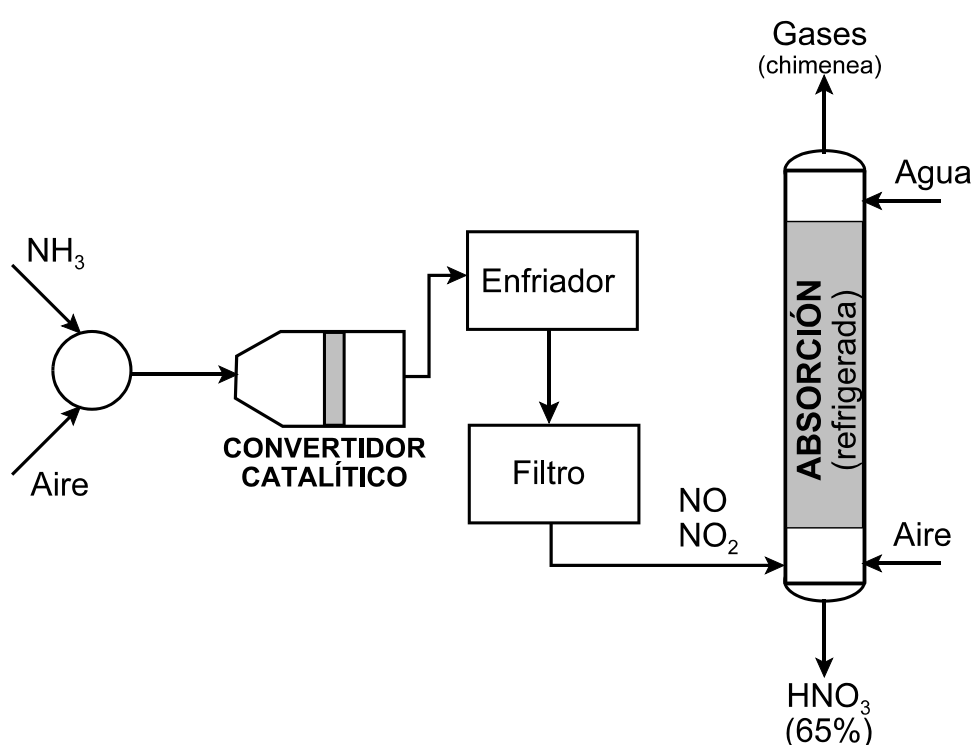
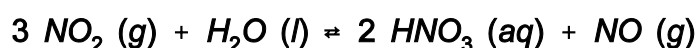
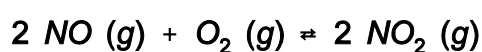


Figura 9.4: Esquema del proceso de obtención del ácido nítrico.

Los gases que abandonan el convertidor catalítico se enfrían (para recuperar el calor) y se filtran (para recuperar el catalizador arrastrado) antes de entrar en una torre de absorción rellena de material cerámico, donde se produce la oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno y la absorción de éste en agua:



[9.13]

Ambas reacciones son muy exotérmicas, por lo que la torre se debe refrigerar, si bien se mantiene la presión alta, ya que favorece la conversión. La concentración del ácido nítrico que abandona el fondo de la torre está cercana al azeótropo (68% de ácido nítrico), que es suficiente para su uso comercial.

9.4 Refino de petróleo

El petróleo es una de las fuentes principales en las que se basa el desarrollo de la industria química actual, en cualquiera de sus dos aspectos: su refino y su transformación. El refino del petróleo se encarga de la obtención de fracciones petrolíferas de interés como carburantes, mientras que la transformación de estas fracciones en otro tipo de productos, no utilizados como combustibles, lo realiza la industria petroquímica.

La industria del refino de petróleo surge como respuesta a la gran demanda de carburantes (mezcla de hidrocarburos que se emplea en los motores de explosión y de combustión interna) que se produce a principios del siglo XX con el inicio de la fabricación masiva de automóviles, y no ha dejado de crecer. Se estima el consumo actual (año 2000) en unos 20.000 millones de barriles al año o, lo que es lo mismo, unas 2.850 millones de toneladas anuales (se suele considerar de forma aproximada que 1 Tm de petróleo crudo equivale a 7 barriles).

El petróleo crudo está constituido por una mezcla compleja de hidrocarburos, los más importantes de los cuáles son las parafinas (alcanos), las cicloparafinas (cicloalcanos) y los aromáticos (derivados del benceno), con una composición empírica media aproximada de 85% de carbono y 15% de hidrógeno. Así, los diferentes tipos de petróleo presentarán distintas propiedades físicas y, sobre todo, distintos rendimientos en la obtención de las diferentes fracciones que lo forman.

Debido a la gran dimensión que implica el estudio del petróleo como materia prima, aquí sólo se abordará el aspecto de la obtención de carburantes y otros destilados, es decir, los productos que se obtienen en una refinería de petróleo.

9.4.1 Operaciones de refinería

El petróleo crudo, tal como se obtiene en los yacimientos, ha de ser sometido a diferentes procesos que permiten separar sus distintos componentes. Para ello se realizan unas operaciones iniciales de purificación, después de las cuales se somete a fraccionamiento, es decir, se separan los componentes de la mezcla. Posteriormente, las fracciones obtenidas deben someterse a ciertos procesos químicos adicionales para aumentar el rendimiento en los productos deseados y a otros tratamientos para mejorar sus propiedades.

La **Figura 9.5** muestra un esquema de las operaciones más importantes que se llevan a cabo en una refinería y los productos que de ellas se obtienen. Para su estudio más detallado se clasificarán en los siguientes grupos, que se analizarán después:

- Operaciones previas.
- Fraccionamiento.
- Procesos de conversión.
- Operaciones de refino.

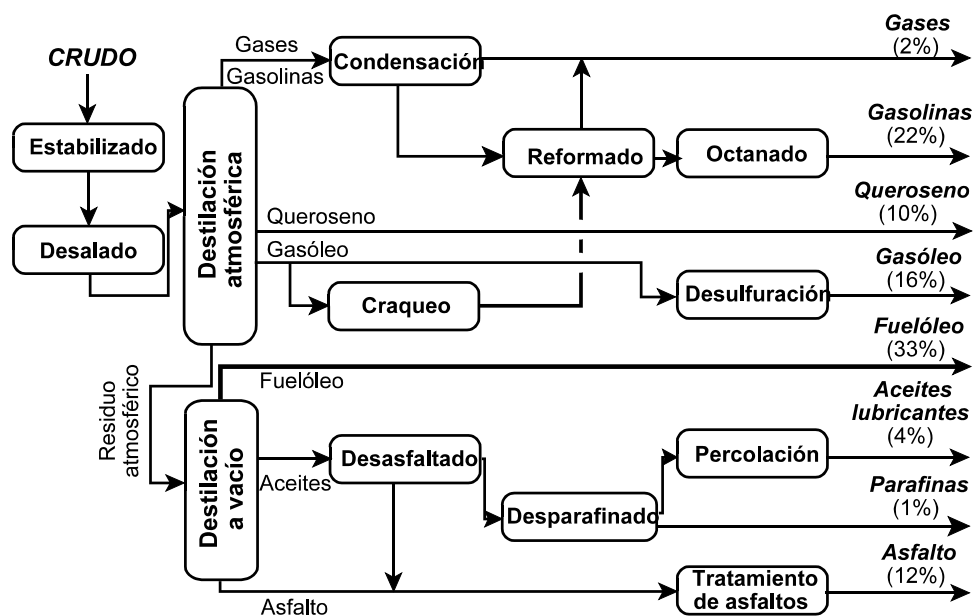


Figura 9.5: Esquema general del refino de petróleo.

9.4.1.1 Operaciones previas

El petróleo crudo extraído de los pozos viene acompañado casi siempre de cantidades importantes de gases absorbidos y de cierta cantidad de agua salada y lodos. Por ello se somete a operaciones previas al fraccionamiento, para evitar posteriores problemas de corrosión, incrustaciones y otros inconvenientes.

Los gases disueltos hacen peligroso el transporte y el almacenamiento, por lo que se eliminan generalmente a pie de pozo por destilación; a esta operación se la denomina **estabilizado**. Para eliminar las sales se añade agua al crudo, se mezcla para favorecer la disolución y se separan las dos fases por decantación; esta operación se conoce como **desalado**.

9.4.1.2 Fraccionamiento

Las distintas fracciones del crudo se separan según sus puntos de ebullición por rectificación continua en columnas de fraccionamiento de platos o campanas. En una primera etapa se realiza una **destilación a presión atmosférica** y temperaturas máximas de 360 - 400°C, en la que se obtienen las denominadas “fracciones ligeras” (gases, gasolinas, queroseno y gasóleo). El residuo que abandona el fondo de la columna se somete, en una segunda etapa, a una **destilación a vacío** (40 - 130 mm Hg), a una temperatura de unos 430°C, para obtener las denominadas “fracciones pesadas” (fuelóleo, aceites lubricantes, parafinas y asfalto).

9.4.1.3 Procesos de conversión

Los procesos de fraccionamiento generalmente producen mayor cantidad de productos pesados de lo que sería deseable, ya que cada vez se consumen mayores cantidades de productos ligeros. Asimismo, la aplicación de las fracciones ligeras como carburantes hace necesario modificar la estructura de algunos de sus componentes. En definitiva, es necesario someter a algunas fracciones a procesos que permitan equilibrar la producción de la refinería con la demanda del mercado. Dos de los procesos complementarios de conversión más importantes son:

- Craqueo.
- Reformado.

El **craqueo** es una descomposición de los hidrocarburos llevada a cabo mediante diferentes técnicas (temperatura, presión, catalizadores, hidrogenación).

Los craqueos térmicos actualmente utilizados son la viscorreducción (*“visbreaking”*), descomposición poco severa (470°C) utilizada para disminuir la viscosidad de fracciones pesadas (fuelóleo), y la coquización (*“coking”*), que utiliza condiciones más extremas para aprovechar las fracciones más pesadas de la columna de destilación a vacío obteniendo fracciones más ligeras y coque como subproducto.

El craqueo catalítico permite la descomposición más rápida y a menor temperatura (unos 500°C) de fracciones como el gasóleo, para producir gasolinas de alta calidad, utilizando catalizadores de sílice y alúmina en lechos fluidizados para evitar reacciones secundarias y obtener rendimientos de hasta el 80%.

El hidro craqueo, o craqueo catalítico con hidrógeno, se utiliza para transformar fracciones pesadas en destilados medios utilizando gases ricos en hidrógeno a altas presiones (200 atm) sobre lechos catalíticos de paladio.

El **reformado** es un tratamiento que se da a las gasolinas de destilación para aumentar su contenido en compuestos aromáticos y, por tanto, su calidad como carburante (índice de octano). El proceso más generalizado es el que utiliza un catalizador de platino sobre soporte de sílice en lecho fijo (*“platforming”*), operando entre 250 y 540°C y a presiones comprendidas entre 15 y 55 atm. El producto final tiene un elevado contenido en aromáticos (40 - 50%).

9.4.1.4 Operaciones de refino

Una vez separadas las diversas fracciones del petróleo, generalmente es necesario sustraer o añadir ciertos productos a las mismas, con objeto de mejorar sus propiedades. Aunque todas las fracciones son susceptibles de refino, en la práctica sólo son sometidos a él algunas de ellas; las operaciones más importantes que se considerarán son:

- Octanado de gasolinas.
- Desulfuración de gasóleo.
- Tratamiento de aceites.
- Acondicionamiento de asfaltos.

El **octanado de gasolinas** comprende una serie de operaciones encaminadas a mejorar el índice de octano (poder antidetonante, es decir, capacidad de no inflamarse en el cilindro del motor hasta que no salta la chispa de la bujía), ramificando los hidrocarburos lineales que contiene mediante reacciones de alquilación y polimerización. También se consigue aumentar el índice de octano mediante aditivos como el metil-terbutil-éter y mezclando (*“blending”*) gasolinas de distintas procedencias (destilación, craqueo, reformado, etc.).

La **desulfuración de gasóleo** es una operación que permite separar el azufre contenido en esta fracción del petróleo, ya que es una de las más susceptibles de acumular este elemento. El gasóleo se trata con hidrógeno en presencia de un catalizador de cobalto y molibdeno y en condiciones relativamente moderadas (15 - 22 atm y 350 - 400°C). Este proceso, conocido como “hidrorrefino”, permite obtener azufre elemental como subproducto, ya que el sulfuro de hidrógeno que se produce puede oxidarse con aire (“proceso Claus”).

El **tratamiento de aceites** incluye tres operaciones muy importantes para lograr la obtención de aceites lubricantes de alta calidad: desasfaltado, desparafinado y percolación.

- El **desasfaltado** es la operación que se lleva a cabo para evitar la aparición de residuos sólidos en el aceite. Para ello deben eliminarse 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.

El **acondicionamiento de asfaltos** es imprescindible para lograr que el asfalto tenga las propiedades que le exigen sus usos comerciales. Para ello se someten a una nueva destilación a vacío o bien a una inyección de aire caliente, operaciones que, debidamente controladas, permiten dar al producto final las especificaciones exigidas.

9.4.2 Productos de la refinería

Las fracciones del petróleo obtenidas en una refinería pueden aprovecharse como productos acabados para su utilización directa como carburantes (gasolina, gasóleo, queroseno), combustibles (gases, fuelóleo) o en otras aplicaciones (aceites lubricantes, parafinas, asfalto), o bien como materias primas utilizadas por la industria petroquímica (metano, etileno, propileno, aromáticos). Aquí sólo se hará una breve descripción de las características del primer grupo.

Los **gases** se producen en la mayoría de las operaciones de refinería, pudiéndose distinguir entre aquéllos obtenidos en la destilación atmosférica o “gases directos”, formados exclusivamente por hidrocarburos saturados C_1 a C_4 , y los producidos en las distintas unidades de tratamiento, o “gas de fábrica”, en el que predominan las olefinas y el hidrógeno. El propano y el butano se comercializan para usos domésticos o industriales como GLP (**G**ases **L**icuados del **P**etróleo), mientras que el gas de fábrica encuentra diversas aplicaciones en la propia refinería.

Las **gasolinas** son mezclas complejas de hidrocarburos de cadenas C_5 a C_{12} procedentes de diferentes operaciones (destilación, craqueo, reformado, etc.). Para aumentar sus propiedades de volatilidad, combustión y estabilidad se llevan a cabo diferentes mezclas y se incorporan aditivos, principalmente para mejorar su poder antidetonante. Éste 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), que 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.

El **queroseno** comprende hidrocarburos con cadenas C_8 a C_{14} y su principal uso es como carburante para aviones (reactores). Para ello debe tener, entre otras especificaciones, pocos hidrocarburos volátiles para asegurar que el líquido no entre

en ebullición y un bajo punto de congelación. Antes del desarrollo de los motores de explosión fue la primera fracción petrolífera que tuvo utilidad práctica como combustible de calefacción e iluminación, por lo que se la conocía antiguamente como “petróleo”.

El **gasóleo**, fracción que contiene hidrocarburos de cadenas C_{12} a C_{18} , es el segundo carburante en importancia, ya que se utiliza en los motores de autocombustión (diesel). En estos motores la ignición ocurre espontáneamente como consecuencia de la compresión en el cilindro, por lo que la calidad del carburante, además de su baja volatilidad y baja viscosidad, viene determinada por su poder de autoignición. Éste se expresa mediante el índice de cetano, IC (% de cetano o n-hexadecano [IC = 100] en su mezcla con α -metil-naftaleno [IC = 0], que presenta unas propiedades de autoinflamación iguales a las del gasóleo considerado), que aumenta con el mayor contenido en hidrocarburos poco ramificados. Los gasóleos normalmente utilizados en automóviles tienen IC = 65.

El **fuelóleo** contiene hidrocarburos de más de 18 átomos de carbono. Su mayor utilidad es en las calderas de calefacción, en los motores pesados utilizados en trenes y barcos, o en las calderas de vapor de las centrales térmicas (productoras de electricidad).

Los **aceites lubricantes** son productos indispensables para el funcionamiento de maquinaria que contenga piezas móviles, entre las cuáles se insertan para reducir la fricción. Para ello han de poseer dos propiedades esenciales: la viscosidad y la untuosidad. La viscosidad es la resistencia a fluir de un líquido sometido a esfuerzo; cuanto más alto sea su valor, mayor será el esfuerzo que soportará el lubricante, produciendo un rozamiento interno que protegerá a las superficies objeto de la lubricación. La untuosidad es la capacidad de un líquido para mantenerse adherido a una superficie; cuanto más alto sea su valor, mejor se evitará que un aumento de la presión aplicada expulse al lubricante de entre las superficies y, por tanto, las protegerá de un rozamiento en seco.

Las **parafinas** se obtienen del refinado de los aceites lubricantes y contienen cadenas de más de 20 átomos de carbono, por lo que son sólidas o semisólidas. Las parafinas más importantes son las ceras y la vaselina. Las primeras se utilizan para

fabricar velas y en la industria convertidora de papel; la segunda encuentra grandes aplicaciones en la industria farmacéutica y cosmética.

El **asfalto** es un sólido o líquido muy viscoso, con propiedades adhesivas e impermeables. Es por ello por lo que se emplea en la construcción de carreteras y en una amplia gama de recubrimientos: pinturas, aislamientos, impermeabilizantes y antioxidantes.

BIBLIOGRAFÍA

- **Borges, E. y Verdugo, P.;** *“El petróleo como fuente de combustibles”*, Cuadernos de I.N.I.C.E., nº **26-27**, “V Encuentro de Jóvenes Investigadores”, 143-50, Salamanca (1989).
- **Calleja, G. y otros;** *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Donovan, J.R. y Salamone, J.M.;** *“Sulfuric acid”*, en “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª ed., vol. **22**, 190-232, John Wiley & Sons, New York (1983).
- **ICI/Synetix;** *“Ammonia synthesis”*, [noviembre 2002].
<http://www.schoolscience.co.uk/content/5/chemistry/catalysis/catsch3pg2.html>
- **ICI/Synetix;** *“Manufacture of nitric acid”*, [noviembre 2002].
<http://www.schoolscience.co.uk/content/5/chemistry/catalysis/catsch3pg3.html>
- **ICI/Synetix;** *“Manufacture of sulphuric acid”*, [noviembre 2002].
<http://www.schoolscience.co.uk/content/5/chemistry/catalysis/catsch3pg4.html>
- **Leblanc, J.R., Madhavan, S. y Porter, R.E.;** *“Ammonia”*, en “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª ed., vol. **2**, 470-516, John Wiley & Sons, New York (1978).
- **Muñoz, V.;** *“Química Técnica. Tomo III”*, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid (1994).
- **Newman, D.J.;** *“Nitric acid”*, en “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª ed., vol. **15**, 853-71, John Wiley & Sons, New York (1981).

- **Ramos, M.A.;** *“Refino de petróleo, gas natural y petroquímica”*, Fundación Fomento Innovación Industrial, Madrid (1997).
- **Vian, A.;** *“Introducción a la química industrial”*, 2ª ed., Ed. Reverté, Barcelona (1994).

TEMAS SUPLEMENTARIOS

ÍNDICE

CONCEPTOS DE INGENIERÍA QUÍMICA	
TEMAS BÁSICOS	TEMAS SUPLEMENTARIOS
Introducción	
Tema 1: Conceptos fundamentales	Tema I: La Ingeniería Química y su entorno
Balances de materia y energía	
Tema 2: Ecuaciones de conservación Tema 3: Balances de materia Tema 4: Balances de energía	Tema II: Balances microscópicos
Operaciones básicas	
Tema 5: Introducción a las operaciones de separación Tema 6: Operaciones de separación escogidas	Tema III: Introducción al flujo de fluidos Tema IV: Introducción a la transmisión de calor Tema V: Equipos de operación Tema VI: Operaciones de separación escogidas, II
Reactores químicos	
Tema 7: Introducción a la Ingeniería de la Reacción Química Tema 8: Sistemas de reacción homogéneos	Tema VII: Sistemas de reacción heterogéneos no catalíticos Tema VIII: Sistemas de reacción heterogéneos catalíticos
Procesos industriales	
Tema 9: Procesos industriales escogidos	Tema IX: Proyectos y economía industrial

TEMA I:

LA INGENIERÍA QUÍMICA Y SU ENTORNO

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

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Ninguno, en particular.

ÍNDICE

I.1 Evolución histórica de la industria química

I.1.1 La industria química en España

I.2 Los procesos químicos actuales

I.3 Racionalización de la industria química: la Ingeniería Química

I.3.1 La Ingeniería Química en España

I.4 Nuevas tendencias de la Ingeniería Química

I.1 Evolución histórica de la industria química

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.1.1 La industria química en España

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

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

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

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

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

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

I.2 Los procesos químicos actuales

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

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

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

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

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

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

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

Algunos importantes procesos químicos actuales			
Fuente	Materia prima	Industrias y productos básicos	Utilización
Atmósfera	Aire	Destilación: nitrógeno, oxígeno	Atmósferas inertes Combustiones
Hidrosfera	Agua dulce	Electrólisis: hidrógeno	Hidrogenaciones
	Agua de mar	Evaporación: cloruro sódico Proceso Solvay: carbonato sódico Electrólisis húmeda: cloro, sosa cáustica Electrólisis seca: cloro, sodio	Álcalis Vidrio Cloraciones
		Bromo	Diversos usos
Litosfera	Sílice	Industria del vidrio	Construcción Óptica
	Arcilla	Industria cerámica	Construcción
	Caliza	Horno de cal: óxido cálcico, hidróxido cálcico	Álcalis
		Industria del cemento	Aglomerante
	Yeso	Industria del yeso	Aglomerante
	Azufre y sulfuros metálicos	Industria metalúrgica	Diversos usos
		Tostación: ácido sulfúrico	Abonos
	Rocas fosfáticas	Ácido fosfórico, fosfato potásico	Abonos
	Sales potásicas	Cloruro potásico, nitrato potásico	Abonos
	Carbón	Carboquímica	Prod. farmacéuticos Colorantes, perfumes Plásticos, cauchos Droguería
Biosfera	Vegetales	Petróleo	Abonos, explosivos Disolventes, pinturas
		Almidón, sacarosa	Alimentación
		Látex, caucho, aguarrás	Neumáticos Pinturas
		Celulosa, rayón, industria papelera	Papel Vestido
	Animales	Algas, agar-agar	Alimentación
		Leche, lana, huesos, piel	Diversos usos
		Grasas, alcoholes grasos	Jabones Alimentación

I.3 Racionalización de la industria química: la Ingeniería Química

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tecnologías de tratamiento de residuos		
Tipo de tratamiento	Contaminante tratado	Operación empleada
<i>Efluentes gaseosos</i>		
Físico	Partículas en suspensión	Sedimentación Centrifugación Filtración
	Olores	Adsorción
Químico	Partículas en suspensión	Lavado
	Óxidos de azufre	Absorción
	Óxidos de nitrógeno	Absorción Reducción catalítica
<i>Aguas residuales</i>		
Previo	Sólidos gruesos	Sedimentación Trituración Cribado
	Aceites y grasas	Sedimentación
Primario	Sólidos en suspensión	Sedimentación Floculación Flotación
	Acidez	Neutralización

Tipo de tratamiento	Contaminante tratado	Operación empleada
Secundario	Materia orgánica	Lagunas de aireación Filtros percoladores Fangos activados Digestión aerobia Digestión anaerobia Microfiltración
	Sólidos en suspensión	Sedimentación Flotación
Terciario	Diversos contaminantes específicos	Sedimentación Filtración Adsorción Intercambio iónico Destilación Ósmosis inversa Electrodialisis Congelación Extracción
Diverso	Diversos contaminantes específicos	Precipitación Oxidación Reducción Desorción
	Desinfección	Cloración Ozonización Irradiación
Residuos sólidos		
Eliminación	Residuos agrarios, urbanos e industriales	Vertido controlado Incineración
Aprovechamiento químico	Residuos agrarios	Compostaje
	Residuos urbanos	Compostaje
	Residuos industriales	Tratamientos específicos
Aprovechamiento energético	Residuos agrarios	Procesos termoquímicos (combustión, gasificación, pirólisis) Procesos bioquímicos (fermentación alcohólica, digestión anaerobia)
	Residuos urbanos	Procesos termoquímicos
Reciclado	Residuos urbanos	Separación selectiva y reutilización

I.3.1 La Ingeniería Química en España

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

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

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

En 1987 el gobierno español aborda la reforma de los planes de estudio estableciendo inicialmente unas directrices generales comunes y, posteriormente, unas directrices generales propias para cada título universitario oficial. Ello lleva a la publicación del *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. Así pues, a comienzos del siglo XXI se dispone, por fin, 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

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

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

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

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

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

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

- Instrumentación avanzada: los desarrollos en electrónica han permitido la utilización en las plantas químicas de instrumentos de medida basados en

ultrasonidos, radiación infrarroja o radiación láser para medir numerosas propiedades físicas sin entrar en contacto con el producto.

- Simulación por ordenador: en las plantas de proceso se utiliza cada vez más la simulación dinámica, que permite ajustar en tiempo real la producción en función de variables externas como demanda del producto o precios de las materias primas; en el diseño de productos se comienza a utilizar la simulación molecular, o predicción de propiedades desde la estructura molecular con objeto no sólo de obtener un producto de una propiedades determinadas, sino también para desarrollar una forma de obtenerlo.
- Aplicaciones de la inteligencia artificial: empleo de ordenadores con el fin de que realicen operaciones similares a las facultades humanas de aprendizaje y adopción de decisiones, y que incluye:
 - Sistemas expertos: utilización de bases de datos de conocimientos expertos en continuo crecimiento para síntesis, diseño u operación de procesos.
 - Redes neuronales: conjunto de ordenadores, programas y estructuras de datos dispuestos de tal forma que permiten emular las operaciones del cerebro humano, para clasificación de materias primas multicomponentes, análisis de composición química o modelado de unidades de proceso.
 - Lógica difusa: forma de lógica que amplía los conceptos lógicos “verdadero/falso” con gradaciones intermedias aún susceptibles de procesamiento por ordenador, para control de procesos complejos.
 - Algoritmos genéticos: procedimientos de cálculo por ordenador basados en el concepto de evolución biológica (supervivencia del mejor adaptado), para resolver complejos problemas de búsqueda en optimización.

BIBLIOGRAFÍA

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

-
- **Coca, J.;** *“Cien años de Ingeniería Química”*, Ingeniería Química, **256 (Julio)**, 101-3 (1990).
 - **Costa, J. y otros;** *“Curso de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).
 - **Pafko, W.;** *“History of Chemical Engineering”*, v2.0, <http://www.pafko.com/history/index.html> (2000).
 - **Tapias, H.;** *“Ingeniería Química: Escenario futuro y dos nuevos paradigmas”*, Ingeniería Química, **359 (Julio)**, 179-86 (1999).
 - **Vian, A.;** *“Boceto histórico de la industria química”*, en “La industria química en el siglo XXI. Desarrollo sostenible y compromiso de progreso”, Federación Empresarial de la Industria Química, Madrid (1999).

TEMA II:

BALANCES MICROSCÓPICOS

A partir de la ecuación general de conservación de cualquier propiedad extensiva se obtienen las ecuaciones microscópicas para materia, energía y cantidad de movimiento. A continuación se obtienen las respectivas ecuaciones simplificadas que expresan algunas de las situaciones más representativas y se analizan algunos ejemplos concretos de sistemas reales sencillos.

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

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

Sistemas de coordenadas: Rectangulares, cilíndricas, esféricas; transformaciones.

Ecuaciones diferenciales: Integración de ecuaciones diferenciales ordinarias, de primer orden y de segundo orden.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA PARA EJERCICIOS RESUELTOS

Bird, R.B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N.; *"Fenómenos de transporte"*, Ed. Reverté, Barcelona (1975).

Costa, E. y otros; *"Ingeniería Química. 2.- Fenómenos de transporte"*, Ed. Alhambra, Madrid (1984).

ÍNDICE

II.1 Conceptos básicos

II.2 Balance microscópico de materia

II.2.1 Obtención de las ecuaciones generales

II.2.2 Ecuaciones simplificadas para fluido incompresible de difusividad constante en régimen estacionario y sin reacción química

II.2.2.1 Aplicación: Contradifusión equimolar

II.2.2.2 Aplicación: Difusión de un componente a través de otro estacionario

II.3 Balance microscópico de energía

II.3.1 Obtención de la ecuación general

II.3.2 Ecuación simplificada para sólido de conductividad constante en régimen estacionario

II.3.2.1 Aplicación: Conducción de calor a través de paredes planas compuestas

II.3.2.2 Aplicación: Conducción a través de paredes cilíndricas compuestas

II.4 Balance microscópico de cantidad de movimiento

II.4.1 Obtención de la ecuación general

II.4.2 Ecuación simplificada para fluido incompresible de viscosidad constante en régimen estacionario

II.4.2.1 Aplicación: Descenso de una película líquida por una pared vertical

II.4.2.2 Aplicación: Circulación de un líquido por un tubo horizontal

II.1 Conceptos básicos

Existen numerosas cuestiones cuya resolución no es posible con la simple consideración de los balances macroscópicos, ya que éstos no proporcionan la información necesaria. Por ello, se plantea la necesidad de utilizar balances microscópicos, fundamentalmente cuando se pretende estudiar sistemas con variación continua de una propiedad extensiva en su interior. Por ejemplo, si se desea obtener un perfil de concentraciones en el interior de un recipiente, un perfil de temperaturas a través de una pared o un perfil de velocidades en el interior de una conducción, será necesario realizar los correspondientes balances microscópicos de materia, energía o cantidad de movimiento, respectivamente. Recuérdesse, no obstante, que los balances microscópicos sólo son abordables en régimen laminar y dan como resultado ecuaciones diferenciales, por lo que es necesario determinar previamente las condiciones de máxima simplicidad del problema en estudio para obtener resultados útiles.

Los balances microscópicos de las tres propiedades extensivas se abordarán a partir de la ecuación de conservación ya planteada:

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} = - \nabla \cdot (\Pi \cdot \mathbf{v}) - \nabla \cdot \Phi + G \quad \text{[II.1]}$$

y se obtendrán las ecuaciones simplificadas que expresan algunas de las situaciones más representativas.

Bajo el punto de vista de la obtención práctica de las ecuaciones es conveniente tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- 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:

$$\begin{aligned} x &= a & \Pi &= \Pi_a \\ x &= c & \frac{d\Pi}{dx} &= d \end{aligned} \quad [\text{II.2}]$$

- Integrar las ecuaciones diferenciales para obtener los perfiles y, en su caso, las densidades de flujo.

II.2 Balance microscópico de materia

A continuación se desarrollan, a partir de la ecuación general microscópica, la ecuación de conservación del componente i y la ecuación de conservación de la materia total (ecuación de continuidad). Para facilitar la aplicación posterior de estas ecuaciones se considerará un sistema en régimen estacionario y sin reacción química de un fluido incompresible (densidad constante) de difusividad constante, representativo de numerosas situaciones reales.

Como ejemplos de aplicación práctica de las ecuaciones simplificadas obtenidas, se deducirán las ecuaciones de distribución de concentración y los flujos de materia en dos casos:

- 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

Los distintos términos de la ecuación general microscópica, [II.1], tendrán, para un componente i , el siguiente significado:

$$\begin{aligned} \Pi &= \rho_i \\ G &= r_i \end{aligned} \quad [\text{II.3}]$$

representando:

ρ_i : Concentración másica de i

r_i : Velocidad de producción de masa de i por unidad de volumen.

En cuanto a la densidad de flujo, ϕ , hay que tener en cuenta que bajo el punto de vista microscópico, los distintos componentes se mueven con velocidades diferentes, $\mathbf{v}_i$, respecto a un sistema de coordenadas fijo, definiéndose velocidades medias de desplazamiento de fluido en función de aquéllas, de la siguiente forma:

- **Velocidad media másica, $\mathbf{v}$** , o velocidad de desplazamiento de un plano a través del cual el flujo másico neto es nulo:

$$\bar{\mathbf{v}} = \frac{\sum \rho_i \bar{\mathbf{v}}_i}{\sum \rho_i} \quad [\text{II.4}]$$

- **Velocidad media molar, $\mathbf{v}^*$** , o velocidad de desplazamiento de un plano a través del cual el flujo molar neto es nulo:

$$\bar{\mathbf{v}}^* = \frac{\sum C_i \bar{\mathbf{v}}_i}{\sum C_i} \quad [\text{II.5}]$$

Así pues, las densidades de flujo de materia, que representan el movimiento relativo de un componente, pueden expresarse respecto a coordenadas fijas:

$$\begin{aligned} \bar{n}_i &= \rho_i \bar{\mathbf{v}}_i & (\text{másico}) & \quad \sum \bar{n}_i = \rho \bar{\mathbf{v}} \\ \bar{N}_i &= C_i \bar{\mathbf{v}}_i & (\text{molar}) & \quad \sum \bar{N}_i = \rho \bar{\mathbf{v}}^* \end{aligned} \quad [\text{II.6}]$$

o, a velocidades medias:

$$\begin{aligned} \bar{j}_i &= \rho_i (\bar{\mathbf{v}}_i - \bar{\mathbf{v}}) & (\text{másico}) & \quad \sum \bar{j}_i = 0 \\ \bar{J}_i^* &= C_i (\bar{\mathbf{v}}_i - \bar{\mathbf{v}}^*) & (\text{molar}) & \quad \sum \bar{J}_i^* = 0 \end{aligned} \quad [\text{II.7}]$$

De todo lo indicado hasta ahora puede concluirse que al haberse obtenido la ecuación general, [II.1], para un elemento microscópico de fluido que se mueve con velocidad $\mathbf{v}$, media másica, el término de densidad de flujo de dicha ecuación, ϕ , será equivalente a:

$$\phi = j_i = \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \quad [\text{II.8}]$$

Sustituyendo los valores correspondientes en la ecuación [II.1], se tendrá:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \nabla (\rho_i \vec{v}) - \nabla j_i + r_i \quad [\text{II.9}]$$

o bien, teniendo en cuenta [II.6] y [II.7],:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \nabla n_i + r_i \quad [\text{II.10}]$$

De la misma forma podrían obtenerse estas ecuaciones en unidades molares:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \nabla (C_i \vec{v}^*) - \nabla J_i + R_i \quad [\text{II.11}]$$

o bien, teniendo en cuenta [II.6] y [II.7],:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - \nabla N_i + R_i \quad [\text{II.12}]$$

Estas cuatro últimas ecuaciones constituyen diferentes formas de expresar la **ecuación microscópica de conservación del componente i** (másica, molar, respecto a velocidades medias o a coordenadas fijas).

Si se suman todas las ecuaciones de los respectivos componentes individuales y 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:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla (\rho \vec{v}) = 0 \quad [\text{II.14}]$$

o bien:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla (C \vec{v}^*) = 0 \quad [\text{II.15}]$$

expresiones de la **ecuación microscópica de conservación de la materia total**, también conocida como **ecuación de continuidad**.

II.2.2 Ecuaciones simplificadas para fluido incompresible de difusividad constante en régimen estacionario y sin reacción química

Si el régimen es estacionario y no hay reacción química, los términos de acumulación y generación serán nulos, respectivamente, mientras que si la densidad es constante, la ecuación de continuidad se simplifica de la forma:

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad \text{[II.16]}$$

o bien:

$$\nabla \cdot \vec{v}^* = 0 \quad \text{[II.17]}$$

En cuanto al término de densidad de flujo viene dado por la ley de Fick:

$$j_i = - D_{AB} \nabla \rho_i \quad \text{[II.18]}$$

que sustituido en la ecuación [II.9] permitirá obtener, considerando D_{AB} constante:

$$-\rho_i \nabla \cdot \vec{v} - \vec{v} \cdot \nabla \rho_i + D_{AB} \nabla^2 \rho_i = 0 \quad \text{[II.19]}$$

que simplificada con ayuda de la ecuación de continuidad quedará de la forma:

$$\vec{v} \cdot \nabla \rho_i - D_{AB} \nabla^2 \rho_i = 0 \quad \text{[II.20]}$$

o bien, dividiendo por el peso molecular del componente i:

$$\vec{v}^* \cdot \nabla C_i - D_{AB} \nabla^2 C_i = 0 \quad \text{[II.21]}$$

II.2.2.1 Aplicación: Contradifusión equimolar

Considérese dos gases **A** y **B** que se difunden (con difusividad constante) desde sendos depósitos, en los que se encuentran inicialmente puros, a través de una estrecha conexión, de tal forma que a lo largo de ésta la concentración total y la presión no varía, pero sí la composición (**Figura II.1**). Se desea obtener el perfil de concentración y el flujo de **A** a lo largo de la conexión.

Obsérvese que al no haber movimiento global del fluido y ser la mezcla binaria:

$$\begin{aligned}
 N_A &= C_A \vec{v}_A \\
 N_B &= C_B \vec{v}_B \\
 N_A + N_B &= C \vec{v}^* = 0
 \end{aligned}
 \tag{II.22}$$

Con lo cual:

$$N_A = - N_B \tag{II.23}$$

es decir, ambos componentes se difunden a igual velocidad pero en sentidos opuestos, de ahí a que a este fenómeno se le conozca como “contradifusión equimolar”.

Se aplicará un balance de materia (componente **A**) en coordenadas rectangulares teniendo en cuenta las siguientes particularidades del sistema:

- La velocidad global es nula
- La concentración sólo varía con la coordenada **x**.

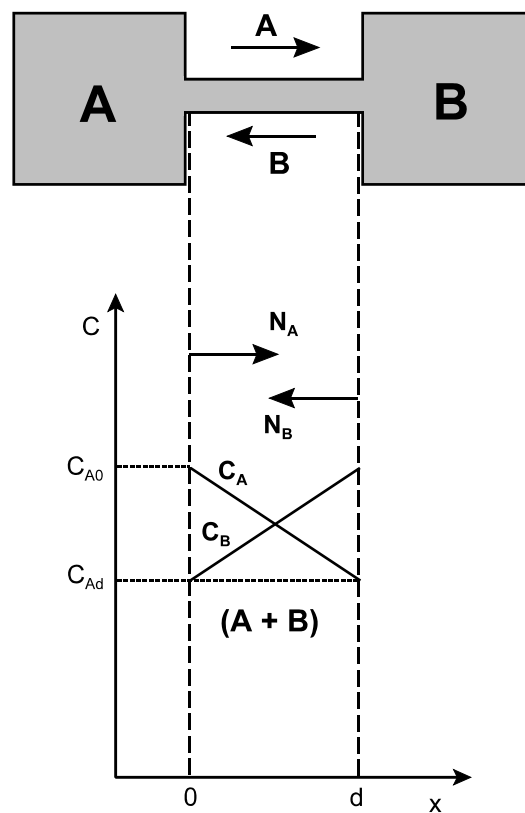


Figura II.1: Contradifusión equimolar.

Por tanto, la ecuación del componente **A** en coordenadas rectangulares se simplifica a :

$$\frac{d^2 C_A}{d x^2} = 0 \quad \text{[II.24]}$$

Ecuación diferencial que habrá que integrar con la condiciones límite:

$$\begin{aligned} x = 0 & \quad C_A = C_{A0} \\ x = d & \quad C_A = C_{Ad} \end{aligned} \quad \text{[II.25]}$$

cuya interpretación es evidente.

Integrando:

$$\frac{d C_A}{d x} = C_1 \quad \text{[II.26]}$$

$$C_A = C_1 x + C_2$$

Aplicando las condiciones límite se obtienen las constantes de integración:

$$C_1 = \frac{C_{Ad} - C_{A0}}{d} \quad \text{[II.27]}$$

$$C_2 = C_{A0}$$

con lo cual se tendrá, para el perfil de concentración:

$$C_A = C_{A0} - \frac{C_{A0} - C_{Ad}}{d} x \quad \text{[II.28]}$$

El flujo del componente **A** puede obtenerse a partir de la ley de Fick, en coordenadas rectangulares:

$$N_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = J_A = - D_{AB} \frac{d C_A}{d x} = D_{AB} \frac{C_{A0} - C_{Ad}}{d} \quad \text{[II.29]}$$

II.2.2.2 Aplicación: Difusión de un componente a través de otro estacionario

Considérese una fase líquida que 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** (con 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.

Se aplicará un balance de materia (componente **A**) en coordenadas rectangulares, teniendo en cuenta las siguientes particularidades del sistema:

- 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**.

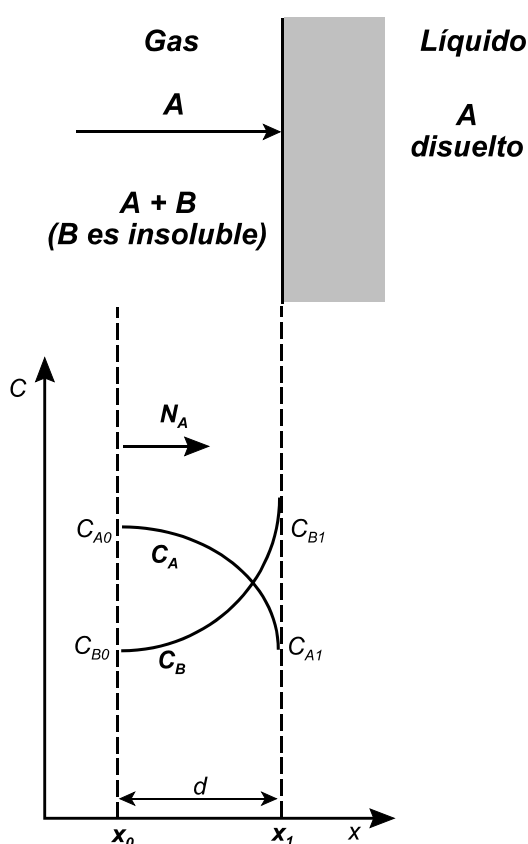


Figura II.2: Difusión de un componente a través de otro estacionario.

Por tanto, la ecuación de continuidad del componente **A** en coordenadas rectangulares se simplifica a:

$$v_x^* \frac{d C_A}{d x} = D_{AB} \frac{d^2 C_A}{d x^2} \quad [\text{II.30}]$$

Para poder integrar esta ecuación habrá que conocer v_x^* en función de las otras variables. La densidad de flujo del componente **B** podrá ponerse como:

$$N_B = C_B v_x^* + J_B = C_B v_x^* - D_{AB} \frac{d C_B}{d x} \quad [\text{II.31}]$$

como se trata de una mezcla binaria

$$\begin{aligned} C &= C_A + C_B \\ d C_A &= - d C_B \end{aligned} \quad [\text{II.32}]$$

y como el componente **B** no se difunde, $N_B = 0$, y se tendrá:

$$N_B = (C - C_A) v_x^* + D_{AB} \frac{d C_A}{d x} = 0 \quad [\text{II.33}]$$

de donde:

$$v_x^* = - \frac{D_{AB}}{C - C_A} \frac{d C_A}{d x} \quad [\text{II.34}]$$

y, por tanto, la ecuación diferencial queda de la forma:

$$- \frac{D_{AB}}{C - C_A} \left(\frac{d C_A}{d x} \right)^2 = D_{AB} \frac{d^2 C_A}{d x^2} \quad [\text{II.35}]$$

es decir:

$$\frac{d^2 C_A}{d x^2} + \frac{1}{C - C_A} \left(\frac{d C_A}{d x} \right)^2 = 0 \quad [\text{II.36}]$$

ecuación diferencial de segundo orden sin variable independiente, que habrá que integrar con las condiciones límite:

$$\begin{aligned} x &= x_0 & C_A &= C_{A0} \\ x &= x_1 & C_A &= C_{A1} \end{aligned} \quad [\text{II.37}]$$

cuya interpretación es evidente.

La resolución de este tipo de ecuación diferencial se aborda realizando los cambios de variables:

$$\begin{aligned}\frac{d C_A}{d x} &= y \\ \frac{d^2 C_A}{d x^2} &= y \frac{d y}{d C_A}\end{aligned}\quad [\text{II.38}]$$

con lo cual quedará:

$$y \frac{d y}{d C_A} + \frac{1}{C - C_A} y^2 = 0 \quad [\text{II.39}]$$

o bien:

$$\frac{d y}{y} = - \frac{d C_A}{C - C_A} \quad [\text{II.40}]$$

cuya solución es:

$$y = C_1 (C - C_A) \quad [\text{II.41}]$$

Deshaciendo el cambio de variables se obtendrá ahora:

$$\frac{d C_A}{d x} = C_1 (C - C_A) \quad [\text{II.42}]$$

cuya integración lleva a:

$$- \ln (C - C_A) = C_1 x + C_2 \quad [\text{II.43}]$$

Aplicando las condiciones límite se obtienen las constantes de integración:

$$\begin{aligned}C_1 &= \frac{1}{d} \ln \frac{C - C_{A0}}{C - C_{A1}} \\ C_2 &= - \ln (C - C_{A0}) - \ln \left(\frac{C - C_{A0}}{C - C_{A1}} \right) \frac{x_0}{d}\end{aligned}\quad [\text{II.44}]$$

con lo cual se tendrá para el perfil de concentración de **A**:

$$\ln \left(\frac{C - C_{A0}}{C - C_A} \right) = \frac{x - x_0}{d} \ln \left(\frac{C - C_{A0}}{C - C_{A1}} \right) \quad [\text{II.45}]$$

o bien, para el componente **B**:

$$\ln \left(\frac{C_{B0}}{C_B} \right) = \frac{x - x_0}{d} \ln \left(\frac{C_{B0}}{C_{B1}} \right) \quad [\text{II.46}]$$

El flujo del componente **A** respecto a un plano fijo, N_A puede calcularse teniendo en cuenta la ley de Fick y, por tanto:

$$\begin{aligned} N_A &= C_A v_x^* + J_A = C_A v_x^* - D_{AB} \frac{d C_A}{d x} \\ &= C_A \frac{N_A + N_B}{C} - D_{AB} \frac{d C_A}{d x} \end{aligned} \quad [\text{II.47}]$$

y recordando que $N_B = 0$:

$$N_A = \frac{C_A}{C} - D_{AB} \frac{d C_A}{d x} \quad [\text{II.48}]$$

de donde se obtiene finalmente:

$$N_A = - \frac{D_{AB} C}{C - C_A} \frac{d C_A}{d x} \quad [\text{II.49}]$$

En este caso, en vez de derivar el perfil, [II.45], es mucho más sencillo obtener N_A con ayuda de las ecuaciones [II.42] y [II.44]:

$$\frac{d C_A}{d x} = \frac{C - C_A}{d} \ln \left(\frac{C - C_{A0}}{C - C_{A1}} \right) \quad [\text{II.50}]$$

con lo cual:

$$N_A = \frac{D_{AB} C}{d} \ln \left(\frac{C - C_{A0}}{C - C_{A1}} \right) \quad [\text{II.51}]$$

Esta ecuación a veces se utiliza de la forma:

$$N_A = \frac{D_{AB} C}{d (C_B)_{ml}} (C_{A0} - C_{A1}) \quad [\text{II.52}]$$

siendo la concentración media logarítmica del componente **B**:

$$(C_B)_{ml} = \frac{C_{B0} - C_{B1}}{\ln \frac{C_{B0}}{C_{B1}}} \quad [\text{II.53}]$$

II.3 Balance microscópico de energía

A continuación se desarrolla, a partir de la ecuación general microscópica, la ecuación de conservación de la energía total. Para facilitar la aplicación posterior de esta ecuación se considerará un sistema en régimen estacionario de un sólido (término de velocidad nulo) de conductividad constante, representativo de numerosas situaciones reales.

Como ejemplos de aplicación práctica de la ecuación simplificada obtenida, se deducirán las ecuaciones de distribución de temperatura y los caudales de calor en dos casos:

- 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

Los distintos términos de la ecuación general microscópica, [II.1], tendrán el siguiente significado:

$$\begin{aligned} \Pi &= \rho (E_c + E_p + U) \\ \phi &= q \\ G &= - \nabla (\rho \vec{v}) + \nabla (\vec{\tau} \vec{v}) \end{aligned} \quad [\text{II.54}]$$

representando:

E_c : Energía cinética por unidad de masa.

E_p : Energía potencial por unidad de masa.

- U: Energía interna por unidad de masa.
- $\nabla(\rho \mathbf{A} \cdot \mathbf{v})$: Potencia perdida por el fluido por unidad de volumen debido a las fuerzas de presión.
 - $\nabla(\tau \mathbf{A} \cdot \mathbf{v})$: Potencia perdida por el fluido por unidad de volumen debido al rozamiento interno de las fuerzas viscosas (disipación viscosa).

Sustituyendo estos valores en la ecuación [II.1] se tendrá:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho (E_c + E_p + U) = - \nabla [\rho \mathbf{v} (E_c + E_p + U)] - \nabla q - \nabla (P \mathbf{v}) - \nabla (\tau \cdot \mathbf{v}) \quad [\text{II.55}]$$

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

II.3.2 Ecuación simplificada para sólido de conductividad constante en régimen estacionario

Si el régimen es estacionario, el término de acumulación es nulo, mientras que si se trata de un sólido, todos los términos que contienen la velocidad también lo serán, por lo que la ecuación de conservación de la energía total se simplifica a:

$$\nabla q = 0 \quad [\text{II.56}]$$

y teniendo en cuenta la ley de Fourier:

$$q = - \nabla T \quad [\text{II.57}]$$

al ser la conductividad constante permite obtener:

$$\nabla^2 T = 0 \quad [\text{II.58}]$$

II.3.2.1 Aplicación: Conducción de calor a través de paredes planas compuestas

Considérese una pared plana compuesta formada por tres materiales de distinto espesor y diferentes conductividades térmicas (constantes). Los lados externos de las

paredes 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.

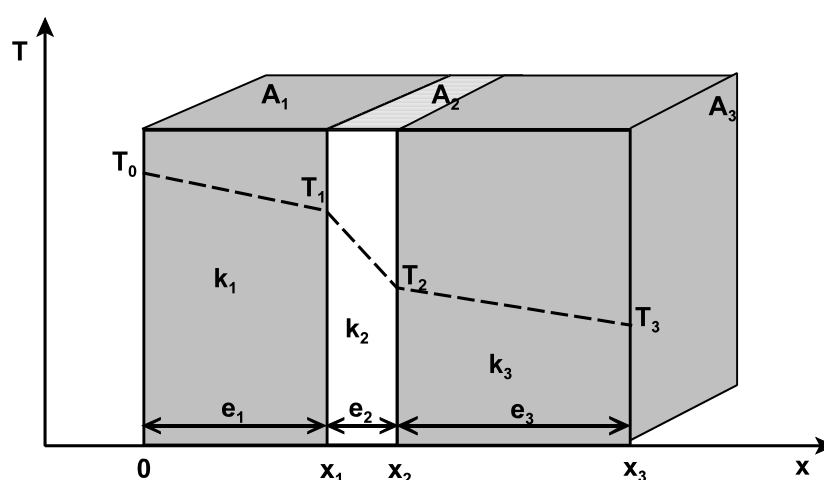


Figura II.3: Conducción de calor a través de paredes planas compuestas.

Se aplicará un balance de energía en coordenadas rectangulares teniendo en cuenta las siguientes particularidades del sistema:

- 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.

Por tanto, la ecuación de la energía en coordenadas rectangulares se simplifica

a:

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = 0 \quad \text{[II.59]}$$

Ecuación diferencial que habrá que integrar con las condiciones límites para la primera sección:

$$\begin{aligned} x = 0 & \quad T = T_0 \\ x = e_1 & \quad T = T_1 \end{aligned} \quad \text{[II.60]}$$

cuya interpretación es evidente.

Integrando:

$$\frac{dT}{dx} = C_1 \quad [\text{II.61}]$$

$$T = C_1 x + C_2 \quad [\text{II.62}]$$

Aplicando las condiciones límite se obtienen las constantes de integración:

$$C_1 = \frac{T_1 - T_0}{e_1} \quad [\text{II.63}]$$

$$C_2 = T_0$$

con lo cual se tendrá, para el perfil de temperatura:

$$T = T_0 - \frac{T_0 - T_1}{e_1} x \quad [\text{II.64}]$$

El caudal de calor puede obtenerse a partir de la ley de Fourier en coordenadas rectangulares, aplicada a la primera sección:

$$Q [W] = q A = -k_1 A_1 \frac{dT}{dx} = k_1 A_1 \frac{T_0 - T_1}{e_1} = \frac{T_0 - T_1}{\frac{e_1}{k_1 A_1}} \quad [\text{II.65}]$$

Como el caudal de calor es el mismo en todas las secciones:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{T_0 - T_1}{\frac{e_1}{k_1 A_1}} = \frac{T_1 - T_2}{\frac{e_2}{k_2 A_2}} = \frac{T_2 - T_3}{\frac{e_3}{k_3 A_3}} = \\ &= \frac{T_0 - T_3}{\frac{e_1}{k_1 A_1} + \frac{e_2}{k_2 A_2} + \frac{e_3}{k_3 A_3}} \end{aligned} \quad [\text{II.66}]$$

o bien, en forma de ley de Ohm (diferencia de potencial respecto a resistencia), considerando sistemas en serie:

$$Q = \frac{\Delta T}{R_1 + R_2 + R_3} = \frac{\Delta T}{\sum R_i} \quad [\text{II.67}]$$

II.3.2.2 Aplicación: Conducción a través de paredes cilíndricas compuestas

Considérese una pared cilíndrica compuesta formada por tres materiales de distinto espesor y diferentes conductividades térmicas (constantes). El interior del cilindro está a diferente temperatura que el exterior, 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, en estado estacionario.

Se aplicará un balance de energía en coordenadas cilíndricas teniendo en cuenta las siguientes particularidades del sistema:

- 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.

Por tanto, la ecuación de la energía en coordenadas cilíndricas se simplifica a:

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) = 0 \quad [\text{II.68}]$$

Ecuación diferencial que habrá que integrar con las condiciones límites para la primera sección:

$$\begin{aligned} r = r_0 & \quad T = T_0 \\ r = r_1 & \quad T = T_1 \end{aligned} \quad [\text{II.69}]$$

cuya interpretación es evidente.

Integrando:

$$\frac{dT}{dr} = \frac{C_1}{r} \quad [\text{II.70}]$$

$$T = C_1 \ln r + C_2 \quad [\text{II.71}]$$

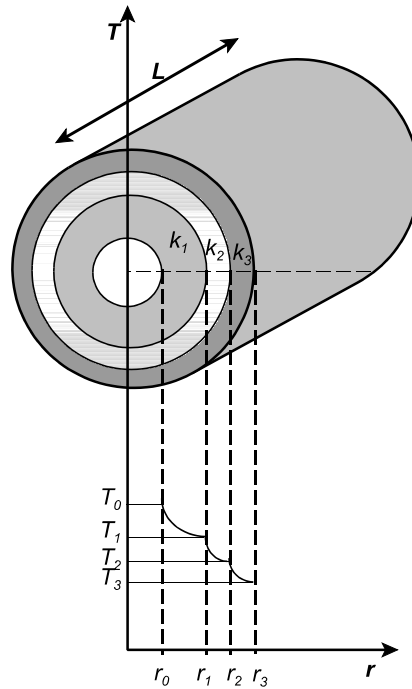


Figura II.4: Conducción de calor a través de paredes cilíndricas compuestas.

Aplicando las condiciones límite se obtienen las constantes de integración:

$$C_1 = \frac{T_1 - T_0}{\ln \frac{r_0}{r_1}} \quad [\text{II.72}]$$

$$C_2 = T_0 - \frac{T_0 - T_1}{\ln \frac{r_0}{r_1}} \ln r_0$$

con lo cual se tendrá, para el perfil de temperatura:

$$T = T_0 - \frac{T_0 - T_1}{\ln \frac{r_1}{r_0}} \ln \frac{r}{r_0} \quad [\text{II.73}]$$

El caudal de calor puede obtenerse a partir de la ley de Fourier en coordenadas cilíndricas, aplicada a la primera sección:

$$Q [W] = q A = - k_1 2 \pi L r \frac{dT}{dr} = 2 \pi k_1 L \frac{T_0 - T_1}{\ln \frac{r_1}{r_0}} =$$

$$= \frac{T_0 - T_1}{\ln \frac{r_1}{r_0}} \frac{2 \pi k_1 L}{1} \quad [II.74]$$

Es frecuente expresar esta ecuación en función del espesor de la sección de la pared (e_1) y del área media logarítmica (A_{1ml}):

$$Q = \frac{T_0 - T_1}{\frac{e_1}{k_1 A_{1ml}}} \quad [II.75]$$

ya que el área media logarítmica es, por definición:

$$A_{1ml} = \frac{A_1 - A_0}{\ln \frac{A_1}{A_0}} = \frac{2 \pi L (r_1 - r_0)}{\ln \frac{2 \pi L r_1}{2 \pi L r_0}} = \frac{2 \pi L e_1}{\ln \frac{r_1}{r_0}} \quad [II.76]$$

Como el caudal de calor es el mismo en todas las secciones:

$$Q = \frac{T_0 - T_1}{\frac{e_1}{k_1 A_{1ml}}} = \frac{T_1 - T_2}{\frac{e_2}{k_2 A_{2ml}}} = \frac{T_2 - T_3}{\frac{e_3}{k_3 A_{3ml}}} =$$

$$= \frac{T_0 - T_3}{\frac{e_1}{k_1 A_{1ml}} + \frac{e_2}{k_2 A_{2ml}} + \frac{e_3}{k_3 A_{3ml}}} \quad [II.77]$$

II.4 Balance microscópico de cantidad de movimiento

A continuación se desarrolla, a partir de la ecuación general microscópica, la ecuación de conservación de cantidad de movimiento. Para facilitar la aplicación posterior de esta ecuación se considerará un sistema en régimen estacionario de un fluido incompresible (densidad constante) de viscosidad constante, representativo de numerosas situaciones reales.

Como ejemplos de aplicación práctica de la ecuación simplificada obtenida, se deducirán las ecuaciones de distribución de temperatura y los caudales de calor en dos casos:

- 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

Los distintos términos de la ecuación general, [II.1], tendrán el siguiente significado:

$$\begin{aligned}\Pi &= \rho \vec{v} \\ \phi &= - \vec{R} \\ \mathbf{G} &= - \nabla P + \rho \mathbf{g}\end{aligned}\quad [\text{II.78}]$$

representando:

- $\mathbf{R}$: Tensor esfuerzo o densidad de flujo de cantidad de movimiento, ejercido por el fluido.
- ∇P : Fuerza por unidad de volumen debida a la presión ejercida por el fluido.
- $\rho \mathbf{g}$: Fuerza gravitatoria por unidad de volumen ejercida sobre el fluido.

Sustituyendo estos valores en la ecuación [II.1] se tendrá:

$$\frac{\partial (\rho \vec{v})}{\partial t} = - \nabla \cdot (\rho \vec{v} \cdot \vec{v}) + \nabla \vec{R} - \nabla P + \rho \vec{g} \quad [\text{II.79}]$$

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

II.4.2 Ecuación simplificada para fluido incompresible de viscosidad constante en régimen estacionario

Si el régimen es estacionario, el término de acumulación es nulo, mientras que si la densidad es constante, es aplicable la ecuación de continuidad:

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad [\text{II.80}]$$

En cuanto a la densidad de flujo, si la viscosidad es constante, se cumplirá la ley de Newton (fluido newtoniano):

$$\vec{R} = \mu \nabla \vec{v} \quad [\text{II.81}]$$

lo que permite obtener:

$$\mu \nabla^2 \vec{v} - \nabla P + \rho \vec{g} = 0 \quad [\text{II.82}]$$

II.4.2.1 Aplicación: Descenso de una película líquida por una pared vertical

Considérese un fluido de viscosidad y densidad constantes que 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, así como la expresión para el caudal volumétrico.

Se aplicará un balance de cantidad de movimiento en coordenadas rectangulares, teniendo en cuenta las siguientes particularidades del sistema:

- La única componente no nula de la velocidad es $\mathbf{v}_z$.
- La velocidad $\mathbf{v}_z$ 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.

Es decir:

$$\begin{aligned} v_z &= v_z(x) \\ \nabla P &= 0 \\ g &= g_z \end{aligned} \quad [\text{II.83}]$$

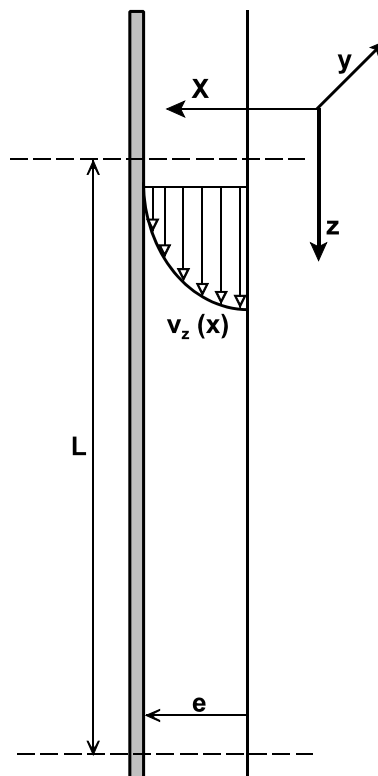


Figura II.5: Descenso de una película líquida por una pared vertical.

Por lo tanto, la ecuación de movimiento en coordenadas rectangulares se simplifica a:

$$\mu \frac{d^2 v_z}{d x^2} + \rho g = 0 \quad [\text{II.84}]$$

Ecuación diferencial que habrá que integrar con las condiciones límite (se fija el origen de coordenadas sobre la superficie de la película para obtener ecuaciones más sencillas:

$$\begin{aligned} x = e & \quad v_z = 0 \\ x = 0 & \quad \frac{d v_z}{d x} = 0 \end{aligned} \quad \text{[II.85]}$$

es decir, en la pared la viscosidad frena el avance del fluido hasta detenerlo completamente, mientras que en la superficie de la película su velocidad será máxima, al ser máximo su alejamiento de la pared.

Integrando:

$$\frac{d^2 v_z}{d x^2} = - \frac{\rho g}{\mu} \quad \text{[II.86]}$$

$$\frac{d v_z}{d x} = - \frac{\rho g}{\mu} x + C_1 \quad \text{[II.87]}$$

$$v_z = - \frac{\rho g}{2 \mu} x^2 + C_1 x + C_2 \quad \text{[II.88]}$$

Aplicando las condiciones límite se obtienen las constantes de integración:

$$\begin{aligned} C_1 &= 0 \\ C_2 &= \frac{\rho g e^2}{2 \mu} \end{aligned} \quad \text{[II.89]}$$

con lo cual se tendrá, para el perfil de velocidad:

$$v_z = \frac{\rho g e^2}{2 \mu} \left[1 - \left(\frac{x}{e} \right)^2 \right] \quad \text{[II.90]}$$

Teniendo en cuenta que la velocidad media en una sección transversal de la película se define de la forma:

$$\langle v_z \rangle = \frac{\int v_z dS}{\int dS} \quad [\text{II.91}]$$

se podrá poner:

$$\begin{aligned} \langle v_z \rangle &= \frac{L \int_0^e v_z dx}{L e} = \frac{1}{e} \int_0^e v_z dx = \\ &= \frac{\rho g e^2}{2 \mu} \int_0^1 \left[1 - \left(\frac{x}{e} \right) \right] d \left(\frac{x}{e} \right) = \\ &= \frac{\rho g e^2}{2 \mu} \left(1 - \frac{1}{3} \right) = \frac{\rho g e^2}{3 \mu} \end{aligned} \quad [\text{II.92}]$$

Como el caudal volumétrico está definido como:

$$Q = \langle v_z \rangle S = \langle v_z \rangle L e \quad [\text{II.93}]$$

se podrá poner:

$$Q = \frac{\rho g e^2}{3 \mu} L e = \frac{\rho g L e^3}{3 \mu} \quad [\text{II.94}]$$

II.4.2.2 Aplicación: Circulación de un líquido por un tubo horizontal

Considérese un fluido de viscosidad y densidad constantes que fluye por un tubo horizontal de radio **R** y longitud **L** en estado estacionario (**Figura II.6**). Se desea obtener el perfil de velocidad en el interior del tubo, así como la expresión para el caudal volumétrico.

Se aplicará un balance de cantidad de movimiento en coordenadas cilíndricas teniendo en cuenta las siguientes particularidades del sistema:

- 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.

Es decir:

$$v_z = v_z(r)$$

$$\nabla P = \frac{dP}{dz} \quad [\text{II.95}]$$

$$g = 0$$

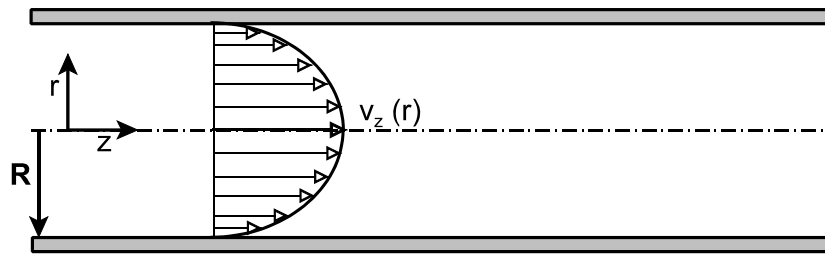


Figura II.6: Circulación de un líquido por un tubo horizontal.

Por lo tanto, la ecuación de movimiento en coordenadas cilíndricas se simplifica

a:

$$\mu \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv_z}{dr} \right) \right] - \frac{dP}{dz} = 0 \quad [\text{II.96}]$$

Obsérvese que al variar la presión sólo a lo largo del tubo, puede integrarse esta variación de forma independiente entre los dos extremos del tubo (de longitud L), obteniéndose:

$$\mu \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv_z}{dr} \right) \right] = \frac{\Delta P}{L} \quad [\text{II.97}]$$

Ecuación diferencial que habrá que integrar con las condiciones límite:

$$\begin{aligned} r = R & \quad v_z = 0 \\ r = 0 & \quad \frac{dv_z}{dr} = 0 \end{aligned} \quad [\text{II.98}]$$

es decir, en la pared del tubo, la viscosidad frena el avance del fluido hasta detenerlo completamente, mientras que en el centro del tubo su velocidad será máxima, al ser máximo su alejamiento de la pared.

Integrando:

$$\frac{d}{d r} \left(r \frac{d v_z}{d r} \right) = \frac{\Delta P}{\mu L} r \quad [\text{II.99}]$$

$$\frac{d v_z}{d r} = \frac{\Delta P}{2 \mu L} r + \frac{C_1}{r} \quad [\text{II.100}]$$

$$v_z = \frac{\Delta P}{2 \mu L} r^2 + C_1 \ln r + C_2 \quad [\text{II.101}]$$

Aplicando las condiciones límite se obtienen las constantes de integración:

$$C_1 = 0$$

$$C_2 = - \frac{\Delta P}{4 \mu L} R^2 \quad [\text{II.102}]$$

con lo cual se tendrá, para el perfil de velocidad:

$$v_z = \frac{(- \Delta P) R^2}{4 \mu L} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad [\text{II.103}]$$

Teniendo en cuenta la definición de velocidad media, para una sección transversal de tubo se podrá poner:

$$\begin{aligned}
 \langle v_z \rangle &= \frac{2 \pi \int_0^R v_z r \, dr}{\pi R^2} = \frac{2}{R^2} \int_0^R v_z r \, dr = \\
 &= \frac{(-\Delta P) R^2}{2 \mu L} \int_0^1 \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \left(\frac{r}{R} \right) d \left(\frac{r}{R} \right) = \quad \text{[II.104]} \\
 &= \frac{(-\Delta P) R^2}{2 \mu L} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} \right) = \frac{(-\Delta P) R^2}{8 \mu L}
 \end{aligned}$$

Y considerando la definición del caudal volumétrico, se tendrá, finalmente:

$$Q = \frac{(-\Delta P) R^2}{8 \mu L} \pi R^2 = \frac{\pi (-\Delta P) R^4}{8 \mu L} \quad \text{[II.105]}$$

expresión de la conocida ecuación de Poiseuille, o más correctamente, de Hagen-Poiseuille.

BIBLIOGRAFÍA

- **Bird, R.B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N.;** *“Fenómenos de transporte”*, Ed. Reverté, Barcelona (1975).
- **Calleja, G. y otros;** *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Costa, E. y otros;** *“Ingeniería Química. 2.- Fenómenos de transporte”*, Ed. Alhambra, Madrid (1984).
- **Costa, J. y otros;** *“Curso de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).
- **Felder, R.M. y Rousseau, R.W.;** *“Principios elementales de los procesos químicos”*, 2ª ed., Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington (1991).

TEMA III:

INTRODUCCIÓN AL FLUJO DE FLUIDOS

Se estudian en primer lugar los fundamentos básicos del comportamiento de los fluidos en circulación por el interior de conducciones (flujo interno). Se presenta una clasificación de los fluidos atendiendo a su comportamiento reológico, así como las ecuaciones básicas que describen el movimiento de los fluidos y las pérdidas de energía por rozamiento para poder calcular la potencia necesaria para el flujo. A continuación se estudian los aspectos fundamentales del flujo externo de fluidos, que permiten caracterizar el flujo a través de lechos porosos de partículas sólidas, la operación de fluidización y el flujo bifásico de las columnas de relleno.

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Conceptos: Unidades, balances de materia, balances de energía, regímenes de circulación.

Transporte de cantidad de movimiento: Transporte microscópico, ley de Newton, ecuación de Poiseuille.

ÍNDICE

III.1 La Mecánica de Fluidos

III.2 Ley de Newton: Reología

III.3 Flujo interno: Ecuaciones básicas

III.3.1 Pérdidas por rozamiento

III.3.2 Pérdidas menores

III.3.3 Impulsión del fluido

III.4 Flujo externo: Ecuaciones básicas

III.5 Flujo a través de lechos de partículas

III.6 Fluidización

III.7 Flujo bifásico a través de un lecho: Inundación

III.1 La Mecánica de Fluidos

La circulación de los fluidos tiene gran importancia, no sólo en Ingeniería Química sino en casi todas las ramas de la Ingeniería, hasta el punto de constituir su estudio una disciplina con identidad propia, conocida como “Mecánica de Fluidos”. Su importancia se basa en que el estudio del movimiento de los fluidos (líquidos y gases) es fundamental para comprender y predecir su comportamiento en muy diversas situaciones, tanto de interés práctico inmediato (bombeo de agua de un pozo, diseño de un sistema de riego) como de interés industrial (diseño de gaseoductos y oleoductos, estudio de perfiles aerodinámicos en túneles de viento).

Los fundamentos del comportamiento de los fluidos están basados en las mismas ecuaciones, que describen las características más destacadas de su movimiento (velocidad y presión) y las pérdidas de energía que se producen por rozamiento, y que pueden ser usadas tanto para calcular la potencia necesaria para el flujo como para medir su caudal. Ambas variables del flujo, la velocidad y la presión, están directamente influenciadas por el rozamiento que el fluido experimenta durante su movimiento, y que se opone a él (viscosidad).

El flujo de fluidos tiene interés en Ingeniería Química tanto en la circulación por el interior de una conducción o dispositivo (**flujo interno**), como alrededor de cuerpos sólidos sumergidos en el seno del fluido (**flujo externo**). En ambos casos el rozamiento entre el sólido y el fluido influye decisivamente sobre la velocidad relativa entre ambos, pero las ecuaciones que describen ambos tipos de flujo son diferentes, por lo que es necesario considerarlos por separado.

III.2 Ley de Newton: Reología

Como es sabido, la ecuación cinética que expresa la velocidad de transporte molecular de cantidad de movimiento es la **ley de Newton**:

$$\tau_{zx} \left[\frac{N}{m^2} \right] = - \mu \frac{dv_x}{dz} \quad [III.1]$$

es decir, una ecuación experimental que expresa la proporcionalidad entre el gradiente de velocidad del fluido, dv_x/dz , y la tensión rasante de rozamiento que resulta, τ_{zx} , y en la que la constante de proporcionalidad, μ , es la denominada **viscosidad** del fluido, que es una propiedad física del mismo, sólo dependiente de la temperatura (y algo de la presión). Los fluidos que obedecen la ecuación definida por la ley de Newton se conocen como **fluidos newtonianos**, perteneciendo a este grupo todos los gases y la mayoría de los líquidos utilizados en la industria química.

Sin embargo, hay una gran variedad de fluidos de naturaleza compleja, como los líquidos de elevado peso molecular, ciertas mezclas de líquidos, suspensiones o emulsiones, que no se comportan de acuerdo con la ley de Newton, por lo que se conocen como **fluidos no newtonianos**. En estos casos no puede hablarse de la viscosidad como propiedad física del fluido, sino sólo de una “viscosidad aparente” (μ_a), variable con la tensión rasante. La caracterización de estos fluidos se realiza mediante ensayos del tipo esfuerzo-deformación, lo que implica su inclusión en la disciplina que se ocupa de los cuerpos deformables y que se conoce como **Reología**.

Se conocen dos grandes grupos de fluidos no newtonianos, según dependan o no del tiempo que se mantiene la deformación, no sólo del valor de ésta:

- Fluidos independientes del tiempo
- Fluidos dependientes del tiempo

En los **fluidos no newtonianos independientes del tiempo (Figura III.1)**, la relación entre el esfuerzo y el gradiente de velocidad no es lineal, pudiendo ser, a su vez:

- **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, τ_0 , denominado “esfuerzo de deformación umbral”, que debe ser superado para que el compuesto comience a fluir, existiendo, a su vez, dos comportamientos:

- **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).

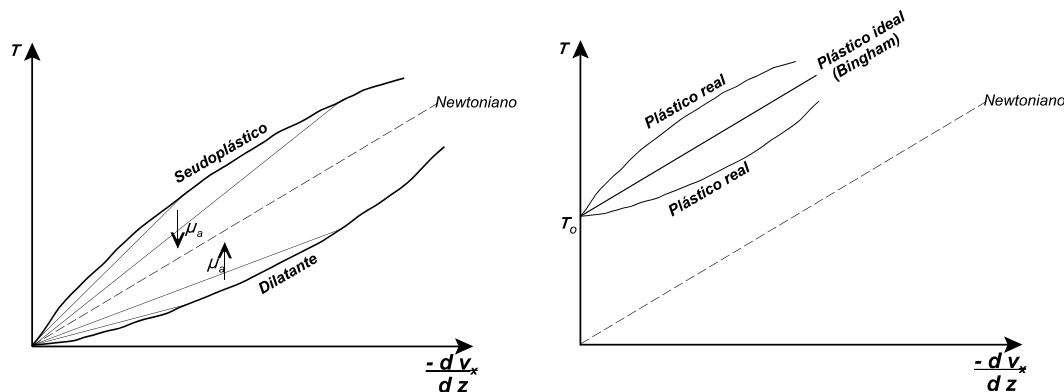


Figura III.1: Fluidos no newtonianos independientes del tiempo.

En los **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. Su estructura se modifica progresivamente por aplicación del esfuerzo de forma dinámica, pudiendo predominar uno de los dos comportamientos:

- **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).

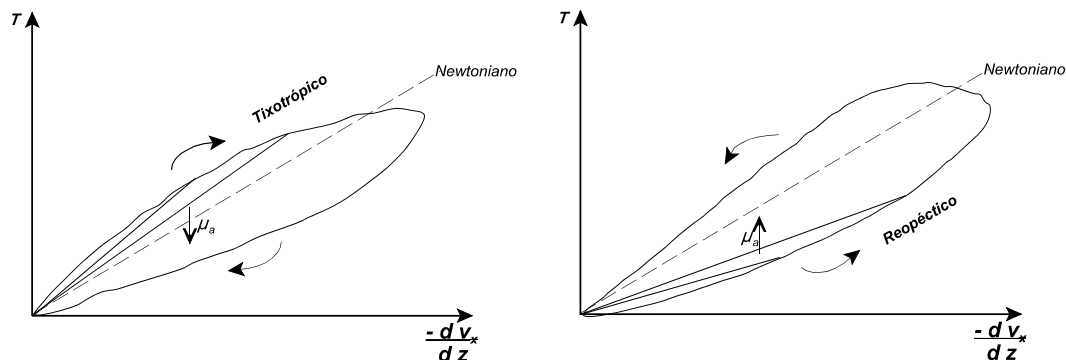


Figura III.2: Fluidos no newtonianos dependientes del tiempo.

III.3 Flujo interno: Ecuaciones básicas

La circulación de un fluido por el interior de una conducción se produce siempre con una pérdida de energía por rozamiento, debida a la viscosidad del propio fluido. De no ser repuesta esta energía mediante algún dispositivo externo, el rozamiento haría que el fluido perdiera energía cinética, presión o alguna otra forma de energía asociada al flujo, llegando incluso a impedir su circulación. Así pues, el adecuado diseño de una instalación por donde han de circular fluidos implica el cálculo de esas pérdidas de energía por rozamiento y de la potencia necesaria para impulsarlos a fin de compensar sus efectos. Para ello se utilizarán las ecuaciones deducidas a partir de balances de materia, energía y cantidad de movimiento, considerándose el caso más simple, si bien por ello no menos representativo, de que el fluido es incompresible (densidad constante) y circula en estado estacionario (invariante con el tiempo).

El balance macroscópico de materia aplicado a un elemento de conducción como el mostrado en la **Figura III.3** lleva a la denominada **ecuación de continuidad**:

$$\rho Q_1 = \rho Q_2 \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \quad \text{[III.2]}$$

o bien:

$$v_1 S_1 = v_2 S_2 \quad \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right] \quad \text{[III.3]}$$

Por otro lado, el **balance de energía total** aplicado al mencionado elemento da como resultado:

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U + \Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) = Q + W \quad \left[\frac{J}{kg} \right] \quad [III.4]$$

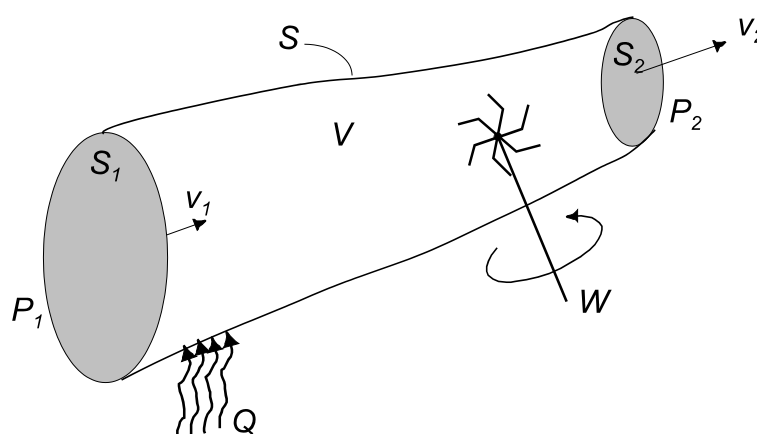


Figura III.3: Elemento macroscópico de fluido.

Teniendo en cuenta que en la circulación de fluidos por conducciones los factores más significativos del balance de energía son las formas mecánicas y el trabajo, los términos de variación de energía interna y de calor pueden considerarse despreciables, si bien será necesario tener en cuenta que el rozamiento debido al movimiento del fluido hace que una parte de la energía mecánica siempre se convierta en calor de forma irreversible. En consecuencia siempre habrá un término positivo denominado **perdidas por rozamiento**, que se representa como:

$$\sum F = \Delta U - Q \quad [III.5]$$

y que hace que el balance de energía total tome la forma:

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) + \sum F = W \quad [III.6]$$

que corresponde al **balance de energía mecánica** o ecuación de **Bernuilli**.

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

$$\left(\frac{v_2^2}{2 \alpha_2} - \frac{v_1^2}{2 \alpha_1} \right) + g (z_2 - z_1) + \frac{P_2}{\rho_2} - \frac{P_1}{\rho_1} + \sum F = W \quad [\text{III.7}]$$

donde se ha incluido el factor de corrección, α , de la velocidad, según el régimen de circulación del fluido, definido como:

$$\alpha = \frac{v^2}{v_e^2} \quad [\text{III.8}]$$

que para régimen laminar tiene el valor **0,5** y para régimen turbulento tiene el valor **1**.

Pueden demostrarse los valores de α si se tienen en cuenta las correspondientes definiciones de velocidad que intervienen en su cálculo. En efecto, la velocidad media de la corriente, v (que es la que se utiliza en las ecuaciones porque es la más fácil de medir), definida como:

$$v = \frac{\int u \, dS}{S} = \frac{\int_0^R u \, 2 \pi r \, dr}{\pi R^2}$$

no tiene por qué coincidir con la velocidad que le proporciona a la masa del fluido su energía cinética y que se conoce como “velocidad eficaz”, v_e :

$$v_e = \sqrt{\frac{E_c}{\frac{1}{2} M}} = \sqrt{\frac{\int_0^R \pi \rho u^3 r \, dr}{\frac{1}{2} \rho v \pi R^2}}$$

Sus respectivos valores dependerán de la distribución de velocidades en el interior de la conducción, $u = u(r)$, pudiendo comprobarse que, en régimen laminar:

$$u = \frac{(-\Delta P) R^2}{4 \mu L} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]$$

$$\alpha = 0,5$$

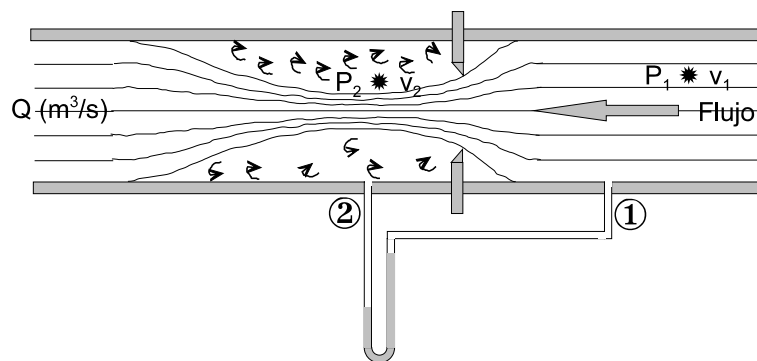
y en régimen turbulento:

$$u = v$$

$$\alpha = 1$$

Obsérvese que si cada uno de los términos de la ecuación de Bernuilli (ecuación [III.7]) se dividiere por la aceleración de la gravedad, g (m^2/s), quedarían expresados en unidades de longitud, denominados “cargas”. Es por ello por lo que el término de pérdida de energía por rozamiento suele denominarse **pérdida de carga**, casi siempre de forma independiente a las unidades en que venga expresado.

Una de las aplicaciones más interesantes de la ecuación de Bernuilli es la medida de caudales de un fluido mediante métodos dinámicos materializados en los denominados “medidores de orificio” (diafragmas, venturímetros y boquillas). Se trata de provocar un estrechamiento en la conducción por la que circula el fluido, a cuyos lados se conectan las ramas de un manómetro en U, según se muestra en la Figura:



Aplicando la ecuación de Bernuilli a sendos lados del orificio:

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

- Considerando que el régimen de circulación no varía:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$$

- Como el tubo es horizontal:

$$z_1 = z_2$$

- Considerando despreciable el rozamiento:

$$\sum F = 0$$

- Al no haber impulsión externa:

$$W = 0$$

Queda, pues, la ecuación simplificada:

$$\frac{v_2^2}{2\alpha} - \frac{v_1^2}{2\alpha} + \frac{1}{\rho} (P_2 - P_1) = 0$$

Utilizando la ecuación de continuidad para relacionar ambas velocidades:

$$v_1 = \frac{S_2}{S_1} v_2 = \frac{D_1^2}{D_2^2} v_2 = \beta v_2$$

habiéndose designado como β el cociente entre diámetros.

Si la caída de presión se mide como diferencia de alturas de líquido manométrico y éste es el mismo que circula por la conducción:

$$P_1 - P_2 = \rho g \Delta h$$

y, por tanto:

$$v_2 = \sqrt{\frac{2 \alpha g \Delta h}{1 - \beta^4}}$$

y el caudal en función de la caída de presión se obtiene finalmente teniendo en cuenta se definición:

$$Q = S_2 v_2 = S_2 \sqrt{\frac{2 \alpha g \Delta h}{1 - \beta^4}} = \left(S_2 \sqrt{\frac{2 \alpha g}{1 - \beta^4}} \right) \sqrt{\Delta h}$$

Generalmente es necesario corregir esta ecuación introduciendo un coeficiente empírico, denominado, “coeficiente de descarga”, C_D , dependiente del

número de Reynolds, del diámetro del orificio y de su forma. Se tiene así, en definitiva:

$$Q_{real} = C_D \left(S_2 \sqrt{\frac{2 \alpha g}{1 - \beta^4}} \right) \sqrt{\Delta h}$$

ecuación resultante de la aplicación de la ecuación de Bernuilli, que permite obtener el caudal de un fluido midiendo la caída de presión que se produce a través de un dispositivo de orificio cuyas características sean conocidas.

III.3.1 Pérdidas por rozamiento

El término de energía perdida por rozamiento que experimenta el fluido como consecuencia de su viscosidad muchas veces puede ser importante, por lo que se hace necesaria su evaluación. El cálculo se realiza en función de la velocidad media del fluido, de sus propiedades, de las características de la conducción y, lo que es más importante, del régimen de circulación.

Para **régimen laminar**, se utiliza principalmente la **ecuación de Poiseuille**, deducida de un balance de cantidad de movimiento en una conducción cilíndrica:

$$Q \left[\frac{m^3}{s} \right] = \frac{\pi (-\Delta P) R^4}{8 \mu L} \quad [III.9]$$

de donde, recordando que $Q = vA$, se puede obtener:

$$\sum F \left[\frac{J}{kg} \right] = \frac{-\Delta P}{\rho} = \frac{32 \mu v L}{\rho D^2} \quad [III.10]$$

Para **régimen turbulento** es necesario recurrir a una ecuación empírica, que puede obtenerse por análisis dimensional y que se conoce como **ecuación de Fanning**:

$$\sum F \left[\frac{J}{kg} \right] = \frac{-\Delta P}{\rho} = 2 f \frac{v^2 L}{D} \quad [III.11]$$

donde f representa el denominado **factor de rozamiento**, parámetro empírico que depende de las propiedades del fluido y de las características de la conducción, principalmente, de su rugosidad, ϵ .

La rugosidad de la conducción, expresada generalmente como **rugosidad relativa**, ϵ/D , adimensional, se determina a partir de datos experimentales, que se representan gráficamente como en la **Figura III.4** para distintos tipos de materiales. Obsérvese que este parámetro puede variar considerablemente con el paso del tiempo (abrasión, depósitos), en cuyo caso, su estimación es difícil.

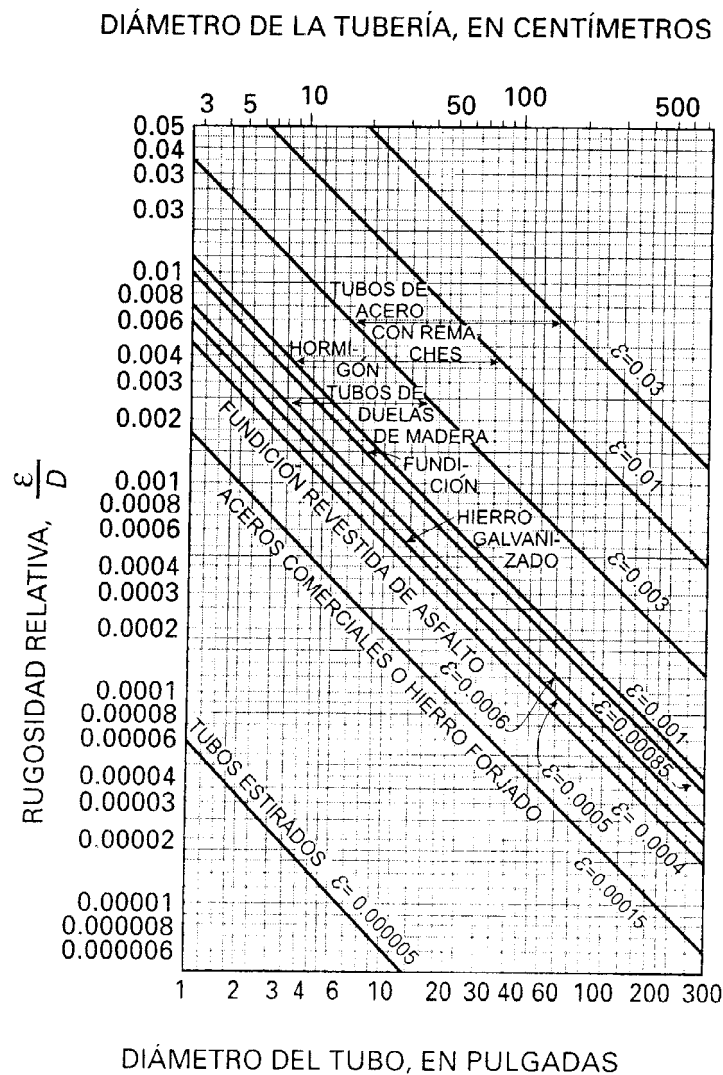


Figura III.4: Rugosidades relativas de distintos materiales.

Conocida la rugosidad relativa junto con el resto de las variables, el valor del factor de rozamiento, f , puede obtenerse a partir de correlaciones empíricas, como el **gráfico de Moody**, mostrado en la **Figura III.5**.

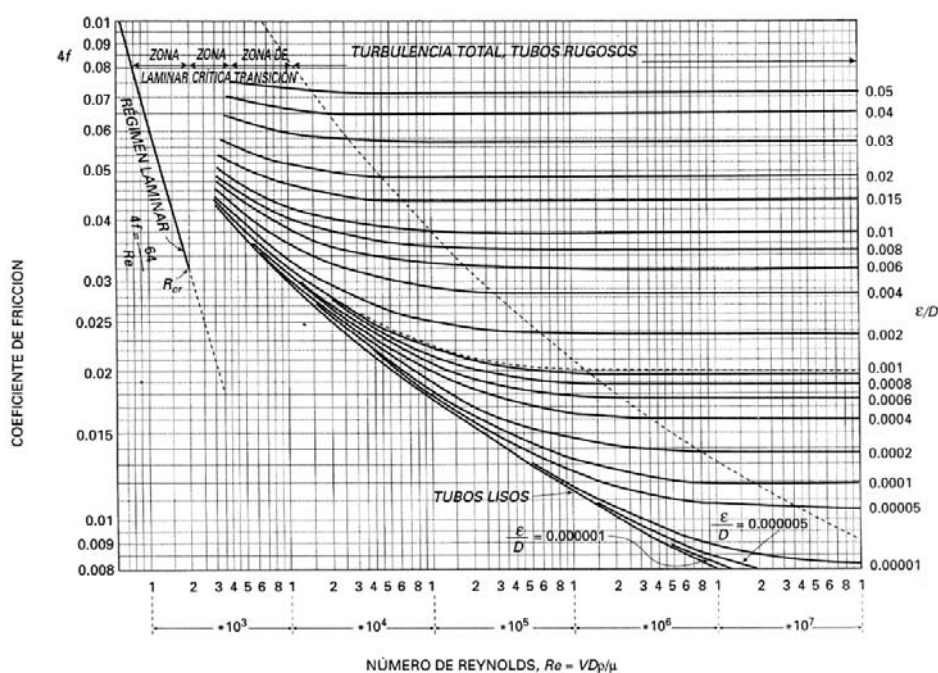


Figura III.5: Gráfico de Moody (factor de fricción en función del módulo de Reynolds).

III.3.2 Pérdidas menores

La pérdida de carga calculada hasta ahora es sólo una parte de la pérdida de energía por rozamiento total que se produce en las conducciones, pues corresponde únicamente a los tramos rectos de tubería. La presencia de codos, uniones, válvulas y otros accesorios que provocan cambios de dirección o de sección de paso producen pérdidas de carga adicionales. Si bien estos accesorios o “accidentes” provocan pérdidas de carga individuales pequeñas (de ahí que se denominen “pérdidas menores”), su contribución total puede llegar a ser muy considerable, por lo que se hace necesaria su evaluación.

El valor de estas pérdidas menores es función de la geometría del accesorio, de la rugosidad y de la energía cinética que posee el fluido a su paso por el accidente, por

lo que su determinación ha de ser empírica. Generalmente se utiliza para ello la propia ecuación de Fanning, sustituyendo la longitud de la conducción, L , por una “longitud equivalente”, L_e , o longitud de conducción recta que produciría la misma pérdida de carga que el accidente correspondiente. Evidentemente, en la ecuación se incluirá la suma de todas las longitudes que hubiera.

Los valores de la longitud equivalente de cada accidente se han determinado experimentalmente y se encuentran tabulados o representados en nomogramas como el que muestra la **Figura III.6**.

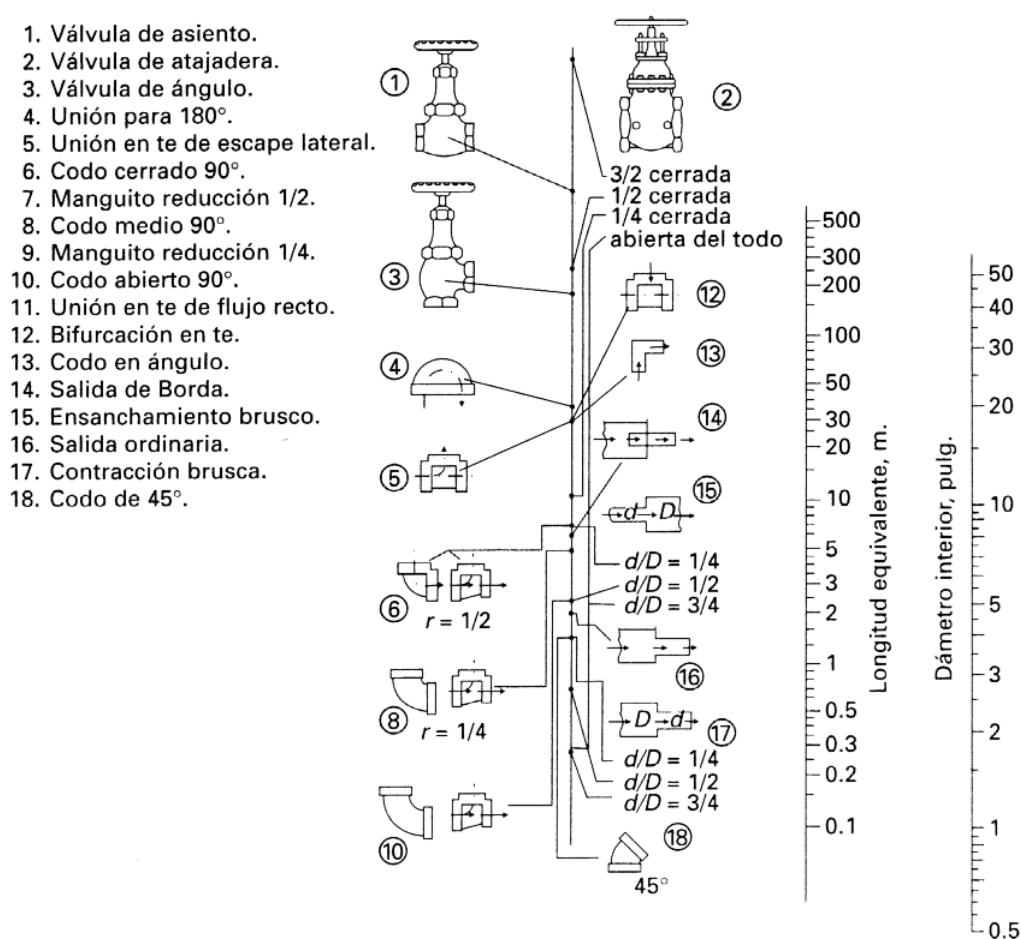


Figura III.6: Longitudes equivalentes de diversos accesorios.

III.3.3 Impulsión del fluido

La energía necesaria que debe suministrarse al fluido para lograr su impulsión, **W**, se calcula a partir de la ecuación de Bernuilli una vez que se conocen todos sus términos. Generalmente suele expresarse como potencia suministrada, es decir:

$$P [w] = W \left[\frac{J}{kg} \right] \cdot Q \left[\frac{m^3}{s} \right] \cdot \rho \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad [III.12]$$

Obsérvese que ésta sería la potencia teórica o potencia útil que habría de comunicársele al fluido. Como es evidente, no toda la potencia que se requiere para accionar el equipo de impulsión o potencia de accionamiento, se convierte en potencia útil, debido a las pérdidas por rozamiento y otras causas diversas en las partes móviles del dispositivo de impulsión. Esto lleva a definir el **rendimiento**, η , como:

$$\eta = \frac{\text{Potencia útil}}{\text{Potencia de accionamiento}} \quad [III.13]$$

La **impulsión de líquidos** lleva asociada dos fenómenos, cuya consideración cuantitativa excede es este estudio, pero que es necesario reseñar, debido a su importancia:

- **Cavitación:** Es un fenómeno que se produce cuando la presión en algún punto de una conducción desciende por debajo de la presión de vapor del líquido que circula por ella, lo que puede suceder cuando una bomba ha de succionar un líquido de un depósito más bajo (un pozo) o cuando ha de bombear un líquido de temperatura próxima a la de ebullición. El líquido se evaporará y se originarán en su interior “cavidades” o burbujas de vapor que, arrastradas por la corriente llegan a zonas en que reina una presión más elevada (interior de la bomba), con lo que se produce una condensación violenta del vapor. Si esta condensación se produce en contacto con un sólido, las presiones locales pueden ser tan altas que causan perforaciones en el sólido, destruyendo la máquina. Para evitar este fenómeno debe haber una presión suficiente a la entrada de la bomba, que queda recogida en el concepto de **carga neta positiva de aspiración, NPSH**, (**Net Positive Suction Head**), dato proporcionado por el fabricante, que indica que

si la presión del sistema a la entrada de la bomba es superior a este valor, la bomba podrá instalarse sin problemas de cavitación.

- **Golpe de ariete:** Es un fenómeno que se produce en régimen no estacionario, al detener bruscamente el flujo de un líquido, cerrando una válvula o parando una bomba. La parada abrupta transforma la energía cinética del fluido en una onda de presión que se propaga a través de la conducción pudiendo ocasionar roturas en la misma. El método más utilizado para controlar el golpe de ariete en las bombas es la colocación de un tanque hidroneumático, en el que las sobrepresiones son absorbidas por la cámara de aire que se encuentra en su interior.

La **impulsión de gases** está basada en los mismos principios que la impulsión de líquidos, teniendo en cuenta que al ser los gases compresibles, puede reducirse el volumen considerablemente cuando se eleva la presión. Además, al producirse la compresión del gas se genera calor por efecto Joule; si se efectúa una compresión isotérmica (disipando totalmente el calor), el trabajo de compresión será mínimo, si se efectúa una compresión adiabática (aislando la unidad de compresión), el trabajo de compresión será máximo. En la práctica, la situación real es intermedia y se denomina “compresión politrópica”. Como este estudio se ha limitado a los fluidos incompresibles, no se considerará cuantitativamente la influencia de estos fenómenos sobre los rendimientos de los dispositivos de impulsión de gases (ventiladores, soplantes y compresores).

III.4 Flujo externo: Ecuaciones básicas

El flujo externo es la circulación de un fluido alrededor de un objeto sumergido en su seno. Tiene interés en el estudio de algunas operaciones de separación fluido-sólido (sedimentación, filtración), en operaciones básicas relacionadas con lechos de partículas (fluidización) y en la circulación de fluidos entre bloques de tubos (cambiadores de calor); además es fundamental en ingeniería naval y aeronáutica. El estudio de este tipo de flujo trata de obtener la relación existente entre la velocidad libre del fluido que se aproxima al cuerpo sumergido y la fuerza resistente que se opone a este flujo, calculando el factor de rozamiento correspondiente, que incluye el rozamiento de forma.

Ésta es precisamente una de las dificultades adicionales: las diversas formas no geométricas que poseen las partículas reales obligará a caracterizar éstas en función de módulos geométricos que permitan un acercamiento teórico al sistema.

Se definen, pues, los siguientes parámetros para caracterizar una partícula:

- **Diámetro de partícula, d_p :** Diámetro de la esfera que posee el mismo volumen que la partícula:

$$\frac{1}{6} \pi d_p^3 = V_p \quad [\text{III.14}]$$

de donde:

$$d_p [m] = \left(\frac{6}{\pi} V_p \right)^{\frac{1}{3}} \quad [\text{III.15}]$$

- **Esfericidad, ψ :** Relación entre la superficie de una esfera que posee el mismo volumen que la partícula y la superficie real de la partícula:

$$\psi [-] = \frac{\pi d_p^2}{S_p} \quad [\text{III.16}]$$

- **Superficie específica, S_o :** Superficie de la partícula por unidad de volumen de la partícula:

$$S_o \left[\frac{m^2}{m^3} \right] = \frac{\frac{\pi d_p^2}{\psi}}{\frac{\pi d_p^3}{6}} = \frac{6}{\psi d_p} \quad [\text{III.17}]$$

Así pues, para calcular el rozamiento que ejerce el fluido sobre el sólido, se considerará, en primer lugar, la fuerza de rozamiento por unidad de superficie o “tensión rasante”, que viene dada por la ley de Newton de la viscosidad, para transporte molecular. Sin embargo, la ecuación cinética que expresa la velocidad de transporte convectivo de cantidad de movimiento se suele poner de la forma, si la superficie sólida es plana:

$$\tau_o \left[\frac{N}{m^2 \cdot s^2} \right] = \frac{F_o}{A} = - \frac{1}{2} f \rho v^2 \quad [\text{III.18}]$$

No obstante, cuando se trata de un cuerpo sumergido con una determinada geometría que obliga a una alteración brusca de la dirección del flujo, además del rozamiento ordinario superficial, se produce un rozamiento adicional motivado por los cambios de dirección del fluido, denominado “rozamiento de forma”, que depende de la geometría del sólido y de las propiedades del flujo. Así, para expresar el rozamiento total producido entre un fluido que circula a una velocidad v_∞ (“velocidad libre del fluido”) y un objeto sumergido de tamaño d_p en unas condiciones de flujo definidas por:

$$Re_p = \frac{v_\infty \rho d_p}{\mu} \quad [\text{III.19}]$$

se generaliza la ecuación anterior de la forma:

$$\frac{F_o}{A_p} = - \frac{1}{2} f_D \rho v_\infty^2 \quad [\text{III.20}]$$

siendo A_p el área transversal del sólido perpendicular al flujo y f_D el denominado “coeficiente de arrastre” (“*drag coefficient*”).

Para cada tipo de objeto, el coeficiente de arrastre depende del número de Reynolds, habiéndose obtenido correlaciones empíricas entre ellos para varias geometrías de sólido. En la **Figura III.7** se muestran algunas de estas correlaciones gráficas (como puede observarse, son análogas a las obtenidas por Moody para flujo interno).

Obsérvese que, para $Re \leq 1$ (régimen laminar), la fuerza de arrastre puede calcularse mediante la denominada “ley de Stokes”, deducida analizando las fuerzas que se producen en el flujo alrededor de una esfera:

$$F_o = 3 \pi d_p \mu v_\infty \quad [\text{III.21}]$$

que, para el caso de una esfera:

$$A_p = \frac{\pi}{4} d_p^2 \quad [\text{III.22}]$$

permite obtener el valor del coeficiente de arrastre:

$$f_D = \frac{3 \pi d_p \mu v_\infty}{\frac{\pi}{4} d_p^2} \cdot \frac{2}{\rho v_\infty^2} = \frac{24 \mu}{v_\infty \rho d_p} = \frac{24}{Re_p} \quad [\text{III.23}]$$

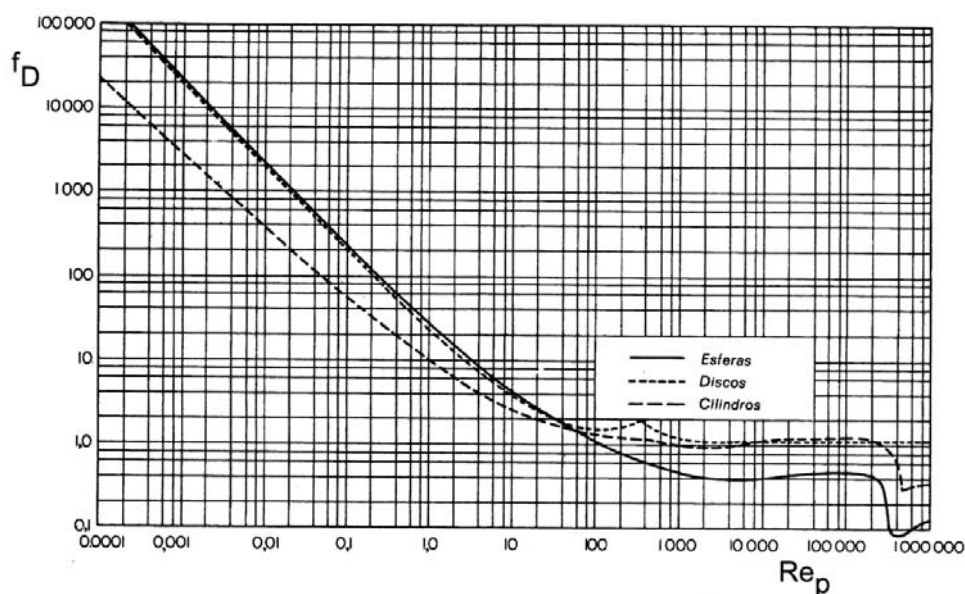


Figura III.7: Coeficiente de arrastre como función del módulo de Reynolds.

Como es evidente, conocido el coeficiente de arrastre, podrá calcularse la fuerza de rozamiento que ejerce el fluido sobre el sólido sin más que despejarla de la ecuación III.20:

$$F_o = - \frac{1}{2} f_D \rho A_p v_\infty^2 \quad [\text{III.24}]$$

III.5 Flujo a través de lechos de partículas

Los lechos fijos de partículas sólidas, también conocidos como “lechos porosos”, tienen numerosas aplicaciones en diversas áreas de la Ingeniería Química, tanto en operaciones de separación (filtración, adsorción, lixiviación) como en procesos químicos (catálisis heterogénea). En algunos casos el sólido actúa como inerte (relleno de columnas de absorción) y en otros interviene en la operación (resina de intercambio

iónico, catalizador de reacciones heterogéneas). En cualquier caso, el paso del fluido a través de los huecos que dejan las partículas sólidas en el lecho determina una **pérdida de carga**, que interesa hacer mínima sin que se pierda eficacia en el contacto sólido-fluido o se disminuya sensiblemente el rendimiento de la operación. Ello determina, por un lado, la forma geométrica del sólido y por otro, la relación entre el tamaño de sus partículas y el de la columna que las contiene. Esto hace que sea de gran importancia definir un parámetro que caracteriza el lecho y que se suele determinar experimentalmente, denominado **porosidad** o “**fracción de huecos**”, ϵ :

$$\epsilon = \frac{\text{Volumen de huecos}}{\text{Volumen del lecho}} \quad [\text{III.25}]$$

La pérdida de carga producida en los lechos porosos es difícil de determinar teóricamente, dada la diversa naturaleza, forma y tamaño de los sólidos y de su distribución en el lecho. Sin embargo, si se considera el modelo que supone que el fluido circula a su través por un sistema de canales estrechos, paralelos, tortuosos, iguales entre sí, cuya superficie interna de contacto con el fluido es igual a la superficie externa de las partículas, y cuyo volumen total es igual al volumen de huecos del lecho (**Figura III.8**), podría aplicarse al sistema de canales las mismas ecuaciones del flujo interno para el cálculo de la pérdida de carga por rozamiento, definiendo ahora las condiciones de flujo mediante el número de Reynolds modificado para el lecho:

$$Re_l = \frac{v_o \rho d_p}{(1 - \epsilon) \mu} \quad [\text{III.26}]$$

siendo v_o la velocidad media del fluido referida a la columna vacía y d_p al diámetro de las partículas que forman el lecho.

Para aplicar el modelo indicado será necesario transformar los parámetros de las ecuaciones de flujo interno, v y D (que se darían en el interior de los canales), en los parámetros utilizados en el lecho poroso, v_o y d_p .

En cuanto a las velocidades, puesto que la sección transversal media de todos los canales respecto a la sección transversal total está en la misma relación que el volumen de los canales respecto al volumen total del lecho (porosidad):

$$\epsilon = \frac{V_{\text{canales}}}{V} = \frac{S_{\text{canales}}}{A} \quad [\text{III.27}]$$

y aplicando la ecuación de continuidad:

$$S_{\text{canales}} v = A v_o \quad [\text{III.28}]$$

se obtendrá de ambas ecuaciones:

$$v = \frac{A}{S_{\text{canales}}} v_o = \frac{v_o}{\epsilon} \quad [\text{III.29}]$$

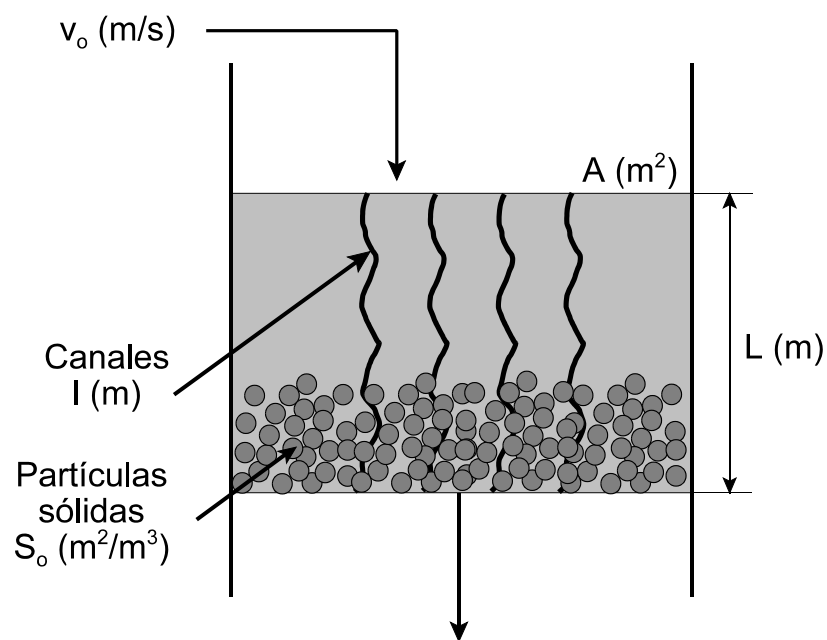


Figura III.8: Modelo de lecho de partículas sólidas.

Por otra parte, considerando los canales como cilindros, su volumen puede expresarse de cualquiera de las formas:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{canales}} &= (\text{Volumen del cilindro}) \cdot (\text{Número de canales}) \\
 &= \left(\frac{\pi}{4} D l \right) \cdot (n)
 \end{aligned}
 \tag{III.30}$$

$$\begin{aligned}
 V_{\text{canales}} &= (\text{Volumen del lecho}) \cdot (\text{Fracción de huecos}) \\
 &= (A L) \cdot (\epsilon)
 \end{aligned}$$

es decir:

$$\frac{\pi}{4} D l n = A L \epsilon
 \tag{III.31}$$

Análogamente, la superficie de los canales puede expresarse de cualquiera de las formas:

$$\begin{aligned}
 S_{\text{canales}} &= (\text{Superficie lateral del cilindro}) \cdot (\text{Número de canales}) \\
 &= (\pi D l) \cdot (n)
 \end{aligned}
 \tag{III.32}$$

$$\begin{aligned}
 S_{\text{canales}} &= (\text{Superficie específica del sólido}) \cdot (\text{Volumen del sólido}) \\
 &= (S_o) \cdot [A L (1 - \epsilon)]
 \end{aligned}$$

es decir:

$$\pi D l n = S_o A L (1 - \epsilon)
 \tag{III.33}$$

Dividiendo las dos ecuaciones anteriores se obtiene:

$$D = 4 \frac{\epsilon}{S_o (1 - \epsilon)}
 \tag{III.34}$$

Si se consideran las partículas como esféricas, su superficie específica será:

$$S_o = \frac{\pi d_p^2}{\frac{\pi d_p^3}{6}} = \frac{6}{d_p}
 \tag{III.35}$$

con lo cual:

$$D = \frac{2}{3} \frac{\epsilon d_p}{1 - \epsilon}
 \tag{III.36}$$

Obsérvese que el modelo considera canales cilíndricos y partículas esféricas, por lo que si se generaliza a otras geometrías, resulta más correcto poner la expresión anterior en forma de proporcionalidad, ya que en cualquier caso las constantes habría que determinarlas experimentalmente:

$$D = K \frac{\epsilon d_p}{1 - \epsilon} \quad [\text{III.37}]$$

Una vez obtenidas las transformaciones, si se aplica la ecuación de Poiseuille de flujo interno para régimen laminar al modelo descrito:

$$\frac{-\Delta P}{L} = \frac{32 \mu v L}{D^2} \quad [\text{III.38}]$$

se obtendría:

$$\left(\frac{-\Delta P}{L} \right)_{\text{lecho}} = K \frac{\mu v_o (1 - \epsilon)^2}{d_p^2 \epsilon^3} \quad [\text{III.39}]$$

conocida como **ecuación de Carman-Kozeny**, y válida para régimen laminar ($Re_1 < 10$), determinándose experimentalmente que para porosidades inferiores a 0,5, la constante tiene un valor de $K = 150$.

De forma análoga, si se aplica la ecuación de Fanning de flujo interno para régimen turbulento al modelo descrito:

$$\frac{-\Delta P}{L} = 2 f \frac{\rho v^2}{D} \quad [\text{III.40}]$$

se obtendría:

$$\left(\frac{-\Delta P}{L} \right)_{\text{lecho}} = K \frac{\rho v_o^2 (1 - \epsilon)}{d_p \epsilon^3} \quad [\text{III.41}]$$

conocida como **ecuación de Burke-Plummer**, válida para régimen turbulento ($Re_1 > 1.000$), determinándose experimentalmente que la constante tiene un valor de $K = 1,75$.

No obstante, a fin de disponer de una ecuación más general que abarque un amplio intervalo de circulación del fluido, se pueden combinar linealmente las dos ecuaciones anteriores, llegándose a la ecuación final:

$$\left(\frac{-\Delta P}{L} \right)_{lecho} = K_1 \frac{\mu}{d_p^2} \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} v_o + K_2 \frac{\rho}{d_p} \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon^3} v_o^2 \quad [\text{III.42}]$$

conocida como **ecuación de Ergun-Orning** y en la que los valores promedios para las constantes, determinadas experimentalmente a partir de diversos tipos de sólidos y distintos tamaños y formas de partículas, pueden tomarse al igual que para las ecuaciones individuales, como $K_1 = 150$ y $K_2 = 1,75$.

III.6 Fluidización

Cuando un fluido atraviesa un lecho poroso de partículas sólidas a velocidad reducida se produce una pérdida de carga que depende de la velocidad del fluido, pero las partículas sólidas permanecen inmóviles. Al aumentar la velocidad de paso del fluido, la pérdida de presión aumenta, pues aumenta la fuerza de rozamiento entre el fluido y las partículas del lecho. Si la velocidad sigue aumentando, llega un momento en que la fuerza ejercida sobre el lecho se hace igual al peso de éste y las partículas empiezan a moverse libremente, comportándose de forma similar a un fluido. Se dice entonces que se tiene un **lecho fluidizado**, recordando un líquido en ebullición por sus propiedades, entre otras:

- 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 del fluido para que se alcancen estas condiciones se denomina **velocidad mínima de fluidización** (v_{mf}) y puede obtenerse mediante el balance de fuerzas indicado: la caída de presión del fluido producida sobre la superficie del lecho iguala al peso efectivo del lecho (peso real menos flotación):

$$(-\Delta P) A = (\rho_s - \rho) A L (1 - \epsilon) g \quad [\text{III.43}]$$

en la que ρ_s es la densidad de las partículas y ρ la densidad del fluido, y de donde:

$$\left(\frac{-\Delta P}{L} \right)_{mf} = (\rho_s - \rho) (1 - \epsilon) g \quad [\text{III.44}]$$

Considerando una de las ecuaciones para el cálculo de la pérdida de carga en lechos, por ejemplo, la de Carman-Kozeny para régimen laminar (en la práctica, el más frecuente):

$$\left(\frac{-\Delta P}{L} \right)_{mf} = 150 \frac{\mu v_{mf} (1 - \epsilon)^2}{d_p^2 \epsilon^3} \quad [\text{III.45}]$$

puede obtenerse la velocidad mínima de fluidización, igualándola a la anterior:

$$v_{mf} = \frac{(\rho_s - \rho) g d_p^2}{150 \mu} \frac{\epsilon_{mf}^3}{(1 - \epsilon_{mf})} \quad [\text{III.46}]$$

Obsérvese que en esta ecuación se ha sustituido la porosidad por la “porosidad mínima de fluidización”, que es algo mayor que la del lecho estático, ya que éste se expansiona algo al producirse la fluidización.

Si se sigue aumentando la velocidad del fluido, la pérdida de carga permanece prácticamente constante hasta que comienzan a ser arrastradas las partículas y, por tanto, se destruye el lecho. La velocidad del fluido a la que sucede este fenómeno se como **velocidad de arrastre**, v_a , y puede obtenerse mediante el balance de fuerzas sobre una partícula sólida: la fuerza de arrastre del fluido sobre la partícula (**ecuación III.24**) iguala al peso efectivo de la partícula (peso real menos flotación):

$$\frac{1}{2} f_D \rho A_p v_a^2 = (\rho_s - \rho) V_p g \quad [\text{III.47}]$$

de donde:

$$v_a = \sqrt{\frac{2 (\rho_s - \rho) V_p g}{f_D \rho A_p}} \quad [\text{III.48}]$$

Considerando de nuevo régimen laminar (el más frecuente también en estos casos) y partículas esféricas, los parámetros de esta ecuación toman los valores:

$$f_D = \frac{24}{Re_p} = \frac{24 \mu}{v_a \rho d_p}$$

$$V_p = \frac{\pi}{6} d_p^3$$

$$A_p = \frac{\pi}{4} d_p^2$$
[III.49]

con lo que se obtiene:

$$v_a = \frac{(\rho_s - \rho) g d_p^2}{18 \mu}$$
[III.50]

En la **Figura III.9** se muestra un esquema del proceso de fluidización, en el que puede observarse la evolución descrita de la caída de presión con la velocidad. La protuberancia que muestra la curva al comenzar la fluidización se debe a una reagrupación de las partículas en el interior del lecho dependiendo de su grado de empaquetamiento inicial; de esta forma, si en este punto vuelve a disminuirse la velocidad hasta su valor nulo inicial se obtiene una altura de lecho algo superior a la original, ya que la forma de empaquetamiento ha cambiado.

Generalmente la fluidización es posible para un intervalo relativamente amplio de velocidades, lo que puede comprobarse relacionando sus velocidades límite. Si se dividen las **ecuaciones [III.50] y [III.46]** se obtiene:

$$\frac{v_a}{v_{mf}} = 8,33 \frac{1 - \epsilon_{mf}}{\epsilon_{mf}^3}$$
[III.51]

Teniendo en cuenta que el valor de la porosidad del lecho está normalmente 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 la estabilidad del lecho a lo largo de todo el proceso.

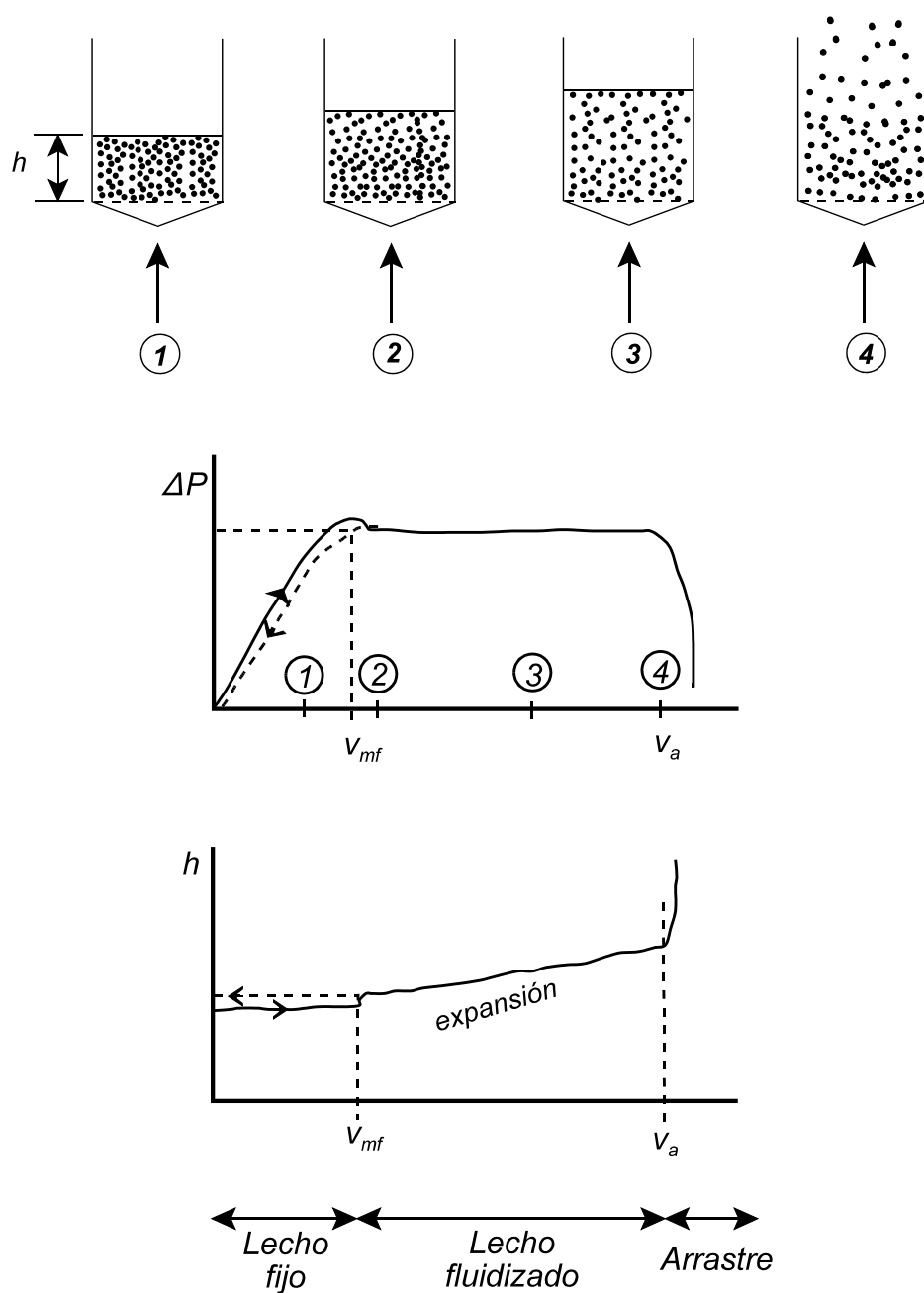


Figura III.9: Comportamiento de un lecho fluidizado.

III.7 Flujo bifásico a través de un lecho: Inundación

Un caso de gran importancia práctica de la circulación de fluidos a través de lechos de partículas es el flujo de dos corrientes a través de una columna de relleno vertical: una fase líquida alimentada por la parte superior y una fase gaseosa en contracorriente a través de rellenos de geometría específica, normalmente dispuestos al azar. En estos casos, la caída de presión a través del relleno tiene un comportamiento característico, dependiendo de los caudales relativos de ambas fases, y ello hace que la ecuación que relaciona las variables que influyen en el proceso no sea fácil de determinar.

En la mayor parte de los casos, el flujo de gas es turbulento, por lo que la caída de presión a través del relleno (en ausencia de fase líquida) ha de ser proporcional al cuadrado de la velocidad, según la ecuación de Burke-Plummer, [III.41]. Por este motivo, si se representa en coordenadas doble logarítmicas la caída de presión por unidad de longitud frente a la velocidad del gas, se obtendría, para un relleno seco, una recta de pendiente aproximadamente 2, tal como se muestra en la **Figura III.10**. Ahora bien, si además del flujo de gas, alimentado desde el extremo inferior de la columna, se hace circular un líquido desde el extremo superior, el paso del gas no es afectado de forma importante a caudales de gas bajos y la caída de presión es parecida a la correspondiente al relleno seco; sin embargo, para un cierto valor de la velocidad del gas (punto **X**), la caída de presión comienza a aumentar más rápidamente. En este tramo, el flujo del líquido interfiere con el del gas y la retención de líquido aumenta progresivamente. El espacio libre de relleno va siendo ocupado por el líquido y la resistencia al flujo aumenta rápidamente. Para flujos de gas aún superiores (punto **Y**), la caída de presión aumenta de forma muy pronunciada y el líquido es retenido en la columna. El primer punto (**X**) se conoce como **punto de carga** y el segundo punto (**Y**) se conoce como **punto de inundación** para un caudal de líquido determinado. Si se aumenta éste, ambos puntos se producen a una velocidad más baja del gas, pero ocasionan valores muy similares de caídas de presión.

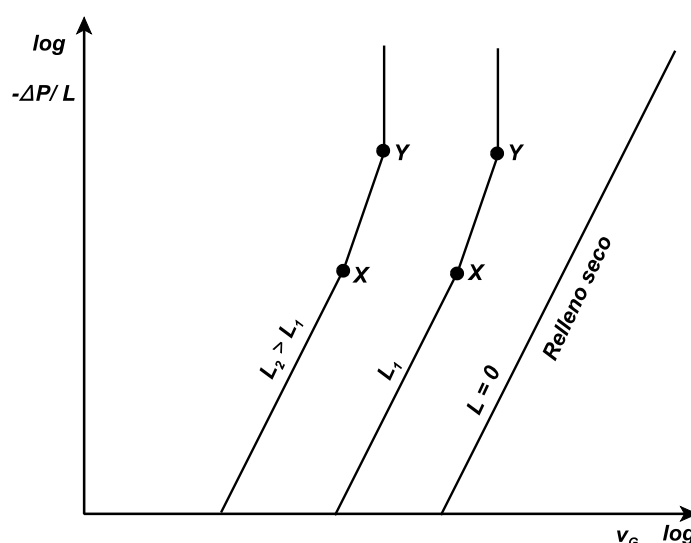


Figura III.10: Pérdidas de carga en rellenos mojados.

Si bien es interesante tener una razonable retención de líquido en una columna, ya que favorece el contacto entre fases, no es posible trabajar bajo condiciones de inundación, por lo que, en general, se recomienda operar utilizando velocidades de gas comprendidas entre 50 y 75% de la velocidad de inundación, que se convierte en la variable de diseño de estos sistemas y, por tanto, en objeto de cálculo. Una correlación gráfica muy útil para la obtención de velocidades de inundación fue presentada primero por Sherwood y cols. (1938), siendo desarrollada posteriormente por Lobo y cols. (1945), para rellenos distribuidos al azar. Sin embargo, fue Sawistowski (1957) quién correlacionó los datos existentes para obtener la ecuación:

$$\ln \left[\frac{v_G^2}{\epsilon^3} \frac{a}{g} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right) \left(\frac{\mu_L}{\mu_W} \right)^{0.2} \right] = -4 \left(\frac{L}{G} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{[III.52]}$$

conocida como **ecuación de Sawistowski**, y en la que:

v_G : Velocidad del gas, m/s

a : Superficie específica del relleno, m²/m³

ϵ : Porosidad del lecho, -

- g: Aceleración de la gravedad, m/s^2
- ρ_G : Densidad del gas, kg/m^3
- ρ_L : Densidad del líquido, kg/m^3
- μ_L : Viscosidad del líquido, $\text{kg/m}\cdot\text{s}$
- μ_W : Viscosidad del agua a 20°C , $\text{kg/m}\cdot\text{s}$
- L: Caudal másico del líquido, kg/s
- G: Caudal másico del gas, kg/s

BIBLIOGRAFÍA

- **Bird, R.B., Stewart, W.E. y Lightfoot, E.N.**; *“Fenómenos de transporte”*, Ed. Reverté, Barcelona (1975).
- **Calleja, G. y otros**; *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Coulson, J.M. y Richardson, J.F.**; *“Ingeniería Química. Tomo II. Unidades SI. Operaciones básicas”*, 3ª ed.. Ed. Reverté, Barcelona (1981).
- **Foust, A.S., Wenzel, L.A., Clump, C.W., Maus, L. y Andersen, L.B.**; *“Principios de operaciones unitarias”*, Compañía Editorial Continental S.A., México (1972).
- **Hermida, J.R.**; *“Fundamentos de ingeniería de procesos agroalimentarios”* Ediciones Mundi-Prensa y A. Madrid Vicente Ediciones, Madrid (2000).
- **McCabe, W.L. y Smith, J.C.**; *“Operaciones básicas de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (1973).
- **Mataix, C.**; *“Mecánica de fluidos y máquinas hidráulicas”*, 2ª ed, Ediciones del Castillo, Madrid (1997).
- **Muñoz, V.**; *“Química Técnica. Tomo I”*, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid (1991).
- **Streeter, V.L., Wylie, E.B. y Bedford, K.W.**; *“Mecánica de fluidos”*, 9ª ed, McGraw-Hill Interamericana, Santafé de Bogotá (2000).

TEMA IV:

INTRODUCCIÓN A LA TRANSMISIÓN DE CALOR

Se estudian los fundamentos de la transmisión de calor en sólidos, fluidos y en el vacío, básicos para entender y diseñar operaciones que transcurren con intercambio de energía: aislamiento térmico, calentamiento y enfriamiento de sólidos y fluidos. Se abordan en primer lugar los mecanismos de transmisión de calor (conducción, convección y radiación), aplicándolos luego a casos concretos en los que cada uno de ellos es dominante: paredes aislantes y calentamiento de sólidos, transporte de energía natural y forzada en fluidos, cálculo de cambiadores de calor y cálculo de hornos.

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Conceptos: Unidades, balances de energía, regímenes de circulación.

Transporte de energía: Transporte microscópico, ley de Fourier.

Cálculo aplicado: Representaciones gráficas, manejo de datos gráficos.

ÍNDICE

IV.1 Mecanismos de transmisión de calor

IV.2 Transmisión de calor por conducción

IV.3 Conducción en régimen estacionario: paredes aislantes

IV.4 Conducción en régimen no estacionario: calentamiento y enfriamiento de sólidos

IV.5 Transmisión de calor por convección

IV.5.1 Convección natural

IV.5.2 Convección forzada

IV.6 Cambiadores de calor

IV.6.1 Cambiador de doble tubo: coeficiente global de transmisión de calor

IV.6.2 Cambiador de doble tubo: cálculo del área

IV.6.3 Cambiadores multitubulares

IV.7 Transmisión de calor por radiación

IV.7.1 Recepción de la radiación

IV.7.2 Emisión de la radiación

IV.8 Intercambio de radiación entre superficies

IV.8.1 Sistemas de superficies negras: factores geométricos de visión

IV.8.2 Sistemas de superficies negras y refractarias: factores refractarios

IV.8.3 Sistemas de superficies grises y refractarias: factores grises

IV.9 Intercambio de radiación entre superficies y gases

IV.1 Mecanismos de transmisión de calor

El calor es una forma de energía en tránsito, debida a una diferencia de temperaturas. El intercambio de energía entre dos sistemas a causa de sus diferentes temperaturas constituye el llamado “flujo de calor”. El estudio de las circunstancias que lo rigen toma el nombre de “transmisión de calor”, aunque, rigurosamente, la energía que se transmite es energía interna y sólo en tránsito se la denomina “calor”.

Las operaciones de transmisión de calor son de gran importancia en muchos procesos industriales, por lo que también lo son la obtención de las ecuaciones que permiten expresar el caudal con el que dicha transmisión se produce y con las que se podrá calcular y diseñar los equipos necesarios para ello. Por ello, será necesario conocer con detalle los mecanismos de transporte de esta propiedad (energía), que serán similares a las del otras propiedades extensivas (materia y cantidad de movimiento), según el régimen de circulación del medio: laminar o turbulento. Así, se distinguen habitualmente tres mecanismos de transmisión de calor:

- **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), es decir, como resultado de que elementos macroscópicos del fluido son portadores de energía interna; si el movimiento del fluido se debe únicamente a diferencias de densidades (debidas a las diferencias de temperaturas), la convección se denomina “natural”, mientras que si el movimiento se produce por fuerzas externas (bombeo, agitación), la convección se denomina “forzada”.
- **Radiación:** Transporte de energía (exclusivo de esta propiedad extensiva) en forma de ondas electromagnéticas emitidas por cualquier sustancia que se encuentre a una temperatura mayor que el cero absoluto, y que no requiere de un medio material para propagarse.

Estos tres mecanismos generalmente se presentan de forma combinada o simultánea y rara vez lo hacen de forma individual o exclusiva. No obstante,

normalmente uno de ellos es el dominante o el que controla el proceso, por lo que se estudiarán a continuación por separado.

IV.2 Transmisión de calor por conducción

Si en un medio material existe un gradiente de temperatura, el calor fluye en sentido contrario, ya que la energía se transmite debido al movimiento de los componentes microscópicos de la materia (moléculas, átomos, iones, elementos), que no muestran movimiento apreciable a nivel macroscópico. Este mecanismo de transmisión de calor recibe el nombre de **conducción** y es el que tiene lugar en los cuerpos sólidos o en los fluidos en reposo.

Como es sabido, la ecuación cinética que expresa la velocidad de transporte molecular de energía es la **ley de Fourier**:

$$q_z \left[\frac{J}{m^2 s} \right] = - k \frac{dT}{dz} \quad [IV.1]$$

es decir, una ecuación experimental que expresa la proporcionalidad entre el gradiente de temperatura en el medio, $(-dT/dz)$ y el flujo de calor que resulta, q_z , y en la que la constante de proporcionalidad, k , es la denominada **conductividad térmica** del medio, cuyo valor depende del tipo de material, de su estado físico y de la temperatura. Según su conductividad, las sustancias se clasifican como:

- **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).

El orden de magnitud de la conductividad térmica es muy amplio. No obstante, puede decirse, en general, que aumenta con el estado de agregación, por lo que los mejores aislantes (malos conductores) se encuentran entre los gases, mientras que los mejores conductores se encuentran entre los sólidos (metales).

IV.3 Conducción en régimen estacionario: paredes aislantes

La forma más usada de disminuir las pérdidas de calor al exterior de un horno, consiste en recubrir su superficie exterior con una capa de material aislante, es decir, con un sólido de baja conductividad térmica. El caudal de calor perdido a través de una de estas **paredes planas** puede calcularse aplicando la ecuación microscópica de conservación de la energía total. Tratándose del transporte de energía a través de un sólido ($\mathbf{v} = \mathbf{0}$) en una sola dirección ($\mathbf{x}$), dicha ecuación queda reducida a:

$$\frac{d q_x}{d x} = 0 \quad \text{[IV.2]}$$

y, teniendo en cuenta la ley de Fourier con la conductividad térmica constante:

$$\frac{d^2 T}{d x^2} = 0 \quad \text{[IV.3]}$$

Integrando esta ecuación (*Capítulo: “Balances microscópicos”; Apartado: “Conducción de calor a través de paredes planas compuestas”*) se llega a la expresión del caudal de calor:

$$Q [W] = \frac{T_0 - T_1}{\frac{e}{k A}} \quad \text{[IV.4]}$$

que permite su cálculo conocidas las temperaturas a ambos lados de la pared y las características de ésta (superficie, espesor y conductividad térmica).

Ahora bien, generalmente para el aislamiento térmico de un horno suelen emplearse varias capas de diferentes materiales:

- 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.

En esta superposición de paredes, la conducción se producirá de forma análoga a la indicada, por lo que en régimen estacionario se cumplirá:

$$\begin{aligned}
 Q &= \frac{T_0 - T_1}{\frac{e_1}{k_1 A_1}} = \frac{T_1 - T_2}{\frac{e_2}{k_2 A_2}} = \frac{T_2 - T_3}{\frac{e_3}{k_3 A_3}} = \\
 &= \frac{T_0 - T_3}{\frac{e_1}{k_1 A_1} + \frac{e_2}{k_2 A_2} + \frac{e_3}{k_3 A_3}}
 \end{aligned}
 \tag{IV.5}$$

o bien, en forma de ley de Ohm (diferencia de potencial respecto a resistencia), considerando sistemas en serie:

$$Q = \frac{\Delta T}{R_1 + R_2 + R_3} = \frac{\Delta T}{\sum R_i} \tag{IV.6}$$

En los casos en los que se trata de aislar conducciones por las que circulan fluidos refrigerantes (clorofluorocarbonos, amoníaco) o calefactores (vapor de agua, aceite térmico), se procede de forma análoga. Sin embargo, el sistema ahora presenta **geometría cilíndrica**, por lo que la ecuación microscópica de conservación de la energía total para la dirección radial de un sistema en coordenadas cilíndricas tomaría la forma:

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) = 0 \tag{IV.7}$$

cuya integración para una sola capa aislante (*Capítulo: “Balances microscópicos”*; *Apartado: “Conducción a través de paredes cilíndricas compuestas”*) llevaría a:

$$Q [W] = \frac{T_0 - T_1}{\frac{\ln \frac{r_1}{r_0}}{2 \pi k L}} = \frac{T_0 - T_1}{\frac{e}{k A_{ml}}} \tag{IV.8}$$

donde A_{ml} es el área media logarítmica:

$$A_{ml} = \frac{A_1 - A_0}{\ln \frac{A_1}{A_0}} \tag{IV.9}$$

Para varias capas:

$$\begin{aligned}
 Q &= \frac{T_0 - T_1}{\frac{e_1}{k_1 A_{1ml}}} = \frac{T_1 - T_2}{\frac{e_2}{k_2 A_{2ml}}} = \frac{T_2 - T_3}{\frac{e_3}{k_3 A_{3ml}}} = \\
 &= \frac{T_0 - T_3}{\frac{e_1}{k_1 A_{1ml}} + \frac{e_2}{k_2 A_{2ml}} + \frac{e_3}{k_3 A_{3ml}}}
 \end{aligned}
 \tag{IV.10}$$

Evidentemente, las ecuaciones obtenidas se utilizan también para calcular el espesor necesario de los aislantes cuando se desea acotar las pérdidas de calor a un valor determinado.

Si se tratase de sistemas de geometría esférica (aislamiento de tanques conteniendo gases licuados, generalmente esféricos), se obtendrían resultados totalmente análogos a los anteriores integrando la ecuación microscópica de conservación de la energía total en coordenadas esféricas.

IV.4 Conducción en régimen no estacionario: calentamiento y enfriamiento de sólidos

En diversas ocasiones deben realizarse tratamientos térmicos sobre sólidos (templar un acero, congelar o descongelar un alimento), en los que es fundamental conocer el tiempo para lograr una determinada temperatura, o viceversa, conocer las condiciones térmicas en las que estará el sólido al cabo de cierto período de tiempo. En este caso se tratará de una operación en régimen no estacionario, que deja la ecuación de conservación microscópica de la energía total de la forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho C_p T) = - \nabla \cdot \mathbf{q}
 \tag{IV.11}$$

es decir, la temperatura será función de la posición y del tiempo, lo que hace la resolución de esta ecuación mucho más complicada, al ser una ecuación diferencial en derivadas parciales. Esta ecuación ha sido resuelta para geometrías sencillas para facilitar el cálculo. Gurney y Lurie representaron gráficamente las soluciones para diferentes geometrías (**Figuras IV.1 y IV.2**), utilizando cuatro parámetros adimensionales:

- Magnitud del cambio:

$$Y = \frac{T - T_{\infty}}{T_o - T_{\infty}}$$

[IV.12]

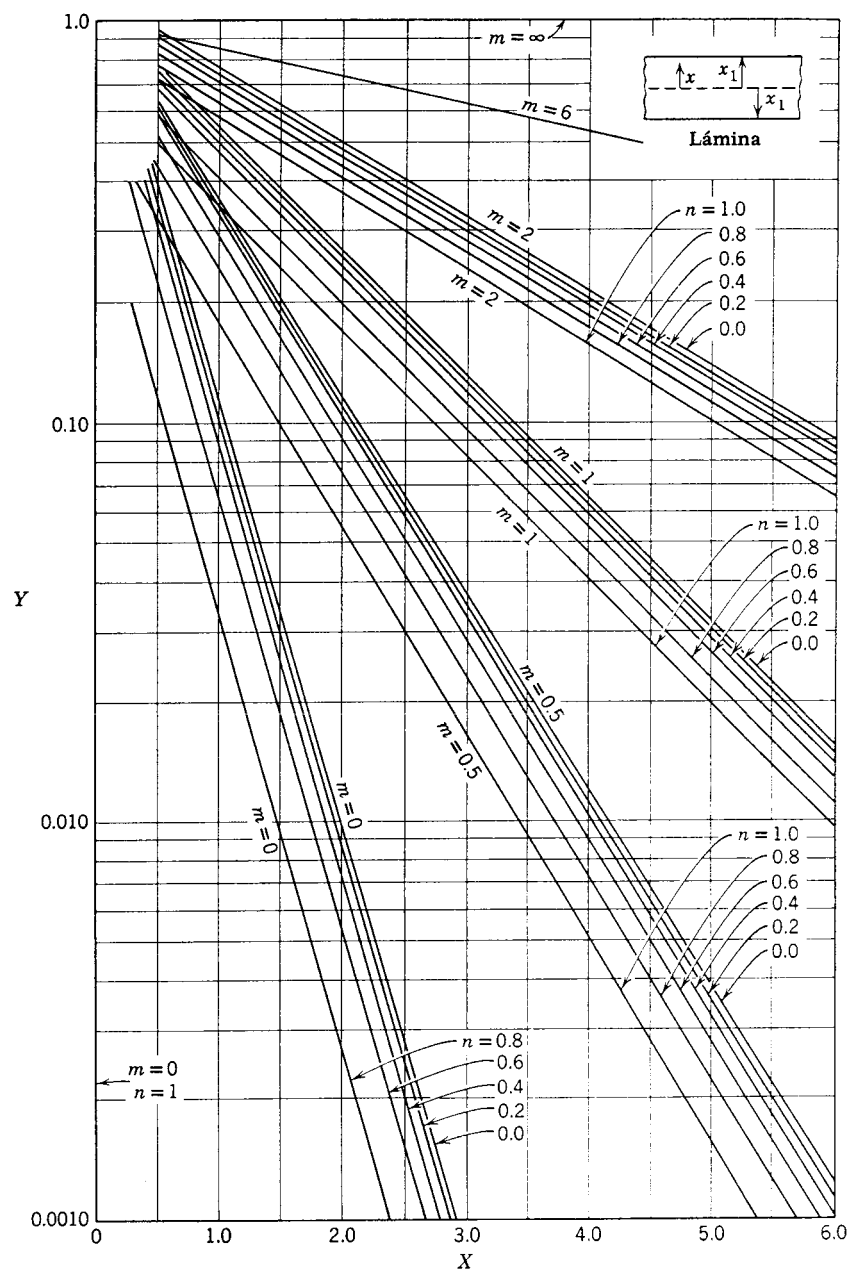


Figura IV.1: Conducción no estacionaria en una placa plana.

- Tiempo relativo (número de Fourier): Representa el tiempo que tarda el centro del cuerpo en detectar un cambio de la temperatura de su superficie:

$$X = \frac{k t}{\rho C_p x_1^2}$$

[IV.13]

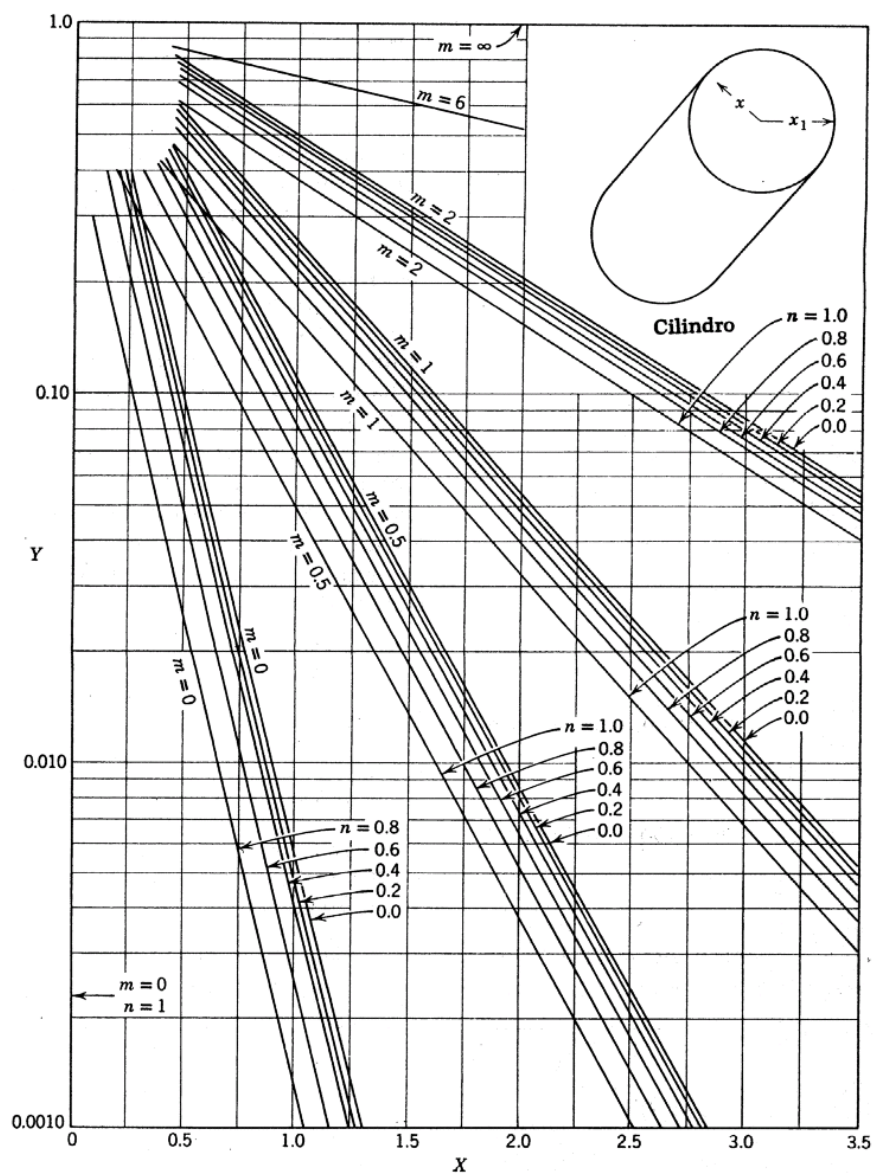


Figura IV.2: Conducción no estacionaria en un cilindro.

- Posición relativa:

$$n = \frac{x}{x_1} \quad [\text{IV.14}]$$

- 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:

$$m = \frac{k}{h x_1} \quad [\text{IV.15}]$$

donde:

- T: Temperatura del sólido en la posición x y en el instante t .
- T_∞ : Temperatura en los alrededores del sólido.
- T_0 : Temperatura del sólido en el instante inicial.
- x_1 : Dimensión lineal del sólido.
- k : Conductividad térmica del sólido.
- ρ : Densidad del sólido.
- C_p : Capacidad calorífica del sólido.
- h : Coeficiente individual de transmisión de calor entre la superficie del sólido y el fluido en contacto con ella.

Obsérvese finalmente que, cuando haya que considerar la transmisión del calor en dos o tres direcciones (cilindro de longitud finita, paralelepípedo de dimensiones finitas), ésta puede expresarse como el producto de las soluciones correspondientes a sendos problemas unidimensionales (regla de Newman):

$$\begin{aligned} Y_{cilindro} &= Y_{cilindro(\infty)} \cdot Y_{placa} \\ Y_{paralelepipedo} &= Y_{placa(x)} \cdot Y_{placa(y)} \cdot Y_{placa(z)} \end{aligned} \quad [\text{IV.16}]$$

IV.5 Transmisión de calor por convección

Un fluido que circula a una temperatura determinada, por el hecho de estar a dicha temperatura, lleva consigo una cantidad de energía interna. Al flujo de energía asociado al movimiento de un fluido es al mecanismo de transmisión de calor que se conoce como **convección**. La convección se diferencia de la conducción en que en ésta hay un intercambio de energía entre moléculas, mientras que aquélla se basa en el movimiento de masas de fluido, es decir, de grandes grupos de moléculas.

La complejidad de análisis de este fenómeno ha hecho que, para expresar de forma global el efecto de la convección, se utiliza la ecuación cinética que expresa la velocidad de transporte de energía o flujo de calor, q , en función del gradiente de temperatura global:

$$q \left[\frac{J}{m^2 s} \right] = - h (T_o - \bar{T}) \quad [IV.17]$$

siendo del factor de proporcionalidad entre ambas magnitudes, h , el denominado **coeficiente individual de transmisión de calor**, que dependerá de las propiedades del fluido, de su velocidad y de la geometría del sistema, por lo que generalmente resulta necesario determinarlo experimentalmente.

Dado el elevado número de variables que influyen en el valor de h , es necesario recurrir a los números adimensionales para obtener relaciones más simple. El análisis dimensional muestra que existe una relación entre diferentes módulos:

$$Nu = f(Pr, Gr, Re) \quad [IV.18]$$

siendo sus parámetros los expresadas en la siguiente tabla:

Nombre	Módulo	Variables
Nusselt	$Nu = \frac{h D}{k}$	k: conductividad térmica [$WAm^{-1}K^{-1}$] h: coeficiente individual de transmisión de calor [$WAm^{-2}K^{-1}$]

Nombre	Módulo	Variables
Grashof	$Gr = \frac{g \beta \Delta T D^3 \rho^2}{\mu^2}$	g: aceleración de la gravedad [$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$] β : coeficiente volumétrico de expansión [K^{-1}] ΔT : diferencia de temperaturas [K] ρ : densidad [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
Prandtl	$Pr = \frac{C_p \mu}{k}$	μ : viscosidad [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$] C_p : capacidad calorífica [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
Reynolds	$Re = \frac{D G}{\mu}$	D: diámetro [m] G: velocidad másica [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]

Como se verá a continuación, los números de Grashof y Reynolds son alternativos: para convección natural serán importantes las variables contenidas en **Gr**, mientras que para convección forzada, serán importantes las variables contenidas en **Re**.

IV.5.1 Convección natural

Cuando el movimiento del fluido es debido sólo a las fuerzas de empuje que aparecen en él, debidas a las diferencias de densidad (pared vertical de un horno en contacto con aire en reposo), el número de Reynolds tiene una influencia despreciable, por lo que las correlaciones empíricas más frecuentes para el coeficiente de transmisión de calor tienen la forma:

$$Nu = a (Pr, Gr)^m \quad \text{[IV.19]}$$

variando los parámetros **a** y **m** según la geometría del sistema y el régimen de circulación, que en este caso se expresa mediante el número de Grashof. En la siguiente tabla se muestran algunos de sus valores:

Coeficientes individuales de convección natural				
Geometría	Régimen	$Pr \text{ A } Gr$	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 (bombeo, agitación), se produce la transmisión de calor por convección forzada, en la que el número de Grashof tiene una influencia despreciable y para la que existen numerosas correlaciones empíricas (numéricas y gráficas) con el fin de obtener el coeficiente individual de transmisión de calor, tanto para flujo interno como para flujo externo, debido a sus extensas aplicaciones prácticas en el cálculo de cambiadores de calor.

Para **flujo interno**, las ecuaciones más importantes se resumen en la siguiente tabla:

Coeficientes individuales de convección forzada para flujo interno		
Autores	Ecuación	Condiciones
Sieder y Tate	$Nu = 1,86 Re^{\frac{1}{3}} Pr^{\frac{1}{3}} \left(\frac{D}{L} \right)^{\frac{1}{3}}$	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	$Nu = 0,023 Re^{\frac{4}{5}} Pr^{\frac{1}{3}}$	Régimen turbulento $Re > 10.000$

Para **flujo externo**, las ecuaciones que se utilizan para tubos cilíndricos dispuestos en haces pueden resumirse de la forma que muestra la siguiente tabla:

Coeficientes individuales de convección forzada para flujo externo			
Autores		Ecuación	
Varios (Perry & Chilton)		$Nu = a Re^m Pr^{\frac{1}{3}}$	
Condiciones			
Re calculado con D_o (diámetro externo de los tubos individuales) y G_{máx.} (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

Es necesario destacar que todas las ecuaciones indicadas para la determinación del coeficiente individual de convección forzada son susceptibles de ser corregidos mediante un factor de viscosidad, definido por Sieder y Tate, de la forma:

$$\left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14} \quad \text{[IV.20]}$$

donde μ representa la viscosidad del fluido a la temperatura media de éste y μ_w la viscosidad a la temperatura de la pared sólida. Este factor se introduce debido a que la viscosidad es la propiedad que mayor variación experimenta con la temperatura y es conveniente estimar previamente su valor para confirmar la necesidad de su uso, ya que si éste fuese necesario, obligaría a efectuar tanteos en los cálculos de los coeficientes individuales.

Obsérvese finalmente que en algunas ocasiones se expresa la dependencia del coeficiente de transmisión de calor con las variables del sistema mediante el denominado **factor de transmisión de calor**, j_H , introducido por Chilton y Colburn con el fin de establecer explícitamente la semejanza entre los transportes de energía y cantidad de movimiento, que resulta ser de la forma:

$$j_H = \frac{f}{2} \quad \text{[IV.21]}$$

siendo **f** el **factor de fricción superficial** que aparece en la ecuación de Fanning y se relaciona con la velocidad de circulación del fluido mediante el gráfico de Moody.

Para definir este factor de transmisión de calor se utiliza el denominado **número de Stanton, St**, de tal forma que:

$$j_H = St (Pr)^{2/3} = \frac{Nu}{Re Pr} (Pr)^{2/3} = \frac{Nu}{Re Pr^{1/3}} \quad \text{[IV.22]}$$

Como esta semejanza puede extenderse también al transporte de materia, definiendo un factor de transferencia de materia, j_D , suele utilizarse este tipo de nomenclatura en el análisis de aquellos procesos donde se produce simultáneamente transporte de energía y materia.

IV.6 Cambiadores de calor

Los equipos en los que se intercambia energía entre fluidos calientes y fríos se denominan “intercambiadores de calor”, o más abreviadamente, “cambiadores de calor”. Bajo el punto de vista del diseño y aplicación, las condiciones técnicas principales de un cambiador son: el cálculo del área necesaria (y, por tanto, el tamaño del equipo) para una determinada operación, y el tipo de cambiador utilizado para ello. Por su parte, los mecanismos de transmisión de calor principales que intervienen, en general, en un cambiador de calor son, por orden de importancia, la convección y la conducción.

IV.6.1 Cambiador de doble tubo: coeficiente global de transmisión de calor

El dispositivo más sencillo para intercambiar calor entre un fluido frío y uno caliente es el cambiador de calor de doble tubo, que consiste en un sistema de dos tubos concéntricos. Uno de los fluidos circula por el tubo interior (generalmente el más caliente) mientras que el otro lo hace por el espacio anular entre los dos tubos (generalmente el más frío), pudiendo ser los flujos en paralelo o contracorriente. Este tipo de cambiador, de fácil construcción, se utiliza solamente para caudales pequeños, pero es muy útil para realizar análisis teóricos (**Figura IV.3**).

En cualquier punto de la pared sólida que separa ambos fluidos puede determinarse el caudal de calor diferencial que atraviesa la sección transversal diferencial correspondiente, teniendo en cuenta que se trata de tres resistencias en serie con mecanismos de convección (fluido caliente, T'), conducción (pared sólida) y convección (fluido frío, T''):

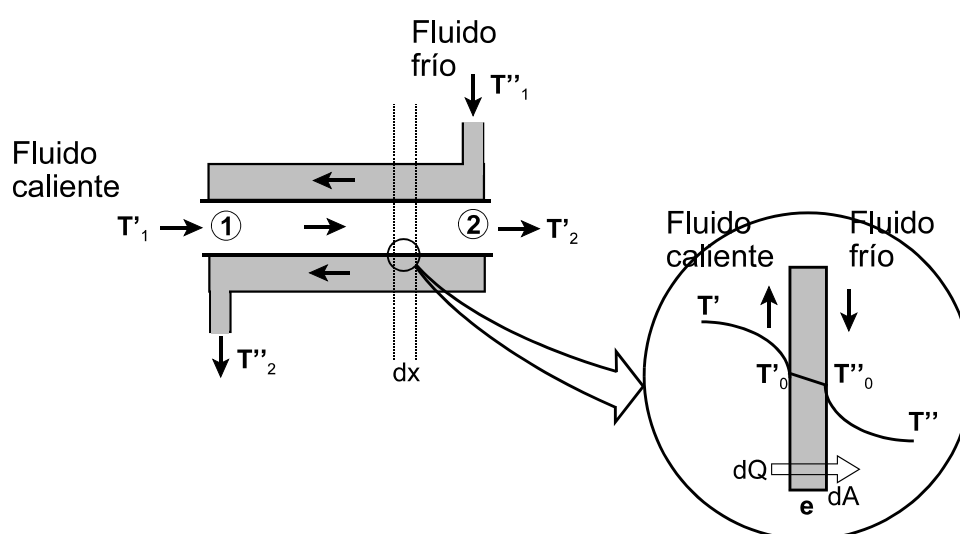


Figura IV.3: Cambiador de calor de doble tubo: perfil transversal de temperaturas.

$$dQ = \frac{T' - T'_o}{\frac{1}{h' dA'}} = \frac{T'_o - T''_o}{\frac{e}{k dA_{ml}}} = \frac{T''_o - T''}{\frac{1}{h'' dA''}} \quad [\text{IV.23}]$$

o también, como suma de resistencias:

$$dQ = \frac{T' - T''}{\frac{1}{h' dA'} + \frac{e}{k dA_{ml}} + \frac{1}{h'' dA''}} = \frac{T' - T''}{\frac{1}{U dA}} \quad [\text{IV.24}]$$

o bien, de forma abreviada:

$$dQ = - U dA \Delta T \quad [\text{IV.25}]$$

en la que se ha definido el **coeficiente global de transmisión de calor**, U , en función de los coeficientes individuales (h' , h'') y de la conductividad térmica (k) para un área genérica, A , de la forma:

$$\frac{1}{U \, dA} = \frac{1}{h' \, dA'} + \frac{e}{k \, dA_{ml}} + \frac{1}{h'' \, dA''} \quad [\text{IV.26}]$$

Si se hace extensiva esta resistencia a todo el cambiador, se podrá poner:

$$\frac{1}{U \, A} = \frac{1}{h' \, A'} + \frac{e}{k \, A_{ml}} + \frac{1}{h'' \, A''} \quad [\text{IV.27}]$$

o bien:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h' \, \frac{A'}{A}} + \frac{e}{k \, \frac{A_{ml}}{A}} + \frac{1}{h'' \, \frac{A''}{A}} \quad [\text{IV.28}]$$

El valor del coeficiente **U** generalmente se refiere de forma concreta a las áreas interna o externa de los tubos, con lo cual, teniendo en cuenta que la longitud de éstos es constante, podrá ponerse:

$$\frac{1}{U'} = \frac{1}{h'} + \frac{e}{k \, \frac{D_{ml}}{D'}} + \frac{1}{h'' \, \frac{D''}{D'}} \quad [\text{IV.29}]$$

$$\frac{1}{U''} = \frac{1}{h' \, \frac{D'}{D''}} + \frac{e}{k \, \frac{D_{ml}}{D''}} + \frac{1}{h''}$$

Si el espesor de la pared sólida es pequeño, se cumplirá que:

$$D_{ml} \approx D' \approx D'' \quad [\text{IV.30}]$$

y las ecuaciones anteriores se simplifican a:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{U'} = \frac{1}{U''} = \frac{1}{h'} + \frac{e}{k} + \frac{1}{h''} \quad [\text{IV.31}]$$

y si además la conductividad térmica del sólido es elevada, es decir, es un buen conductor térmico, la resistencia que opone la pared será despreciable y se tendrá:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h'} + \frac{1}{h''} \quad \text{[IV.32]}$$

lo que facilita los cálculos del coeficiente global.

Obsérvese que con el tiempo se pueden producir en las superficies de los tubos del cambiador, bien depósitos de sólidos (incrustaciones), o bien una degradación de los materiales de que están formados (corrosión). En estos casos la superficie presentará una resistencia adicional a la transmisión de calor, que disminuirá su eficacia, y que normalmente se representa mediante un “factor de ensuciamiento” que debe contemplarse junto con las demás resistencias en la expresión del cálculo del coeficiente global de transmisión de calor. Dichos factores de ensuciamiento deben obtenerse experimentalmente.

IV.6.2 Cambiador de doble tubo: cálculo del área

El balance macroscópico expresado por la ecuación diferencial, [IV.25]:

$$dQ = - U dA \Delta T = - U (T' - T'') dA \quad \text{[IV.33]}$$

puede integrarse teniendo en cuenta que la relación entre las variables Q y ΔT viene dada por un balance diferencial de energía en cada uno de los fluidos, considerando constantes las capacidades caloríficas:

$$dQ = - m' C_p' dT' = m'' C_p'' dT'' \quad \text{[IV.34]}$$

ecuación que integrada entre los dos extremos del cambiador (considerando los cambios de temperatura en cada uno de los fluidos, individualmente):

$$Q = m' C_p' (T_1' - T_2') = m'' C_p'' (T_2'' - T_1'') \quad \text{[IV.35]}$$

Por otro lado, el balance diferencial de energía, IV.34, también puede escribirse de la forma:

$$dQ = \frac{-dT'}{\frac{1}{m'C_p'}} = \frac{dT''}{\frac{1}{m''C_p''}} = \frac{-(dT' - dT'')}{\frac{1}{m'C_p'} + \frac{1}{m''C_p''}} = \frac{-d(T' - T'')}{\frac{1}{m'C_p'} + \frac{1}{m''C_p''}} \quad [\text{IV.36}]$$

Comparando las ecuaciones [IV.33] y [IV.36] se obtiene, operando convenientemente:

$$\frac{d\Delta T}{\Delta T} = -U \left(\frac{1}{m'C_p'} + \frac{1}{m''C_p''} \right) dA \quad [\text{IV.37}]$$

La integración de esta ecuación entre los extremos del cambiador (considerando los cambios de temperatura de los dos fluidos, simultáneamente) permite obtener:

$$\ln \frac{\Delta T_{(2)}}{\Delta T_{(1)}} = -U A \left(\frac{1}{m'C_p'} + \frac{1}{m''C_p''} \right) \quad [\text{IV.38}]$$

siendo los subíndices de ΔT los correspondientes a los extremos del cambiador de calor.

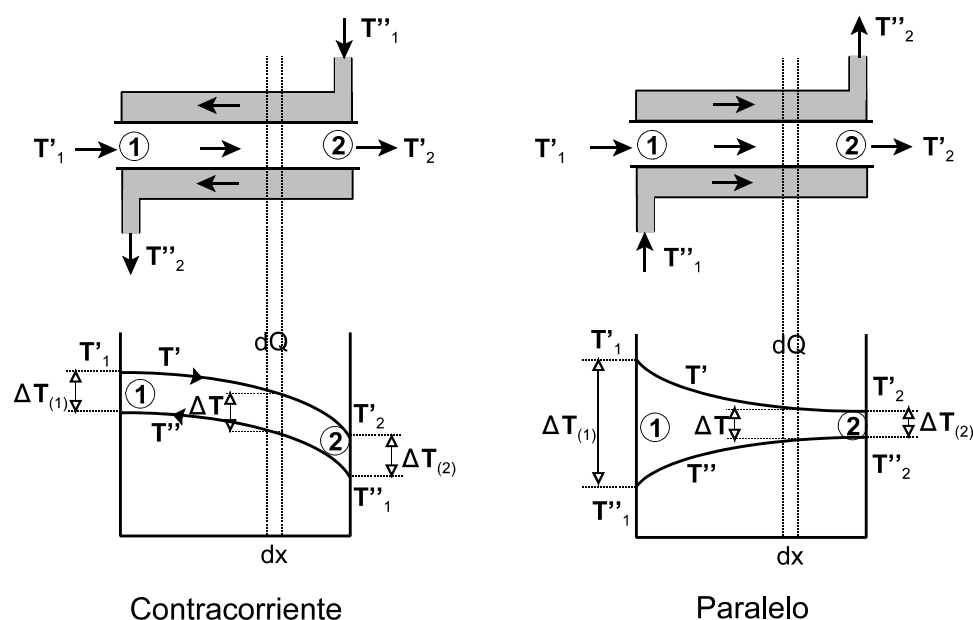


Figura IV.4: Cambiador de calor de doble tubo: perfiles longitudinales de temperaturas.

Obsérvese que, según puede inferirse a partir de la **Figura IV.4**, las expresiones de $\Delta T_{(1)}$ o $\Delta T_{(2)}$ son distintas, según se trate de flujo en contracorriente o en paralelo pero, como se verá en seguida, este hecho no impedirá obtener una ecuación general.

Teniendo en cuenta el balance de energía integrado, [IV.35], el contenido del paréntesis del segundo miembro de la última expresión, [IV.38], puede sustituirse por su equivalente en función de la temperatura:

$$\ln \frac{\Delta T_{(2)}}{\Delta T_{(1)}} = - \frac{U A}{Q} \left[(T_1' - T_1'') - (T_2' - T_2'') \right] \quad \text{[IV.39]}$$

Obsérvese, de nuevo, que el contenido del corchete siempre podrá reordenarse de forma que coincida su valor con los correspondientes a $\Delta T_{(1)}$ o $\Delta T_{(2)}$, por lo que siempre se podrá poner, independientemente de que el cambiador opere en paralelo o en contracorriente):

$$\ln \frac{\Delta T_{(2)}}{\Delta T_{(1)}} = \frac{U A}{Q} \left[\Delta T_{(2)} - \Delta T_{(1)} \right] \quad \text{[IV.40]}$$

obteniéndose, por tanto, la ecuación de diseño integrada para el cambiador de tubos concéntricos, a partir de la cual puede calcularse su área:

$$Q = U A \frac{\Delta T_{(2)} - \Delta T_{(1)}}{\ln \frac{\Delta T_{(2)}}{\Delta T_{(1)}}} = U A \Delta T_{ml} \quad \text{[IV.41]}$$

El término ΔT_{ml} se conoce como “diferencia de temperatura media logarítmica” entre los dos extremos del cambiador de tubos concéntricos.

IV.6.3 Cambiadores multitubulares

Uno de los tipos de cambiadores de calor más frecuentemente utilizados pertenece al grupo de cambiadores multitubulares, en los que se busca aprovechar mejor el área de contacto en dispositivos más compactos y eficientes. Se trata del **cambiador de carcasa y tubos**, compuesto por una carcasa cilíndrica en cuyo interior se dispone un haz de tubos de pequeño diámetro, paralelamente al eje del cilindro. Uno de los fluidos se hace circular por el interior de los tubos, mientras que el otro circula por el interior de la carcasa, bañando el haz de tubos 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. Uno de los tipos más utilizados en la industria es el tipo 1-2, un esquema del cual se muestra en la **Figura IV.5**.

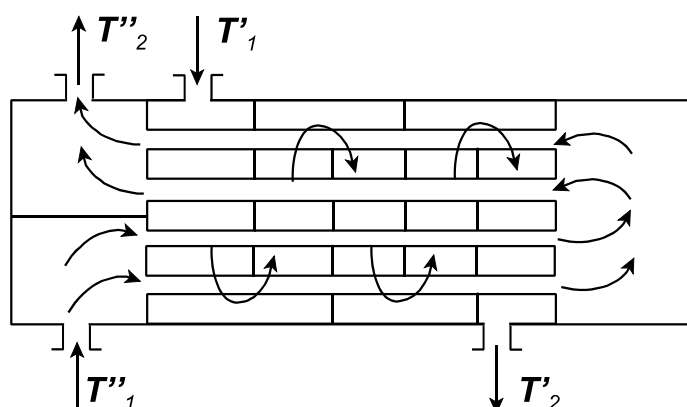


Figura IV.5: Cambiador de calor de carcasa y tubos 1-2.

En este tipo de cambiadores, el fluido exterior que circula por la carcasa se ve obligado a atravesar el bloque de tubos con flujo cruzado (más que paralelo), forzado por la presencia de unos “tabiques deflectores”, perpendiculares a los tubos. De esta forma se origina una mayor turbulencia y, por tanto, un valor más alto del coeficiente de transmisión de calor para el fluido exterior. En cuanto a la disposición de los tubos en el haz, también pueden ser de diferentes tipos, siendo las disposiciones más usadas la triangular y la cuadrada que, a su vez, pueden ser normales o giradas respecto a la dirección del flujo (**Figura IV.6**).

Para este tipo de cambiadores la integración de las ecuaciones de balance microscópico de energía resulta extraordinariamente compleja, por lo que Bowman, Mueller y Nagle propusieron como ecuación de diseño formalmente igual a la [IV.41], pero introduciendo un factor de corrección F_T , de la siguiente forma:

$$Q = U A F_T \Delta T_{ml} \quad \text{[IV.42]}$$

El factor de corrección F_T se ha calculado experimentalmente para diversos tipos de cambiadores multitubulares, habiéndose representado gráficamente en función de dos parámetros adimensionales:

- Relación de capacidades caloríficas, Z :

$$Z = \frac{m'' C_p''}{m' C_p'} = \frac{T_1' - T_2'}{T_2'' - T_1''} = \frac{\text{Enfriamiento del fluido caliente}}{\text{Calentamiento del fluido frío}} \quad [\text{IV.43}]$$

- Rendimiento de calefacción, η_c :

$$\eta_c = \frac{m'' C_p'' (T_2'' - T_1'')}{m' C_p' (T_1' - T_1'')} = \frac{T_2'' - T_1''}{T_1' - T_1''} = \frac{\text{Calor transmitido al fluido frío}}{\text{Calor transmisible máximo}} \quad [\text{IV.44}]$$

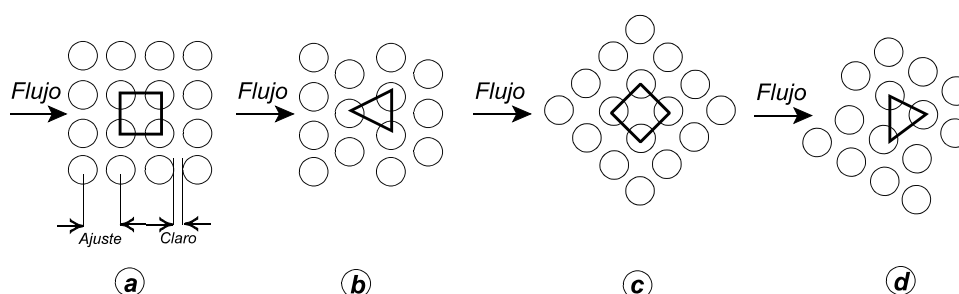


Figura IV.6: Disposición de tubos en el haz de un cambiador de calor:

- Ajuste cuadrado.
- Ajuste triangular.
- Ajuste cuadrado girado.
- Ajuste triangular girado.

En la **Figura IV.7** se muestra una gráfica de este tipo para un cambiador **1-2**. Obsérvese que, en general, no es recomendable utilizar cambiadores de calor en condiciones para las que resulte $F_T < 0,75$, debido a su ineficacia.

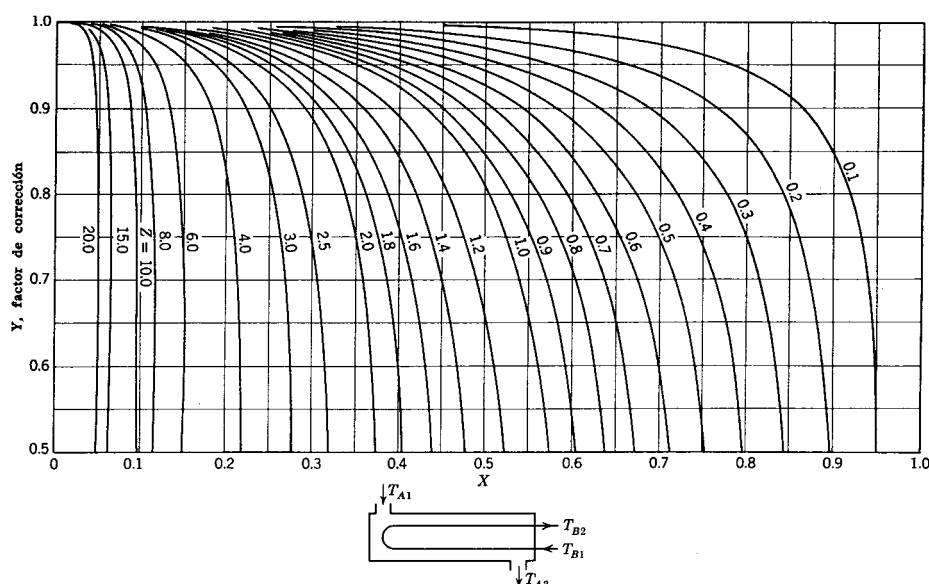


Figura IV.7: Factor de corrección para cambiadores de carcasa y tubos 1-2, 1-4 ó 1-6.

IV.7 Transmisión de calor por radiación

En contraste con los mecanismos de conducción y convección, en los que la propagación del calor requiere un medio material, el mecanismo de radiación no requiere ninguno; de hecho, la radiación se transmite mejor en el vacío que en el seno de cualquier medio material. La radiación se puede considerar como energía en forma de ondas electromagnéticas que se transmiten a la velocidad:

$$c = \frac{c_o}{n} \lambda \nu \quad [\text{IV.45}]$$

siendo $c_o = 3 \times 10^8$ [m/s] la velocidad de la onda en el vacío, n el índice de refracción del medio y λ y ν la longitud de onda y la frecuencia, respectivamente. O bien la radiación puede considerarse formada por partículas discretas, denominadas “fotones”, cuya energía viene dada por la ecuación de Planck:

$$e = h \nu \quad [\text{IV.46}]$$

siendo $h = 6,624 \times 10^{-34}$ [J·s] la llamada “constante de Planck”.

Aunque la radiación de cualquier longitud de onda es, en principio, convertible en calor mediante absorción por la materia, la región del espectro electromagnético que tiene importancia en el flujo de calor se encuentra en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 0,1 y 100 micras (10^{-6} m), es decir, desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, pasando por el visible (0,35 a 0,75 micras). La radiación de estas longitudes de onda se llama “**radiación térmica**”, y se muestra esquemáticamente en la **Figura IV.8**.

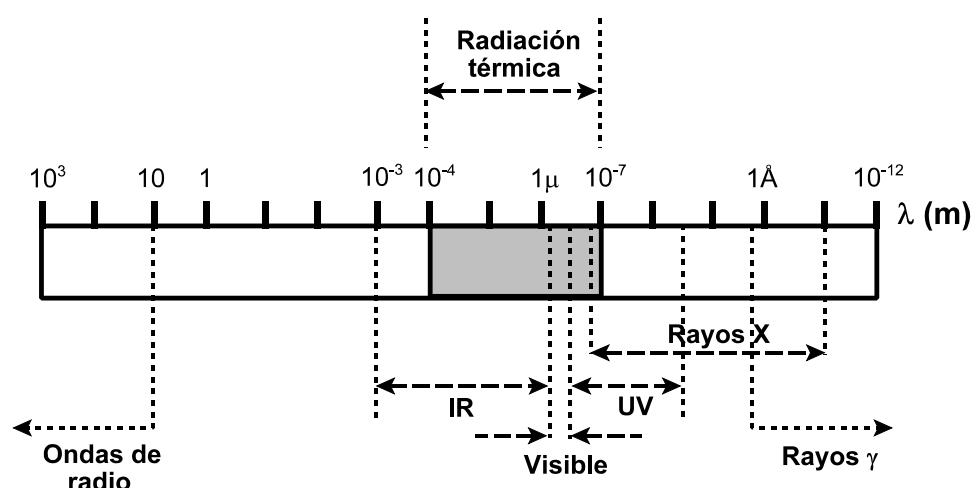


Figura IV.8: Espectro de radiación electromagnética.

IV.7.1 Recepción de la radiación

Cuando la radiación incide sobre un cuerpo, parte de la energía es **absorbida** por el sólido elevando su temperatura, parte es **reflejada** en su superficie, devolviéndose al entorno de la misma forma, y parte es **transmitida** a través del cuerpo sin alterarse:

$$q_l \left[\frac{J}{m^2 \cdot s} \right] = q_a + q_r + q_t \quad [IV.47]$$

Si se expresan estos flujos de calor como fracciones, se tendrá:

$$1 = \frac{q_a}{q_I} + \frac{q_r}{q_I} + \frac{q_t}{q_I} = a + r + t \quad [\text{IV.48}]$$

denominándose (con algunas variantes, según los autores):

a: Absorbancia

r: Reflectancia

t: Transmitancia

Obsérvese que, como tanto la radiación reflejada como la transmitida no sufren modificaciones, sólo la radiación absorbida puede transformarse en calor, siendo la absorbancia una función, tanto de la longitud de onda como de la dirección de la radiación incidente. Por otra parte, un cuerpo es **transparente**, cuando $t = 1$, mientras que se dice que es **refractario**, cuando $r = 1$ (realmente un refractario absorbe la energía que recibe, pero vuelve a emitirla en las mismas condiciones, es decir, es adiabático y rerradiante).

Se define como **cuerpo negro** todo aquél que absorbe totalmente la radiación térmica que incide sobre él, por lo que se cumplirá:

$$\begin{aligned} a_N &= 1 \\ r_N &= 0 \\ t_N &= 0 \end{aligned} \quad [\text{IV.49}]$$

Este modelo resulta muy útil, ya que facilita el análisis teórico y en la práctica muchos cuerpos reales pueden ser idealizados de esta forma sin gran imprecisión.

Si un determinado cuerpo absorbe todas las radiaciones visibles (un estrecho intervalo de la radiación térmica), aparecerá negro a la vista, de ahí la denominación de “cuerpo negro”. Sin embargo, la nieve (blanca) y la ceniza (gris) no absorben todas las radiaciones visibles, por lo que no se ven negros, pero tienen absorbancias muy elevadas, $a > 0,85$, comportándose desde el punto de vista del intercambio calorífico como cuerpos negros.

IV.7.2 Emisión de la radiación

Todos los cuerpos que se hallan a una temperatura superior al cero absoluto son emisores de energía radiante, habiéndose establecido que la relación entre el poder emisor de un cuerpo y su absorbancia depende exclusivamente de la temperatura del cuerpo, si éste está en equilibrio térmico (ley de Kirchhoff), es decir:

$$\left(\frac{q_E}{a} \right)_T = cte \quad [IV.50]$$

Si se aplica esta relación a un cuerpo negro ($a = 1$), se llegaría a la conclusión de que a una temperatura determinada, el poder emisor de todos los cuerpos negros es el mismo, y además, de que el cuerpo negro es el de mayor poder emisor a cualquier temperatura, pues la absorbancia nunca puede ser superior a la unidad. Así pues, el cuerpo negro no sólo será el absorbente perfecto de la radiación térmica, sino que también será el emisor perfecto de la misma.

En general, cuando un cuerpo no es negro, su poder emisor se define en función del poder emisor del cuerpo negro a la misma temperatura, introduciendo el concepto de **emisividad**, ϵ :

$$\epsilon = \frac{q_E}{q_{EN}} \quad [IV.51]$$

Para muchas sustancias, la emisividad, que es una función de la temperatura del cuerpo, es aproximadamente igual al valor de la absorbancia a la misma temperatura. Este tipo de sustancia se conoce como **cuerpo gris** y constituye otro modelo muy útil para el análisis de la transmisión de calor por radiación, que permite utilizar la emisividad como parámetro único para caracterizar tanto la absorción como la emisión de energía radiante de un medio.

La relación fundamental entre la densidad de flujo de energía radiante emitida por un cuerpo y su temperatura viene dada por la ley de Stefan - Boltzmann que, para un cuerpo negro se expresa de la forma:

$$q_{EN} \left[\frac{J}{m^2 s} \right] = \sigma T^4 \quad [IV.52]$$

siendo el valor de la constante de Boltzmann, $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ [J m}^{-2} \text{ s K}^4\text{]}$. Evidentemente, si el cuerpo no es negro, la ecuación se expresará como:

$$q_E = \epsilon \sigma T^4 \quad \text{[IV.53]}$$

IV.8 Intercambio de radiación entre superficies

Son numerosos los casos en que se produce intercambio de energía radiante entre superficies (hornos eléctricos, calderas de vapor), por lo que tiene gran interés la aplicación de la ecuación de Stefan - Boltzmann al intercambio de radiación entre superficies separadas por medios no absorbentes. El caso más sencillo se produce cuando ambas son negras y cada una de ellas ve exclusivamente a la otra; toda la radiación que emite cada una de ellas incide sobre la otra y es totalmente absorbida por ella, o sea, que el calor neto intercambiado entre ellas será:

$$q_{12} = \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad \text{[IV.54]}$$

Los problemas reales difieren de esta situación ideal 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.

Ello hace que sea necesario corregir la ecuación anterior mediante los factores correspondientes que representen lo mejor posible la situación real, bien mediante un tratamiento analítico o bien mediante la introducción de correcciones empíricas, con lo que el caudal de calor se calcularía mediante la ecuación genérica:

$$Q \left[\frac{\text{J}}{\text{s}} \right] = F A \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad \text{[IV.55]}$$

siendo **F** el factor de corrección correspondiente, que se estudiará a continuación, y **A** la superficie que se considere en cada caso.

IV.8.1 Sistemas de superficies negras: factores geométricos de visión

Se denomina **factor geométrico de visión** de una superficie respecto a otra, a la relación entre el caudal de radiación que, procedente de la primera, es interceptado por la segunda, y el caudal de radiación total emitido por la primera:

$$F_{ji} = \frac{Q_{j \rightarrow i}^{(\text{r})}}{Q_j^{(\text{e})}} \quad [\text{IV.56}]$$

Si bien se puede obtener una ecuación general para el factor de visión, integrable numéricamente para cualquier geometría, generalmente se presentan los resultados de dicha integración de forma gráfica para ciertas geometrías, ya que la integración es muy compleja. En la **Figura IV.9** se muestra un ejemplo de este tipo de gráfico.

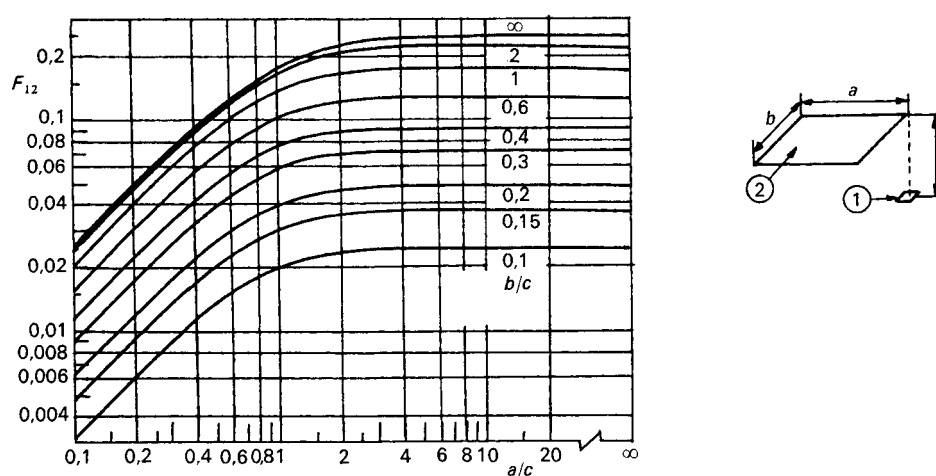


Figura IV.9: Factor de visión desde un elemento diferencial de superficie a un rectángulo paralelo al mismo.

Los distintos factores de visión de un sistema determinado cumplen una serie de principios y propiedades, cuya aplicación permite el cálculo de diferentes configuraciones geométricas a partir de los factores obtenidos gráficamente. Las más importantes de estas propiedades se enumeran a continuación:

- Reciprocidad:

$$A_j F_{ji} = A_i F_{ij} \quad [\text{IV.57}]$$

- Conservación:

$$\sum F_{ji} = 1 \quad [\text{IV.58}]$$

- Invisibilidad:

$$F_{jj} = 0 \quad [\text{IV.59}]$$

- Aditividad:

$$F_{j(ikl)} = F_{ji} + F_{jk} + F_{jl} \quad [\text{IV.60}]$$

IV.8.2 Sistemas de superficies negras y refractarias: factores refractarios

Se denomina **factor refractario** de una superficie respecto a otra, a la relación entre el caudal de radiación que llega de la primera a la segunda, bien directamente o indirectamente a través de superficies refractarias, y el caudal de radiación total emitido por la primera:

$$\bar{F}_{ji} = \frac{Q_{j \rightarrow i}^{(i)} + Q_{j \rightarrow \Sigma R \rightarrow i}^{(i)}}{Q_j^{(e)}} \quad [\text{IV.61}]$$

Los factores refractarios cumplen también los principios de reciprocidad y conservación y pueden obtenerse a partir de los factores de visión (independientemente de sus características radiantes) mediante la ecuación para **N** superficies negras y **R** superficies refractarias:

$$\bar{F}_{jk} = F_{jk} + \sum_{i=N+1}^R F_{ji} \frac{F_{ik}}{1 - F_{ii}} \quad [\text{IV.62}]$$

aunque para algunas configuraciones sencillas se encuentran representados gráficamente, tal como muestra la **Figura IV.10**.

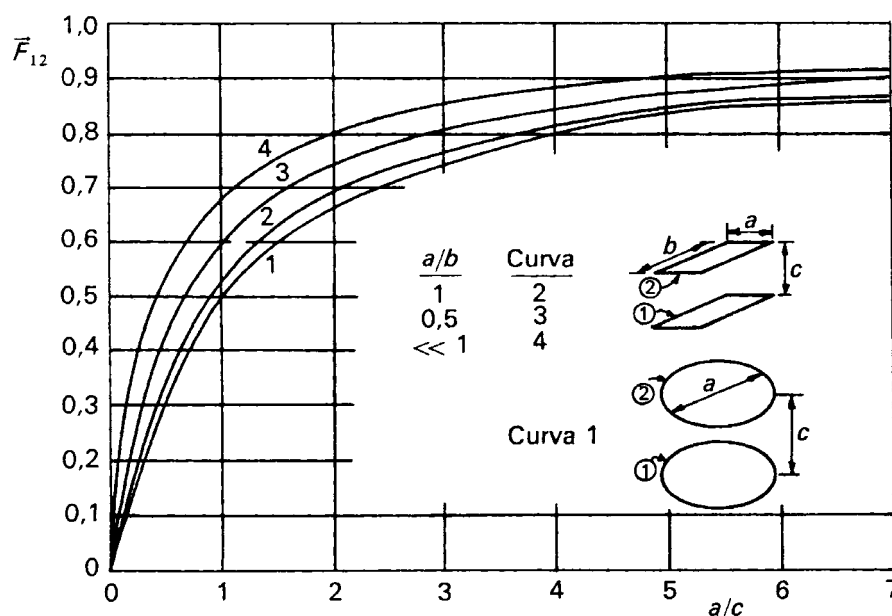


Figura IV.10: Factor refractario entre dos superficies rectangulares o circulares iguales y paralelas.

IV.8.3 Sistemas de superficies grises y refractarias: factores grises

Se denomina **factor gris** de una superficie respecto a otra a la relación entre el caudal de radiación que llega de la primera 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:

$$\mathcal{F}_{ji} = \frac{A_j B_{j \rightarrow i} + A_j B_{j \rightarrow \Sigma R \rightarrow i}}{A_j \sigma T_j^4} \quad [\text{IV.63}]$$

siendo B_j la densidad de flujo total que abandona la superficie A_j , suma de las densidades de flujo emitidas y reflejadas por ella.

Los factores grises cumplen también el principio de reciprocidad, mientras que el principio de conservación queda de la forma:

$$\sum \mathcal{F}_{ij} = \epsilon_j \quad [\text{IV.64}]$$

En estos tipos de sistemas, el cálculo de los factores grises suele ser de gran complejidad, si bien existen dos casos particulares de interés, cuyo análisis resulta en ecuaciones sencillas:

- Dos superficies grises grandes, iguales, paralelas y muy próximas:

$$\mathcal{F}_{12} = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1} \quad [\text{IV.65}]$$

- Dos superficies grises (una fuente y un receptor) y **R** superficies refractarias:

$$\mathcal{F}_{12} = \frac{1}{\frac{1}{F_{12}} + \left(\frac{1}{\epsilon_1} - 1 \right) + \frac{A_1}{A_2} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - 1 \right)} \quad [\text{IV.66}]$$

IV.9 Intercambio de radiación entre superficies y gases

Aunque, en general, los gases son transparentes a la radiación, algunos de ellos, como el dióxido de carbono o el vapor de agua absorben bastante fácilmente la radiación. Como tanto en dióxido de carbono como el vapor de agua son los gases de combustión por excelencia, cuando se diseñan unidades de combustión será necesario tener en cuenta estas propiedades.

Si la envoltura que rodea al gas se comportase como negra, el calor neto intercambiado entre el gas y las superficies se podrá expresar como:

$$Q_{G \leftrightarrow S} \left[\frac{J}{s} \right] = A_s \sigma \left(\epsilon_G T_G^4 - a_{GS} T_s^4 \right) \quad [\text{IV.67}]$$

siendo a_{GS} la absorbancia del gas a la temperatura de la superficie.

Si, por el contrario, la superficie envolvente fuera gris, parte de la radiación que reflejara volvería a incidir en ella sucesivamente. Por ello, la emisividad efectiva de la superficie envolvente estaría comprendida entre ϵ_s y $\epsilon = 1$ (cuerpo negro). Si $\epsilon_s > 0,8$ no se comete mucho error si se supone que tal emisividad efectiva es la media aritmética de las dos indicadas, por lo que la ecuación anterior puede poderse de la forma:

$$Q_{G \leftrightarrow S} \left[\frac{J}{s} \right] = A_s \sigma \frac{\epsilon_s + 1}{2} \left(\epsilon_G T_G^4 - a_{GS} T_S^4 \right) \quad [IV.68]$$

Si no pudiese tomarse la emisividad tal como se ha indicado, el cálculo se haría extraordinariamente complejo.

BIBLIOGRAFÍA

- **Calleja, G. y otros;** *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Costa, E. y otros;** *“Ingeniería Química. 4.- Transmisión de calor”*, Ed. Alhambra, Madrid (1986).
- **Costa, J. y otros;** *“Curso de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).
- **Foust, A.S., Wenzel, L.A., Clump, C.W., Maus, L. y Andersen, L.B.;** *“Principios de operaciones unitarias”*, Compañía Editorial Continental S.A., México (1972).
- **Hermida, J.R.;** *“Fundamentos de ingeniería de procesos agroalimentarios”* Ediciones Mundi-Prensa y A. Madrid Vicente Ediciones, Madrid (2000).
- **McCabe, W.L. y Smith, J.C.;** *“Operaciones básicas de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (1973).
- **Perry, R.H. y Chilton, C.H. (eds.);** *“Manual del ingeniero químico”*, 5ª ed., McGraw-Hill, México (1982).

TEMA V:

EQUIPOS DE OPERACIÓN

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

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Conceptos básicos: Diagramas de flujo, mecanismos controlantes.

Fundamentos de Ingeniería Química: Operaciones básicas, operaciones de separación, flujo de fluidos, transmisión de calor, reacciones químicas.

ÍNDICE

V.1 La selección del equipo

V.2 Equipos para operaciones de separación

V.3 Equipos para flujo de fluidos

V.4 Equipos para transmisión de calor

V.5 Equipos para reacciones químicas

V.1 La selección del equipo

El equipo utilizado en la industria química puede ser clasificado en dos categorías: genérico y específico.

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

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

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

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

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

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

- Denominación de la operación y referencia al esquema gráfico.
- Menció 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	

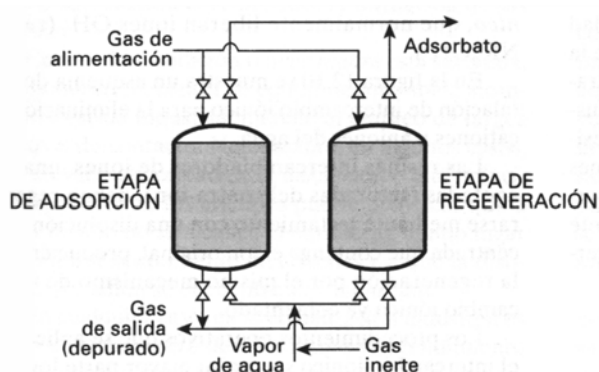


Figura V.1: Adsorción por ciclos.

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.	

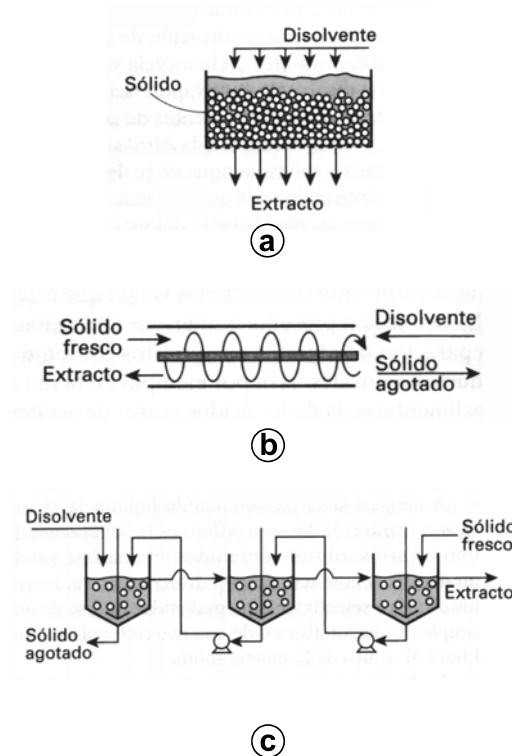


Figura V.2: Lixiviación:

- 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.	

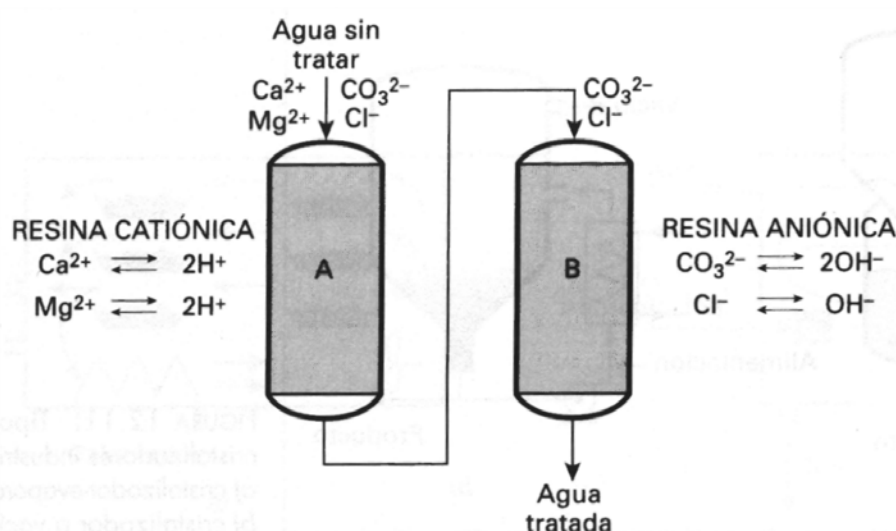


Figura V.3: Intercambio iónico.

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.

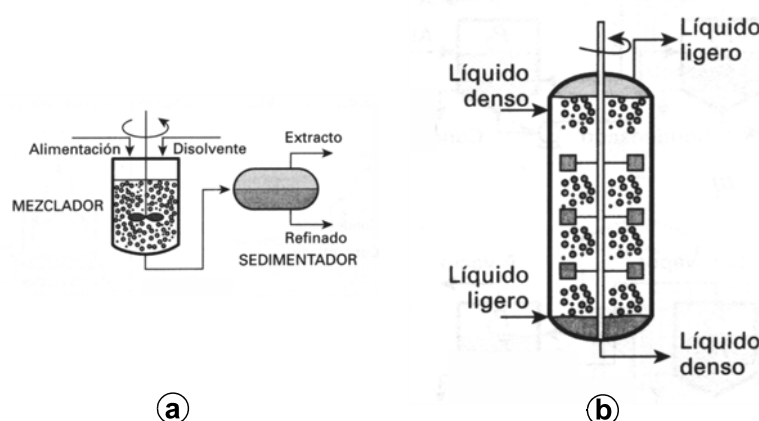


Figura V.4: Extractores de contacto discontinuo:
a) Mezclador-sedimentador.
b) Columna de extracción (agitada).

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 <i>platos perforados</i> (simples orificios con tapas que hacen de válvulas) o <i>platos de campanas</i> (más sofisticados y, por tanto, más costosos).	

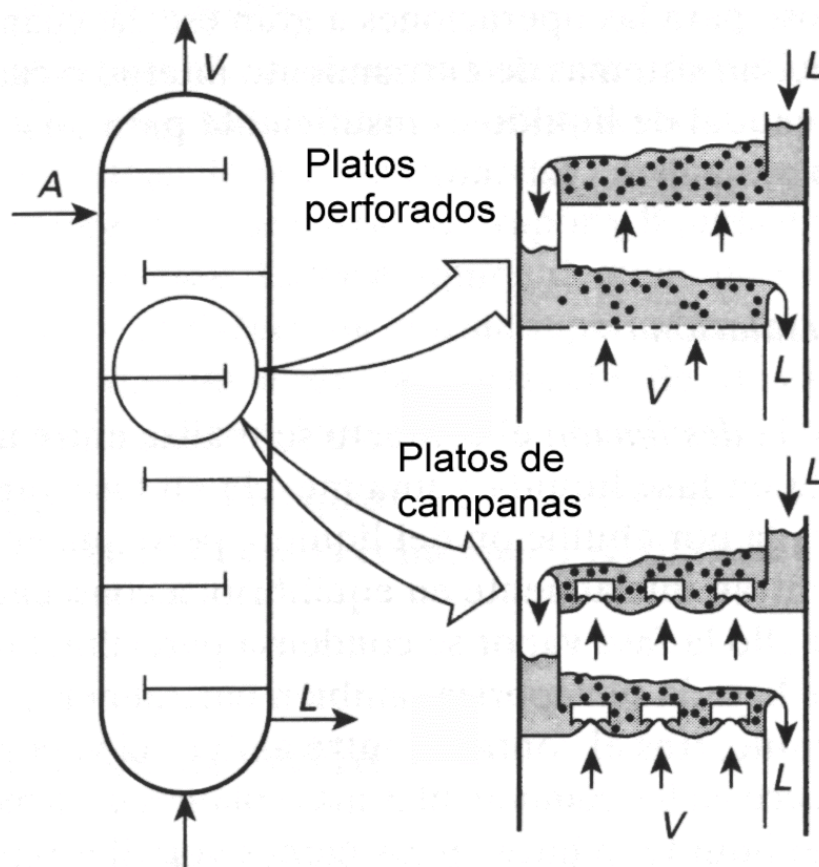


Figura V.5: Columna de platos.

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.	

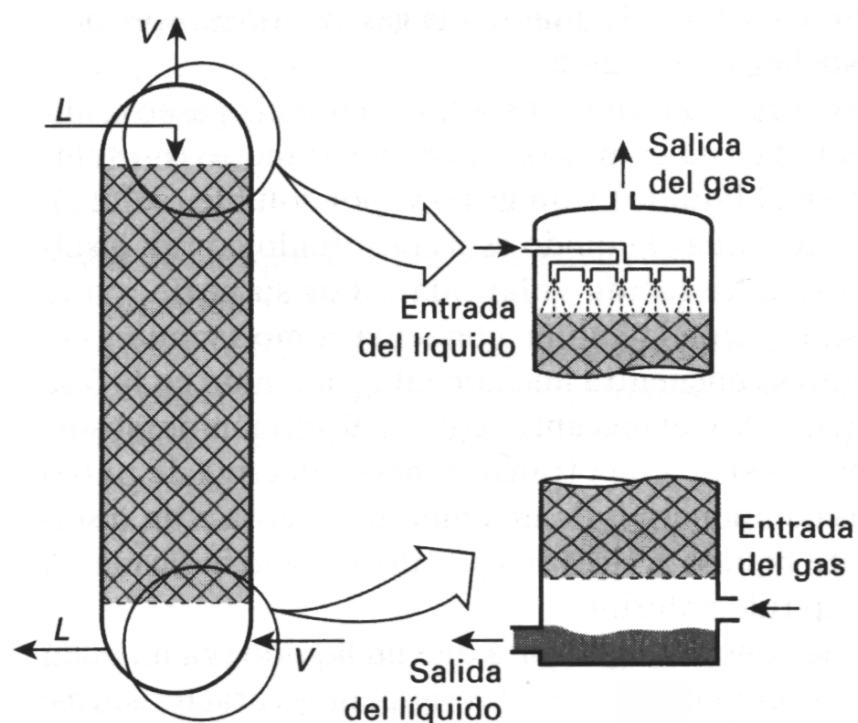


Figura V.6: Columna de relleno.

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.	

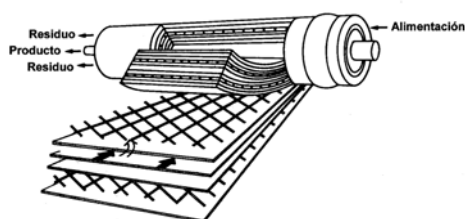


Figura V.7: Cartucho para ósmosis inversa.

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.

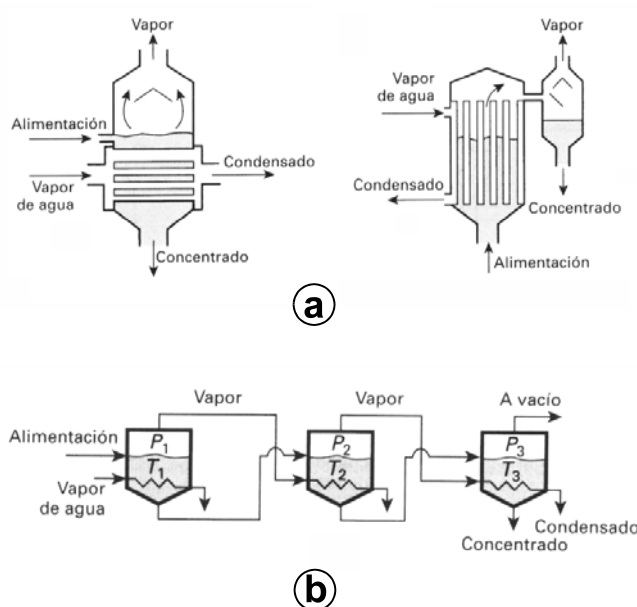


Figura V.8:

- 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.	

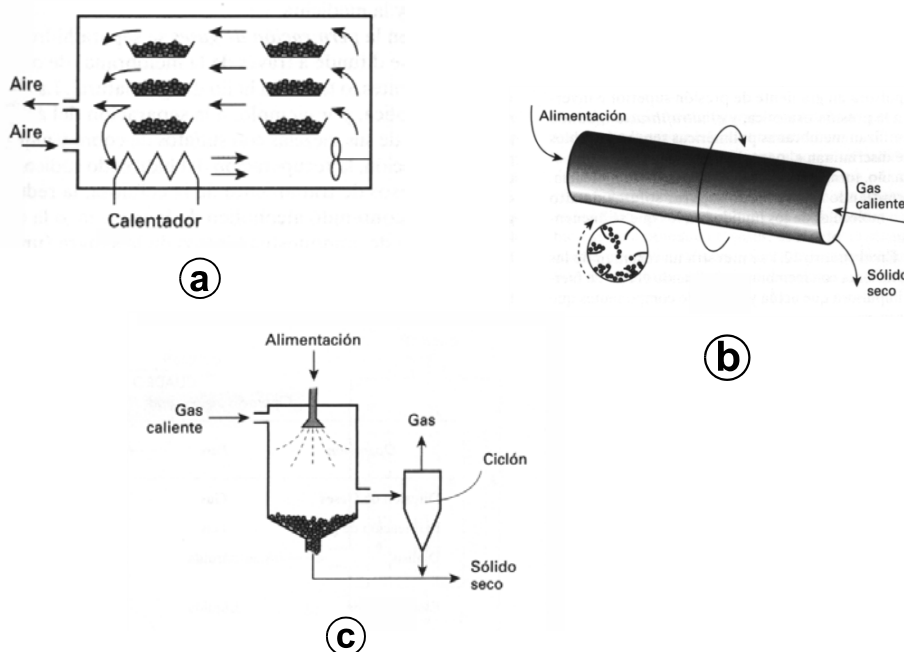


Figura V.9: Secaderos:

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

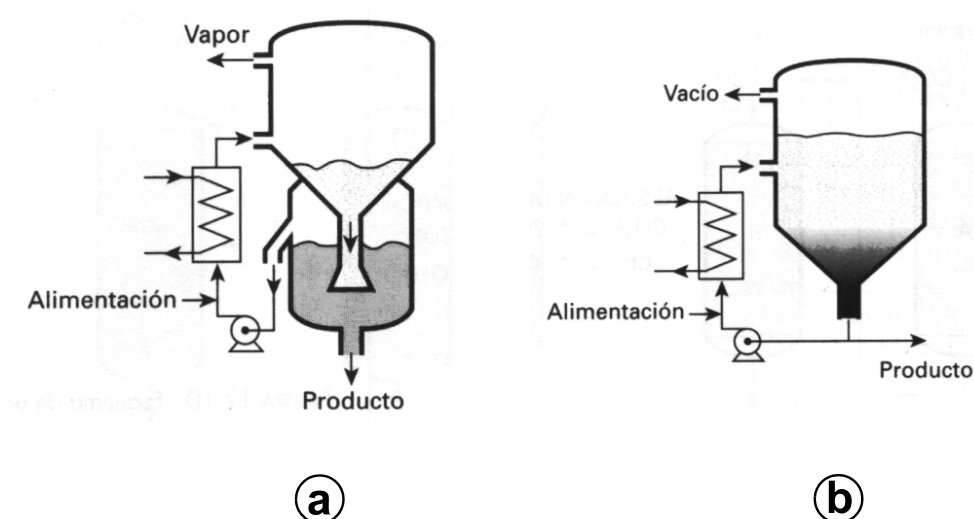


Figura V.10: Cristalizadores continuos:
a) Cristalizador-evaporador.
b) Cristalizador de vacío.

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).

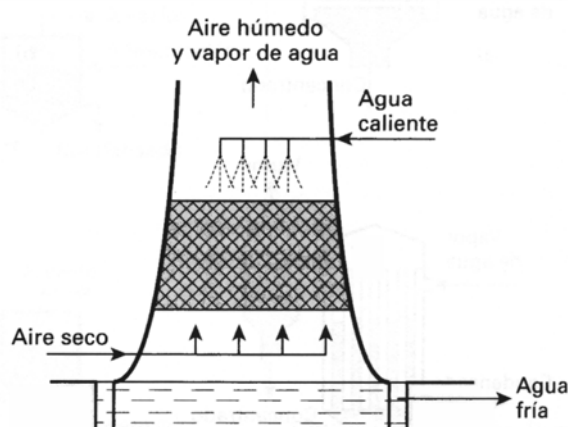


Figura V.11: Torre de enfriamiento de agua.

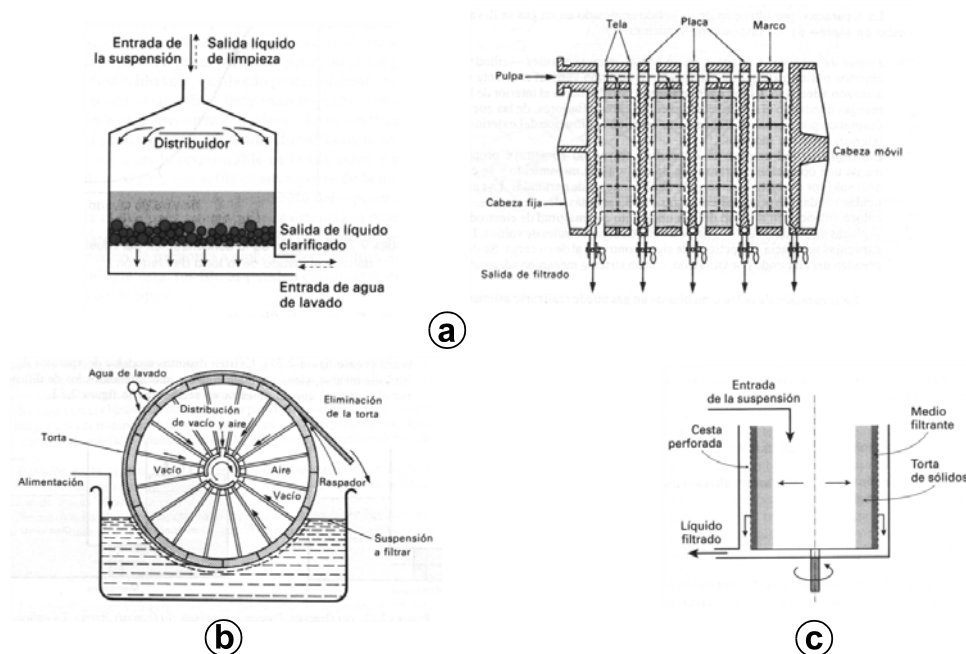
Filtración

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:

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

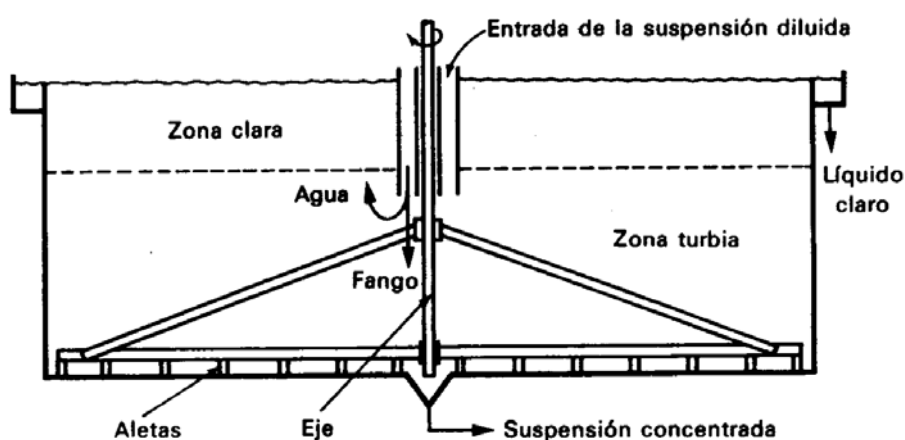


Figura V.13: Sedimentador

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.	

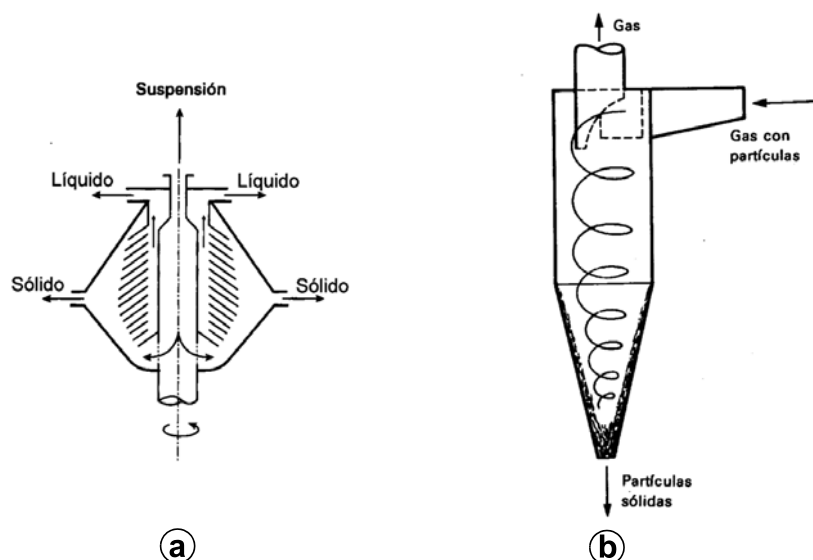


Figura V.14: Aparatos de centrifugación:

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.	

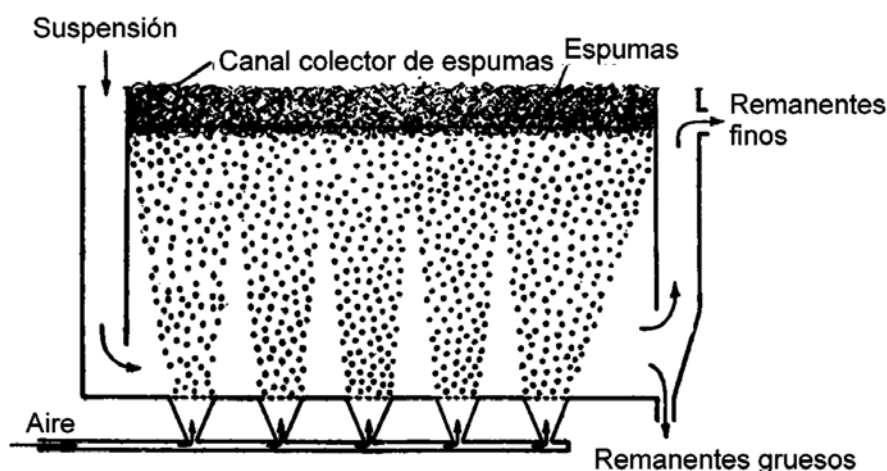
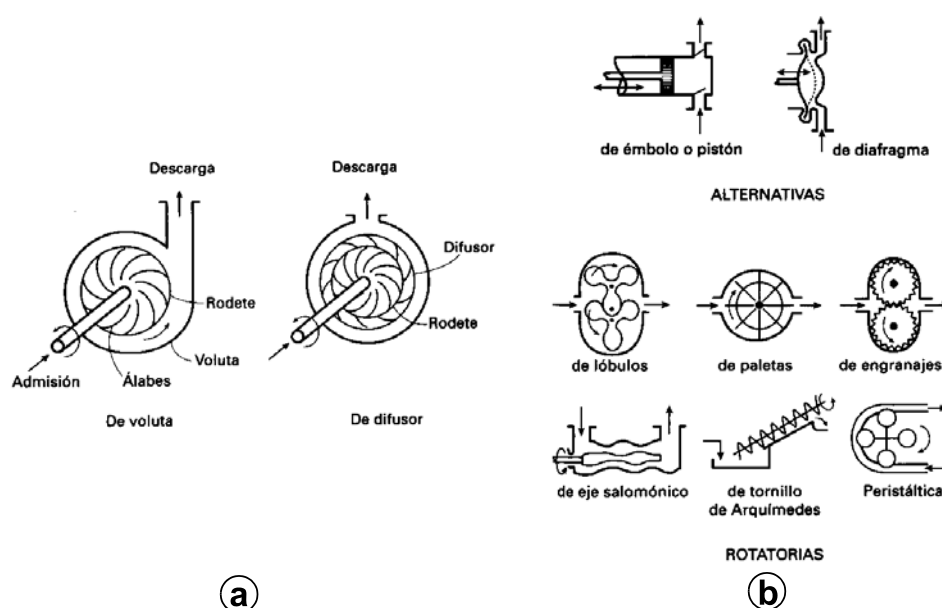


Figura V.15: Célula neumática de flotación.

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 <i>capacidad</i> (caudal que pueden suministrar) y su <i>carga</i> (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 centrífugas (turbosoplantes) ● Los compresores pueden suministrar caudales variables con aumentos de presión muy elevados. Los alternativos están formados por uno o varios cilindros en serie, refrigerados, mientras que los centrífugos (turbocompresores) son similares a las bombas centrífugas.	

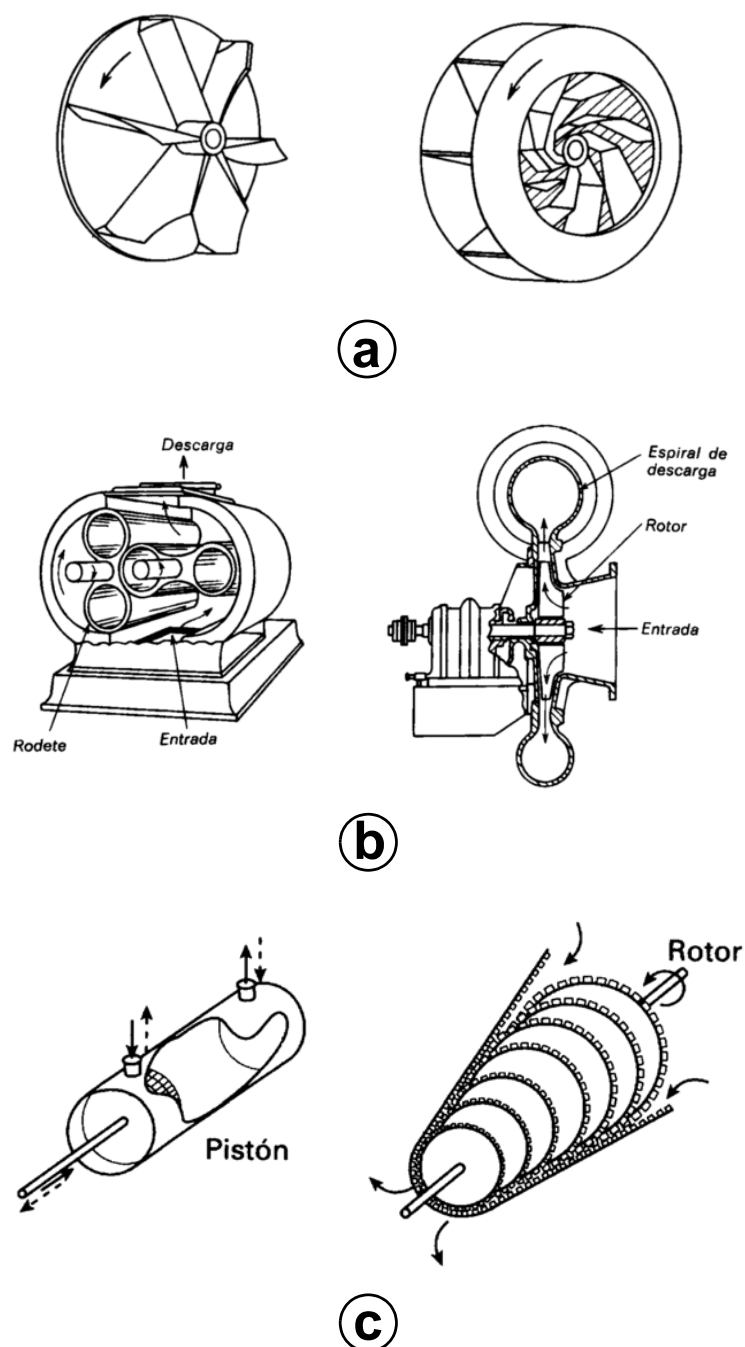


Figura V.17: Aparatos de impulsión de gases:

- 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.	

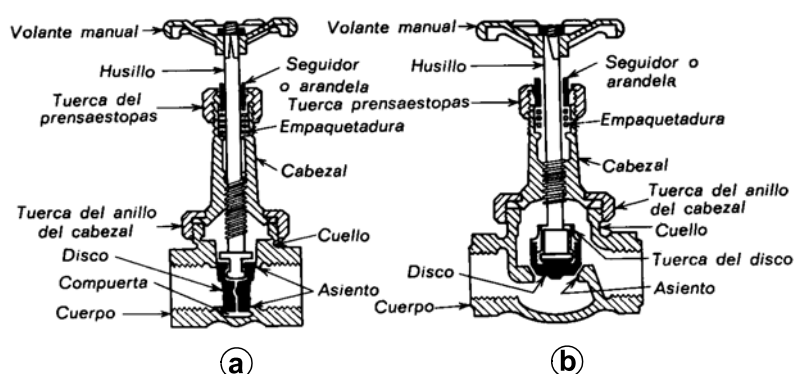


Figura V.18: Válvulas:

a) De compuerta.

b) 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).	

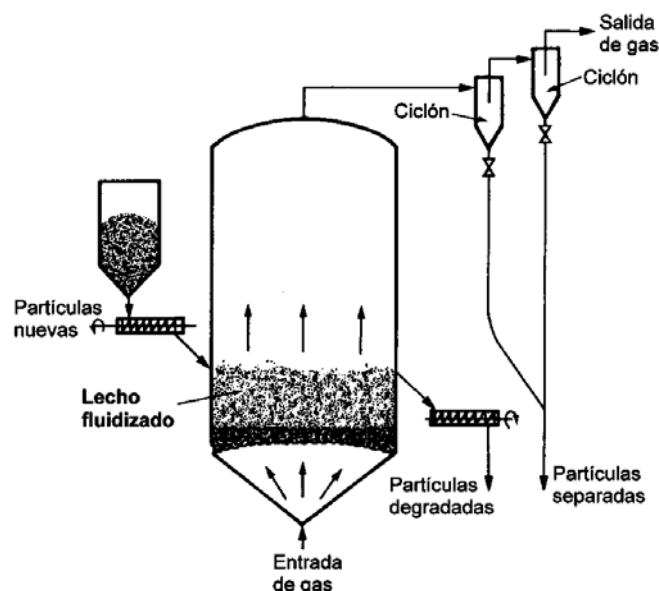


Figura V.19: Fluidización.

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.

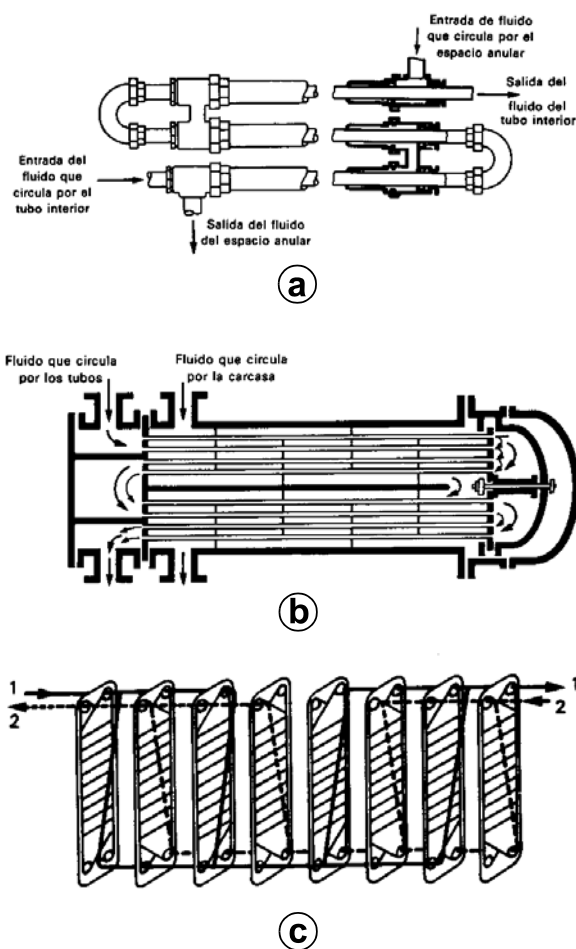


Figura V.20: Cambiadores de calor:
a) De doble tubo.
b) De carcasa y tubos (2-4).
c) De placas.

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.	

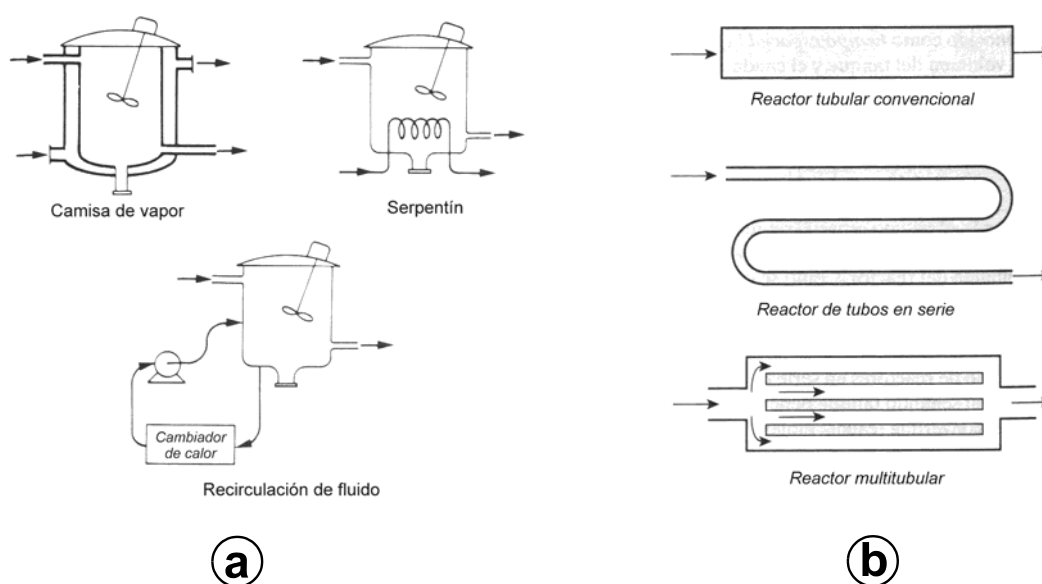


Figura V.21: Reactores homogéneos:

- a) Tipo tanque agitado.
- b) 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 <i>torres de absorción</i>, de platos o relleno, o diferentes <i>contactores de burbujeo</i>. ● Reactores gas-sólido, entre los que destacan aquéllos en los que el sólido es un catalizador, dispuesto en <i>lecho fijo</i> en el interior de una estructura tubular, o como un <i>lecho fluidizado</i>, cada vez más empleado en la industria por sus ventajas respecto a la transmisión de calor y al mezclado.	

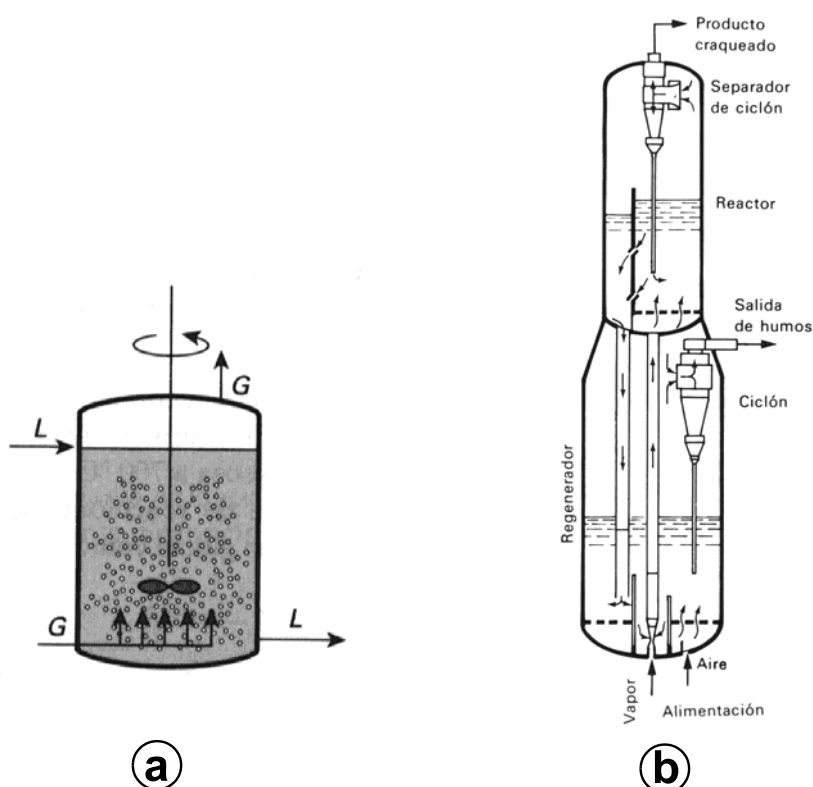


Figura V.22: Reactores heterogéneos:
a) Contactor de burbujeo.
b) Lecho fluidizado.

BIBLIOGRAFÍA

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

TEMA VI:

OPERACIONES DE SEPARACIÓN

ESCOGIDAS, II

Se presentan varias operaciones de separación de importancia industrial, caracterizadas por una cierta complejidad en el planteamiento de sus ecuaciones de diseño. El objetivo será, no obstante, obtener las magnitudes características de los aparatos en los que se lleva a cabo la operación. Se han seleccionado para abordar el estudio la absorción y la extracción como operaciones en las que controla la transferencia de materia, las operaciones de interacción aire-agua como sistema controlados simultáneamente por la transferencia de materia y la transmisión de calor y la filtración como operación en la que controla el transporte de cantidad de movimiento.

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Composición: Formas de expresión: fracciones másicas y molares.

Equilibrio termodinámico: Conceptos de presión y temperatura. Relación entre fases, diagramas de equilibrio líquido-vapor.

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

Cálculo aplicado: Representaciones gráficas, integración numérica.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA PARA EJERCICIOS RESUELTOS

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

Costa, J. y otros; *“Curso de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).

ÍNDICE

VI.1 Criterios de selección de las operaciones

VI.2 Absorción

VI.2.1 Datos de equilibrio y ecuaciones cinéticas

VI.2.2 Balances de materia macroscópicos: Condiciones operativas

VI.2.3 Balances de materia microscópicos: Altura de la columna

VI.3 Extracción

VI.3.1 Diagramas de equilibrio

VI.3.2 Extracción por contacto simple

VI.3.3 Extracción por contacto repetido

VI.4 Interacción aire-agua

VI.4.1 Conceptos de psicrometría

VI.4.2 Control exclusivo de la transmisión de calor: Temperatura de saturación adiabática

VI.4.3 Control de la transmisión de calor y la transferencia de materia: Temperatura húmeda

VI.4.4 Diagrama psicrométrico

VI.4.5 Diseño de equipo: Cálculo de la altura de la torre

VI.5 Filtración

VI.5.1 Ensayos de filtración de laboratorio

VI.1 Criterios de selección de las operaciones

Como aplicación complementaria de las ecuaciones de conservación se presenta a continuación el estudio de varias operaciones de separación, cuyas características comunes presentan una cierta complejidad en el planteamiento de las ecuaciones, ya que, o bien se trata de balances microscópicos (ecuaciones diferenciales), o bien controla más de un mecanismo de transporte, o bien hay más de dos componentes involucrados, o bien se trata de operar en estado no estacionario. Las operaciones relacionadas incluyen ejemplos de aplicación de balances de las tres propiedades extensivas de transporte, materia, energía y cantidad de movimiento, teniendo en cuenta, en algunos casos, la especial nomenclatura necesaria para plantear las expresiones que llevan a la ecuación de diseño correspondiente. Con estos criterios se llevará a cabo el estudio de las siguientes operaciones:

- Absorción
- Extracción
- Interacción aire-agua
- Filtración

VI.2 Absorción

La absorción es una operación que consiste en poner un gas en contacto con un líquido para que éste disuelva determinados componentes del gas, separándolos de él. Ello se lleva a cabo, generalmente, poniendo ambas fases en contacto continuo y flujo en contracorriente en una columna de relleno, formada por un recipiente cilíndrico en cuyo interior se encuentra un relleno, cuyo objetivo es favorecer la transferencia de materia entre ambas fases. El componente que se absorbe, o **soluto**, se transfiere desde la fase gaseosa a la fase líquida, porque en cada punto del aparato su concentración excede a la que correspondería a la de equilibrio. Como éste no se alcanza en ningún punto de la columna, el potencial impulsor de la transferencia de materia será a lo largo de toda ella la diferencia de concentración respecto al equilibrio.

El diámetro de una columna de absorción depende de la cantidad de gas que se va a tratar y de la cantidad de líquido utilizada para ello, determinadas por las

condiciones fluidodinámicas (*Capítulo: “Introducción al flujo de fluidos”; Apartado: “Flujo bifásico a través de un lecho: Inundación”*). Será además necesario calcular la relación entre ambas corrientes para obtener el grado de separación deseado y, lo que es más importante, la altura de la columna, ya que ésta es la principal variable que determina el volumen total del aparato y, por tanto, su coste.

VI.2.1 Datos de equilibrio y ecuaciones cinéticas

Para abordar el análisis de las operaciones de absorción suele disponerse de datos de equilibrio **P-C**, a presión y temperatura constantes, es decir composición del soluto en la fase gaseosa, expresada como presión parcial, frente a composición del soluto en la fase líquida, expresada como concentración. Los cálculos se facilitan si se utilizan, en principio, fracciones molares para ambas fases, que pueden obtenerse mediante las expresiones:

$$\begin{aligned} y &= \frac{P}{\pi} && (\text{fase gaseosa}) \\ x &= \frac{C}{\rho_M} && (\text{fase líquida}) \end{aligned} \quad \text{[VI.1]}$$

siendo π la presión total del sistema y ρ_M la densidad molar total de la fase líquida.

El diagrama de equilibrio **x-y** viene generalmente representado por una curva, cuya mayor pendiente refleja una menor solubilidad; cuando las disoluciones son muy diluidas puede llegar a cumplirse la ley de Henry:

$$y = H x \quad \text{[VI.2]}$$

donde **H** es la “constante de Henry”, y el diagrama de equilibrio se convierte en una recta.

En cuanto a la velocidad de transferencia de materia, en cada una de las fases vendrá dada por la ecuación cinética correspondiente:

$$\begin{aligned} (N)_g \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] &= k_y (y - y_i) \\ (N)_l \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] &= k_x (x_i - x) \end{aligned} \quad \text{[VI.3]}$$

siendo k_y y k_x los **coeficientes individuales de transferencia de materia** de las fases gaseosa y líquida, respectivamente. Como la transferencia del soluto se produce en estado estacionario y las ecuaciones cinéticas indicadas representan una analogía con la ley de Ohm, puede afirmarse que existen tres resistencias en serie al transporte del soluto desde la fase gaseosa hasta la fase líquida: las que oponen cada una de las fases y la que opone la interfase entre ellas. Sin embargo, en la mayor parte de las aplicaciones prácticas esta última no es significativa, por lo que se desprecia, y así el flujo global de materia puede expresarse como:

$$N = k_y (y - y_i) = k_x (x_i - x) \quad \text{[VI.4]}$$

siendo x_i e y_i las composiciones de soluto en la interfase. Dividiendo entre sí las dos ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\frac{y - y_i}{x - x_i} = - \frac{k_x}{k_y} \quad \text{[VI.5]}$$

ecuación que representa una recta en el diagrama x - y , de pendiente $-k_x/k_y$, que se conoce como **recta de reparto** o **recta de unión** (recta “tie”) y que une el punto representativo del soluto, (x, y) con el representativo de las condiciones de la interfase, (x_i, y_i) y que se encuentra sobre la curva de equilibrio (**Figura VI.1**).

Obsérvese que la pendiente de la recta de reparto expresa la importancia relativa de la resistencia a la transferencia de materia en cada una de las fases (la resistencia es el inverso del coeficiente):

- Si es predominante la **resistencia de la fase líquida** (el soluto es poco soluble en el líquido):

$$\begin{aligned} k_x &\ll k_y \\ y &\approx y_i \end{aligned} \quad \text{[VI.6]}$$

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):

$$k_y \ll k_x$$

$$x \approx x_i$$

[VI.7]

y la recta de reparto tenderá a ser **vertical**.

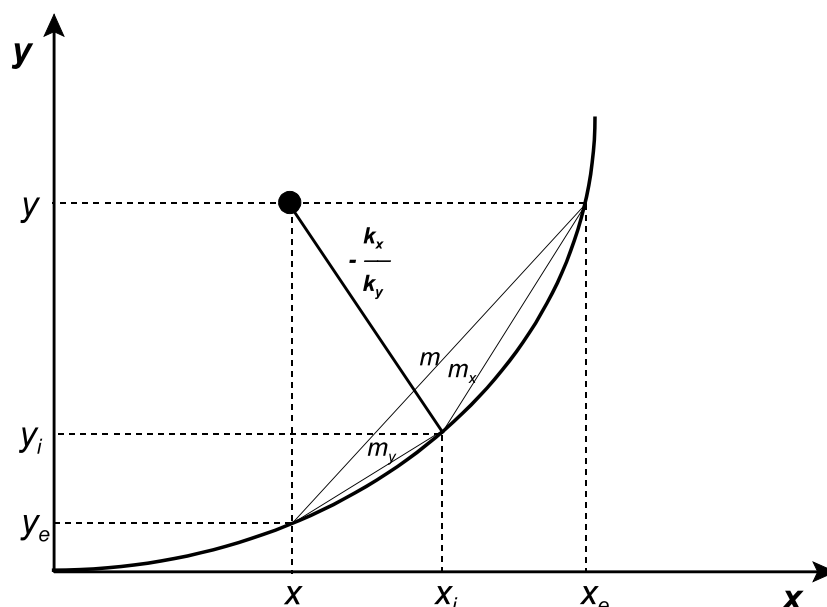


Figura VI.1: Diagrama de equilibrio gas-líquido:
Concentraciones de interfase y equilibrio.

Ahora bien, en la mayoría de los casos resulta imposible determinar las composiciones de la interfase, por lo que se utilizan **coeficientes globales de transferencia de materia**, referidos a valores de composiciones de equilibrio, más fáciles de determinar. Se expresará así la densidad de flujo de materia como:

$$N = K_y (y - y_e) = K_x (x_e - x) \quad \text{[VI.8]}$$

siendo x_e e y_e las condiciones que debería haber en las fases líquida y gaseosa para estar en equilibrio con las composiciones x e y , realmente existentes, respectivamente.

La relación entre los coeficientes individuales y globales puede obtenerse a partir de las ecuaciones [VI.4] y [VI.8], ya que la densidad de flujo del soluto es la misma en todos los casos, pudiéndose obtener fácilmente, si se definen las pendientes de las cuerdas (**Figura VI.1**):

$$m_y = \frac{y_i - y_e}{x_i - x}$$

$$m_y = \frac{y - y_i}{x_e - x_i} \quad [\text{VI.9}]$$

$$m = \frac{y - y_e}{x_e - x}$$

las relaciones:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + m_y \frac{1}{k_x}$$

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{m_x} \frac{1}{k_y} \quad [\text{VI.10}]$$

$$\frac{1}{K_y} = \frac{m}{K_x}$$

Obsérvese que si se cumple la ley de Henry, la curva de equilibrio se convierte en una recta, con lo cual $m = m_x = m_y = H$ y se tendrá entonces:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{H}{K_x} = \frac{1}{k_y} + H \frac{1}{k_x} \quad [\text{VI.11}]$$

VI.2.2 Balances de materia macroscópicos: Condiciones operativas

Con objeto de simplificar los balances de materia para el análisis de columnas de absorción, se suelen utilizar como unidades de composición las denominadas **razones molares**, X, Y , definidas como:

$$X = \frac{\text{kmol de soluto en el líquido}}{\text{kmol de líquido (inerte)}}$$

$$Y = \frac{\text{kmol de soluto en el gas}}{\text{kmol de gas (inerte)}} \quad [\text{VI.12}]$$

y cuya relación con las composiciones habituales se deduce fácilmente como:

$$Y = \frac{y}{1 - y} = \frac{P}{\pi - P} \quad (\text{fase gaseosa})$$

$$X = \frac{x}{1 - x} = \frac{C}{\rho_M - C} \quad (\text{fase líquida})$$
[VI.13]

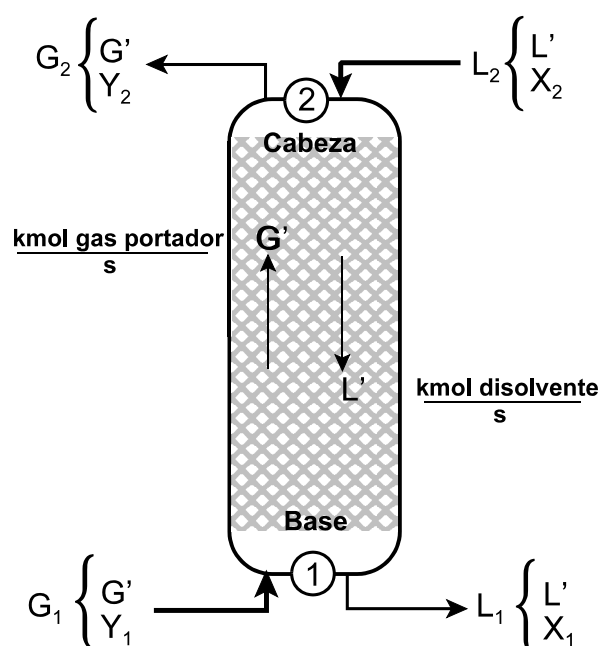


Figura VI.2: Corrientes en una columna de absorción.

Asimismo se utilizan en los cálculos los caudales molares de líquido (L') y de gas (G') **exentos de soluto**, es decir, los caudales molares de disolvente y de gas portador, ya que **se mantienen constantes a lo largo de la columna** (sólo el soluto se transfiere de una fase a otra). Si se considera la nomenclatura empleada en la **Figura VI.2**, un balance macroscópico de soluto alrededor de la columna (las salidas igualan a las entradas) permitirá obtener:

$$G' Y_1 + L' X_2 = L' X_1 + G' Y_2 \quad [\text{VI.14}]$$

de donde:

$$\frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} = \frac{L'}{G'} \quad [\text{VI.15}]$$

ecuación de una recta que pasa por dos puntos (X_1, Y_1) y (X_2, Y_2) en un diagrama X - Y , cuya pendiente es L'/G' y que se conoce como “**recta operativa**”.

La pendiente de la recta operativa permite analizar las condiciones de operación de la columna, en lo que respecta a la relación de caudales entre las fases. En efecto, cuando en una absorción se encuentran prefijados el caudal de gas que se ha de tratar (G'), la composición del soluto en el gas a la entrada (Y_1) y a la salida (Y_2) y el posible contenido de soluto en el líquido que se va a emplear (X_1), queda como variable operativa el caudal de líquido (L') que, por tanto, determina la pendiente L'/G' de la recta operativa (**Figura VI.3**).

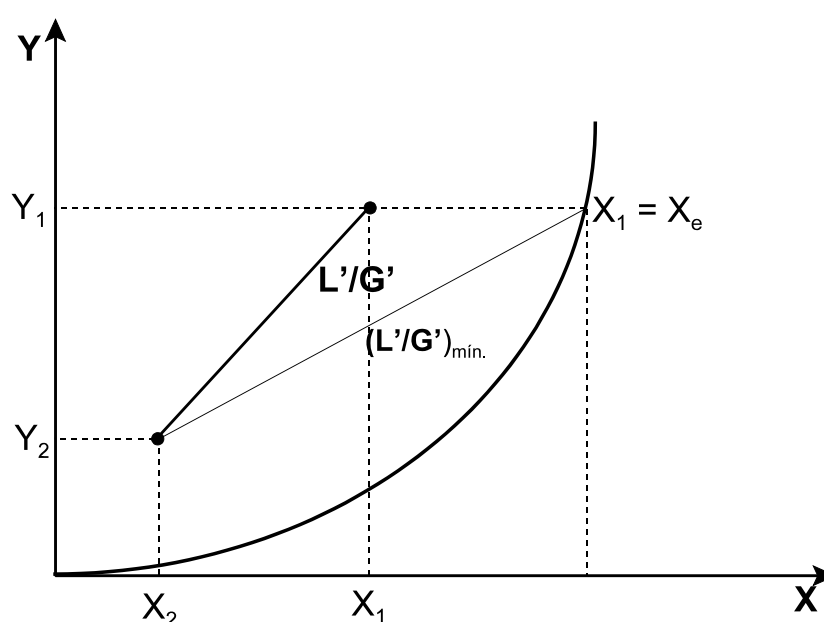


Figura VI.3: Condiciones operativas límites de una columna de absorción.

En efecto, si el caudal de la fase líquida disminuye, disminuye la pendiente de la recta operativa y su extremo superior (base de la columna) se mueve en dirección a la curva de equilibrio y la composición de la fase líquida de salida (X_1) aumenta. La concentración máxima posible de esta corriente y el menor caudal molar de líquido que se puede utilizar se obtiene cuando la recta operativa corta a la curva de equilibrio. Para este valor, el potencial impulsor en la base de la columna se hace nulo y, por tanto, la altura de la columna tendría que ser infinita. La pendiente de la recta operativa en estas condiciones representa la relación de caudales molares mínima, $(L'/G')_{\min.}$, que constituye un límite en las condiciones de operación.

La relación L'/G' real es una variable de considerable importancia económica en esta operación. Si es grande, los potenciales impulsores son grandes en toda la columna, y ésta podrá ser de pequeña altura; sin embargo, se obtiene una disolución líquida diluida. Si, por el contrario, la relación L'/G' es pequeña, disminuye el potencial impulsor en la columna y ésta tiene que ser más alta y más costosa. Una operación económica se logra cuando la recta operativa y la curva de equilibrio son aproximadamente paralelas, aunque la experiencia acumulada recomienda el valor:

$$\left(\frac{L'}{G'} \right)_{\text{ópt.}} \approx 1,4 \left(\frac{L'}{G'} \right)_{\text{mín.}} \quad [\text{VI.16}]$$

VI.2.3 Balances de materia microscópicos: Altura de la columna

La altura de la columna de absorción se obtendrá realizando los correspondientes balances microscópicos de materia en un elemento diferencial de la columna, cuyas características principales se muestran en la **Figura VI.4**. El elemento diferencial posee una sección S y una longitud dz . Si el relleno posee una superficie específica, a [m^2/m^3], el transporte de materia se llevará a cabo a través de una superficie diferencial, dA , que podrá expresarse como:

$$dA = a dV = a S dz \quad [\text{VI.17}]$$

Por otra parte, para simplificar el análisis de la operación se considerará que se trabaja con **disoluciones diluidas**, es decir, aquéllas cuya fracción molar de soluto en ambas fases es muy reducida (en la práctica, $x < 0,2$ e $y < 0,2$, lo que es bastante frecuente), de tal forma que la relación entre las composiciones será ahora:

$$Y \approx \frac{P}{\pi} = y$$

$$X \approx \frac{C}{\rho_M} = x \quad [\text{VI.18}]$$

y además:

$$\begin{aligned} G &= G' \\ L &= L' \end{aligned} \quad \text{[VI.19]}$$

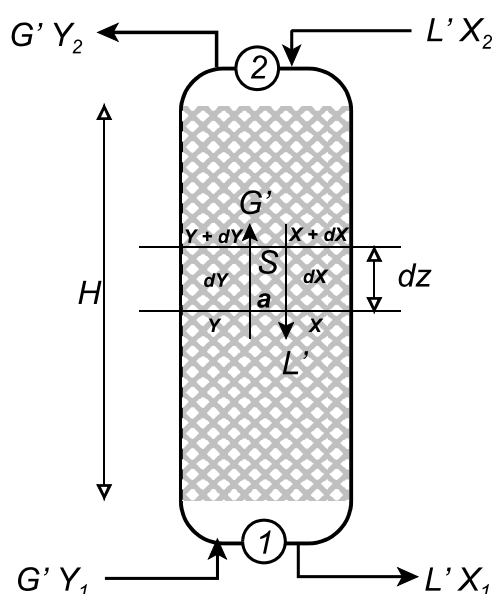


Figura VI.4: Esquema de los elementos diferenciales de una columna de absorción.

Así, el soluto que se transfiere de una fase a otra en el elemento diferencial mencionado será:

$$dW \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = G' dY = L' dX \quad \text{[VI.20]}$$

transferencia que, por otro lado, viene expresada por la ecuación cinética:

$$dW \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = - N \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s}} \right] dA [\text{m}^2] = N a S dz \quad \text{[VI.21]}$$

A partir de ambas ecuaciones puede obtenerse:

$$dz = - \frac{G'}{N a S} dY = - \frac{L'}{N a S} dX \quad \text{[VI.22]}$$

La integración del primer miembro a lo largo de toda la columna permite obtener su altura; sin embargo, según se utilicen las densidades de flujo en función de los

coeficientes individuales o globales y los datos de la fase líquida o de la fase gaseosa, cabe obtener un conjunto de ecuaciones, **todas ellas 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:

$$h = \frac{\frac{L'}{S}}{(K_x a)_{\text{medio}}} \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{(X_e - X)} \quad [\text{VI.26}]$$

Respecto a este conjunto de ecuaciones cabe hacer las siguientes observaciones:

- Los coeficientes individuales son prácticamente independientes de la composición de soluto, por lo que se consideran constantes y se extraen de la integral. Sin embargo, los coeficiente globales dependen de la composición (valores de m_x y m_y), por lo que sólo pueden extraerse de la integral si la línea de equilibrio es una recta, o si la transferencia de materia está controlada por una sola de las fases; en el caso más general suele utilizarse un valor medio constante, válido para toda la columna, para poder extraerlos de la integral.

- Frecuentemente se utilizan directamente los denominados **coeficientes volumétricos**, individuales (k_x/a , k_y/a) o globales (K_x/a , K_y/a), siendo las relaciones entre ellos idénticas a las ya establecidas para los coeficientes individuales y globales.
- Las integrales de estas ecuaciones no tienen solución analítica, ya que los valores de las composiciones en la interfase o de equilibrio no son constantes (aunque, a simple vista, lo parezca en las ecuaciones; por ello se han colocado los paréntesis en los denominadores). A cada punto (X , Y) de la recta operativa le corresponderá un valor (X_i , Y_i), dado por la intersección de la recta de reparto con la curva de equilibrio o bien, si se utilizan valores de equilibrio, un valor Y_e (intersección de la vertical del punto con la curva de equilibrio) y otro X_e (intersección de la horizontal del punto con la curva de equilibrio). Estos valores habrá que obtenerlos del diagrama de equilibrio X - Y para resolver numéricamente la integral correspondiente.
- Los términos externos a la integral tienen todas unidades de longitud y engloban los factores que permanecen constantes a lo largo de la columna, recibiendo el nombre de **altura de la unidad de transferencia**, H_j ($j = I, g, L, G$). Las integrales son adimensionales, varían según el grado de separación deseado y reciben el nombre de **número de unidades de transferencia**, N_j ($j = I, g, L, G$). Por tanto, la altura de la columna de relleno siempre podrá ponerse de forma abreviada como:

$$h = H_j \cdot N_j \quad \text{[VI.27]}$$

Obsérvese finalmente que si la relación de equilibrio es lineal, es decir, se cumple la ley de Henry, el potencial impulsor en el intervalo de operación puede ser sustituido por su valor medio logarítmico entre ambos extremos de la columna. En efecto, recordando que el valor medio de una función viene dado por la expresión:

$$\mu = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx \quad \text{[VI.28]}$$

teniendo en cuenta que (denominando genéricamente ΔZ a cualquiera de los cuatro potenciales impulsores utilizados):

$$\begin{aligned}
 f(x) &= \frac{1}{\Delta Z} \\
 dx &= d(\Delta Z) \\
 a &= \Delta Z_2 \\
 b &= \Delta Z_1
 \end{aligned}
 \tag{VI.29}$$

se tendrá:

$$\begin{aligned}
 \left[\frac{1}{\Delta Z} \right]_{medio} &= \frac{1}{\Delta Z_1 - \Delta Z_2} \int_{\Delta Z_2}^{\Delta Z_1} \frac{d(\Delta Z)}{\Delta Z} = \frac{1}{\Delta Z_1 - \Delta Z_2} \ln \frac{\Delta Z_1}{\Delta Z_2} \\
 &= \frac{1}{\frac{\Delta Z_1 - \Delta Z_2}{\ln \frac{\Delta Z_1}{\Delta Z_2}}} = \frac{1}{\Delta Z_{ml}}
 \end{aligned}
 \tag{VI.30}$$

Por tanto, para el número de unidades de transferencia se tendrán las ecuaciones simplificadas:

$$N_g = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{(Y - Y_i)} = \frac{1}{(Y - Y_i)_{ml}} \int_{Y_2}^{Y_1} dY = \frac{Y_2 - Y_1}{(Y - Y_i)_{ml}}
 \tag{VI.31}$$

$$N_G = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{(Y - Y_\theta)} = \frac{1}{(Y - Y_\theta)_{ml}} \int_{Y_2}^{Y_1} dY = \frac{Y_2 - Y_1}{(Y - Y_\theta)_{ml}}
 \tag{VI.32}$$

$$N_I = \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{(X_i - X)} = \frac{1}{(X_i - X)_{ml}} \int_{X_2}^{X_1} dX = \frac{X_2 - X_1}{(X_i - X)_{ml}}
 \tag{VI.33}$$

$$N_L = \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{(X_\theta - X)} = \frac{1}{(X_\theta - X)_{ml}} \int_{X_2}^{X_1} dX = \frac{X_2 - X_1}{(X_\theta - X)_{ml}}
 \tag{VI.34}$$

VI.3 Extracción

La extracción es una operación de separación por transferencia de materia en la que se añade a una mezcla líquida (uno de cuyos componentes, que se denomina **“soluto”**, se desea separar; al otro componente se le denomina **“cosoluto”**) un **disolvente** también líquido y selectivo, ajeno a ella, con objeto de separar el soluto. En primer lugar, se ponen en contacto íntimo las dos fases con un alto grado de turbulencia para conseguir la transferencia del soluto desde la mezcla original al disolvente. Luego se procede a la separación de las fases resultantes, sendas mezclas líquidas, una de ellas (en la que predomina el disolvente), denominada **“extracto” (V)**, y la otra (en la que predomina el cosoluto), denominada **“refinado” (L)**. Posteriormente será necesario separar (recuperar para su reutilización) el disolvente de ambas fases, principalmente del extracto, para obtener los componentes de la mezcla líquida original, ya separados.

La extracción se considera que presenta ventajas frente a la destilación, usándose como alternativa a ella en los siguientes casos más representativos:

- Cuando la destilación requiere cantidades de calor excesivas, debido a que la volatilidad relativa de los componentes de la mezcla es próxima a la unidad (separación de mezclas ácido acético - agua) o porque sus presiones de vapor son muy pequeñas (separación de componentes nafténicos y aromáticos de aceites lubricantes)
- Cuando las temperaturas requeridas por la destilación alcanzan el límite de descomposición de los componentes de la mezcla (purificación de algunos antibióticos).

Si bien la elección del disolvente adecuado para una separación determinada puede representar una fase importante en el diseño, los criterios principales se basan en las condiciones de equilibrio para la distribución del soluto entre las fases, ya que serán dichas condiciones las que determinarán el grado de separación posible. Es decir, el cálculo de unidades de extracción se abordará sobre la base del concepto de etapa de equilibrio: se considera que el contacto entre las fases es lo suficientemente íntimo y prolongado para que, al separarse de nuevo, se encuentren en equilibrio.

Generalmente se diferencian las operaciones de extracción por el método de contacto entre fases, según el cual cabe destacar, por orden de complejidad:

- **Contacto simple:** Se ponen en contacto la alimentación y el disolvente en una etapa y se separan las fases extracto y refinado obtenidas; no permite una recuperación total del soluto, la concentración del extracto obtenido suele ser baja y la recuperación del disolvente, costosa, por lo que sólo se utiliza para algunas operaciones de laboratorio.
- **Contacto repetido:** Se divide el disolvente en varias corrientes y se trata la alimentación sucesivamente con cada una de ellas, es decir, la corriente de refinado se trata en contacto múltiple con sendas corrientes de disolvente fresco; la extracción del soluto es más completa que para el contacto simple y puede llevarse hasta el límite deseado aumentando el número de etapas, pero ello implica que la concentración en las distintas corrientes de extracto es cada vez menor, aumentando el coste de recuperación del disolvente, por lo que su utilidad está limitada a pequeñas instalaciones.
- **Contacto múltiple en contracorriente:** Se introducen las corrientes de alimentación y de disolvente por extremos opuestos del sistema (generalmente una columna de pisos), fluyendo ambas fases en direcciones contrarias, de forma que la concentración de soluto en la fase extracto va aumentando progresivamente, lo que permite un mayor grado de extracción y, por tanto, posee un importante interés industrial.
- **Contacto múltiple en contracorriente con reflujo:** Con objeto de mejorar el grado de separación del soluto, se introduce de nuevo en el equipo de extracción una corriente procedente del producto de salida, denominada “reflujo” y que puede aplicarse al extracto, al refinado o a ambos (si se aplica a ambos, la alimentación debe entrar por una sección intermedia de la columna); esta mejora del contacto múltiple en contracorriente asimismo presenta gran interés industrial.

A causa de la complicación en el estudio completo de estas operaciones, al tratarse de sistemas ternarios, en la mayoría de los casos sólo se estudian aquellos aspectos que conducen a la solución específica del problema planteado. Por razones

de sencillez, y debido a que los contactos en contracorriente, tanto con reflujo como sin él, se estudian en otras operaciones de transferencia de materia, aquí sólo se considerarán los métodos de contacto simple y contacto repetido para analizar el diseño de operaciones de extracción.

VI.3.1 Diagramas de equilibrio

En la operación de extracción se transfiere un soluto entre dos fases líquidas que son relativamente inmiscibles entre sí (si se considera el caso más sencillo de tres componentes en dos fases). Si las fases fuesen completamente inmiscibles, podría expresarse el equilibrio simplemente mediante composiciones de soluto en cada una de las fases. Sin embargo, en la mayoría de los casos las dos fases líquidas son parcialmente miscibles entre sí y el propio soluto puede influir en esta miscibilidad, según su concentración; es por ello que es necesario representar los datos de equilibrio como diagramas ternarios, composición de los tres componentes a presión y temperatura constantes.

Originalmente se han representado los datos para sistemas ternarios en coordenadas triangulares, es decir en diagramas de triángulos equiláteros; sin embargo, para los cálculos ingenieriles son mucho más prácticos los diagramas de triángulos rectángulos isósceles, ya que pueden ser representados en coordenadas rectangulares, lo que favorece principalmente los cambios de escala para obtener una mayor exactitud gráfica.

Cuando se utiliza un diagrama en triángulo rectángulo (**Figura VI.5**), se representa en los vértices los componentes puros: en el vértice superior el disolvente (**C**), en el vértice derecho el soluto (**B**) y en el vértice del ángulo recto, el cosoluto (**A**). El cateto vertical (ordenadas cartesianas) representa mezclas binarias entre el disolvente (z_c) y el cosoluto, y el cateto horizontal (abscisas cartesianas) representa mezclas binarias entre el soluto (z_b) y el cosoluto, generalmente expresadas en fracciones másicas (la hipotenusa del triángulo representa mezclas binarias disolvente - soluto). Cualquier punto del interior del triángulo representa una mezcla ternaria cuya composición en disolvente y soluto se lee sobre los catetos (asimilándolos a ejes cartesianos) y cuya composición en cosoluto se determina por diferencia, ya que:

$$z_A + z_B + z_C = 1$$

[VI.35]

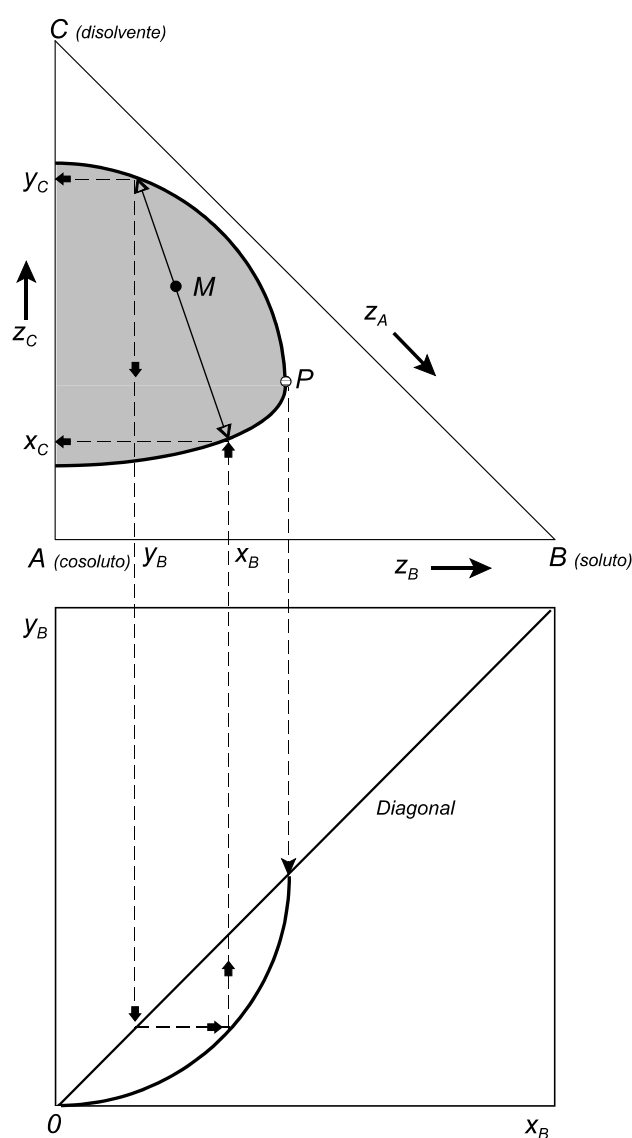


Figura VI.5: Diagramas de equilibrio de extracción.

Ahora bien, algunas composiciones globales existen como una sola fase líquida, mientras que otras se separan en dos fases. Estas últimas se encuentran encerradas por una curva denominada “**isoterma de saturación**” o “**curva binodal**” (realmente se trata de **dos** curvas de solubilidad); cualquier punto encerrado por dicha curva se desdobla en dos fases (“**fases conjugadas**”), cuyas composiciones se hallan sobre la curva y están conectadas por una recta, denominada “**recta de reparto**” o “**recta de unión**”. La pendiente de una recta de reparto viene dada por las condiciones de

equilibrio, que han de ser determinadas experimentalmente y suelen representarse en un “**diagrama de distribución**”, **x-y** (fracciones másicas del soluto en fase refinado y extracto, respectivamente). En el punto **P**, denominado “**punto crítico**”, la recta de reparto correspondiente se ha reducido a un punto donde las composiciones del extracto y del refinado son idénticas o, lo que es lo mismo, las dos fases se transforman en una sola. Cualquier punto fuera del área comprendida por la curva binodal representa una sola fase.

La curva binodal mostrada en la **Figura VI.5** representa el tipo de sistemas ternarios más usual: aquéllos en que un componente (**B**) es totalmente miscible con los otros dos (**A** y **C**), mientras que éstos sólo lo son parcialmente entre sí (la curva binodal tiene su base en el lado **AC**). Esos sistemas se conocen generalmente como “**tipo I**” ó **3/1** (3 componentes / 1 pareja parcialmente miscible), siendo algunos de los más representativos (B-A-C): etilenglicol - agua - furfural; ácido acético - agua - éter isopropílico; acetona - acetato de etilo - agua.

VI.3.2 Extracción por contacto simple

En este método de extracción se ponen en contacto la alimentación (**L₀, x₀**) y el disolvente (**V₀, y₀**) y se separan las fases extracto (**V₁, y₁**) y refinado (**L₁, x₁**), que se consideran en equilibrio, según se muestra en la **Figura VI.6**.

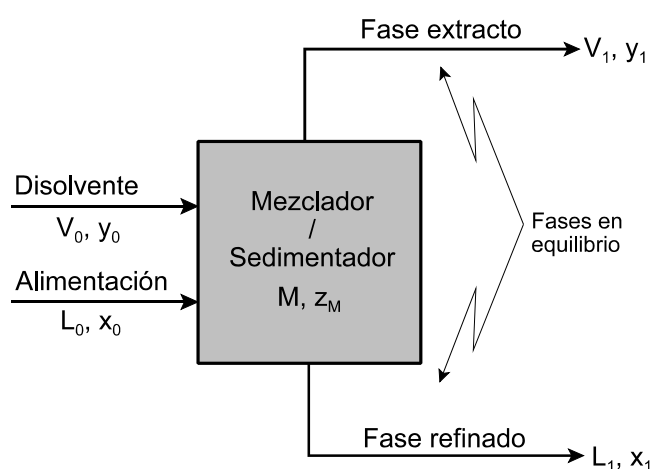


Figura VI.6: Esquema de la extracción por contacto simple.

Conocidos el caudal de alimentación y su composición, así como la composición del disolvente (que no ha de ser necesariamente puro) y los datos de equilibrio del sistema, el objetivo generalmente será calcular el caudal de disolvente para llevar a cabo una separación determinada, o bien, conocido el caudal de disolvente disponible, calcular los caudales y composiciones de las fases resultantes.

Un balance macroscópico de materia total en régimen estacionario alrededor del extractor permite poner:

$$L_0 + V_0 = M = L_1 + V_1 \quad [\text{VI.36}]$$

mientras que el balance macroscópico de cualquiera de los tres componentes podrá expresarse como:

$$L_0 x_0 + V_0 y_0 = M z_M = L_1 x_1 + V_1 y_1 \quad [\text{VI.37}]$$

de donde:

$$z_M = \frac{L_0 x_0 + V_0 y_0}{L_0 + V_0} = \frac{L_1 x_1 + V_1 y_1}{L_1 + V_1} \quad [\text{VI.38}]$$

Como para poder resolver estas ecuaciones se necesitan, en cualquier caso, los datos de equilibrio, y éstos están disponibles gráficamente, generalmente se trasladan las ecuaciones de los balances macroscópicos de materia a los diagramas de equilibrio y se llevan a cabo los cálculos de forma gráfica, que frecuentemente resultan más rápidos.

Así, la expresión [VI.38] puede desdoblarse de la forma:

$$\frac{L_0}{V_0} = \frac{y_0 - z_M}{z_M - x_0} \quad [\text{VI.39}]$$

$$\frac{L_1}{V_1} = \frac{y_1 - z_M}{z_M - x_1}$$

que gráficamente representan dos rectas, una que pasa por los puntos V_0 , M , L_0 (siendo M un denominado “**punto suma**” de los puntos V_0 y L_0 , según la forma de la ecuación [VI.38], y situado entre ellos) y otra que pasa por los puntos V_1 , M , L_1 (siendo aquí M un punto suma de V_1 y L_1 , también situado entre ellos). Evidentemente, si

ambas rectas pasan por el punto **M** y poseen pendientes diferentes (L_0/V_0 y L_1/V_1), se cortarán en dicho punto.

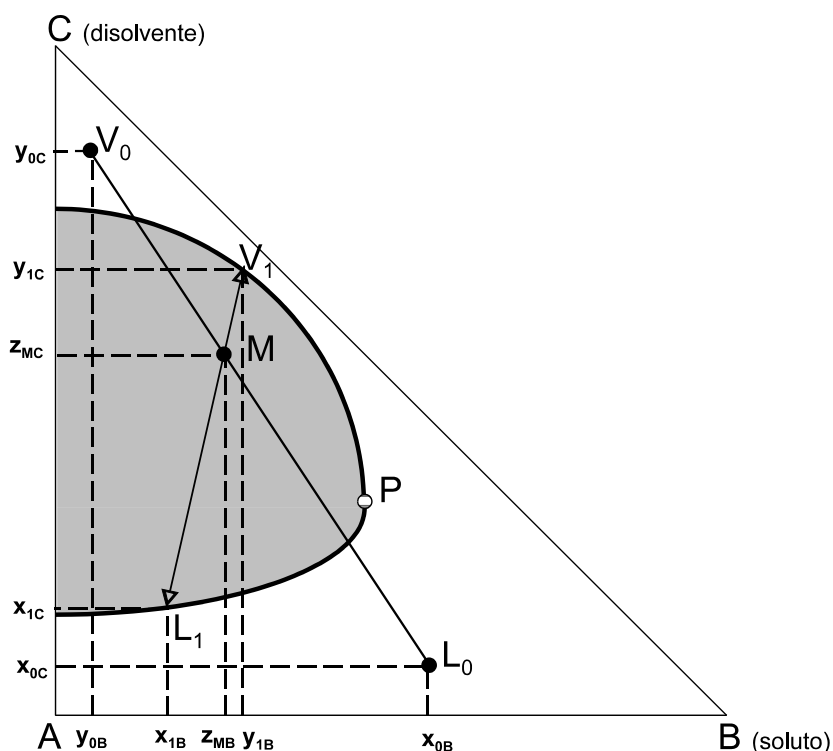


Figura VI.7: Diagrama de la extracción por contacto simple.

Por otra parte, cualquiera de las dos rectas anteriores puede escribirse como:

$$L_0 (z_M - x_0) = V_0 (y_0 - z_M) \quad [\text{VI.40}]$$

que, si se expresan los valores de las coordenadas (de disolvente, **C**, o de soluto, **B**) como segmentos y se tiene en cuenta la proporcionalidad de segmentos expresada por el teorema de Tales (*“los segmentos de rectas secantes comprendidos entre paralelas son proporcionales”*), quedará de la forma (**Figura VI.7**):

$$L_0 \cdot \overline{L_0 M} = V_0 \cdot \overline{V_0 M} \quad [\text{VI.41}]$$

tipo de expresión que se conoce como **“regla de la palanca”** (*“la potencia por su brazo es igual a la resistencia por el suyo”*) y que permite realizar cálculos a partir de medidas gráficas. Concretamente, de la ecuación anterior puede despejarse el caudal de disolvente:

$$V_0 = L_0 \cdot \frac{\overline{L_0 M}}{\overline{V_0 M}} \quad \text{[VI.42]}$$

que permite calcular su valor a partir del caudal de alimentación y de los segmentos indicados, que quedan definidos por las composiciones de ambas corrientes, que sí se conocen y que se utilizan para representar los puntos respectivos.

Así pues, si se desea calcular el disolvente necesario para llevar a cabo una separación determinada, el procedimiento sería el siguiente:

- Mediante el balance de materia total se obtiene **M**; mediante los balances de componentes, su composición, lo que permite situar **L₁**, **V₁** y **M** sobre el diagrama de equilibrio.
- La corriente de disolvente estará en una recta que pasa por **L₀** y **M**; el caudal se obtendrá mediante el balance de materia total, y su composición mediante los balances de componentes.

Si lo que se desea es calcular los caudales y composiciones resultantes de la puesta en contacto de una corriente de alimentación con otra de disolvente, el procedimiento sería el siguiente:

- 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 **L₁** y **V₁**.
- Los caudales **L₁** y **V₁** se obtienen mediante sendos balances de componentes.

VI.3.3 Extracción por contacto repetido

En este método de extracción, también conocido como “contacto múltiple en corriente directa” o “contacto en múltiples efectos” se disponen varias etapas simples consecutivamente, tratándose el refinado procedente de la etapa anterior (**L_{n-1}**, **x_{n-1}**) con disolvente fresco (**V_{0n-1}**, **y₀**), que se supondrá puro (**y_{0c} = 1**). Se pretende así eliminar

el soluto en etapas sucesivas, obteniéndose al final del proceso una corriente de refinado y un conjunto de fases extracto (V_n, y_n), cuya composición se desea conocer (**Figura VI.8**). Generalmente se conoce el número de etapas y se desea calcular también la composición del refinado, aunque también puede conocerse ésta y plantearse el objetivo del cálculo del número de etapas necesarias para conseguirlo.

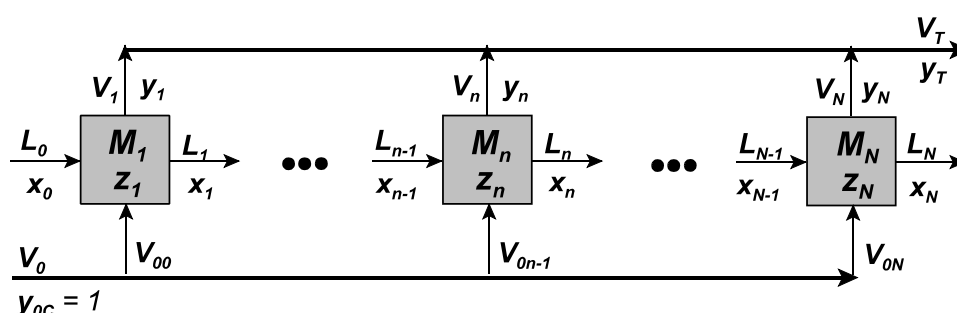


Figura VI.8: Esquema de la extracción por contacto repetido.

Un balance macroscópico de materia total en régimen estacionario alrededor de una etapa cualquiera, n , permite poner:

$$L_{n-1} + V_{0n-1} = M_n = L_n + V_n \quad [\text{VI.43}]$$

mientras que el balance macroscópico de cualquiera de los tres componentes podrá expresarse como:

$$L_{n-1} x_{n-1} + V_{0n-1} y_0 = M_n z_n = L_n x_n + V_n y_n \quad [\text{VI.44}]$$

de donde:

$$z_n = \frac{L_{n-1} x_{n-1} + V_{0n-1} y_0}{L_{n-1} + V_{0n-1}} = \frac{L_n x_n + V_n y_n}{L_n + V_n} \quad [\text{VI.45}]$$

Expresión que permite realizar las siguientes consideraciones:

- Las coordenadas del punto M_n se calculan aplicando la ecuación [VI.45] al disolvente y al soluto.
- El punto M_n es un punto suma de los puntos L_{n-1} y V_{0n-1} , con los que está alineado.
- El punto M_n es un punto suma de los puntos L_n y V_n , con los que también está alineado.

- El punto M_n está, por tanto, en la intersección de los segmentos $|L_{n-1}V_{0n-1}|$ y $|L_nV_n|$.
- Las fases L_n y V_n están en equilibrio (sus puntos representativos están situados sobre la curva binodal, mientras que L_{n-1} ($n \neq 1$) es una fase saturada).

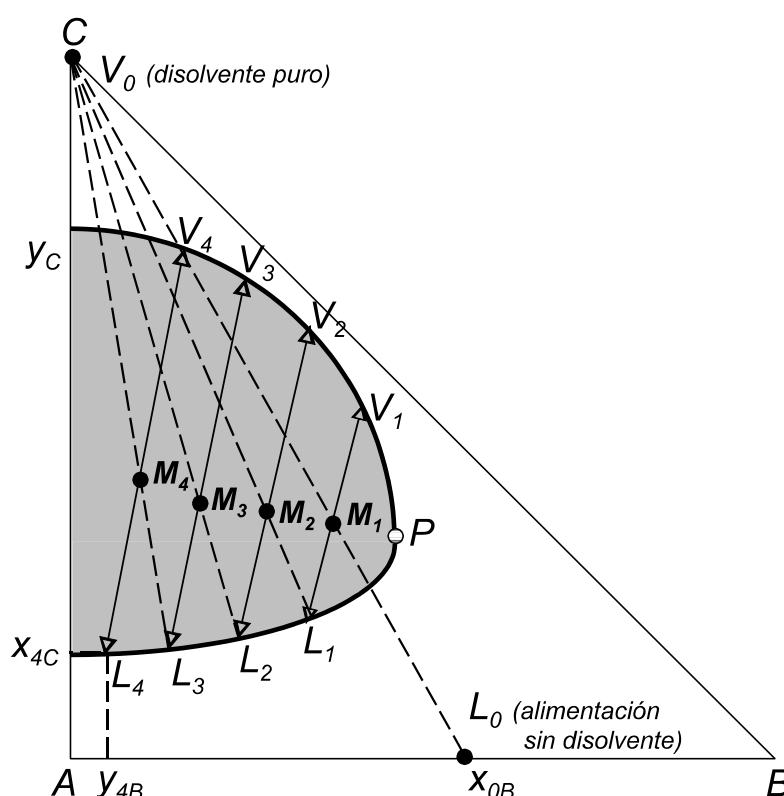


Figura VI.9: Diagrama de la extracción por contacto repetido.

Teniendo en cuenta todas estas deducciones, y aplicándolas a cada una de las etapas del sistema, puede obtenerse un diagrama como el que muestra la **Figura VI.9** (para cuatro etapas). Para obtener la construcción gráfica mostrada, se ha seguido el siguiente procedimiento a partir de las consideraciones anteriores:

- 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.45] 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.

Una vez llevado a cabo todo el procedimiento, el corte de la última recta de reparto con la curva de refinado proporcionará la composición final de esta fase, x_N . Si, por el contrario, se posee esta composición como dato de diseño y se desea conocer el número de etapas necesarias para alcanzarlo, se procede de la misma forma que la descrita, hasta que la composición del refinado obtenida en el diagrama sea igual o inferior a la de diseño.

Por otro lado, el caudal total de extracto se calculará sumando todas las corrientes de esta fase:

$$V_T = \sum_{j=1}^N V_j \quad [\text{VI.46}]$$

mientras que su composición será:

$$y_T = \frac{\sum_{j=1}^N V_j y_j}{\sum_{j=1}^N V_j} \quad [\text{VI.47}]$$

para cada uno de los componentes.

VI.4 Interacción aire-agua

Se agrupan como operaciones de interacción aire-agua aquéllas en las que el agua cambia de fase líquida a vapor, o viceversa (con el consiguiente efecto térmico de su elevado calor de vaporización/condensación) en el seno de una corriente de aire. Aunque se trata de operaciones de transferencia de materia, están controladas tanto por la transferencia de materia como por la transmisión de calor, debido a que las velocidades con las que se producen ambos transportes son semejantes. Las tres operaciones más importantes de este grupo son las siguientes:

- **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, siendo sus aplicaciones más importantes el 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, siendo su aplicaciones idénticas a las de la humidificación, ya que el mantenimiento de las condiciones de humedad de una corriente de aire implica humidificar y deshumidificar continuamente.
- **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 consuma el calor latente suficiente como para enfriar la masa de agua, siendo su aplicación principal el enfriamiento de los grandes volúmenes de agua caliente producidos en las centrales eléctricas.

Se abordará el estudio de las operaciones de interacción aire-agua definiendo previamente unos parámetros característicos para los sistemas aire-agua; posteriormente se realizará el análisis del mecanismo de interacción entre la transmisión de calor y la transferencia de materia y se realizarán unos cálculos sencillos para estimar el tamaño de los equipos.

VI.4.1 Conceptos de psicrometría

El estudio de las propiedades de las mezclas aire-vapor de agua se denomina “**psicrometría**” (“medida del frío”); generalmente se usan en esta disciplina las magnitudes propuestas por Grosvenor (1908), que tienen como base de cálculo la unidad de masa de aire seco (en el Sistema Internacional de Unidades). La presión total del sistema está fijada y se supone que las mezclas de aire (que se considera como un compuesto puro de peso molecular 28,8 g/mol) y vapor de agua cumplen las leyes de los gases ideales.

Algunas de estas magnitudes, las más frecuentemente utilizadas, se definen a continuación.

- **Temperatura de saturación:**

Se denomina temperatura de saturación, t_d (punto de rocío, “*dew point*”), a la temperatura 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:

$$[p = p_s]_{t = t_d} \quad \text{[VI.48]}$$

- **Humedad absoluta:**

Se llama humedad absoluta, x , a la masa de vapor de agua que contiene la unidad de masa de aire seco:

$$x = \frac{M_{vagua} N_{vagua}}{M_{aire} N_{aire}} = \frac{M_{vagua}}{M_{aire}} \frac{p}{\pi - p} = \frac{18}{28,8} \frac{p}{\pi - p} \quad \text{[VI.49]}$$

donde **M** son los pesos moleculares, **N** las cantidades en moles, **p** la presión parcial del vapor de agua en el aire y π la presión total. Es decir:

$$x \left[\frac{\text{kg vapor de agua}}{\text{kg aire seco}} \right] = 0,622 \frac{p}{\pi - p} \quad \text{[VI.50]}$$

- **Humedad relativa:**

Se denomina humedad relativa, ϕ , a 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:

$$\phi = \frac{p}{p_s} \quad \text{[VI.51]}$$

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:**

La entalpía específica del aire húmedo, i , se define como la entalpía de la unidad de masa de aire seco y el vapor de agua que la acompaña:

$$i = i_{aire} + i_{vagua} x \quad \text{[VI.52]}$$

Normalmente se toman como estados de referencia para el cálculo de las entalpías el aire y el agua líquida a **0°C** y **1 atm**, por lo que, teniendo en cuenta el cambio de fase del agua (cuyo calor latente se considera también a la temperatura de referencia), se tendrá:

$$i = (C_p)_{\text{aire}} (t - 0) + [\lambda_{\text{vagua}} + (C_p)_{\text{vagua}} (t - 0)] \times \quad \text{[VI.53]}$$

como en las condiciones de referencia:

$$\begin{aligned} (C_p)_{\text{aire}} &= 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg aire seco } ^\circ\text{C}} \\ (C_p)_{\text{vagua}} &= 1,92 \frac{\text{kJ}}{\text{kg vapor de agua } ^\circ\text{C}} \\ \lambda_{\text{vagua}} &= 2.487 \frac{\text{kJ}}{\text{kg vapor de agua}} \end{aligned} \quad \text{[VI.54]}$$

se tendrá, en definitiva:

$$i \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg aire seco}} \right] = t + (2.487 + 1,92 t) \times \quad \text{[VI.55]}$$

Obsérvese que al haberse utilizado como referencia una temperatura de 0°C, las unidades de la temperatura que se tome para calcular *i* han de ser °C.

- **Calor específico:**

El calor específico del aire húmedo, *s*, se define como el 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:

$$s = (C_p)_{\text{aire}} + (C_p)_{\text{vagua}} \times \quad \text{[VI.56]}$$

Como en las condiciones de referencia (**0°C** y **1 atm**):

$$\begin{aligned} (C_p)_{\text{aire}} &= 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg aire seco } ^\circ\text{C}} \\ (C_p)_{\text{vagua}} &= 1,92 \frac{\text{kJ}}{\text{kg vapor de agua } ^\circ\text{C}} \end{aligned} \quad \text{[VI.57]}$$

se tendrá, en definitiva:

$$s \left[\frac{kJ}{kg \text{ aire seco } ^\circ C} \right] = t + 1,92 x \quad [VI.58]$$

● **Volumen específico:**

El volumen específico del aire húmedo, v , se define como el volumen total que ocupa la unidad de masa de aire seco y el valor de agua que la acompaña (considerando comportamiento de gas ideal):

$$v = N \frac{R T}{\pi} \quad [VI.59]$$

siendo N el número de moles específico, es decir, el número de moles por unidad de masa de aire seco:

$$N \left[\frac{kmol \text{ aire húmedo}}{kg \text{ aire seco}} \right] = N_{\text{aire}} + N_{\text{vagua}} x = \frac{1}{28,8} + \frac{x}{18} \quad [VI.60]$$

Por lo tanto:

$$v \left[\frac{m^3 \text{ aire húmedo}}{kg \text{ aire seco}} \right] = \left(\frac{1}{28,8} + \frac{x}{18} \right) \frac{R T}{\pi} \quad [VI.61]$$

Obsérvese que si la temperatura se expresa en K y la presión total en **atm**, podrá utilizarse el valor de $R = 0,082 \text{ [atm}\cdot\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{K}]$.

Para calcular estas magnitudes se conocen la presión total del sistema, π , y su temperatura, t . La presión de saturación, p_s , o presión de vapor del agua a dicha temperatura puede obtenerse mediante las tablas correspondientes o mediante alguna ecuación empírica de equilibrio líquido-vapor, una de las más utilizadas por su precisión es la ecuación de Antoine:

$$\log p_s \text{ [mm Hg]} = A - \frac{B}{C + T \text{ [}^\circ\text{C}]} \quad [VI.62]$$

cuyos parámetros para el agua (0 - 150°C) y las variables en las unidades indicadas, son:

$$A = 8,03723$$

$$B = 1.709,248$$

[VI.63]

$$C = 231,5$$

La obtención de la presión de vapor del agua en el aire húmedo, p , necesaria para el cálculo de los valores de humedad, se considerará más adelante.

VI.4.2 Control exclusivo de la transmisión de calor: Temperatura de saturación adiabática

Considérese la evaporación de una corriente de agua, que se repone continuamente, en una cámara por la que circula aire y que puede considerarse adiabática. El aire que pasa a través de la cámara se enfría y humidifica, es decir, al ser la cantidad de agua presente ilimitada, el proceso afecta a toda la masa de aire. Cuando se alcanza el estado estacionario, el agua habrá adquirido una temperatura, t_s , que será menor que la del aire a la entrada (si, como es lógico, no está saturado) y, si se alcanza el equilibrio, el aire abandonará la cámara saturado a la temperatura t_s . Esta temperatura se conoce como **temperatura de saturación adiabática**.

Obsérvese que, al haber un gran exceso de agua, la transferencia de ésta desde la fase líquida a la fase gaseosa no influye de forma apreciable en el proceso, por lo que el mecanismo controlante de la operación es exclusivamente la transmisión de calor, pudiendo abordarse el estudio simplemente mediante un balance macroscópico de energía.

Si se toma como referencia la temperatura de saturación adiabática, la entalpía del aire húmedo a la entrada de la cámara será:

$$i_E \left[\frac{kJ}{kg \text{ aire seco}} \right] = s (t - t_s) + \lambda_s x \quad [VI.64]$$

mientras que la entalpía del aire saturado a la salida de la cámara será:

$$i_s \left[\frac{kJ}{kg \text{ aire seco}} \right] = s (t_s - t_s) + \lambda_s x_s = \lambda_s x_s \quad [VI.65]$$

Como la corriente de agua no interviene en el balance de energía al ser su temperatura constante y el caudal de aire seco no varía a través de la cámara, las entalpías del aire a la entrada y a la salida han de ser iguales y, por tanto:

$$s(t - t_s) + \lambda_s x = \lambda_s x_s \quad [\text{VI.66}]$$

lo que da lugar a la ecuación

$$x_s - x = - \frac{s}{\lambda_s} (t_s - t) \quad [\text{VI.67}]$$

ecuación de una recta, si se representa la humedad frente a la temperatura, que se conoce como “**recta de enfriamiento adiabático**”.

VI.4.3 Control de la transmisión de calor y la transferencia de materia: Temperatura húmeda

Considérese ahora la evaporación de una pequeña masa de agua, que se repone continuamente, en una cámara por la que circula aire y que puede considerarse adiabática. Si la masa de agua es pequeña en comparación con la de aire, las variaciones en las propiedades de éste serán despreciables y el efecto del proceso se manifestará sólo en el agua.

Si inicialmente la corriente de aire húmedo no saturado está a una temperatura próxima a la de la masa de agua, ésta tenderá a evaporarse; como el proceso es adiabático, el calor necesario para esta evaporación lo aportará el calor latente de la masa de agua que, por tanto, se enfriará. Una vez que la temperatura del agua sea inferior a la del aire, se producirá una transmisión de calor sensible desde el aire hacia el agua, debido al gradiente de temperatura. En un momento dado se alcanzará un régimen estacionario de equilibrio dinámico, para una determinada temperatura del agua, t_w , en el que el calor necesario para evaporar el agua (de calor latente λ_w) y calentar el vapor (de calor específico C_p) hasta la temperatura del aire, t :

$$Q_{\text{agua} \rightarrow \text{aire}} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{s}} \right] = W\lambda_w + WC_p (t - t_w) \quad [\text{VI.68}]$$

donde **W** es la masa de agua evaporada, se equilibra con el calor sensible que se transmite desde el aire al agua (por convección y radiación) y que puede expresarse mediante la ecuación cinética de transmisión de calor:

$$Q_{\text{aire} \rightarrow \text{agua}} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{s}} \right] = (h_C + h_R) A (t - t_w) \quad [\text{VI.69}]$$

en la que **A** es la superficie del agua expuesta al aire y se ha considerado el coeficiente individual de transmisión de calor por convección, **h_c**, introduciendo un coeficiente formalmente similar, **h_r**, para tener en cuenta la posible influencia de la radiación.

Obsérvese en esta ecuación que, si el área fuese muy grande, también lo sería la transmisión de calor del aire al agua, sería despreciable la del agua al aire, se vería afectada toda la masa de aire, y se estaría en el caso de la saturación adiabática.

A la temperatura, **t_w**, que alcanza la masa de agua en estado estacionario, se la denomina “**temperatura húmeda**”; por contraste, a la temperatura de la masa de aire húmedo, **t**, se la suele denominar “temperatura seca” cuando se considera este fenómeno.

Como simultáneamente a este intercambio de energía el agua se evapora, se producirá una transferencia de materia desde la superficie del agua hacia el aire, es decir:

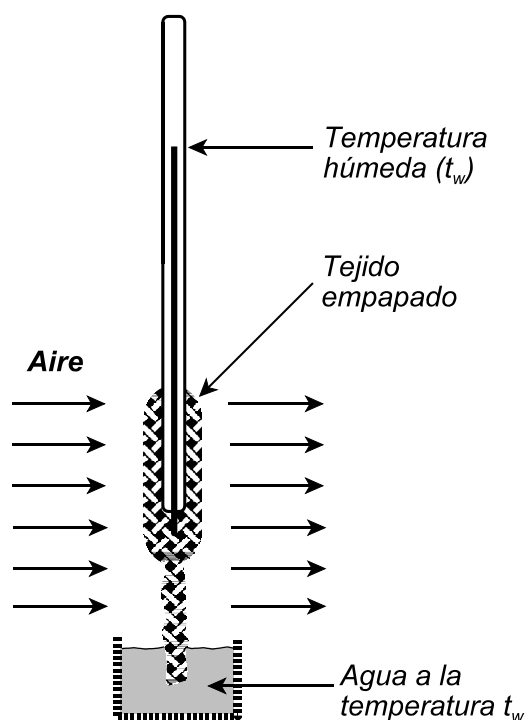
$$W \left[\frac{\text{kg agua}}{\text{s}} \right] = M_{\text{agua}} \cdot N_{\text{agua}} \quad [\text{VI.70}]$$

y que puede expresarse mediante la ecuación cinética de la transferencia de materia en la fase gaseosa:

$$N \left[\frac{\text{kmol agua}}{\text{s}} \right] = k_G A (p_w - p) \quad [\text{VI.71}]$$

donde **k_G** es el coeficiente individual de transferencia de materia en la fase gaseosa, **p_w** es la presión de saturación del agua a la temperatura de ésta, **t_w**, y se considera que la superficie de transferencia de materia, **A**, coincide con la de transmisión de calor.

La temperatura húmeda también suele denominarse “**temperatura del termómetro húmedo**” tomando el nombre del método empleado para su medida: un termómetro envuelto en un tejido empapado en agua, que se repone desde un pequeño depósito. El termómetro se somete a una corriente de aire húmedo, que hace descender su temperatura hasta t_w .



Obsérvese que el hecho de ser el área de intercambio muy pequeña, obliga a realizar balances microscópicos, haciendo intervenir las ecuaciones de velocidad; por otro lado, como la pequeña masa de agua afecta de forma apreciable tanto a la transmisión de calor como a la transferencia de materia, es necesario considerar ambos fenómenos de forma conjunta. Así pues, igualando las dos ecuaciones del flujo de calor y sustituyendo en la resultante el valor del flujo de agua que proporciona la de transferencia de materia, se obtendrá:

$$M_{\text{agua}} k_G A (p_w - p) [\lambda_w + C_p (t - t_w)] = (h_C + h_R) A (t - t_w) \quad [\text{VI.72}]$$

Esta ecuación puede simplificarse, sin gran error, realizando las siguientes consideraciones:

- 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 despreciarse 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 despreciarse respecto al de convección.

Se obtiene así:

$$p_w - p = \frac{h_c}{M_{agua} k_G \lambda_w} (t - t_w) \quad [VI.73]$$

o bien, teniendo en cuenta que el cociente de parámetros del segundo miembro siempre permanece prácticamente constante:

$$p_w - p = J (t - t_w) \quad [VI.74]$$

expresión que se conoce como “**ecuación psicrométrica**”, siendo **J** el denominado “**coeficiente psicrométrico**”, que para el sistema aire - vapor de agua tiene un valor de **0,5 mmHg/°C** en las condiciones habituales de operación. Obsérvese que esta ecuación permite calcular la presión parcial del agua en un aire húmedo, **p**, a partir de las temperaturas seca y húmeda.

La ecuación [VI.73] puede expresarse en función de la humedad, teniendo en cuenta que si se considera en la definición de ésta que la presión de vapor es despreciable frente a la presión total:

$$x = \frac{M_{vagua}}{M_{aire}} \frac{p}{\pi - p} \approx \frac{M_{vagua}}{M_{aire}} \frac{p}{\pi} \quad [VI.75]$$

de donde:

$$p = \frac{M_{aire}}{M_{vagua}} \pi x$$

$$p_w = \frac{M_{aire}}{M_{vagua}} \pi x_w \quad [VI.76]$$

con lo cual:

$$x_w - x = - \frac{h_c}{M_{aire} k_G \pi \lambda_w} (t_w - t) \quad [VI.77]$$

ecuación de una recta, si se representa la humedad frente a la temperatura, que se conoce como “**recta psicrométrica**”.

VI.4.4 Diagrama psicrométrico

Como todas las magnitudes psicrométricas mencionadas están relacionadas entre sí, generalmente se expresan en forma de diagramas para facilitar su evaluación. Estos diagramas de humedad, que para el sistema aire-agua se denominan “**diagramas psicrométricos**”, ofrecen ligeras variantes en su modo de presentación, pero todos ellos son diagramas humedad absoluta - temperatura, a presión constante, representativos del estado del aire húmedo, en los que se muestran diferentes familias de líneas.

Uno de los aspectos más interesantes del diagrama psicrométrico queda patente comparando las rectas de enfriamiento adiabático, [VI.67], y psicrométrica, [VI.77]:

$$x_s - x = - \frac{s}{\lambda_s} (t_s - t) \quad [VI.78]$$

$$x_w - x = - \frac{h_c}{M_{aire} k_G \pi \lambda_w} (t_w - t)$$

Si sucediese que (relación de Lewis):

$$s = \frac{h_c}{M_{aire} k_G \pi} \quad [VI.79]$$

ambas ecuaciones sería idénticas y la temperatura de saturación adiabática coincidiría con la temperatura húmeda. Casualmente este hecho sucede efectivamente para el sistema aire-agua de forma bastante aproximada (en otros sistemas gas-líquido esto no sucede y la temperatura de saturación adiabática está comprendida entre las temperaturas húmeda y de saturación).

En la **Figura VI.10** se muestra un ejemplo de diagrama psicrométrico, donde se indica gráficamente la manera de obtener las magnitudes psicrométricas a partir de un punto caracterizado por dos de ellas (temperatura seca y temperatura húmeda, relativamente frecuentes). En este diagrama se muestran las siguientes familias de líneas:

- 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.

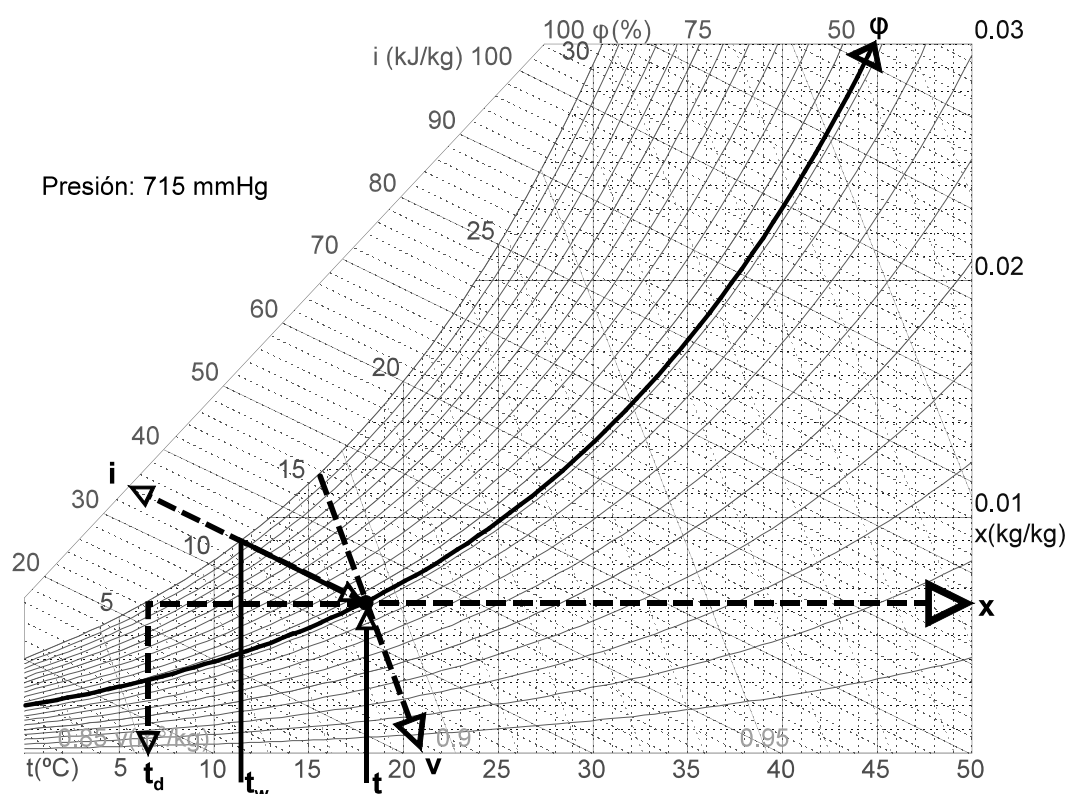


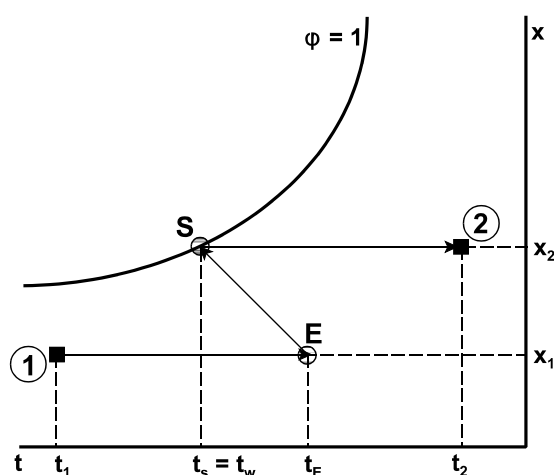
Figura VI.10: Diagrama psicrométrico.

Frecuentemente se utiliza el diagrama psicrométrico para analizar operaciones aire-agua de forma gráfica. Así, si se dispone de un aire a t_1 y x_1 y se desea que sus condiciones sean t_2 y x_2 , puede someterse a una serie de etapas, que pueden ser seguidas fácilmente sobre un diagrama psicrométrico:

1 → E: Calentamiento del aire, inicialmente a la temperatura t_1 y con humedad x_1 , antes de introducirlo en una torre de saturación adiabática.

E → S: Humidificación en la torre: el aire se enfría hasta $t_s = t_w$ (sobre la adiabática $\equiv$ psicrométrica) y se satura ($\phi = 1$).

S → 2: Calentamiento del aire (que ya tiene la humedad deseada, x_2) hasta la temperatura deseada, t_2 .



VI.4.5 Diseño de equipo: Cálculo de la altura de la torre

El cálculo relativo al equipo utilizado en las operaciones aire-agua consiste, fundamentalmente, en obtener la altura de la torre, ya sea de humidificación de aire, ya sea de enfriamiento de agua. El área generalmente viene condicionada por el caudal de aire que se ha de tratar y por las características del relleno de la torre, por lo que estos tres parámetros se consideran conocidos. Se obtendrá la altura para unas condiciones de entrada y salida del aire o del agua determinadas.

Las ecuaciones de diseño se obtendrán realizando los correspondientes balances microscópicos en un elemento diferencial de la torre, cuyas características principales se muestran en la **Figura VI.11**. El elemento diferencial posee una sección **S** y una longitud **dz**. Si el relleno posee superficie específica **a** [m^2/m^3], el transporte de propiedad se llevará a cabo a través de una superficie diferencial, **dA**, que podrá expresarse como:

$$dA = A dV = a S dz \quad [\text{VI.80}]$$

El calor perdido por el aire en el elemento diferencial analizado será:

$$dq \left[\frac{kJ}{s} \right] = G \left[\frac{kg \text{ aire seco}}{m^2 s} \right] s \left[\frac{kJ}{kg \text{ aire seco } ^\circ C} \right] S [m^2] dt [^\circ C] \quad [VI.81]$$

que será cedido al agua desde la interfase a una velocidad:

$$dq \left[\frac{kJ}{s} \right] = h_c \left[\frac{kJ}{m^2 s ^\circ C} \right] S [m^2] (t_i - t) [^\circ C] a \left[\frac{m^2}{m^3} \right] dz (m) \quad [VI.82]$$

Por tanto:

$$G s dt = h_c (t_i - t) a dz \quad [VI.83]$$

o, lo que es lo mismo:

$$\frac{dt}{t_i - t} = \frac{h_c a}{G s} dz \quad [VI.84]$$

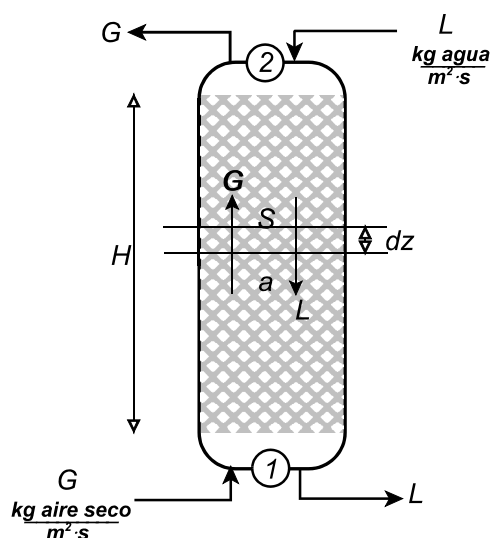


Figura VI.11: Esquema de una torre de interacción aire-agua.

Por su parte, la cantidad de agua recibida por el aire será:

$$dW \left[\frac{kg \text{ agua}}{s} \right] = G \left[\frac{kg \text{ aire seco}}{m^2 s} \right] S [m^2] dx \left[\frac{kg \text{ agua}}{kg \text{ aire seco}} \right] \quad [VI.85]$$

que provendrá desde la interfase a una velocidad:

$$dW \left[\frac{\text{kg agua}}{\text{s}} \right] = M_{\text{agua}} \left[\frac{\text{kg agua}}{\text{kmol agua}} \right] k_G \left[\frac{\text{kmol agua}}{\text{atm m}^2 \text{s}} \right] S \left[\text{m}^2 \right] \quad [\text{VI.86}]$$

$$(p_i - p) \left[\text{atm} \right] a \left[\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \right] dz \left[\text{m} \right]$$

Por tanto:

$$G dx = M_{\text{agua}} k_G (p_i - p) a dz \quad [\text{VI.87}]$$

Teniendo en cuenta de nuevo la relación aproximada entre la humedad absoluta y la presión:

$$x \approx \frac{M_{\text{vagua}}}{M_{\text{aire}}} \frac{p}{\pi} \quad [\text{VI.88}]$$

la ecuación anterior se podrá poner de la forma:

$$G dx = M_{\text{aire}} k_G \pi (x_i - x) a dz \quad [\text{VI.89}]$$

o, lo que es lo mismo:

$$\frac{dx}{x_i - x} = \frac{M_{\text{aire}} k_G \pi a}{G} dz \quad [\text{VI.90}]$$

Puede obtenerse también una ecuación análoga a las [VI.84] y [VI.90] considerando conjuntamente los transportes de energía y materia. Para ello basta establecer un balance de entalpía global, sumándole a la ecuación [VI.83] la ecuación [VI.89] multiplicada por el calor latente de vaporización del agua, λ , teniendo en cuenta que a partir de la relación de Lewis, [VI.79], se tendría:

$$h_c = M_{\text{aire}} k_G \pi s \quad [\text{VI.91}]$$

por lo que:

$$\begin{aligned}
 G s dt &= h_c a (t_i - t) dz \\
 &= M_{aire} k_G \pi a s (t_i - t) dz \\
 G \lambda dx &= M_{aire} k_G \pi a (t_i - t) dz
 \end{aligned}
 \tag{VI.92}$$

de donde, sumando y reordenando los términos:

$$G (s dt + \lambda dx) = M_{aire} k_G \pi a [(s t_i + \lambda x_i) - (s t + \lambda x)] dz \tag{VI.93}$$

Obsérvese ahora que los paréntesis corresponden a la entalpía específica del aire, ya que si se consideran las definiciones de entalpía específica (tomando como referencia 0°C y 1 atm) y de calor específico del aire húmedo:

$$\begin{aligned}
 i &= (C_p)_{aire} (t - 0) + [\lambda_{vagua} + (C_p)_{vagua} (t - 0)] x \\
 s &= (C_p)_{aire} + (C_p)_{vagua} x
 \end{aligned}
 \tag{VI.94}$$

de donde:

$$i = s t + \lambda x \tag{VI.95}$$

Por lo tanto, el balance entálpico podrá escribirse como:

$$G di = M_{aire} k_G \pi a (i_i - i) dz \tag{VI.96}$$

o. lo que es lo mismo:

$$\frac{di}{i_i - i} = \frac{M_{aire} k_G \pi a}{G} dz \tag{VI.97}$$

Si se desea calcular la altura de una torre de **humidificación adiabática**, pueden utilizarse, indistintamente, las ecuaciones [VI.84] o [VI.90] según se posea datos de temperatura o humedad absoluta, respectivamente. Obsérvese que para este proceso, la temperatura en la interfase será la temperatura de saturación adiabática, t_s , o, tratándose de un sistema aire-agua, de la temperatura húmeda, t_w . Integrando, pues, las mencionadas ecuaciones, podrá obtenerse:

$$H = \frac{G s}{h_c a} \ln \frac{t_w - t_2}{t_w - t_1} \tag{VI.98}$$

en función de las temperaturas, o:

$$H = \frac{G}{M_{\text{aire}} k_G \pi a} \ln \frac{x_w - x_2}{x_w - x_1} \quad [\text{VI.99}]$$

en función de las humedades absolutas.

Si se desea calcular la altura de una torre de **enfriamiento de agua**, será necesario utilizar la ecuación [VI.97], ya que no son constantes las condiciones de interfase, t_i y x_i a lo largo del aparato. Integrando esta ecuación se podrá poner:

$$H = \frac{G}{M_{\text{aire}} k_G \pi a} \int_{i_1}^{i_2} \frac{di}{i^* - i} \quad [\text{VI.100}]$$

en la que se ha sustituido el valor de i_i por la entalpía del aire saturado a la temperatura del agua, i^*

Para resolver la integral del segundo miembro será necesario disponer de un diagrama entalpía-temperatura que permita obtener los valores $i^* - i$ con los que se pueda evaluar numéricamente dicha integral.

VI.5 Filtración

La filtración es la operación de separación de las partículas sólidas suspendidas en un fluido mediante la utilización de una barrera porosa (“medio filtrante”), que permite el paso del fluido (“filtrado”), pero retiene los sólidos que se van depositando sobre ella formando un lecho (“torta”), de espesor progresivamente creciente. En la selección del medio filtrante existe una gran variedad de opciones, entre las que se encuentran algunos materiales rígidos (placas cerámicas o metálicas perforadas), algunos materiales flexibles (tejidos de fibras naturales o sintéticas) o lechos granulares (grava, arena).

La filtración es un claro ejemplo de circulación de un fluido a través de un lecho poroso, cuyo espesor crece de manera uniforme, por lo que va aumentando la resistencia del lecho al paso del fluido. En estas circunstancias, si la presión de trabajo permanece constante, el caudal de filtrado disminuirá con el tiempo; por el contrario, si se desea obtener un caudal de filtrado constante, será preciso ir aumentando la

presión a lo largo del tiempo. Como es evidente, se trata de una operación en estado no estacionario.

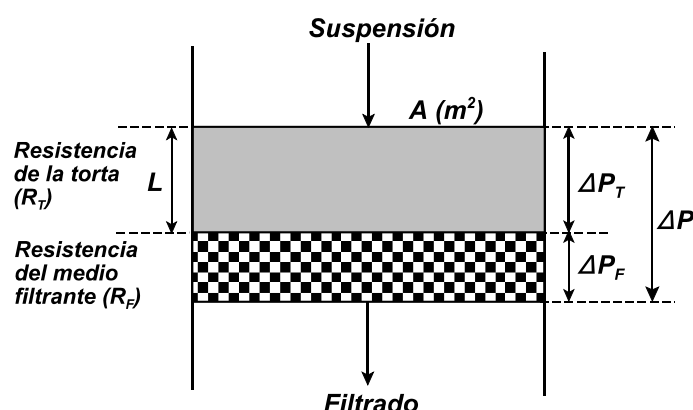


Figura VI.12: Factores de la filtración.

Así pues, en esta operación de separación, los principales factores de los que depende la velocidad de filtración son la diferencia de presión entre ambos lados del filtro, ΔP , su superficie transversal, A , la resistencia de la torta, R_T , y la resistencia del medio filtrante, R_F (**Figura VI.12**).

Tratándose de un lecho poroso formado por partículas de pequeño tamaño a través del cual circula lentamente un fluido, puede asumirse una operación en régimen laminar que puede ser descrita mediante la ecuación de Carman-Kozeny (*Capítulo: "Introducción al flujo de fluidos"; Apartado: "Flujo a través de lechos de partículas"*) aplicada a la torta:

$$\frac{-\Delta P_T}{L} = K \frac{\mu v_o (1 - \epsilon)^2}{d_p^2 \epsilon^3} \quad [\text{VI.101}]$$

En este caso, la velocidad del fluido (referida al filtro vacío), será la velocidad de filtración, variable con el tiempo, ya que el caudal va disminuyendo al aumentar el espesor de la torta:

$$v_o \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right] = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad [\text{VI.102}]$$

Por su parte, el espesor de la torta (o altura del lecho), L , puede relacionarse con el volumen de filtrado, V , mediante un simple balance de materia, ya que, por un lado:

$$\begin{aligned} M_{\text{sólidos}} &= (\text{Volumen de sólidos}) \cdot (\text{Densidad de las partículas}) \\ &= [A L (1 - \epsilon)] \cdot (\rho_p) \end{aligned} \quad [\text{VI.103}]$$

y por otro lado:

$$\begin{aligned} M_{\text{sólidos}} &= (\text{Concentración de sólidos}) \\ &\cdot [(\text{Volumen filtrado}) + (\text{Volumen ocluido})] \\ &= (C_s) \cdot (V + \epsilon A L) \approx C_s V \end{aligned} \quad [\text{VI.104}]$$

habiéndose despreciado el volumen de líquido retenido en la torta frente al volumen filtrado.

Igualando las dos ecuaciones anteriores se obtiene:

$$A L (1 - \epsilon) \rho_p = C_s V \quad [\text{VI.105}]$$

de donde:

$$L = \frac{C_s V}{\rho_p A (1 - \epsilon)} \quad [\text{VI.106}]$$

Sustituyendo las ecuaciones [VI.102] y [VI.106] en la de Carman-Kozeny, [VI.101], se obtendrá, operando convenientemente:

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{(-\Delta P_T)}{\frac{K (1 - \epsilon)}{d_p^2 \epsilon^3 \rho_p} \cdot \frac{\mu C_s V}{A}} = \frac{(-\Delta P_T)}{\alpha \frac{\mu C_s V}{A}} \quad [\text{VI.107}]$$

donde se han agrupado las variables que dependen exclusivamente de la torta formada en el parámetro α , denominado “resistencia específica de la torta”:

$$\alpha \left[\frac{m}{kg} \right] = \frac{K (1 - \epsilon)}{d_p^2 \epsilon^3 \rho_p} \quad [\text{VI.108}]$$

Si el valor de α permanece constante al variar la presión, se dice que la torta es “incompresible”; en caso contrario, se trata de una torta “compresible”. En lo que sigue, para simplificar el planteamiento físico-matemático, se considerará que la torta es incompresible, lo que en la práctica proporciona resultados bastante aceptables.

Obsérvese que hasta ahora no se ha tenido en cuenta el medio filtrante. Si se considera que el paso del fluido por la torta se ve impedido por la resistencia que opone ésta, puede considerarse asimismo que el medio filtrante opone al mismo flujo una resistencia adicional, en serie con la anterior. Por analogía con la ecuación [VI.107], podría ponerse:

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{(-\Delta P_F)}{\mu R_F} \quad [\text{VI.109}]$$

donde R_F (“resistencia del medio filtrante”) se ha definido por conveniencia de tal forma que tenga unidades de inverso de longitud.

Dado que las resistencias de la torta y del medio filtrante son dos resistencias en serie, se podrá combinar la ecuaciones [VI.107] y [VI.109] de la forma:

$$\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{(-\Delta P_T)}{\alpha \frac{\mu C_s V}{A}} = \frac{(-\Delta P_F)}{\mu R_F} = \frac{(-\Delta P)}{\mu \left(\frac{\alpha C_s V}{A} + R_F \right)} \quad [\text{VI.110}]$$

donde $-\Delta P$ representa la pérdida de carga total a través de la torta y del medio filtrante.

Si la filtración se realiza a **presión constante**, las únicas variables en la ecuación [VI.110] serán V y t , por lo que su integración entre los límites 0 y t conducirá a:

$$t = \frac{\alpha \mu C_s}{A^2 (-\Delta P)} \frac{V^2}{2} + \frac{\mu R_F}{A (-\Delta P)} V \quad [\text{VI.111}]$$

ecuación que permite obtener el tiempo necesario para filtrar un volumen V , cuando se opera a presión constante.

Si la filtración se realiza a **caudal constante**, se tendrá que:

$$v_o = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{A} \frac{V}{t} = \frac{Q}{A} \quad [\text{VI.112}]$$

por lo que, sustituyendo en la ecuación [VI.110] se obtendrá:

$$(-\Delta P) = \frac{\mu \alpha C_s Q^2}{A^2} t + \frac{\mu R_F Q}{A} \quad [\text{VI.113}]$$

ecuación que permite obtener la caída de presión a través del filtro a medida que transcurre el tiempo, cuando se opera a caudal constante.

VI.5.1 Ensayos de filtración de laboratorio

Tanto en la ecuación [VI.111] como en la [VI.113] aparecen los parámetros α y R_F , que es necesario conocer para poder calcular las variables deseadas. Para ello se lleva a cabo generalmente una experimentación de laboratorio, realizando ensayos a presión constante con un filtro de superficie conocida para medir los volúmenes de filtrado recogidos a diferentes tiempos. Si la ecuación [VI.111] se divide por V , se tendrá:

$$\frac{t}{V} = \left[\frac{\alpha \mu C_s}{2 A^2 (-\Delta P)} \right] V + \frac{\mu R_F}{A (-\Delta P)} \quad [\text{VI.114}]$$

siendo la representación de t/V frente a V una recta, de cuya pendiente podrá obtenerse la resistencia específica de la torta, α , y de cuya ordenada en el origen podrá obtenerse la resistencia del medio filtrante, R_F . Si además se realizasen ensayos a diferentes presiones, podrían obtenerse de las diferentes pendientes los distintos valores de α , si la torta fuese compresible.

De forma análoga, haciendo ensayos a caudal constante y utilizando la ecuación [VI.113], podrían obtenerse los citados parámetros midiendo la caída de presión a través del filtro a lo largo del tiempo.

BIBLIOGRAFÍA

- **Calleja, G. y otros;** *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Costa, J. y otros;** *“Curso de Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (2000).
- **Coulson, J.M. y Richardson, J.F.;** *“Ingeniería Química. Tomo II. Unidades SI. Operaciones básicas”*, 3ª ed.. Ed. Reverté, Barcelona (1981).
- **Foust, A.S., Wenzel, L.A., Clump, C.W., Maus, L. y Andersen, L.B.;** *“Principios de operaciones unitarias”*, Compañía Editorial Continental S.A., México (1972).
- **Henley, E.J. y Seader, J.D.;** *“Operaciones de separación por etapas de equilibrio en Ingeniería Química”*, Ed. Reverté, Barcelona (1988).
- **McCabe, W.L, Smith, J.C. y Harriot, P.;** *“Operaciones básicas de Ingeniería Química”*, 4ª ed., McGraw-Hill, Madrid (1991).
- **Sawistowski, H. y Smith, W.;** *“Métodos de cálculo en los procesos de transferencia de materia”*, Ed. Alhambra, Madrid (1967).
- **Vian, A. y Ocón, J.;** *“Elementos de Ingeniería Química”*, 5ª ed., Aguilar S.A. de Ediciones, Madrid (1972).

TEMA VII:

SISTEMAS DE REACCIÓN HETEROGÉNEOS NO CATALÍTICOS

Se estudian los sistemas de reacción heterogéneos, es decir, aquéllos que involucran, al menos, dos fases, distinguiendo dos grupos de reacciones totalmente diferentes: las reacciones fluido-fluido y las reacciones fluido-sólido. Para cada una de ellas se establece un modelo cinético que contempla no sólo la reacción química, sino también los fenómenos de transporte de materia, y que permitirá la formulación de las ecuaciones de velocidad correspondientes. Estas ecuaciones de velocidad, junto con el análisis del tipo de flujo en cada una de las fases involucradas, permitirán el diseño de los respectivos tipos de reactores.

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Transporte de materia: Balances macroscópicos y microscópicos de materia, difusividad, coeficientes de transferencia de materia; difusión, absorción.

Ingeniería de la Reacción Química: Concepto de conversión, ecuación cinética, reactores ideales básicos.

Cálculo aplicado: Integrales simples, ecuaciones diferenciales lineales.

ÍNDICE

VII.1 Características de las reacciones heterogéneas

VII.2 Cinética de las reacciones fluido-fluido

VII.2.1 Factor de aceleración química

VII.3 Diseño de reactores fluido-fluido

VII.3.1 Contacto en torres

VII.3.2 Contacto en tanques

VII.4 Cinética de las reacciones fluido-sólido

VII.4.1 Integración de la ecuación cinética

VII.4.2 Etapas controlantes

VII.5 Diseño de reactores fluido-sólido

VII.5.1 Reactor de flujo en pistón con sólidos de tamaño único

VII.5.2 Reactor de flujo en pistón con distribución de tamaños de sólidos

VII.5.3 Reactor de mezcla perfecta con sólidos de tamaño único

VII.5.4 Reactor de mezcla perfecta con distribución de tamaños de sólidos

VII.1 Características de las reacciones heterogéneas

La distinta naturaleza de las fases presentes en las reacciones heterogéneas hace que las mismas transcurran por mecanismos diferentes, por lo que cada sistema presentará una ecuación de velocidad distinta. La reacción puede tener lugar en una de las fases o en la interfase que las separa; en cualquier caso, siempre están implicados fenómenos de transferencia de materia entre las fases, viéndose afectado el proceso, tanto por la propia velocidad de la reacción química como por la velocidad con la que se transfieren los distintos componentes en el sistema de reacción.

Así pues, en el análisis de estas reacciones ha de tenerse en cuenta una ecuación cinética global que deberá incluir todas las expresiones de velocidad, tanto físicas como químicas, estando todas ellas definidas respecto a una única base (área interfacial, masa de sólido) y expresadas en función de concentraciones conocidas (las concentraciones en la interfase no son medibles).

En gran parte de los sistemas heterogéneos el proceso de conversión es el resultado de varias etapas en serie por lo que, en estado estacionario, las velocidades de cada una de ellas son idénticas. Si se produjesen etapas en paralelo, la velocidad global sería la suma de las velocidades de cada etapa. Estos planteamientos pueden utilizarse para desarrollar una ecuación global de velocidad en función de las concentraciones existentes en el seno de las fases. Evidentemente, si existiera una etapa controlante, la ecuación de velocidad del proceso corresponderá a la velocidad de la etapa controlante.

Por otro lado, y bajo el punto de vista del diseño de reactores heterogéneos no catalíticos, existen diferentes formas de poner en contacto dos fases, y para cada una de ellas, la ecuación de diseño también será diferente. Afortunadamente, la mayoría de los sistemas para llevar a cabo reacciones heterogéneas pueden aproximarse satisfactoriamente mediante los modelos de contacto ideales que implican la combinación de los modelos de flujo de las fases individuales (flujo en pistón, mezcla perfecta) con los modelos de flujo relativos entre dos fases (paralelo, contracorriente, cruzado). En cualquier caso, será mucho más importante la elección de un modelo de

flujo simple pero adecuado al proceso, que otro más preciso y detallado que no represente razonablemente el contacto.

El objeto del estudio de los sistemas heterogéneos no catalíticos será, por un lado, establecer las ecuaciones cinéticas globales para el sistema elegido y, por otro lado, definir y dimensionar los tipos de reactores más adecuados para la operación. Se considerarán independientemente los sistemas fluido-fluido y los sistemas fluido-sólido.

VII.2 Cinética de las reacciones fluido-fluido

Las reacciones heterogéneas fluido-fluido generalmente se llevan a cabo, o bien para obtener productos valiosos mediante reacciones gas-líquido (obtención de ácido sulfúrico), o bien para eliminar productos indeseados de corrientes gaseosas con disolventes líquidos (descontaminación de gases residuales de refinerías). En cualquier caso, la velocidad de reacción dependerá del modo de contacto entre las fases, influyendo la velocidad del transporte de materia en cada una de las fases presentes y el equilibrio físico entre las fases (solubilidad, transporte en la interfase), que limitará el desplazamiento de una fase a otra de los componentes que reaccionan.

El planteamiento del modelo cinético estará basado en un sistema gas-líquido (los sistemas líquido-líquido son mucho menos frecuentes); se supondrá un reactivo **A** gaseoso, soluble en el líquido, donde reacciona con el reactivo **B** (que no es soluble en el gas), según la estequiometría:



y con una ecuación cinética de segundo orden:

$$-r_A = k C_A C_B \quad [\text{VII.2}]$$

sistema que es uno de los más representativos de los casos reales y cuyo análisis cuantitativo es relativamente sencillo.

Como el reactivo **A** tiene que desplazarse desde la fase gaseosa hasta la fase líquida para que se pueda producir la reacción, 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, en su forma más simple, establece que toda la resistencia está concentrada en sendas películas en reposo, adyacentes a la interfase;

la diferencia de concentraciones se produce sólo a través de estas película y la concentración es uniforme en el resto de las fases fluidas. Al tratarse de películas en reposo, la difusión a través de ellas puede representarse mediante la ley de Fick. Un análisis microscópico de la transferencia de materia permite concluir que el espesor de una película de estas características (por ejemplo, la de la fase líquida), puede expresarse mediante la ecuación:

$$x_o = \frac{D_A}{k_l} \quad \text{[VII.3]}$$

que, como se verá, es muy útil en el estudio de la transferencia de materia con reacción química simultánea.

Partiendo de estas bases, puede establecerse un modelo con tres zonas perfectamente diferenciadas, tal como muestra la **Figura VII.1**, sobre el que se hará un planteamiento macroscópico. Obsérvese que al considerarse las películas en reposo, podría realizarse también un planteamiento microscópico, lo que daría lugar a un sistema de ecuaciones diferenciales, cuya resolución, en cualquier caso, sería más difícil que el correspondiente a las ecuaciones algebraicas que proporciona el análisis macroscópico.

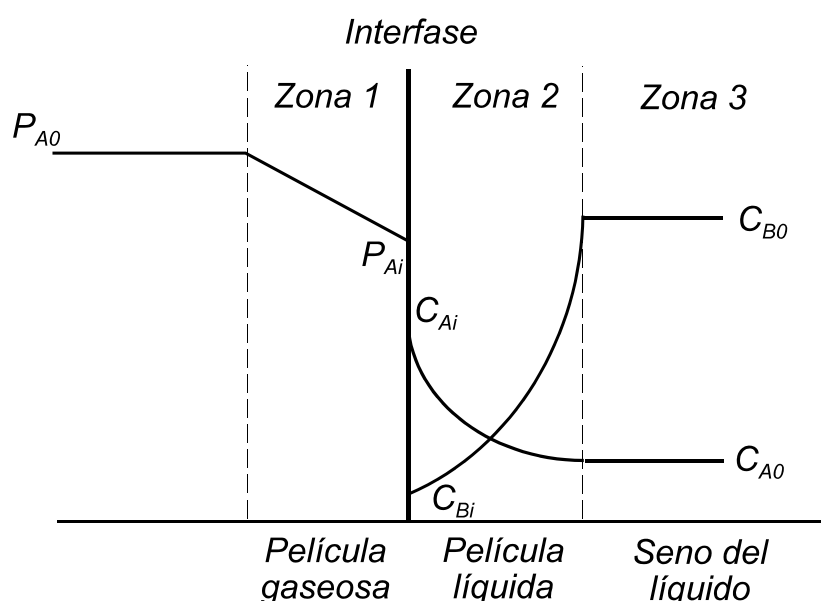


Figura VII.1: Modelo de transferencia de materia gas-líquido con reacción química.

- **Zona 1:** Sólo existe transporte de materia, cuya velocidad puede expresarse como:

$$(-r_A)_1 \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] = k_g a (P_{A0} - P_{Ai}) = \frac{P_{A0} - P_{Ai}}{\frac{1}{k_g a}} \quad [\text{VII.4}]$$

siendo:

k_g : Coeficiente de transferencia de materia en la fase gaseosa [kmol/(atm·m²)].

a : Superficie específica [(m² de superficie interfacial)/(m³ de reactor)].

- **Zona 2:** Se producen simultáneamente transporte de materia y reacción química, expresándose la velocidad de la forma:

$$(-r_A)_2 \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] = k_l a E (C_{Ai} - C_{A0}) = \frac{C_{Ai} - C_{A0}}{\frac{1}{k_l a E}} \quad [\text{VII.5}]$$

siendo:

k_l : Coeficiente de transferencia de materia en la fase líquida [(m³ líquido)/(m² superficie·s)].

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 [-].

- **Zona 3:** Sólo se produce reacción química, cuya velocidad se expresa como:

$$(-r_A)_3 \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] = \beta k C_{A0} C_{B0} = \frac{C_{A0}}{\frac{1}{\beta k C_{B0}}} \quad [\text{VII.6}]$$

siendo:

β : Retención líquida [(m³ líquido)/(m³ reactor)].

Como las tres resistencias están en serie, la velocidad global será igual a la de cualquiera de las zonas y, relacionando las composiciones de ambas fases mediante la ley de Henry:

$$P_A = H C_A \quad [\text{VII.7}]$$

se puede obtener para la velocidad:

$$-r_A = \frac{P_{A0} - H C_{Ai}}{\frac{1}{k_g a}} = \frac{H (C_{Ai} - C_{A0})}{\frac{H}{k_l a E}} = \frac{H C_{A0}}{\frac{H}{\beta k C_{B0}}} \quad [\text{VII.8}]$$

o bien, 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 general que permite calcular la velocidad con que desaparece el reactivo **A** del sistema gas-líquido reaccionante, siempre y cuando se pueda evaluar el factor de aceleración, **E**.

VII.2.1 Factor de aceleración química

La necesidad de poder evaluar el factor de aceleración, **E**, y la complejidad del análisis conjunto de la transferencia de materia y la reacción química ha hecho que generalmente se definan dos parámetros adimensionales que permiten caracterizar **E** más fácilmente. Ambos contemplan, en la película líquida, la relación entre la densidad de flujo del transporte de **A** con reacción química y la densidad de flujo del transporte de **A** sólo por difusión. El valor máximo de este último se calcula a partir de la expresión de la densidad de flujo, $-r'_A$:

$$-r'_A \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = k_l (C_{Ai} - 0) = k_l C_{Ai} \quad [\text{VII.10}]$$

En cuanto a la reacción química en la película líquida se utilizarán como referencias dos casos extremos: la reacción muy lenta y la reacción muy rápida (instantánea), cuyos perfiles de concentración se muestran en la **Figura VII.2**.

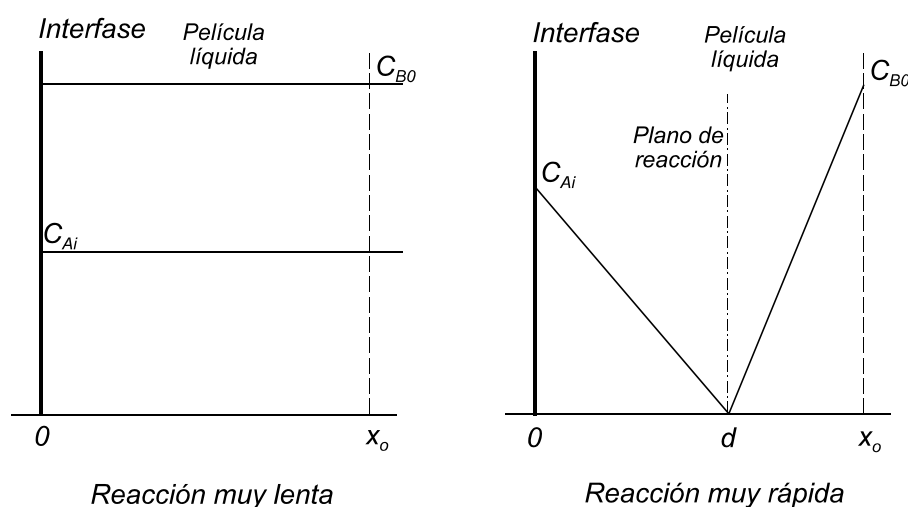


Figura VII.2: Perfiles de concentración en la película líquida.

Si **la reacción es muy lenta**, la reacción química no se produce hasta que **A** llega al extremo de la película, por lo que la densidad de flujo será (teniendo en cuenta, a su vez, la teoría de la película):

$$-r'_A \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = k C_{Ai} C_{B0} x_o = \frac{k D_A C_{Ai} C_{B0}}{k_l} \quad [\text{VII.11}]$$

ecuación que representa la máxima conversión posible en la película (no puede haber concentraciones superiores ni a C_{Ai} ni a C_{B0}).

En estas condiciones, relacionando las ecuaciones [VII.11] y [VII.10]:

$$Ha^2 = \frac{\frac{k D_A C_{Ai} C_{B0}}{k_l}}{k_l C_{Ai}} = \frac{k D_A C_{B0}}{k_l^2} \quad [\text{VII.12}]$$

definiéndose el denominado “**módulo de Hatta**”, **Ha**, como:

$$Ha = \frac{\sqrt{k D_A C_{B0}}}{k_l} \quad [\text{VII.13}]$$

El valor de este módulo adimensional determina el régimen de reacción (cuanto mayor sea su valor, más rápida será la reacción respecto a la transferencia de materia)

y tiene la gran ventaja de ser directamente calculable, ya que sólo depende de parámetros conocidos del sistema. Si $Ha \ll 1$, la reacción se produce en el seno de la fase líquida (fuera de la película) y el volumen del líquido se convierte en el factor controlante de la velocidad. Si $Ha \gg 1$, la reacción se produce en la película y el área interfacial se convierte en el factor controlante de la velocidad. De forma más precisa, se ha encontrado que:

- 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**, un elemento de la película líquida podría contener **A** o **B**, pero no ambos, por lo que la reacción se producirá en un plano entre la zona de película conteniendo **A** y la zona de película conteniendo **B**. En dicho plano de reacción, las densidades de flujo de ambos reactivos podrán ponerse como:

$$-r'_A = \frac{-r'_B}{b} = \frac{D_A (C_{Ai} - 0)}{d} = \frac{D_B (C_{Bo} - 0)}{x_o - d} \quad [\text{VII.15}]$$

Obteniendo d de esta expresión y sustituyéndola en la de la densidad de flujo de **A** (teniendo en cuenta, a su vez, la teoría de la película):

$$-r'_A = \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = \frac{D_A C_{Ai}}{d} = k_l C_{Ai} \left(1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{Bo}}{b C_{Ai}} \right) \quad [\text{VII.16}]$$

ecuación que representa la máxima conversión posible en la película para una reacción muy rápida, es decir, instantánea.

En estas condiciones, relacionando las ecuaciones [VII.16] y [VII.10]:

$$E_i = \frac{k_l C_{Ai} \left(1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{B0}}{b C_{Ai}} \right)}{k_l C_{Ai}} = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{B0}}{b C_{Ai}} \quad [\text{VII.17}]$$

o bien:

$$E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}} \quad [\text{VII.18}]$$

denominándose el módulo adimensional obtenido “**factor de aceleración instantáneo**”, E_i .

El valor de este módulo viene determinado por la distancia a la interfase del plano de reacción (el segundo sumando de su ecuación de definición coincide con el cociente x_o/d) y la propia concentración relativa entre ambos reactivos. Su valor absoluto no tiene demasiada utilidad, principalmente porque no es calculable directamente, ya que contiene una composición interfacial, P_{Ai} . Sin embargo, se ha podido comprobar que su relación con el módulo de Hatta permite determinar la cinética de la reacción (rápida, $Ha > 2$) en la película líquida. Así se ha encontrado que:

- 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).

Ya se ha mencionado la dificultad para calcular E_i , al depender de la composición en la interfase, P_{Ai} . Ello obliga, en principio, a suponer que la resistencia en la fase gaseosa del sistema es despreciable haciendo, pues, que $P_{Ai} = P_{A0}$. Si se encontrase posteriormente que la resistencia de la fase gaseosa es importante, habría que corregir este supuesto inicial, tomando entonces un valor inferior.

Como P_{Ai} está en el denominador, esta aproximación no afectará a las cinéticas de pseudo-primer orden y rápida general (si disminuyese P_{Ai} se seguirían cumpliendo las condiciones de E_i), pero sí a las reacciones instantáneas, por lo que sería necesario proceder a un tanteo. Se comienza suponiendo $P_{Ai} = P_{A0}$, es decir, $E = E_i$, y se evalúan las resistencias opuestas por cada una de las fases:

$$R_G = \frac{1}{k_g a}$$

$$R_L = \frac{H}{k_l a E}$$

Si R_G no fuese despreciable frente a R_L , la suposición no sería correcta siendo necesario, por tanto, suponer un nuevo valor de P_{Ai} , menor. Para facilitar los cálculos se suele definir una “fracción de resistencia opuesta por la fase gaseosa”, x_g , como:

$$x_g = \frac{\frac{1}{k_g a}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_l a E}} = \frac{P_{A0} - P_{Ai}}{P_{A0}}$$

de tal forma que el nuevo valor de P_{Ai} se obtendría mediante:

$$P_{Ai} = P_{A0} (1 - x_g)$$

Se puede calcular ahora un nuevo valor de E_i que, si coincidiese con el anterior, sería el correcto, y en caso contrario obligaría a calcular un nuevo P_{Ai} . Si en este proceso P_{Ai} tendiese a cero, toda la resistencia estaría en la fase gaseosa y, por tanto, no tendría sentido la obtención de E . A este caso se le denomina “**reacción instantánea interfacial**”.

Obsérvese finalmente que la determinación del factor de aceleración química sólo está relacionada con el régimen de reacción, y no con la resistencia al transporte. De hecho, la mayor parte de la reacción puede ocurrir en una zona y la resistencia principal al transporte estar localizada en otra. Evidentemente, para las reacciones rápidas, en las que todo el reactivo **A** se consume en la película líquida, no tiene sentido hablar de resistencia al transporte en el seno de la fase líquida, ya que hasta allí no llega **A**.

Como resumen, en la siguiente tabla se muestran los diferentes casos estudiados.

Regímenes de reacción para reacciones heterogéneas fluido-fluido							
Ha	Régimen de reacción	Zona de reacción	Resistencias	$A + bB \rightarrow R$ $-r_A = k C_A C_B$ $P_{Ai} = H C_{Ai}$		E	$-r_A \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right]$
< 0,02	Lenta	SL	PG + PL + SL	$Ha = \frac{1}{k_f} \sqrt{k D_A C_{B0}}$		1	$\frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_f a} + \frac{H}{k \beta C_{B0}}}$
> 0,02 < 2	Intermedia	SL + PL	PG + PL + SL	$E_i = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{H}{b} \frac{C_{B0}}{P_{Ai}}$		$1 + \frac{Ha^2}{3}$	$\frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_f a E} + \frac{H}{k \beta C_{B0}}}$
> 2	Rápida	PL	PG + PL	E _i	Cinética en PL		
				> 5Ha	Pseudo orden	Ha	$\frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_f a Ha}}$
				< 5Ha > Ha/5	General	Gráfico Van Krevelen	$\frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_f a E}}$
				< Ha/5	Instantánea	E _i (tanteo P _{Ai})	$\frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_f a E_i}}$

VII.3 Diseño de reactores fluido-fluido

En la elección del tipo de reactor más apropiado para llevar a cabo una reacción gas-líquido han de adecuarse las características de la reacción, especialmente su cinética, con las características de los posibles reactores. Los aspectos más importantes que hay que considerar en un reactor son su superficie específica, a (m^2/m^3) y su retención líquida, β (m^3/m^3). Obsérvese que si una reacción es rápida (valores de Ha elevados) será conveniente elegir un reactor con elevada superficie específica, ya que la reacción se produce en la película líquida. Por el contrario, si una reacción es lenta (valores de Ha bajos), será conveniente elegir un reactor con elevada retención líquida, ya que la reacción se produce en el seno de la fase líquida.

En general, puede afirmarse que hay dos tipos de reactores o contactores gas-líquido: torres y tanques.

- 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.

La **Figura VII.3** muestra un resumen gráfico de los distintos esquemas de contacto ideales para reactores gas-líquido. A continuación se llevará a cabo un análisis de los diferentes modelos mencionados con objeto de obtener la ecuación de diseño correspondiente, es decir, el volumen del reactor en función de las variables del sistema, para sistemas con las siguientes características (para facilitar el estudio):

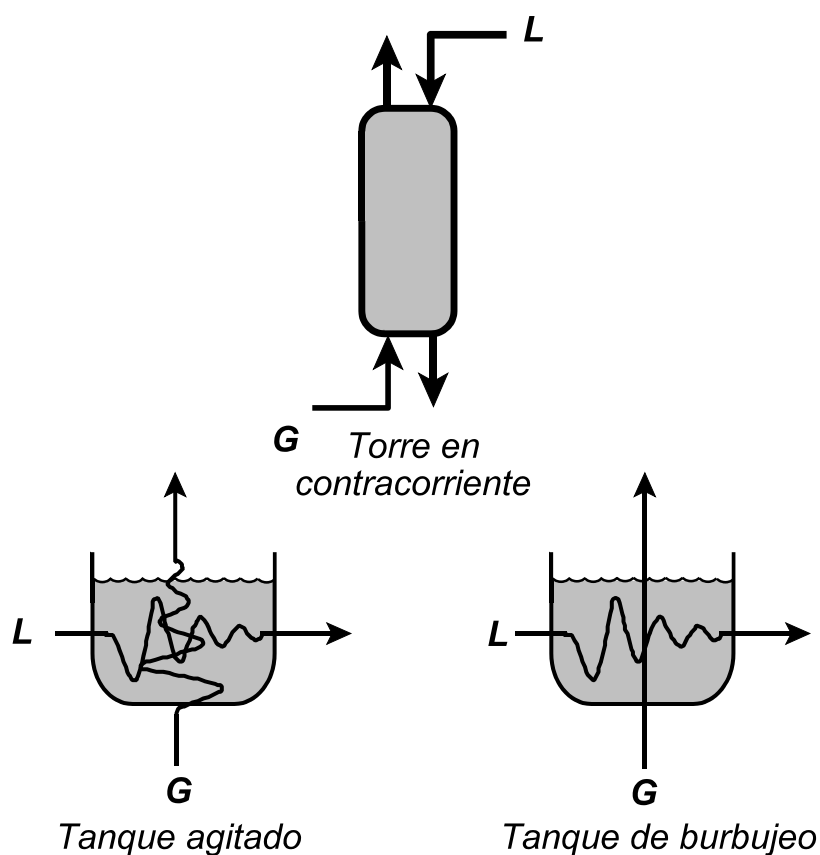


Figura VII.3: Esquemas de contacto para reactores gas-líquido.

- Reacción de segundo orden
- Reacción rápida
- Operación continua
- Disoluciones diluidas (en ambas fases)

En estas condiciones, al ser la reacción rápida, el reactivo **A** que pierde el gas reacciona estequiométricamente con el reactivo **B** que también pierde el líquido para dar los productos a la velocidad expresada por la ecuación cinética considerada, que puede simplificarse a:

$$-r_A \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] = \frac{P_{A0}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_l a E}} \quad \text{[VII.19]}$$

Obsérvese que si la reacción no fuese rápida, el reactivo **A** se quedaría como tal en la corriente líquida, lo que complicaría los balances de materia.

Como en algunos modelos de contactores es de importancia fundamental el área interfacial (cuando el contacto es de tipo flujo en pistón), conviene recordar que:

$$-r_A \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] V [\text{m}^3] = -r'_A \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] S [\text{m}^2] \quad [\text{VII.20}]$$

o, lo que es lo mismo:

$$(-r_A) = (-r'_A) \frac{S}{V} = (-r'_A) a \quad [\text{VII.21}]$$

Finalmente, al tratarse de disoluciones diluidas en ambas fases, podrá ponerse, utilizando la nomenclatura de las operaciones de absorción (*Operaciones de separación escogidas, II: "Absorción"*):

$$Y \left[\frac{\text{kmol de soluto en el gas}}{\text{kmol de gas (inerte)}} \right] \approx y = \frac{P}{\pi} \quad [\text{VII.22}]$$

$$X \left[\frac{\text{kmol de soluto en el líquido}}{\text{kmol de líquido (inerte)}} \right] \approx x = \frac{C}{\rho_M}$$

$$G' \left[\frac{\text{kmol de gas (inerte)}}{s} \right] \approx G \quad [\text{VII.23}]$$

$$L' \left[\frac{\text{kmol de líquido (inerte)}}{s} \right] \approx L$$

VII.3.1 Contacto en torres

El diseño de reactores tipo torre es muy similar al de las columnas de absorción sin reacción química. El modelo ideal de flujo en estos dispositivos es que tanto la fase líquida como la fase gaseosa circulan como flujo en pistón. El diseño (cálculo del volumen) implica la realización del correspondiente balance de materia que, debido a las condiciones del sistema, ha de ser microscópico. Si se considera un elemento diferencial de torre (**Figura VII.4**), el balance microscópico de materia en estado estacionario podrá formularse como:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Reactivo A} \\ \text{perdido por el gas} \end{array} \right] = \frac{1}{b} \left[\begin{array}{c} \text{Reactivo B} \\ \text{perdido por el líquido} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Reactivo A} \\ \text{desaparecido por reacción} \end{array} \right] \quad [\text{VII.24}]$$

o, lo que es lo mismo:

$$G' \frac{dP_A}{\pi} = - \frac{1}{b} L' \frac{dC_B}{\rho_M} = (-r'_A) a dV \quad [\text{VII.25}]$$

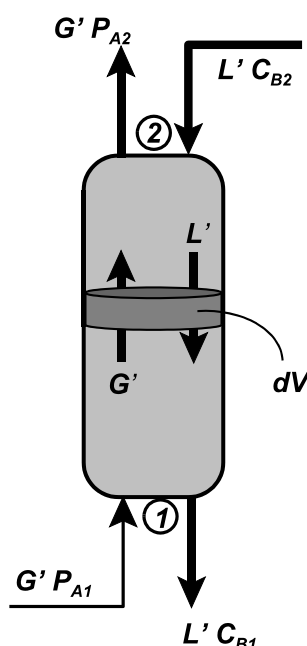


Figura VII.4: Diseño de torres de reacción gas-líquido.

Mediante integración de los dos primeros términos de esta ecuación entre ambos extremos de la torre, se obtiene:

$$\frac{G'}{\pi} (P_{A2} - P_{A1}) = \frac{L'}{b \rho_M} (C_{B1} - C_{B2}) \quad [\text{VII.26}]$$

o bien, para cualquier punto de la torre y uno de sus extremos (por ejemplo, la base):

$$P_{Ai} = P_{A1} + \frac{L'}{b G' \rho_M} (C_{B1} - C_{Bi}) \quad [\text{VII.27}]$$

Por su parte, el volumen del reactor se obtendrá integrando también el tercer término, es decir:

$$V = \frac{G'}{\pi} \int_{P_{A1}}^{P_{A2}} \frac{dP_A}{(-r'_A) a} = \frac{L'}{b \rho_M} \int_{C_{B2}}^{C_{B1}} \frac{dC_B}{(-r'_A) a} \quad [\text{VII.28}]$$

Esta ecuación generalmente se resuelve tomando unos valores de P_A (generalmente, P_{A1} , P_{A2} y un valor intermedio son suficientes), para cada uno de los cuáles se obtiene el correspondiente valor de C_B mediante [VII.27] y la velocidad de reacción mediante [VII.19], y resolviendo la integral de forma gráfica, obteniendo el volumen a partir del área bajo la curva.

VII.3.2 Contacto en tanques

Se estudiarán los dos modelos de contacto en tanques ya citados: tanques agitados y tanques de burbujeo.

Los **tanques agitados** consideran el modelo de flujo de mezcla perfecta para cada una de las fases. Esta suposición implica que la composición de las corrientes que abandonan el tanque es la misma que la que existe en su interior. El diseño (cálculo del volumen) implica la realización del correspondiente balance de materia que, debido a las condiciones del sistema, puede ser macroscópico. La **Figura VII.5** facilita el planteamiento del balance de materia macroscópico en estado estacionario:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Reactivo A} \\ \text{perdido por el gas} \end{array} \right] = \frac{1}{b} \left[\begin{array}{c} \text{Reactivo B} \\ \text{perdido por el líquido} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Reactivo A} \\ \text{desaparecido por reacción} \end{array} \right] \quad [\text{VII.29}]$$

o, lo que es lo mismo:

$$\frac{G'}{\pi} (P_{Ae} - P_{As}) = \frac{L'}{b \rho_M} (C_{Be} - C_{Bs}) = (-r_A)_s V \quad [\text{VII.30}]$$

El volumen del reactor se obtiene directamente de:

$$V = \frac{G'}{\pi (-r_A)_s} (P_{Ae} - P_{As}) = \frac{L'}{b \rho_M (-r_A)_s} (C_{Be} - C_{Bs}) \quad [\text{VII.31}]$$

para lo que basta evaluar la velocidad de reacción, en las condiciones de salida, mediante la ecuación [VII.19].

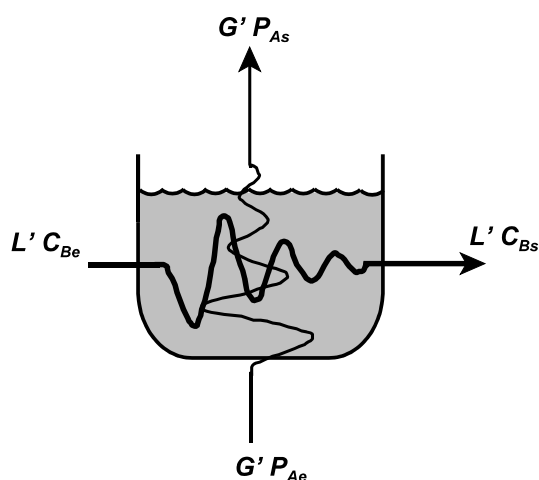


Figura VII.5: Diseño de tanques agitados de reacción gas-líquido.

Los **tanques de burbujeo** consideran que las burbujas de gas ascienden en forma de flujo en pistón provocando, a su vez, una agitación en la fase líquida, que por ello se comporta como mezcla perfecta. El diseño (cálculo del volumen) implica en este caso la realización de dos balances de materia, debido a las condiciones del sistema: uno microscópico, de pérdida del reactivo **A** por el gas, porque éste se comporta como flujo en pistón, y otro macroscópico para la pérdida del reactivo **B** por el líquido, porque éste se comporta como mezcla perfecta (**Figura VII.5**).

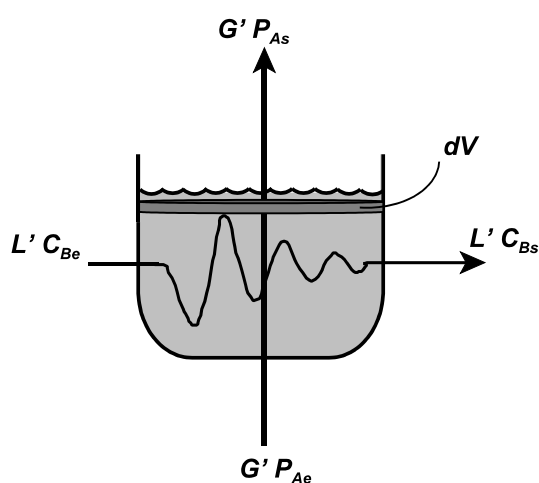


Figura VII.6: Diseño de tanques de burbujeo de reacción gas-líquido.

Para la corriente de gas ascendente, en un elemento diferencial de volumen, el balance microscópico será:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Reactivo A} \\ \text{perdido por el gas} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Reactivo A} \\ \text{desaparecido por reacción} \end{array} \right] \quad \text{[VII.32]}$$

o, lo que es lo mismo:

$$G' \frac{dP_A}{\pi} = (-r'_A)_s a dV \quad \text{[VII.33]}$$

siendo necesario calcular la velocidad de reacción en las condiciones de salida del líquido, es decir, para el valor de C_{Bs} .

Por su parte, el balance macroscópico alrededor de todo el reactor permitirá poner:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Reactivo A} \\ \text{perdido por el gas} \end{array} \right] = \frac{1}{b} \left[\begin{array}{c} \text{Reactivo B} \\ \text{perdido por el líquido} \end{array} \right] \quad \text{[VII.34]}$$

o, lo que es lo mismo:

$$\frac{G'}{\pi} (P_{Ae} - P_{As}) = \frac{L'}{b \rho_M} (C_{Be} - C_{Bs}) \quad \text{[VII.35]}$$

El volumen del reactor se obtendrá integrando la ecuación [VII.33]:

$$V = \frac{G'}{\pi} \int_{P_{As}}^{P_{Ae}} \frac{dP_A}{(-r'_A)_s a} \quad \text{[VII.36]}$$

Si se conocen las condiciones de salida, esta ecuación se resuelve tomando varios valores de P_A , calculando la velocidad de reacción mediante la ecuación [VII.19], y resolviendo la integral de forma gráfica, obteniendo el volumen a partir del área bajo la curva.

VII.4 Cinética de las reacciones fluido-sólido

Las reacciones heterogéneas fluido-sólido son numerosas y de gran importancia industrial, principalmente aquellas en las que se ponen en contacto un gas con un sólido para dar productos sólidos y/o fluidos. Según el tipo de reacción, el tamaño de las partículas sólidas puede permanecer constante por formarse una capa de cenizas

(oxidación de sulfuros, reacción de óxidos) o bien disminuir durante la reacción, bien porque los productos son fluidos o porque las cenizas se desprenden (combustión de sustancias carbonosas). En cualquier caso, la velocidad de reacción dependerá del modo de contacto entre las fases, influyendo la velocidad del transporte de materia en cada una de las fases presentes, que limitará el desplazamiento desde una fase a otra de los compuestos que reaccionan.

El planteamiento del modelo cinético estará basado en un sistema gas-sólido (los sistemas líquido-sólido son mucho menos frecuentes); se supondrá un reactivo **A** gaseoso y un reactivo **B** sólido (que se tratará como reactivo limitante), que reaccionan según la estequiometría:



y con una ecuación cinética de primer orden respecto al reactivo gaseoso:

$$-r_A = k C_A \quad [\text{VII.38}]$$

sistema que es uno de los más representativos de los casos reales y extensible a cualquier orden **n**.

Se considerará el caso más general de partículas esféricas de tamaño constante, aplicándose para su análisis el denominado “**modelo de núcleo decreciente, MND (Shrinking Core Model, SCM)**”, también denominado “de núcleo central sin reaccionar” (Yagi y Kunii, 1955), que representa con muy buena aproximación el comportamiento real de numerosos sistemas fluido-sólido. Este modelo considera que la reacción se produce en primer lugar en la superficie exterior de la partícula sólida; después la zona de reacción (considerada como una interfase nítida) se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido y sólido (cenizas). De este modo existirá durante la reacción un núcleo de sólido sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción (**Figura VII.7**)

La obtención de la ecuación cinética está basada en analizar las siguientes tres etapas que presenta el modelo del núcleo decreciente:

- 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.

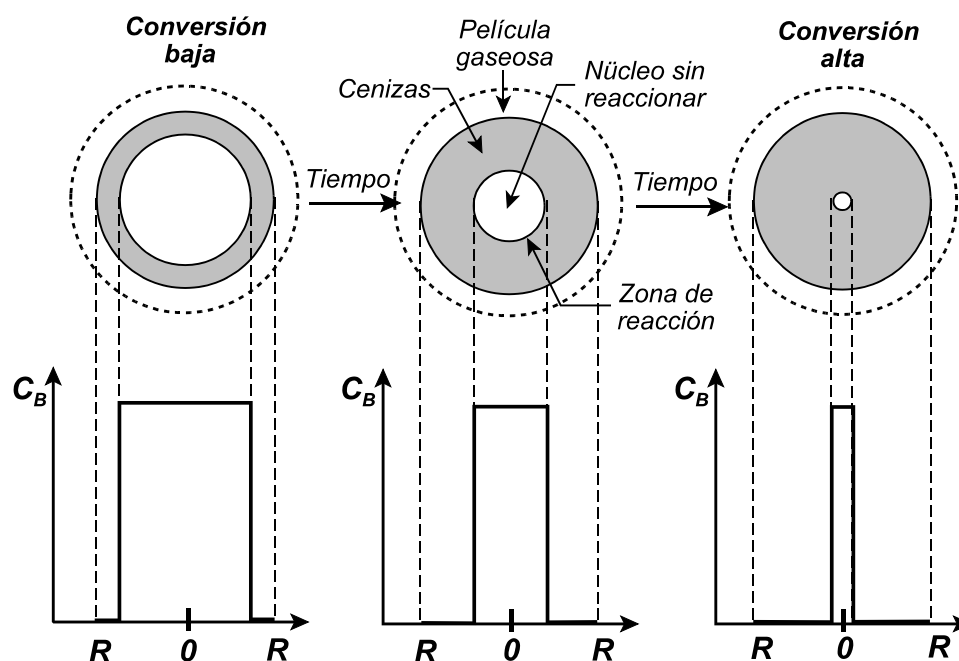


Figura VII.7: Modelo de núcleo decreciente.

Al tratarse de partículas esféricas, recuérdese que:

$$S = 4 \pi r^2$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Al considerarse el reactivo **B** como limitante, la estequiometría de la ecuación indica que:

$$N_B = b N_A$$

Asimismo, las velocidades se expresarán respecto a la superficie de reacción en la partícula, **S**, de la forma:

$$-r'_B \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] = - \frac{1}{S} \frac{dN_B}{dt} = - \frac{b}{S} \frac{dN_A}{dt}$$

o bien, como velocidades de reacción extensivas:

$$-r_B \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = - \frac{dN_B}{dt} = - r'_B S$$

El proceso es esencialmente no estacionario, pero como las etapas han de producirse en serie, puede suponerse que los gradientes de concentración no varían con el tiempo, si bien posteriormente habrá que tener en cuenta la variación con el tiempo para determinar la conversión de las partículas.

- **Etapas 1:** Sólo existe transporte de materia a través de la película gaseosa, cuya velocidad puede expresarse como:

$$- \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_g (C_{Ag} - C_{As}) \quad [\text{VII.39}]$$

o bien, en función del reactivo limitante:

$$(-r_B)_1 \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = 4 \pi R^2 k_g b (C_{Ag} - C_{As}) = \frac{b (C_{Ag} - C_{As})}{\frac{1}{4 \pi R^2 k_g}} \quad [\text{VII.40}]$$

siendo:

k_g : Coeficiente de transferencia de materia en la fase gaseosa [m/s].

C_{Ag} : Concentración de **A** en el seno de la fase gaseosa [kmol/m³].

C_{As} : Concentración de **A** en la superficie de la partícula [kmol/m³].

- **Etapas 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:

$$\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = - D_e \frac{dC_A}{dr} \quad [\text{VII.41}]$$

Teniendo en cuenta la dependencia de la superficie con el radio y los límites de concentración respectivos, puede plantearse la integración:

$$- \frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4 \pi D_e \int_{C_{As}}^{C_{Ac}} dC_A \quad [\text{VII.42}]$$

a partir de la que se obtiene:

$$- \frac{dN_A}{dt} = \frac{4 \pi D_e (C_{Ac} - C_{As})}{\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_c} \right)} \quad [\text{VII.43}]$$

o bien, en función del reactivo limitante:

$$(-r_B)_2 \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = \frac{4 \pi R r_c D_e b (C_{As} - C_{Ac})}{R - r_c} = \frac{b (C_{As} - C_{Ac})}{\frac{R - r_c}{4 \pi R D_e r_c}} \quad [\text{VII.44}]$$

siendo:

D_e : Difusividad efectiva; difusividad molecular de **A** corregida experimentalmente para la capa de cenizas con objeto de incluir fenómenos adicionales a la mera difusión de **A** [m^2/s].

C_{Ac} : Concentración de **A** en la superficie del núcleo sin reaccionar [kmol/m^3].

- **Etapas 3:** Se produce reacción química superficial, cuya ecuación cinética viene dada por:

$$- \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_s C_{Ac} \quad [\text{VII.45}]$$

o bien, en función del reactivo limitante:

$$(-r_B)_3 \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = 4 \pi r_c^2 b k_s C_{Ac} = \frac{b C_{Ac}}{\frac{1}{4 \pi k_s r_c^2}} \quad [\text{VII.46}]$$

siendo:

k_s : Coeficiente cinético de la reacción superficial de primer orden [m/s].

Como las tres resistencias están en serie, la velocidad global será igual a la de cualquiera de las etapas, por lo que se puede obtener para la velocidad:

$$(-r_B) = \frac{b (C_{Ag} - C_{As})}{\frac{1}{4 \pi R^2 k_g}} = \frac{b (C_{As} - C_{Ac})}{\frac{R - r_c}{4 \pi R D_e r_c}} = \frac{b C_{Ac}}{\frac{1}{4 \pi k_s r_c^2}} \quad [\text{VII.47}]$$

o bien, sumando numeradores y denominadores:

$$(-r_B) \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = - \frac{dN_B}{dt} = \frac{b C_{Ag}}{\frac{1}{4 \pi R^2 k_g} + \frac{R - r_c}{4 \pi R D_e r_c} + \frac{1}{4 \pi k_s r_c^2}} \quad [\text{VII.48}]$$

Obsérvese, no obstante, que esta ecuación general que expresa la velocidad con la que desaparece el reactivo **B** del sistema gas-sólido reaccionante, no es muy útil, ya que sólo representa las condiciones de una partícula en cualquier instante (téngase en cuenta que además de N_B , también r_c depende del tiempo) y, además, como magnitud extensiva. Así pues, si se desea conocer la evolución de la partícula (el tamaño del núcleo reaccionante, la conversión del sólido) a lo largo del tiempo de forma explícita, será necesario integrar esta ecuación.

VII.4.1 Integración de la ecuación cinética

Para poder integrar la ecuación [VII.48] es necesario, en primer lugar, relacionar cuantitativamente la cantidad de **B** y el tamaño del núcleo reaccionante. La cantidad de **B** puede expresarse en forma de la densidad molar de la partícula sólida, ρ_B , mediante la relación:

$$N_B = \rho_B V = \rho_B \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) = \frac{4}{3} \pi \rho_B r^3 \quad [\text{VII.49}]$$

o, en forma diferencial:

$$dN_B = \rho_B dV = 4 \pi \rho_B r^2 dr \quad [\text{VII.50}]$$

La conversión de **B**, por su parte, puede expresarse como:

$$x_B = \frac{N_{B0} - N_B}{N_{B0}} = 1 - \frac{\rho_B V}{\rho_B V_0} = 1 - \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{\frac{4}{3} \pi R^3} = 1 - \left(\frac{r}{R} \right)^3 \quad [\text{VII.51}]$$

Por otra parte, para facilitar la obtención de ecuaciones más sencillas se considerará el tiempo como variable dependiente, utilizando asimismo como parámetro el tiempo para la conversión completa de la partícula, τ (t para $r = 0$ ó $x_B = 1$), que permitirán el uso de variables adimensionales.

La ecuación [VII.48] podrá ponerse, pues, de la forma:

$$- 4 \pi \rho_B r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = \frac{b C_{Ag}}{\frac{1}{4 \pi R^2 k_g} + \frac{R - r_c}{4 \pi R D_e r_c} + \frac{1}{4 \pi k_s r_c^2}} \quad [\text{VII.52}]$$

Separando variables e integrando:

$$\frac{b C_{Ag}}{\rho_B} \int_0^t dt = \frac{1}{R^2 k_g} \int_{r_c}^R r_c^2 dr_c + \frac{1}{R D_e} \int_{r_c}^R (R - r_c) r dr_c + \frac{1}{k_s} \int_{r_c}^R dr_c \quad [\text{VII.53}]$$

de donde:

$$t = \frac{\rho_B R}{3 b k_g C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] + \frac{\rho_B R^2}{6 b D_e C_{Ag}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] + \frac{\rho_B R}{b k_s C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right) \right] \quad [\text{VII.54}]$$

o bien, respecto a la conversión:

$$t = \frac{\rho_B R}{3 b k_g C_{Ag}} [x_B] + \frac{\rho_B R^2}{6 b D_e C_{Ag}} \left[1 - 3 (1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2 (1 - x_B) \right] + \frac{\rho_B R}{b k_s C_{Ag}} \left[1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}} \right] \quad [\text{VII.55}]$$

Ecuaciones que muestran la evolución de la estructura y propiedades de la partícula sólida con el tiempo.

VII.4.2 Etapas controlantes

Es frecuente que sólo una de las tres etapas estudiadas sea más lenta que las otras dos, lo cual la convertiría en la etapa controlante del proceso, facilitando su análisis. Así, las ecuaciones integradas pueden desglosarse de la forma:

$$\left(\frac{t}{\tau} \right)_{PG} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 = x_B \quad [\text{VII.56}]$$

$$\tau_{PG} = \frac{\rho_B R}{3 b k_g C_{Ag}}$$

$$\left(\frac{t}{\tau} \right)_{CC} = 1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 = 1 - 3 (1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2 (1 - x_B) \quad [\text{VII.57}]$$

$$\tau_{CC} = \frac{\rho_B R^2}{6 b D_e C_{Ag}}$$

$$\left(\frac{t}{\tau} \right)_{RQ} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right) = 1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}} \quad [\text{VII.58}]$$

$$\tau_{RQ} = \frac{\rho_B R}{b k_s C_{Ag}}$$

expresando cada una de ellas el tiempo necesario para alcanzar una conversión determinada en el caso de que sólo controlase la etapa reseñada.

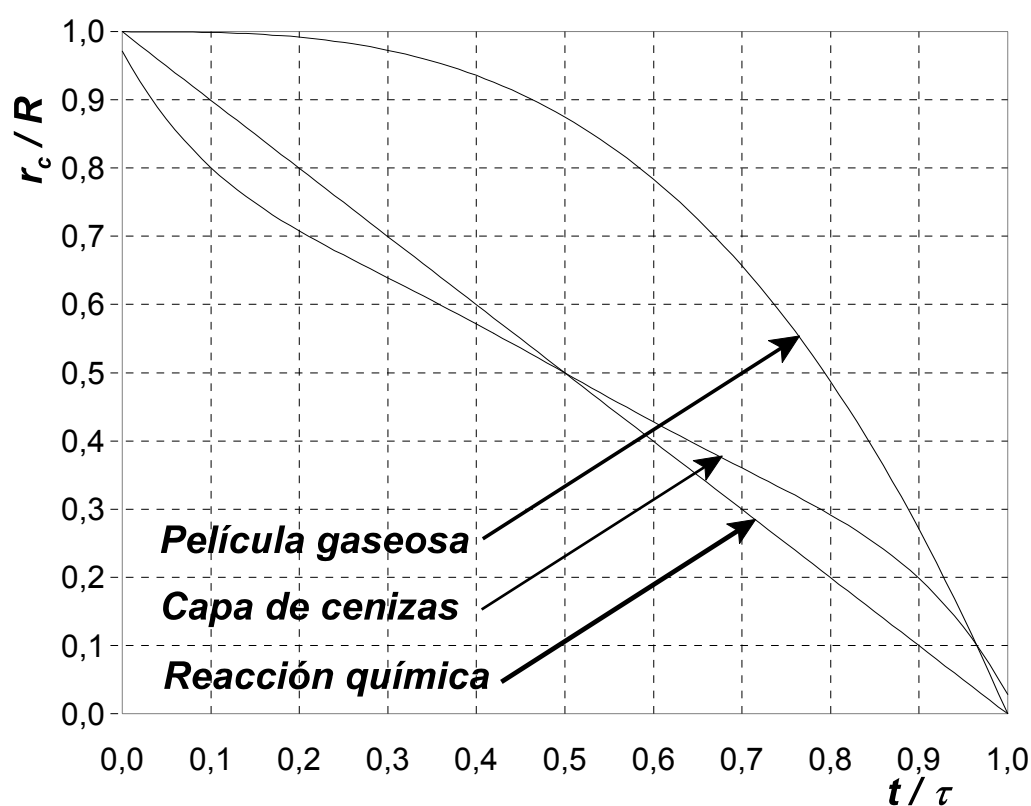


Figura VII.8: Variación del tamaño del núcleo sin reaccionar con el tiempo.

La **Figura VII.8** y la **Figura VII.9** muestran la representación gráfica de estas expresiones. La comparación de experimentos cinéticos con estas curvas teóricas mostradas, pueden permitir identificar la etapa controlante que también podría detectarse analizando la dependencia del tiempo de conversión completa con los tamaños de partículas empleados (relación entre τ y R).

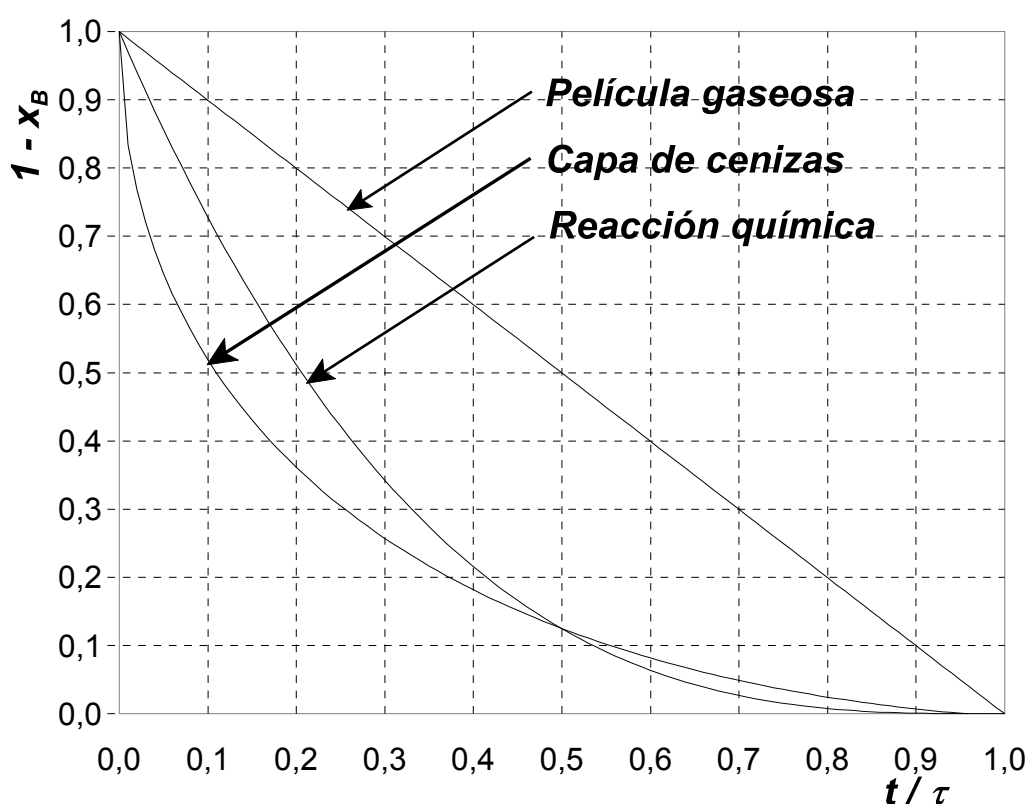


Figura VII.9: Variación de la conversión con el tiempo.

VII.5 Diseño de reactores fluido-sólido

El diseño para muchas reacciones industriales reales fluido-sólido es ciertamente complejo y es prácticamente imposible abordarlo mediante un análisis simple. Sin embargo, existen otros muchos sistemas reales que pueden ser representados por modelos ideales y que pueden constituir el punto de partida para estudios más profundos. Se considerarán aquí solamente aquellos sistemas ideales muy simplificados, pero que contienen los tres factores que influyen sobre el diseño de un reactor fluido-sólido: la cinética de las partículas individuales, la distribución de tamaños de los sólidos que están siendo tratados y los modelos de flujo de los sólidos en el reactor.

Se estudiará el diseño de reactores continuos, isoterms, en los que se pueda considerar uniforme y conocida la composición del gas, y en los que las partículas

sólidas, esféricas, no cambian de tamaño a lo largo de la reacción. Los esquemas de contacto más usuales se muestran en la **Figura VII.10**, donde pueden destacarse dos grupos diferenciados: ambas fases siguen el modelo de flujo en pistón (paralelo, contracorriente o cruzado) o ambas fases siguen el modelo de mezcla perfecta (lecho fluidizado).

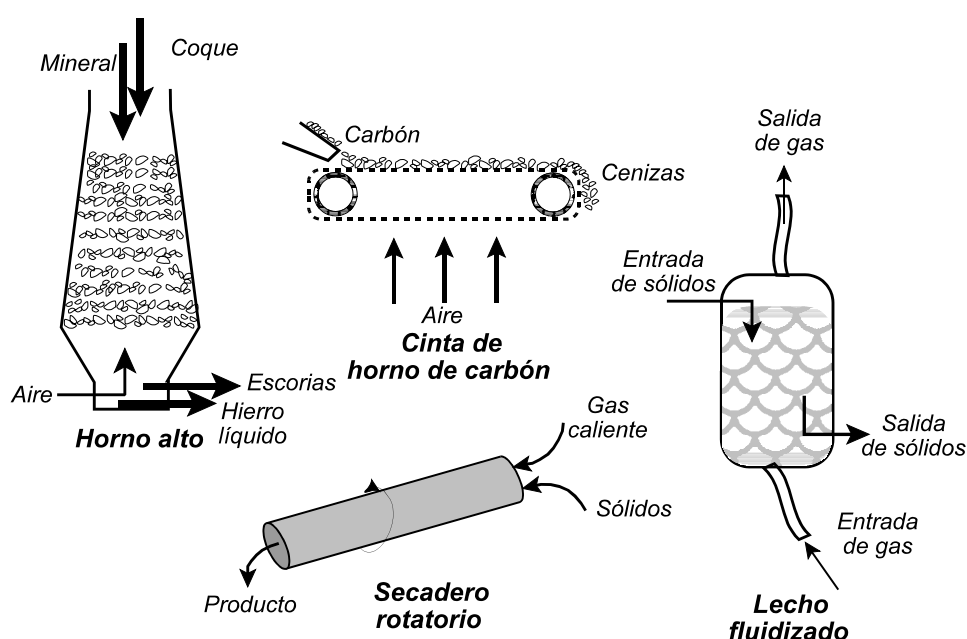


Figura VII.10: Esquemas de contacto en reactores fluido-sólido.

Como el reactivo limitante es el sólido, se fijará toda la atención en su comportamiento. Al considerarse la composición de **A** constante en todo el reactor, se estudiará la variación de la conversión de **B**, utilizándose, como parámetro para facilitar los balances, la fracción de **B** remanente o no convertida, es decir, $(1 - x_B)$. Por otro lado, no se utilizará el volumen del reactor como variable, sino el tiempo medio de residencia de los sólidos en el reactor, $\bar{t}$, definido como:

$$\bar{t} = \frac{V}{Q} \frac{\left[\frac{m^3}{s} \right]}{\left[\frac{m^3}{s} \right]} \quad [\text{VII.59}]$$

y que coincide con el tiempo espacial cuando la densidad es constante.

A continuación se estudiarán diferentes casos de esquemas de flujo de sólidos obteniendo, con ayuda de las ecuaciones cinéticas para cada etapa controlante ya deducidas, las relaciones entre la conversión de los sólidos y el tiempo (volumen del reactor) necesario para alcanzarla. Evidentemente, los valores de los tiempos de conversión completa, τ , serán los correspondientes a cada etapa controlante, dadas por las ecuaciones [VII.56], [VII.57] y [VII.58], aunque no se indique explícitamente.

VII.5.1 Reactor de flujo en pistón con sólidos de tamaño único

En este caso, como todas las partículas son del mismo tamaño y permanecen el mismo tiempo en el reactor, son directamente aplicables las ecuaciones obtenidas por integración de la ecuación cinética:

- **Película gaseosa:**

$$\frac{\bar{t}}{\tau} = x_B \quad \text{[VII.60]}$$

- **Capa de cenizas:**

$$\frac{\bar{t}}{\tau} = 1 - 3 \left(1 - x_B\right)^{\frac{2}{3}} + 2 \left(1 - x_B\right) \quad \text{[VII.61]}$$

- **Reacción química:**

$$\frac{\bar{t}}{\tau} = 1 - \left(1 - x_B\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{[VII.62]}$$

VII.5.2 Reactor de flujo en pistón con distribución de tamaños de sólidos

En el procesado de sólidos puede encontrarse un rango más o menos amplio de tamaños de partícula. La distribución de tamaños de partícula generalmente se expresa como una función de distribución discreta, debido a que uno de los principales métodos de medida del tamaño de las partículas (análisis por tamizado) proporciona resultados discretos. Así, si R_m es el radio de la partícula más grande en la muestra, el caudal de sólidos puede representarse de la forma:

$$F \left[\frac{m^3}{s}, \frac{kg}{s} \right] = \sum_{R_i=0}^{R_m} F(R_i) \quad [\text{VII.63}]$$

Así pues, si en un reactor de flujo en pistón todos los sólidos permanecen en el reactor durante un tiempo τ , la conversión media, x_B , de los sólidos que abandonan el reactor puede obtenerse sumando las contribuciones parciales a la conversión de todos los tamaños de partículas, es decir:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Fracción remanente} \\ \text{de B media} \end{array} \right] = \sum \left[\begin{array}{c} \text{Fracción remanente} \\ \text{de B en partículas} \\ \text{de tamaño } R_i \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{Fracción de alimentación} \\ \text{de partículas} \\ \text{de tamaño } R_i \end{array} \right] \quad [\text{VII.64}]$$

o bien:

$$1 - \bar{x}_B = \left\{ \sum_{R(\tau=\tau)}^{R_m} [1 - x_B(R_i)] \right\} \left[\frac{F(R_i)}{F} \right] \quad [\text{VII.65}]$$

donde $R(\tau = \tau)$, es el radio de la partícula más grande convertida en el reactor; las que son más pequeñas, son convertidas completamente y no contribuyen a la fracción remanente.

Cada uno de los sumandos del sumatorio se obtendrá a partir de los datos de distribución de tamaños y de la ecuación cinética correspondiente (control de la película gaseosa, capa de cenizas o reacción química).

VII.5.3 Reactor de mezcla perfecta con sólidos de tamaño único

Cuando el modelo de flujo en el reactor se aproxima a mezcla perfecta, no todas las partículas permanecen el mismo tiempo en el reactor, es decir, existe una distribución de tiempos de residencia, expresada por la denominada “función de distribución de tiempos de residencia”, E , que para un modelo de flujo de mezcla perfecta tiene el valor:

$$E = \frac{e^{-\frac{t}{\bar{t}}}}{\bar{t}} \quad [\text{VII.66}]$$

Así pues, si en un reactor de mezcla perfecta cada partícula permanece en el reactor durante un tiempo diferente, la conversión media, x_B , de los sólidos que

abandonan el reactor puede obtenerse sumando las contribuciones parciales a la conversión de todos los tiempos de residencia, es decir:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Fracción remanente} \\ \text{de B media} \end{array} \right] = \sum \left[\begin{array}{c} \text{Fracción remanente} \\ \text{de una partícula} \\ \text{individual} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{Tiempo medio de} \\ \text{permanencia de esa} \\ \text{partícula en el reactor} \end{array} \right] \quad [\text{VII.67}]$$

o bien:

$$1 - \overline{x_B} = \int_0^{\tau} (1 - x_B) E dt \quad [\text{VII.68}]$$

que ahora es una integral, ya que la función de distribución es continua. Como se conoce esta función para el reactor en estudio se podrá poner:

$$1 - \overline{x_B} = \int_0^{\tau} (1 - x_B) \frac{e^{-\frac{t}{\bar{t}}}}{\bar{t}} dt \quad [\text{VII.69}]$$

expresión que podrá ser integrada para cada una de las etapas controlantes utilizando las ecuaciones correspondiente para sustituir la expresión de $(1 - x_B)$.

Si bien la resolución no es sencilla (sobre todo cuando controla la capa de cenizas), pueden obtenerse ecuaciones que se simplifican para conversiones altas en:

- **Película gaseosa:**

$$1 - \overline{x_B} = \frac{1}{2} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right) - \frac{1}{6} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^2 + \frac{1}{24} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^3 \quad [\text{VII.70}]$$

- **Capa de cenizas:**

$$1 - \overline{x_B} = \frac{1}{5} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right) - \frac{19}{420} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^2 + \frac{41}{4620} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^3 \quad [\text{VII.71}]$$

- **Reacción química:**

$$1 - \overline{x_B} = \frac{1}{4} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right) - \frac{1}{20} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{\tau}{\bar{t}} \right)^3 \quad [\text{VII.72}]$$

VII.5.4 Reactor de mezcla perfecta con distribución de tamaños de sólidos

Cuando en un reactor de mezcla perfecta se procesa un sólido con distintos tamaños de partículas, las ecuaciones de diseño son extensiones de los casos simples (flujo en pistón, tamaño único) con las correspondientes funciones de distribución (de tamaños y de tiempos de residencia). Con una mezcla de tamaños, cada uno de ellos tendrá un tiempo de conversión completa, es decir, $\tau(R_i)$; con una mezcla del flujo, cada tamaño tendrá un tiempo de residencia, es decir, $\bar{t}(R_i)$.

Así pues, aplicando la distribución de tiempos:

$$1 - \bar{x}_B(R_i) = \int_0^{\tau} [1 - x_B(R_i)] \frac{e^{-\frac{t}{\bar{t}}}}{\bar{t}} dt \quad [\text{VII.73}]$$

y aplicando seguidamente la distribución de tamaños:

$$1 - \bar{\bar{x}}_B = \left\{ \sum_{R=0}^{R_m} [1 - \bar{x}_B(R_i)] \right\} \left[\frac{F(R_i)}{F} \right] \quad [\text{VII.74}]$$

Combinando ambas ecuaciones con los datos de distribución de tamaños y la ecuación cinética correspondiente, se pueden obtener finalmente las ecuaciones simplificadas:

- **Película gaseosa:**

$$1 - \bar{\bar{x}}_B = \sum_0^{R_m} \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right] - \frac{1}{6} \left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right]^2 + \frac{1}{24} \left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right]^3 \right\} \left[\frac{F(R_i)}{F} \right] \quad [\text{VII.75}]$$

- **Capa de cenizas:**

$$1 - \bar{\bar{x}}_B = \sum_0^{R_m} \left\{ \frac{1}{5} \left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right] - \frac{19}{420} \left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right]^2 + \frac{41}{4620} \left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right]^3 \right\} \left[\frac{F(R_i)}{F} \right] \quad [\text{VII.76}]$$

- **Reacción química:**

$$1 - \bar{\bar{x}}_B = \sum_0^{R_m} \left\{ \frac{1}{4} \left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right] - \frac{1}{20} \left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right]^2 + \frac{1}{120} \left[\frac{\tau(R_i)}{\bar{t}} \right]^3 \right\} \left[\frac{F(R_i)}{F} \right] \quad [\text{VII.77}]$$

BIBLIOGRAFÍA

- **Calleja, G. y otros;** *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Fogler, H.S.;** *“Elements of chemical reaction engineering”*, 3ª ed., Prentice-Hall International, London (1999).
- **González, J.R. y otros;** *“Cinética química aplicada”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Levenspiel, O.;** *“El omnilibro de las reacciones químicas”*, Ed. Reverté, Barcelona (1986).
- **Levenspiel, O.;** *“Chemical reaction engineering”*, 3ª ed., John Wiley & Sons, New York (1999).
- **Santamaría, J.M. y otros;** *“Ingeniería de reactores”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).

TEMA VIII:

SISTEMAS DE REACCIÓN HETEROGÉNEOS CATALÍTICOS

Los sistemas de reacción heterogéneos catalíticos comprenden aquéllos en los que están involucrados catalizadores sólidos por lo que, en primer lugar se lleva a cabo un estudio de sus características, su composición, sus propiedades y su forma de preparación, con objeto de conocer con mayor detalle su comportamiento. La cinética de las reacciones catalíticas de aborda, no sólo bajo el punto de vista de la reacción química que se produce sobre la superficie del catalizador, sino también considerando los factores que modifican la velocidad: la difusión en los poros y el transporte de materia externo. Asimismo se consideran los fundamentos básicos de los dos modelos de reactores catalíticos más generales: el reactor de lecho fijo y el reactor de lecho fluidizado.

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Transporte de materia: Balances macroscópicos y microscópicos de materia, difusividad, coeficientes de transferencia de materia; difusión, absorción.

Ingeniería de la Reacción Química: Concepto de conversión, ecuación cinética, reactores ideales básicos.

Cálculo aplicado: Integrales simples, ecuaciones diferenciales lineales.

ÍNDICE

VIII.1 Catálisis heterogénea

VIII.1.1 Características de los catalizadores

VIII.1.2 Composición de los catalizadores

VIII.1.3 Propiedades de los catalizadores

VIII.1.4 Preparación de catalizadores

VIII.1.5 Clasificación de los catalizadores

VIII.1.6 Desactivación de los catalizadores

VIII.2 Cinética de las reacciones fluido-sólido catalíticas

VIII.2.1 Reacción superficial

VIII.2.2 Difusión interna

VIII.2.3 Transporte externo

VIII.3 Diseño de reactores fluido-sólido catalíticos

VIII.3.1 Reactor de lecho fijo

VIII.3.2 Reactor de lecho fluidizado

VIII.1 Catálisis heterogénea

La velocidad de un gran número de reacciones está afectada por la presencia de sustancias ajenas a ellas, llamadas “**catalizadores**”, que intervienen en el mecanismo de reacción, acelerándola, pero sin que se produzca modificación o consumo apreciable de las mismas. De acuerdo con las fases presentes, la catálisis heterogénea implica el contacto de un fluido que contiene los reactivos con un catalizador sólido. Los catalizadores sólidos son sustancias muy complejas, pero constituyen actualmente la base de la industria química moderna, en campos tan variados como la industria del petróleo (craqueo, reformado, isomerización, polimerización, alquilación, desulfuración) o la industria química inorgánica (oxidación de amoníaco a ácido nítrico, oxidación de anhídrido sulfuroso para producir ácido sulfúrico).

Para conocer con mayor detalle el comportamiento de los catalizadores será necesario, pues, estudiar sus características, su composición, sus propiedades, su forma de preparación y su clasificación, sin olvidar el fenómeno de la desactivación, de gran importancia económica en el desarrollo de procesos catalíticos.

VIII.1.1 Características de los catalizadores

Las características más importantes de un catalizador, y que deben ser tenidas en cuenta en su proceso de selección, son las siguientes:

- **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

La complejidad de los catalizadores se debe a que pueden estar formados por diversas sustancias, cada una de las cuáles aporta unas especiales características al conjunto. Típicamente, un catalizador sólido suele estar formado por los siguientes componentes:

- **Fase activa:** Agente catalítico propiamente dicho, que constituye la parte esencial del catalizador, al ser la que determina la interacción de las especies reaccionantes 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

El diseño de un catalizador está basado principalmente en una optimización de sus propiedades físicas y químicas, las más importantes de las cuáles se enumeran a continuación.

Se definen seguidamente las **propiedades físicas** más características:

- **Tamaño de partícula:** Viene expresado generalmente por el diámetro nominal de los elementos individuales constitutivos del catalizador.
- **Superficie de la partícula:** Área disponible para la reacción química que contempla no sólo el exterior de la partícula sino 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.

Se definen seguidamente las **propiedades químicas** más características:

- **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

Los métodos de preparación son particularmente importantes en la fabricación de catalizadores, ya que determinan sus propiedades finales. Los procedimientos más usuales para obtener catalizadores depositados sobre soportes (catalizadores soportados) son los siguientes:

- **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

De los diferentes criterios existentes, el más extendido es el de clasificar a los catalizadores de acuerdo con su movilidad electrónica en:

- **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, Cu₂O, ZnO, Cr₂O₃, V₂O₅).
- **Aislantes:** Sustancias incapaces de ceder electrones, por lo que, además, presentan propiedades ácidas (Al₂O₃, SiO₂, NaO, MgO).

VIII.1.6 Desactivación de los catalizadores

Dentro del concepto de desactivación se engloban un conjunto amplio de transformaciones físicas o químicas durante la reacción, que tienen en común la modificación de la actividad del catalizador. Aunque las causas de la desactivación son diversas, para su estudio suelen clasificarse en tres fundamentales:

- **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-sólido catalíticas

Desde el punto de vista cinético, la catálisis heterogénea es un fenómeno muy complejo que transcurre a través de varias etapas en serie, o incluso en paralelo, por lo que ha de procederse estableciendo un modelo que contemple los diferentes fenómenos físicos o químicos para poder determinar la velocidad global del proceso que, por otra parte, puede venir determinada por una o más etapas. A veces también se producen intercambios energéticos que pueden afectar a la velocidad de reacción que, para simplificar el análisis y teniendo en cuenta que su influencia no es muy general, no se tendrán en cuenta en lo que sigue.

Así pues, prescindiendo de las etapas de transporte de energía, el modelo cinético más aceptado para abordar el estudio de las reacciones catalíticas fluido-sólido en las que intervienen catalizadores porosos, puede esquematizarse en las siguientes etapas (**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.

Como es evidente, las etapas (1) y (7) son de transporte externo, las (3), (4) y (5) son de reacción superficial y las (2) y (6) son de difusión interna.

El estudio para la obtención de la ecuación cinética se abordará tomando como base el análisis de la reacción en la superficie del catalizador; una vez obtenida esta velocidad, se considerarán las contribuciones de la difusión interna y del transporte externo a dicha velocidad, estableciendo unos factores de corrección acordes a cada uno de los fenómenos.

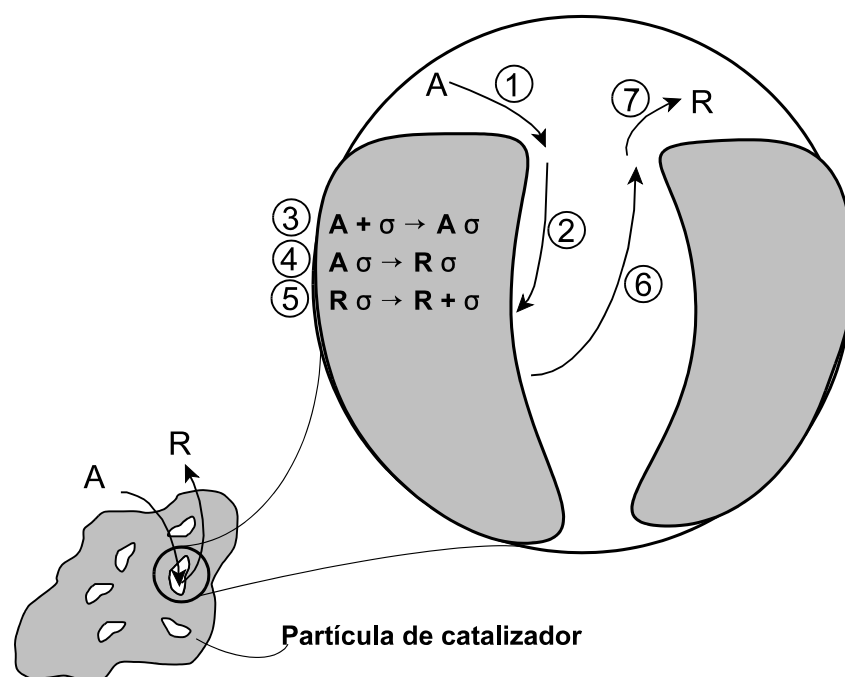


Figura VIII.1: Esquema de las etapas del modelo de reacciones catalíticas fluido-sólido.

VIII.2.1 Reacción superficial

Existen numerosas teorías para obtener ecuaciones cinéticas de las reacciones sobre la superficie del catalizador. Las más utilizadas asumen las siguientes condiciones:

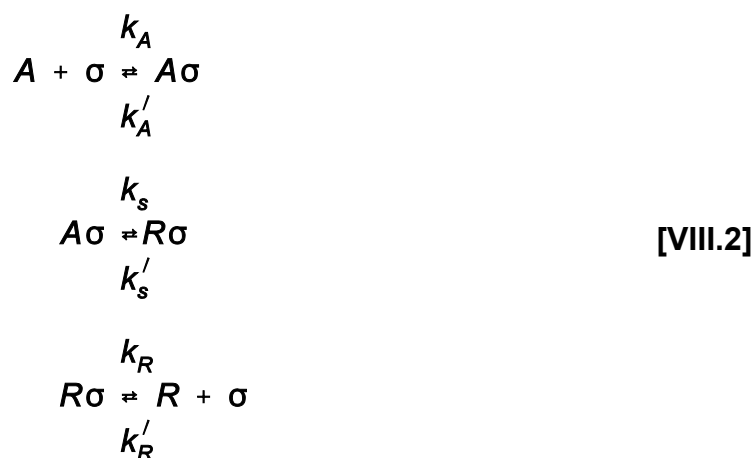
- Toda la superficie del catalizador posee la misma actividad para la adsorción.
- Una molécula se adsorbe sobre un centro activo y no interacciona con las moléculas adyacentes.
- Todo el fenómeno transcurre mediante el mismo mecanismo.
- Todas las especies que toman parte en el proceso se consideran en equilibrio.

Así pues, si se tiene en cuenta una reacción como:



[VIII.1]

se puede establecer el mecanismo de etapas elementales más sencillo:



donde σ representan los centros activos superficiales que en las ecuaciones cinéticas se representarán como “concentración de sitios vacíos”, C_v^* .

Si se lleva a cabo un análisis cinético convencional de este mecanismo se obtienen ecuaciones cinéticas en las que aparecen las concentraciones de las especies absorbidas (no medibles), por lo que se opta por definir una etapa controlante, cuya velocidad será la global, estando las otras dos etapas en equilibrio. Asimismo, para eliminar las concentraciones de especies absorbidas se realiza un balance de centros activos totales sobre la superficie del catalizador:

$$C_t = C_v^* + C_A^* + C_R^* \quad [VIII.3]$$

siendo C_t un parámetro que es posible medir. Además suele definirse una constante de equilibrio global de la forma:

$$K = \left[\frac{C_R}{C_A} \right]_{eq.} = \frac{K_A}{K_R} K_s \quad [VIII.4]$$

Bajo estas circunstancias pueden obtenerse con facilidad las siguientes ecuaciones para sendas etapas controlantes:

- **Control de la adsorción:**

$$-r_A = \frac{k_A C_t \left(C_A - \frac{C_R}{K} \right)}{1 + K_A \frac{C_R}{K} + K_R C_R} \quad [VIII.5]$$

- **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:**

$$-r_A = \frac{k_R K_A K_s C_t \left(C_A - \frac{C_R}{K} \right)}{1 + K_A C_A + K_R K C_A} \quad [\text{VIII.7}]$$

Obsérvese que las ecuaciones cinéticas obtenidas responden a una estructura general del tipo:

$$-r_A = \frac{[\text{Término cinético}] [\text{Potencial impulsor}]}{[\text{Resistencia}]} \quad [\text{VIII.8}]$$

En el numerador aparece el producto entre el coeficiente cinético y un término que corresponde al potencial impulsor de la reacción: la desviación del sistema respecto al equilibrio químico. El denominador tiene el significado físico de una resistencia a la reacción originada por el recubrimiento de los centros activos con las diferentes especies presentes.

Ahora bien, bajo el punto de vista del diseño de reactores catalíticos fluido sólido, la mayoría de los datos experimentales de conversión pueden ser ajustados adecuadamente a una simple ecuación cinética de primer orden. Por tanto, en todo el estudio que sigue, relativo a la influencia de las etapas de transporte de materia sobre la velocidad de reacción, así como al diseño de reactores catalíticos, se considerará aproximación suficiente para representar la reacción superficial la utilización de la ecuación de velocidad más simple de que se dispone: la representativa de una cinética de primer orden respecto al reactivo limitante.

VIII.2.2 Difusión interna

Para estudiar los efectos de la difusión en el interior de los poros de una partícula catalítica será necesario efectuar un balance de materia microscópico en estado estacionario en el interior de una partícula de catalizador que, en principio, se considerará esférica (**Figura VIII.2**). El transporte de materia por difusión se supondrá

regido por la ley de Fick, en la que se define una “difusividad efectiva”, D_e , valor experimental que incluye las desviaciones de la difusividad molecular en el interior de los poros.

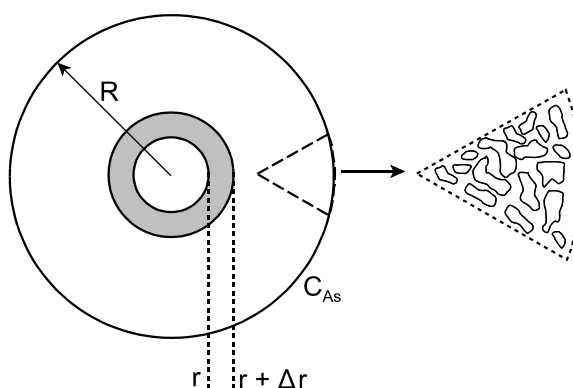


Figura VIII.2: Difusión en el interior de los poros de una partícula catalítica.

La entrada de **A** a través de **r** por difusión será:

$$E \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = - 4 \pi r^2 D_e \left(\frac{dC_A}{dr} \right)_r \quad [\text{VIII.9}]$$

La salida de **A** a través de **r + Δr** por difusión será:

$$S \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = - 4 \pi r^2 D_e \left(\frac{dC_A}{dr} \right)_{r+\Delta r} \quad [\text{VIII.10}]$$

La generación de **A** en el interior de Δr será:

$$G \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] = -r_A \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right] 4 \pi r_m^2 \Delta r [\text{m}^2] = -k_s C_A (4 \pi r_m^2 \Delta r) \quad [\text{VIII.11}]$$

La ecuación de balance microscópico en estado estacionario podrá escribirse, pues, para el casquete esférico considerado:

$$r^2 D_e \left(\frac{dC_A}{dr} \right)_{r+\Delta r} - r^2 D_e \left(\frac{dC_A}{dr} \right)_r - r_m^2 \Delta r k_s C_A = 0 \quad [\text{VIII.12}]$$

en la que r_m es el radio medio entre los dos considerados.

Dividiendo por Δr y tomando límites para el espesor del casquete esférico tendiendo a cero, es decir, $\Delta r \rightarrow 0$, se tendrá:

$$d \left[r^2 D_e \left(\frac{dC_A}{dr} \right) \right] - r^2 k_s C_A = 0 \quad [\text{VIII.13}]$$

o bien, diferenciando el primer término y reordenando:

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \left(\frac{dC_A}{dr} \right) - r^2 k_s C_A = 0 \quad [\text{VIII.14}]$$

Integrando esta ecuación diferencial con las condiciones límite (en el centro finaliza el transporte de materia por difusión):

$$r = 0 \quad \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad [\text{VIII.15}]$$

$$r = R \quad C_A = C_{As}$$

se puede obtener el perfil de concentraciones en el interior de partícula catalítica porosa.

Generalmente se suele escribir la ecuación [VIII.14] utilizando las variables adimensionales:

$$\phi = \frac{C_A}{C_{As}} \quad [\text{VIII.16}]$$

$$\lambda = \frac{r}{R}$$

con lo que se tendrá:

$$\frac{d^2 \phi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) - \phi^2 \phi = 0 \quad [\text{VIII.17}]$$

donde:

$$\phi^2 = R^2 \frac{k_s}{D_e} = \frac{k_s C_{As} R}{D_e \left(\frac{C_{As} - 0}{R} \right)} \quad [\text{VIII.18}]$$

siendo ϕ el denominado “**módulo de Thiele**” que, como queda indicado en la ecuación de definición, representa la relación entre la velocidad de reacción superficial y la velocidad de difusión en los poros, si bien otras veces se representa de la forma que se utilizará aquí:

$$Th = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_s}{D_e}} \quad [\text{VIII.19}]$$

Un valor grande de este módulo significará que la difusión influye significativamente en la velocidad de reacción global.

Muchas veces se expresa el módulo de Thiele en función de una longitud característica, L , relación entre el volumen y la superficie de la partícula. Como para una esfera:

$$L = \frac{\frac{4}{3} \pi R^3}{4 \pi R^2} = \frac{R}{3} \quad [\text{VIII.20}]$$

el módulo de Thiele toma la forma:

$$Th = L \sqrt{\frac{k_s}{D_e}} \quad [\text{VIII.21}]$$

El perfil de concentraciones obtenido por integración de la ecuación de la ecuación diferencial [VIII.14] será:

$$\frac{C_A}{C_{As}} = \frac{R}{r} \frac{\sinh \left[3 Th \frac{r}{R} \right]}{\sinh [3 Th]} \quad [\text{VIII.22}]$$

Para resolver la ecuación diferencial:

$$\frac{d^2 \phi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) - \phi^2 \phi = 0$$

se realiza en primer lugar el cambio de variables:

$$y = \phi \lambda$$

lo que da lugar a la ecuación homogénea:

$$\frac{d^2 y}{d\lambda^2} - \phi^2 y = 0$$

cuya ecuación característica:

$$m^2 - \phi^2 = 0$$

tiene las dos soluciones reales distintas:

$$m_1 = + \phi$$

$$m_2 = - \phi$$

por lo que la solución de la ecuación diferencial tiene la forma:

$$y = A e^{\phi \lambda} + B e^{-\phi \lambda}$$

Aplicando las condiciones límite:

$$\lambda = 0 \quad \frac{d\phi}{d\lambda} = 0$$

$$\lambda = 1 \quad \phi = 1$$

se obtienen las constantes de integración:

$$A = \frac{1}{e^{\phi} - e^{-\phi}} \quad B = - \frac{1}{e^{\phi} - e^{-\phi}}$$

con lo cual:

$$\phi = \frac{e^{\phi \lambda}}{\lambda (e^{\phi} - e^{-\phi})} - \frac{e^{-\phi \lambda}}{\lambda (e^{\phi} - e^{-\phi})} = \frac{e^{\phi \lambda} - e^{-\phi \lambda}}{\lambda (e^{\phi} - e^{-\phi})} = \frac{1}{\lambda} \frac{\sinh (\phi \lambda)}{\sinh \phi}$$

La velocidad global, $-r_{Ap}$ será la velocidad a la que el reactivo difunde hacia el interior de la partícula en su superficie, es decir:

$$-r_{Ap} = 4 \pi R D_e \left(\frac{dC_A}{dr} \right)_{r=R} \quad [\text{VIII.23}]$$

por tanto, al ser conocido el perfil de concentraciones, se podrá obtener, en definitiva:

$$-r_{Ap} = \frac{1}{Th} \left[\frac{1}{\tanh(3 Th)} - \frac{1}{3 Th} \right] k_s C_{As} \quad [\text{VIII.24}]$$

Ahora bien, generalmente se expresa la contribución de la difusión interna en forma de un **factor de efectividad**, η , definido como la velocidad del proceso teniendo en cuenta la difusión, respecto a la velocidad del mismo considerando sólo la reacción superficial, es decir:

$$\eta = \frac{-r_{Ap}}{-r_{As}} \quad [\text{VIII.25}]$$

Evidentemente, cuando no haya difusión en los poros, se tendrá el valor máximo $\eta = 1$.

Aplicando esta definición al caso de la partícula esférica estudiada, se tendrá:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\frac{1}{Th} \left[\frac{1}{\tanh(3 Th)} - \frac{1}{3 Th} \right] k_s C_{As}}{k_s C_{As}} \\ &= \frac{1}{Th} \left[\frac{1}{\tanh(3 Th)} - \frac{1}{3 Th} \right] \end{aligned} \quad [\text{VIII.26}]$$

En la **Figura VIII.3** se muestra gráficamente esta relación.

Para valores bajos del módulo de Thiele ($\tanh 0,4 = 0,38$):

$$\eta = 1 \quad (Th < 0,4) \quad [\text{VIII.27}]$$

lo que indica una baja resistencia a la difusión interna.

Para valores altos del módulo de Thiele ($\tanh 4 = 0,99$):

$$\eta = \frac{1}{Th} \quad (Th > 4) \quad [\text{VIII.28}]$$

lo que corresponde a unas condiciones de fuerte control de la difusión interna.

A partir de la definición del módulo de Thiele también se puede concluir que cuanto menor sea el tamaño de la partícula, menor será la influencia de la difusión interna, lo que aconseja utilizar partículas pequeñas. No obstante, partículas muy pequeñas ocasionan grandes pérdidas de carga en un reactor al pasar el fluido a través de ellas, si están formando parte de un lecho fijo.

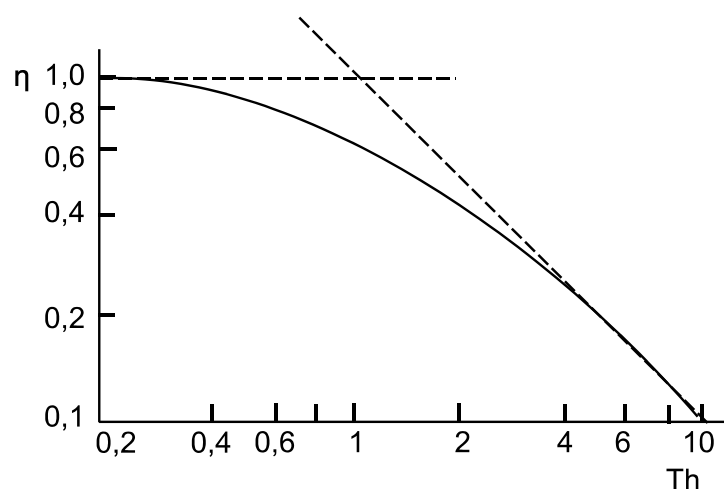


Figura VIII.3: Factor de efectividad para partículas catalíticas.

Si se estudia la relación entre el factor de efectividad y el módulo de Thiele para otras geometrías (lámina, cilindro) se obtienen valores muy similares, por lo que muchas veces se utiliza para cualquier geometría el factor de efectividad dado por la ecuación:

$$\eta = \frac{\tanh Th}{Th} \quad [\text{VIII.29}]$$

obtenido para una lámina plana, en lugar de la ecuación [VIII.26], ya que es mucho más sencilla y proporciona una aproximación suficiente.

Obsérvese finalmente que la influencia de la difusión interna puede obtenerse a partir del módulo de Thiele, lo que supone el conocimiento del coeficiente cinético, k_s , de la reacción superficial. Generalmente sucede este caso cuando se aborda el diseño de un reactor; sin embargo, cuando se desea obtener el coeficiente cinético a partir de medidas de velocidad (que incluirían la influencia de la difusión interna, si la hubiera) suele ser conveniente definir un nuevo módulo adimensional que sólo incluya magnitudes medibles.

Así, a partir de las definiciones del factor de efectividad y del módulo de Thiele:

$$(-r_{Ap})_{obs.} = \eta k_s C_A = \eta \frac{Th^2}{L^2} D_e \quad [\text{VIII.30}]$$

y agrupando todas las variables medibles en un módulo adimensional:

$$Wz = \eta \, Th^2 = \frac{(-r_{Ap})_{obs.} \, L^2}{D_e \, C_A} \quad [\text{VIII.31}]$$

que se denomina “módulo de Weisz”, **Wz**, y que facilita la interpretación de datos experimentales si se construyen gráficas η - **Wz**, y que permitirá determinar la importancia relativa de la difusión interna.

Para valores bajos del módulo de Weisz, $\eta = 1$, y, por tanto:

$$k_s = \frac{(-r_{Ap})_{obs.}}{C_A} \quad (Wz < 0,15) \quad [\text{VIII.32}]$$

Para una fuerte resistencia a la difusión en los poros, $\eta = 1/Th$, y, por tanto:

$$k_s = \frac{(-r_{Ap})_{obs.}^2 \, L^2}{D_e \, C_A^2} \quad (Wz > 7) \quad [\text{VIII.33}]$$

VIII.2.3 Transporte externo

Para que una partícula pueda ejercer su actividad catalítica, los reactivos han de llegar a su superficie. La transferencia de un reactivo desde el seno del fluido hasta la superficie del catalizador puede expresarse como:

$$(-r_A) \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \, \text{s}} \right] = k_g \, a \, (C_{Ag} - C_{As}) = \frac{(C_{Ag} - C_{As})}{\frac{1}{k_g \, a}} \quad [\text{VIII.34}]$$

siendo:

- k_g : Coeficiente de transferencia de materia en la fase gaseosa [m/s].
- a : Superficie específica [(m² de superficie de partícula)/(m³ de volumen de partícula)]; coincide con el inverso de la longitud característica de la partícula, **1/L**.
- C_{Ag} : Concentración de reactivo **A** en el seno de la fase gaseosa [kmol/m³].
- C_{As} : Concentración de reactivo **A** sobre la superficie de la partícula [kmol/m³].

Si el sistema está en régimen estacionario, esta velocidad deberá coincidir con la de reacción en la superficie de la partícula:

$$-r_A \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] = k_s C_{As} = \frac{C_{As}}{\frac{1}{k_s}} \quad [\text{VIII.35}]$$

es decir:

$$-r_A = \frac{(C_{Ag} - C_{As})}{\frac{1}{k_g a}} = \frac{C_{As}}{\frac{1}{k_s}} \quad [\text{VIII.36}]$$

o bien, sumando numeradores y denominadores:

$$-r_A \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right] = \frac{C_{Ag}}{\frac{1}{k_g a} + \frac{1}{k_s}} \quad [\text{VIII.37}]$$

Para lograr cierta homogeneidad en los planteamientos, a veces se introduce un “factor de efectividad externo”, ϵ , definido como la velocidad del proceso cuando éste está controlado por el transporte externo, respecto a la velocidad del mismo considerando sólo la reacción superficial, es decir:

$$\epsilon = \frac{(-r_A)_e}{(-r_A)_s} = \frac{k_g a (C_{Ag} - C_{As})}{k_s C_{As}} = \frac{k_g a (C_{Ag} - 0)}{k_s C_{Ag}} = \frac{k_g a}{k_s} \quad [\text{VIII.38}]$$

determinable directamente, y que permite poner la velocidad de reacción como:

$$-r_{Ae} = \epsilon k_s C_{As} \quad [\text{VIII.39}]$$

que expresa la ecuación cinética mediante la velocidad superficial afectada de la corrección debida al transporte externo de materia.

VIII.3 Diseño de reactores fluido-sólido catalíticos

El reactivo gaseoso puede ponerse en contacto con el catalizador sólido de varias maneras, y cada una de ellas tiene sus ventajas e inconvenientes específicos. No obstante, pueden ser considerados dos grandes grupos de reactores catalíticos, esquematizados en la **Figura VIII.4**: los reactores de lecho fijo y los reactores de lecho

fluidizado. Los siguientes puntos analizan algunas de sus características más importantes:

- El gas que circula a través de un lecho fijo lo hace prácticamente con flujo en pistón; en lechos fluidizados el flujo es muchísimo más complejo, aunque a veces se considera como mezcla perfecta.
- La rápida mezcla de los sólidos en un lecho fluidizado permite operaciones prácticamente isotermas; la transmisión de calor a través de un lecho fijo suele ser lenta, lo que 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.

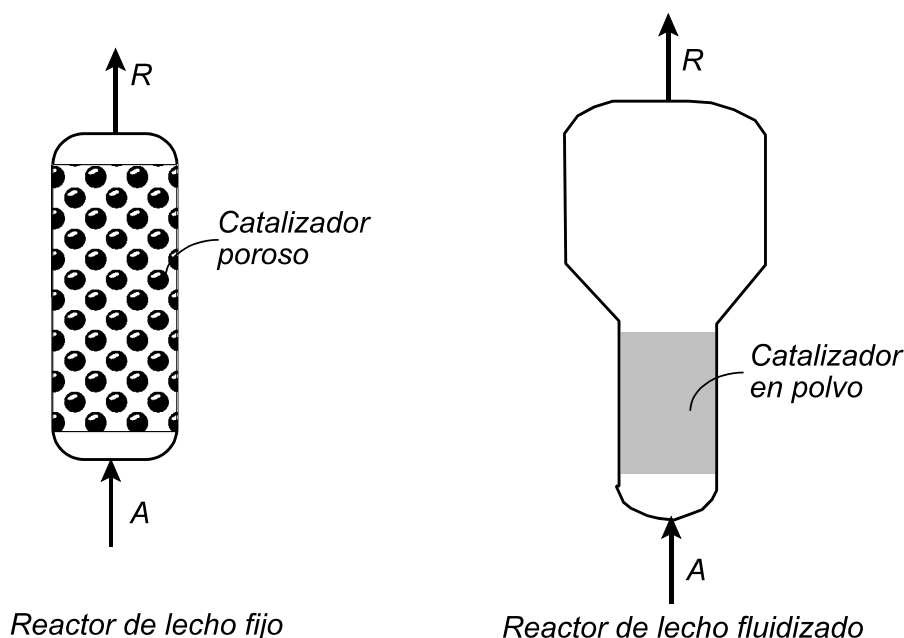


Figura VIII.4: Reactores catalíticos.

Teniendo en cuenta estos aspectos preliminares, se plantearán a continuación las ecuaciones básicas de diseño de estos dos tipos de reactores, sin tener en cuenta

los aspectos energéticos involucrados en los reactores de lecho fijo ni en los aspectos de distribución de flujo en los reactores de lecho fluidizado, ya que ambos exceden ampliamente del estudio general que se está llevando a cabo aquí.

VIII.3.1 Reactor de lecho fijo

La ecuación de diseño de un reactor de lecho fijo que sigue el modelo de flujo en pistón es análoga a la del correspondiente reactor tubular homogéneo (*Introducción a la Ingeniería de la Reacción Química: “Reactores ideales básicos”*), si bien ahora aparece la velocidad de reacción referida a la masa de sólido, W .

$$F_{A0} dx_A = (-r_A) dW \quad \text{[VIII.40]}$$

de donde:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{x_{As}} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad \text{[VIII.41]}$$

ecuación que permite calcular la masa de catalizador necesaria en un reactor de lecho fijo, conociendo la cinética de la reacción; evidentemente el volumen del reactor se obtendrá dividiendo por la densidad del sólido.

VIII.3.2 Reactor de lecho fluidizado

La ecuación de diseño de un reactor de lecho fluidizado que sigue el modelo de mezcla perfecta es análoga a la del correspondiente reactor tipo tanque agitado homogéneo (*Introducción a la Ingeniería de la Reacción Química: “Reactores ideales básicos”*), si bien ahora aparece la velocidad de reacción referida a la masa de sólido, W .

$$F_{A0} x_A = (-r_A) W \quad \text{[VIII.42]}$$

de donde:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{C_{As} - C_{Ae}}{(-r_A)_s} \quad \text{[VIII.43]}$$

ecuación que permite calcular la masa de catalizador necesaria en un reactor de lecho fluidizado, conociendo la cinética de la reacción; evidentemente el volumen del reactor se obtendrá dividiendo por la densidad del sólido.

BIBLIOGRAFÍA

- **Calleja, G. y otros;** *“Introducción a la Ingeniería Química”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Fogler, H.S.;** *“Elements of chemical reaction engineering”*, 3ª ed., Prentice-Hall International, London (1999).
- **González, J.R. y otros;** *“Cinética química aplicada”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).
- **Levenspiel, O.;** *“El omnilibro de las reacciones químicas”*, Ed. Reverté, Barcelona (1986).
- **Levenspiel, O.;** *“Chemical reaction engineering”*, 3ª ed., John Wiley & Sons, New York (1999).
- **Santamaría, J.M. y otros;** *“Ingeniería de reactores”*, Ed. Síntesis, Madrid (1999).

TEMA IX:

PROYECTOS Y ECONOMÍA INDUSTRIAL

Se describen las características de un proyecto químico como instrumento básico para abordar la transformación de una materia prima en productos, destacando los documentos que forman parte del mismo, necesarios para su aprobación administrativa. Asimismo se realiza el análisis económico de una inversión industrial, que permite planificar el uso de los recursos de una empresa considerando las diferentes variables económicas implicadas. Ambos aspectos permitirán ofrecer una perspectiva aproximada de lo que representa la realidad de la industria química.

CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS

Conceptos: Unidades, ecuaciones de conservación.

ÍNDICE

IX.1 El proyecto químico

IX.1.1 Documentos de un proyecto

IX.2 El análisis económico

IX.2.1 El capital

IX.2.2 Las ventas

IX.2.3 Los costes

IX.2.4 Los impuestos

IX.2.5 Los beneficios y la rentabilidad

IX.1 El proyecto químico

Antes de proceder a la construcción y puesta en marcha de una planta química, será necesario especificar detalladamente las instalaciones en las que se van a llevar a cabo los procesos correspondientes. El conjunto de documentos que recoge dichas especificaciones se denomina **proyecto**, y su objetivo principal es resolver de forma idónea los tres interrogantes que surgen cuando se plantea la transformación de una materia prima en producto: ¿cómo?, ¿dónde?, ¿cuánto?

En todo proyecto es necesario establecer un orden sistemático de las acciones que se van a seguir, que generalmente se resumen en tres etapas:

- Estudio de viabilidad.
- Desarrollo de un anteproyecto.
- Diseño detallado.

El **estudio de viabilidad** permite determinar si el proyecto iniciado contiene suficientes elementos para garantizar su vida posterior antes de asignarle más recursos. En esta etapa es fundamental:

- 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.

Las alternativas que son válidas pasan de ser soluciones posibles a ser soluciones viables, que serán el punto de partida de la segunda etapa del desarrollo del proyecto.

El **desarrollo de un anteproyecto** o proyecto preliminar se lleva a cabo sobre una de las soluciones viables, que se selecciona siguiendo ciertos criterios específicos. El examen detallado de la solución seleccionada generalmente 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.

Cuando se ha logrado el mejor resultado posible, el anteproyecto puede pasar a convertirse en proyecto.

El **diseño detallado** consiste en la elaboración de los planos correspondientes y la enumeración del conjunto de especificaciones necesarias para la realización del proceso que se está proyectando. Asimismo se lleva a cabo un estudio económico más detallado de la solución viable elegida, asignando todos los recursos necesarios para la consecución de los objetivos planteados.

IX.1.1 Documentos de un proyecto

Una vez realizados los estudios pertinentes, el proyecto resultante ha de presentarse formalmente en cinco documentos:

- Memoria
- Planos
- Presupuesto
- Pliego de condiciones
- Estudio económico

La **memoria** es el documento que describe el procedimiento aplicado a la producción, justificando su elección por comparación con otros posible, en su caso. Debe ir acompañada de un “anexo de cálculos justificativos”, en el que figuren los balances de materia y energía y todos los cálculos referidos a las instalaciones individuales, describiendo el procedimiento empleado con las correspondientes referencias bibliográficas. Se incluirán asimismo las especificaciones de los materiales de construcción y si se utiliza equipo normalizado, las características funcionales que se corresponden con los elementos de catálogo.

Los **planos** deben contener un diagrama de flujo cuantitativo del proceso, los planos de conjunto y detalle necesarios para que los diferentes aparatos puedan ser contruidos y los planos de montaje que permitan, a pie de obra, realizar las instalación tal como se ha concebido.

El **presupuesto** comprende la relación detallada de los costes de cada elemento y, como resumen, el coste total de la instalación.

El **pliego de condiciones** contiene los aspectos legales por los que han de regirse el contratista y el propietario. Incluye las características de los materiales a emplear, de las pruebas de comprobación de materiales, de las pruebas e inspecciones en los aparatos contruidos, los tiempos de ejecución , las formas de pago, las penalizaciones por retrasos o los premios por adelantos en la entrega, los detalles de seguridad de la instalación y, en general, todos aquellos aspectos que obliguen las normas legales vigentes en cuanto a la ejecución de un proyecto químico.

El **estudio económico** contiene los cálculos detallados que demuestren la viabilidad económica del proyecto, incluyendo la rentabilidad del capital expuesto.

Obsérvese finalmente que los cuatro primeros documentos son imprescindibles para la aprobación administrativa del proyecto, previa a su ejecución; el estudio económico será imprescindible para que el capital acepte la aventura que lleva implícita la realización de lo proyectado.

IX.2 El análisis económico

El análisis económico es el aspecto principal de la evaluación de una inversión que involucra unos gastos actuales con la expectativa de generar unos beneficios futuros. Su objetivo es el de obtener la información precisa para realizar la mejor inversión posible, considerando asimismo los aspectos técnicos del proyecto. Todo ello es necesario con el fin de planificar el uso a largo plazo de los recursos de una empresa (generalmente valiosos y escasos) y así asegurar su prosperidad, continuidad o, incluso, su supervivencia.

Una empresa es una entidad económica autónoma que, arriesgando cierto 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. Si se establece el modelo simplificado que se muestra en la **Figura IX.1**, la aplicación de la ecuación general de conservación:

$$E + G = S + A \quad \text{[IX.1]}$$

puede traducirse según las siguientes variables económicas:

E: Capital + Ventas
G: 0
S: Costes + Impuestos
A: Beneficios

con lo que podrá ponerse:

$$\text{Beneficios} = (\text{Capital} + \text{Ventas}) - (\text{Costes} + \text{Impuestos}) \quad [\text{IX.2}]$$



Figura IX.1: Sistema económico simplificado.

Si bien esta expresión no es absolutamente consistente, debido a que no todo el capital representa un flujo (unidades monetarias en la unidad de tiempo, por ejemplo, €/año) mientras que el resto de las variables económicas sí lo son, es muy útil para comenzar el desarrollo del significado de cada una de estas variables, que se lleva a cabo a continuación.

IX.2.1 El capital

El capital es el factor de producción que, en conjunción con otros factores, se dedica con carácter permanente a la obtención de un producto o un servicio. Por efecto del ciclo económico de producción, los bienes cambian de identidad o de valor, pero queda un fondo patrimonial permanente, que es el capital actual de la empresa, cuya cantidad dependerá del éxito de la explotación. En general, se distinguen dos partes incluidas en el concepto de capital:

- Capital inmovilizado (I)
- Capital circulante (C)

El **capital inmovilizado** es la parte del capital empleada en la adquisición de los medios transformadores (máquinas, aparatos, inmuebles, etc.), que no puede transformarse en dinero (movilizarse), ya que si se realizara, resultaría dificultada o impedida la fabricación. Este capital se pierde paulatinamente por el desgaste natural debido al uso de los elementos en que está materializado. Por esa razón es necesario establecer una previsión con objeto de compensar la progresiva minusvalía del capital inmovilizado, lo que resulta en un coste, denominado “amortización”, que se estudiará más adelante. En todo caso será necesario indicar que una de las características principales del capital inmovilizado es la de ser amortizable.

Las partidas detalladas que constituyen el capital inmovilizado se muestran en la siguiente tabla:

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).	

Existen diversos métodos para estimar el capital inmovilizado, cuya precisión depende mucho de la disponibilidad de datos básicos, pero cuya utilidad reside en proporcionar con cierta facilidad el orden de magnitud. Evidentemente, si se desea una mayor exactitud, será necesario acudir a las propias casas suministradoras en demanda de presupuestos firmes.

El **capital circulante** es la parte del capital empleada en la conducción del negocio, es decir, el encargado de poner en movimiento y asegurar el rendimiento del

capital inmovilizado, además de proveer el dinero necesario (en efectivo o como crédito) para hacer frente a cualquier eventualidad. Se necesita capital para la compra de materias primas y auxiliares o para el pago de nóminas, de cuyo importe no se puede resarcir la empresa hasta que el ciclo de fabricación no esté concluido, vendido el producto y cobrado su importe. Por su naturaleza se comprende que este capital no tiene que ser amortizado, pues, o es dinero en efectivo (disponible) o está en forma de productos que fácilmente pueden ser convertidos en dinero (realizable).

Las partidas detalladas que constituyen el capital circulante se muestran en la siguiente tabla.

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.	

La estimación del capital circulante puede hacerse, o bien de forma global, considerándolo entre 10 y 30% del capital inmovilizado, o bien mediante expresiones empíricas que tienen en cuenta tanto los costes de fabricación como los de venta de la unidad de producto.

Finalmente es necesario mencionar que el funcionamiento de la empresa determina modificaciones en el estado o situación del capital. La norma que afecta a las operaciones efectuadas con un capital se denomina **contabilidad**. Los saldos resultantes de las operaciones contables en un momento dado son los datos que se

recogen en los denominados **balances**. En ellos figuran el **activo**, que agrupa y enumera los bienes capitales que constituyen el patrimonio de la empresa, traduciendo en cifras su actividad productora, y el **pasivo**, que describe el origen del fondo capital incorporado a los bienes, reflejando los débitos de la empresa y encajando pasivamente las consecuencias de la actividad empresarial.

IX.2.2 Las ventas

Las ventas son los ingresos obtenidos por la empresa al traspasar a otro su producto o servicio por un precio convenido en el ámbito de un **mercado**, es decir, el entorno en que coinciden los que quieren comprar y los que quieren vender. El **precio** representa la utilidad que tiene una mercancía en el mercado para los contratantes, y es extrínseco a la propia mercancía; el **coste** es su valor, y representa el esfuerzo necesario para haberla producido, siendo una característica intrínseca. La economía de la producción se basa en la diferencia entre el precio y el coste.

La cantidad de producto que los compradores están dispuestos a adquirir en cada momento depende de sus necesidades, de sus posibilidades y del precio al que los vendedores estén dispuestos a vender. Así pues, el precio modifica en sentido contrario los deseos de comprar y de vender, medidos por la cantidad de mercancía que es objeto de transacción. De ahí que, cuando en un mercado se produce un aumento de la demanda (o de la oferta) manteniéndose invariantes las condiciones de la oferta (o de la demanda), el precio tiende a subir (o a bajar) en busca del nuevo nivel de equilibrio. Esta afirmación es una forma de enunciar la **ley de la oferta y la demanda**.

El importe de las ventas o “volumen de ventas” representa los ingresos primarios de la empresa y se calcula como el producto de dos variables muy difíciles de precisar: la cantidad de producto vendible y el precio unitario del mismo. Como estas dos variables vienen determinadas por el mercado, será necesario establecer la previsión del volumen de ventas basándose en los beneficios que se desea obtener: se parte del coste de producción y del capital comprometido por la empresa, se suma al coste la cantidad necesaria para que el capital tenga una adecuada remuneración y así se obtiene el precio al que, en principio, podría ofertarse la mercancía al mercado.

En cualquier caso, en la actualidad generalmente es necesario fabricar más cantidad, mejor calidad y más barato para obtener mayores ingresos. Esto se logra, principalmente, produciendo a gran escala, obteniéndose la economía de producción denominada “**economía de escala**”.

IX.2.3 Los costes

Se denomina coste al valor, expresado en dinero, de los bienes y prestaciones consumidos para lograr el objetivo de la empresa, que es la producción. Según esta definición, los costes irán siempre afectados de cierto convencionalismo, ya que la valoración de bienes y de prestaciones puede variar según las circunstancias o el punto de vista adoptado. En definitiva, los costes siempre son gastos, pero los gastos no se consideran como costes más que cuando son consecuencia o causa inmediata de la fabricación o de la venta, es decir, de la producción.

Cuando los costes corresponden a gastos claramente imputables a un determinado producto o proceso, se denominan **costes directos**; cuando los gastos gravan la producción de manera no imputable totalmente al producto o proceso, se denominan **costes indirectos**. Cuando los costes se modifican al variar el volumen de producción, se denominan **costes variables**; cuando los costes permanecen constantes, independientes del volumen de producción, se denominan **costes fijos**.

Los costes, cuyo conjunto suele denominarse “costes de producción”, generalmente se clasifican dos grandes grupos:

- Costes de fabricación (**M**)
- Costes de gestión (**G**)

Los **costes de fabricación** son aquellos costes imputables al ciclo industrial; las partidas detalladas que los constituyen se muestran en la siguiente tabla.

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.	12. Amortización.

3. Patentes.	6. Suministros.	13. Alquileres.
	7. Conservación.	14. Impuestos (fábrica).
	8. Laboratorio.	15. Seguros (fábrica).
	9. Envasado.	
	10. Distribución.	
Variables		Fijos

Las partidas de costes directos de fabricación y de algunos costes indirectos se estiman mediante métodos específicos; las partidas relacionadas con la mano de obra se obtienen como fracciones de la mano de obra directa y las restantes como fracciones del inmovilizado.

Una de las partidas más importantes de los costes de fabricación (de hecho, en muchas ocasiones se estudia como partida independiente de los costes) es la **amortización**. Esta partida constituye una compensación para resarcir la pérdida de valor de gran parte del capital inmovilizado que se mantiene en servicio por un tiempo más o menos largo, pero que paulatina o bruscamente acaba por perder su utilidad. Las causas de estas pérdidas están en el agotamiento (yacimientos), el tiempo limitado de uso (patentes), el desgaste (erosión y corrosión) y, muchas veces, la obsolescencia (envejecimiento tecnológico), la menor demanda del producto (envejecimiento económico) o los accidentes. Contabilizando la amortización puede irse constituyendo paulatinamente un fondo, mientras duran los bienes, de manera que puedan ser renovados sin aportación de capital extra cuando acabe su vida activa. Es decir, la amortización significa repartir un coste inicial entre los varios ejercicios que dure el activo correspondiente a dicho coste.

Cuando la amortización no se considera en las partidas de costes, se realiza la provisión de fondos para ese fin retirando la cantidad correspondiente de los beneficios antes de impuestos para constituir un fondo de amortización. En cualquier caso, existen diferentes métodos para su cálculo, siendo el más aceptado para la estimación, por su sencillez, el criterio de reparto constante (amortización uniforme o lineal), mediante el

cual el coste de amortización por ejercicio se valora mediante el cociente entre la cantidad a amortizar y el número de ejercicios que pervivirá lo amortizado.

Los **costes de gestión** son aquellos costes imputables a la administración y a las ventas; las partidas detalladas que los constituyen se muestran en la siguiente tabla.

Partidas de los costes de gestión (G)	
1. Gastos comerciales.	2. Gerencia.
	3. Gastos financieros.
	4. Investigación y servicios técnicos.
Variables	Fijos

Las partidas de los costes de gestión se estiman como fracciones de los costes de fabricación, oscilando entre 10 y 30% de éstos.

IX.2.4 Los impuestos

Los impuestos son los tributos (cargas, gravámenes) que un estado exige sin contraprestación directa alguna. El hecho imponible (presupuesto del tributo) está constituido por los actos, negocios o hechos de naturaleza económica o jurídica que ponen de manifiesto la capacidad del sujeto pasivo (persona física o jurídica que, según la ley, está obligada a la prestación tributaria), como consecuencia de la posesión de un patrimonio, la circulación de los bienes o la adquisición o gastos de las rentas.

La estructura del sistema tributario español (y de muchos otros países del entorno) permite dividir los impuestos en dos clases:

- **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.

La importante dinámica actual de los sistemas tributarios hace que el concepto impositivo en el análisis económico tenga que considerarse fuera del entorno meramente tecnológico, por lo que ha de ser abordado por especialistas en el campo tributario.

IX.2.5 Los beneficios y la rentabilidad

Como ya se ha considerado, los **beneficios** constituyen la diferencia entre los ingresos y los gastos que se producen en un período de tiempo determinado de actividad de la empresa y, evidentemente, cuanto mayor es su valor, mejor es el rendimiento económico. A pesar de que el valor de esta variable se puede calcular con facilidad y refleja el funcionamiento en el tiempo de la empresa, generalmente este dato no es suficiente para evaluar el grado de éxito que puede alcanzar la inversión realizada.

Por este motivo se utiliza el concepto de **rentabilidad** para expresar el rendimiento que ha producido una determinada inversión. Aunque en su forma más simple representa la relación entre el beneficio y el capital invertido, se han ideado varias expresiones para medir la rentabilidad. Ello es debido, tanto a los diferentes

puntos de vista desde los que cabe enfocar el problema, como a la dificultad de reunir en una sola ecuación todos los elementos decisivos del mismo.

Así pues, los métodos para medir la rentabilidad se pueden dividir en dos grandes grupos:

- 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; los más empleados son el **período de reembolso** (“*payback*”), o tiempo que se tarda en recuperar el capital invertido, y la **rentabilidad media**, o 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; los más empleados son el **valor actual neto** (VAN), consistente en actualizar los flujos económicos futuros mediante una tasa de interés (la rentabilidad exigida a la inversión), y la **tasa interna de retorno** (TIR), que es la tasa de interés (rentabilidad de la inversión) que iguala el valor actual de los flujos económicos futuros con la inversión actual.

En general, no basta con un solo índice para obtener una comparación suficientemente segura entre más de una posibilidad de inversión, pues cada uno de ellos tiene sus limitaciones y las características económicas de los diferentes proyectos pueden ser tan diferentes que no quepan en un mismo índice las más importantes. Es más, ocurre en algunas ocasiones que ciertos elementos no pueden ser valorados en unidades monetarias y, por tanto, se escapan del marco de una expresión cuantitativa; sin embargo, estos elementos imponderables pueden tener un peso decisivo, por ejemplo, interés social, beneficio ambiental o perspectivas de ampliación.

BIBLIOGRAFÍA

- **Costa, J. y otros**; “*Curso de Ingeniería Química*”, Ed. Reverté, Barcelona (2000).

- **Jarabo, F.;** *“Desarrollo de proyectos químico-industriales (Apuntes de Química Industrial)”* Dpto. de Química Técnica, Universidad de La Laguna, La Laguna (1982).
- **Vian, A.;** *“El pronóstico económico en Química Industrial”*, 4ª ed., EUDEMA, Madrid (1991).

