

Daniel Vázquez Lago

María Álvarez Barciela

Ingeniería Química

A Practical Guide

Copyright © 2023 Flavio Barisi

PUBLISHED BY PUBLISHER

[TEMPLATE-WEBSITE](#)

Licensed under the Apache 2.0 License (the “License”). You may not use this file except in compliance with the License. You may obtain a copy of the License at <https://www.apache.org/licenses/LICENSE-2.0>. Unless required by applicable law or agreed to in writing, software distributed under the License is distributed on an “AS IS” BASIS, WITHOUT WARRANTIES OR CONDITIONS OF ANY KIND, either express or implied. See the License for the specific language governing permissions and limitations under the License.

First printing, July 2023

Índice

| | |
|--|-----------|
| 1 La ingeniería Química y los Procesos Químicos | 5 |
| 1.1 Origen y concepto de la industria química | 5 |
| 1.2 Esquema general de la industria química | 5 |
| 1.3 Las operaciones unitarias | 6 |
| 1.4 Operaciones continuas y discontinuas | 7 |
| 1.4.1 Opeaciones continuas | 7 |
| 1.4.2 Discontinuas | 7 |
| 1.4.3 Semicontinuas | 7 |
| 1.5 Régimen estacionario y régimen no estacionario | 7 |
| 1.5.1 Régimen estacionario | 7 |
| 1.5.2 Régimen no estacionario | 8 |
| 1.6 Modos de contacto entre fases | 8 |
| 1.7 Clasificación de las operaciones unitarias | 9 |
| 1.7.1 Clasificación de operaciones básicas físicas | 9 |
| 2 Principios de Conservación: Balances de Materia | 11 |
| 2.1 Ecuación general de conservación | 11 |
| 2.2 Balances macroscópicos de materia | 12 |
| 2.3 Balances de materia en estado estacionario | 13 |
| 2.3.1 Sin reacción química | 13 |
| 2.3.2 Con reacción química | 15 |
| 2.4 Balances de materia en etado no estacionario | 16 |
| 2.5 Reactores químicos | 17 |
| 2.5.1 Reactor Discontiuo de tanque agitado (RDTA) | 18 |
| 2.5.2 Reactor Continuo de Mezcla Completa (RCTA) | 19 |
| 3 Principios de Conservación: Balances de Energía | 21 |
| 3.1 Energía y tipos de energía | 21 |
| 3.1.1 Clasificación de las energías | 21 |
| 3.1.2 Calor y Trabajo | 22 |
| 3.1.3 Balances macroscópicos de energía | 23 |
| 4 Flujo de fluidos | 25 |
| 5 Trasferencia de calor | 27 |
| 6 Procesos de separación | 29 |

1. La ingeniería Química y los Procesos Químicos

1.1 Origen y concepto de la industria química

La industria química es la industria que se ocupa de trasformar mediante procesos químicos y físicos materias primas en otros productos de mayor interés, valor añadido y utilidad. Las transformaciones suelen implicar cambios de composición y/o contenido energético. Tras estas transformaciones podemos obtener varios tipos de productos denominados como **producto, subproducto y residuo**.

- Producto: producto objetivo del proceso, de alto valor o interés.

-Subproducto: producto secundario de una reacción química, generalmente no deseado, por su menor interés o por la complicación que puede ocasionar en el proceso.

- Residuo: subproducto o material residual de un proceso, sin valor o interés, que ademas puede representar un riesgo para el medio ambiente, para su eliminación tendrán que ser tratados para reducir su impacto a la hora de eliminarlos.
- Coproducto: subproducto con interés comercial, para vender a otra industria química o de alto valor.

También podemos distinguir distintos tipos de materias primas. Por un lado pueden ser provenientes de la naturaleza llamadas naturales o pueden ser provinientes de un proceso anterior de una industria química llamadas materias primas intermedias (productos intermedios).

1.2 Esquema general de la industria química

Un proceso industrial se basa en la obtención de un producto químico (o varios) con determinadas especificaciones. Podemos ver en la Figura Figura 1.1 un esquema simplificado de lo que implica un proceso químico en la industria.

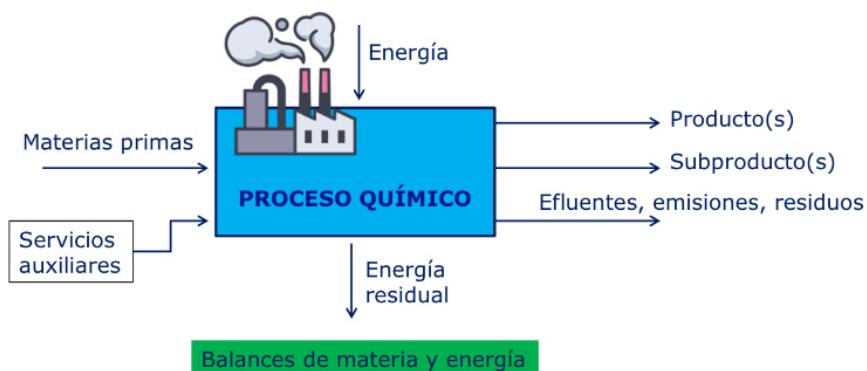


Figura 1.1: Esquema de la industria química.

Dentro de la industria química encontramos diferentes subgrupos de los que se indican los más importantes:

- Química Básica
- Petroquímica
- Fertilizantes
- Solventes
- Plásticos

En esta industria los productos se obtienen en grandes cantidades y estos tienen gran interés comercial. El proceso químico consiste en una serie de transformaciones químicas y/o físicas interconectadas dando lugar al producto de interés. El proceso químico se puede subdividir en tres etapas principales:

1. Preparación de los reactantes
2. Transformación o reacción química
3. Separación de los productos

1.3 Las operaciones unitarias

Una operación unitaria o básica es cada una de las operaciones individuales con una función específica diferenciada que, coordinadas, permiten llevar a cabo un proceso químico. Sus principales características son:

- Fundamentos, desarrollos y técnicas comunes en cada una de ellas independientemente de industria o proceso.
- Cada operación tiene una función específica.
- Modifican las condiciones de la materia en forma más útil:
 - Su masa o composición:
 - Separación de fases.
 - Mezcla
 - Reacción química
 - El nivel o calidad de energía que posee:
 - Enfriamiento
 - Vaporización
 - Condiciones de movimiento: aumentando o disminuyendo su velocidad, dirección...

Teniendo en cuenta que hay tres leyes por las que se rigen estos procesos:

- Ley de conservación de la materia.
- Ley de conservación de la energía.
- Ley de conservación de la cantidad de movimientos.

1.4 Operaciones continuas y discontinuas

Según el modo en el que corrientes de alimento y producto entren y salgan del equipo a lo largo del tiempo, pueden distinguirse tres tipos de operaciones básicas:

- Continuas
- Discontinuas
- Semicontinuas

1.4.1 Opeaciones continuas

Operación que transcurre continuamente, sin etapas de carga y de descarga, por lo que las corrientes entran y salen permanentemente del equipo en el que se produce la transformación. Suelen transcurrir en régimen estacionario, es decir, el tiempo no influye sobre valores de las variables intensivas características del proceso (P,T, etc). El comportamiento del sistema es el mismo en cualquier instante lo que se conoce como **régimen estacionario promedio**.

1.4.2 Discontinuas

Operación que consta de una fase inicial (carga), una fase de transformación y una fase final (descarga), que transcurra en régimen no estacionario. También se denomina operación por cargas o intermitente. El tiempo influye y de manera decisiva. El tiempo será una variable clave para determinar el tamaño de los equipos que operan en discontinuo. El régimen de operación es no estacionario. Las variables modifican sus valores desde un valor inicial hasta uno final.

1.4.3 Semicontinuas

Operación en la que unos componentes siguen el proceso de una operación discontinua (carga, transformación y descarga) mientras que otros entran y salen en una corriente permanente durante la transformación, como en una operación continua. Son operaciones características intermedias. Operan en régimen no estacionario, puesto que los valores de las variables evolucionan a lo largo del tiempo.\

La productividad normalmente es mayor en las operaciones continuas, por lo que en los procesos industriales es más económicamente rentable operar en continuo. Estas tienen ventajas en la escala de operación, eficiencia energética y automatización con respecto a las discontinuas. También presentan desventajas como la falta de versatilidad y requerimientos de uniformidad de las materias primas.

1.5 Régimen estacionario y régimen no estacionario

1.5.1 Régimen estacionario

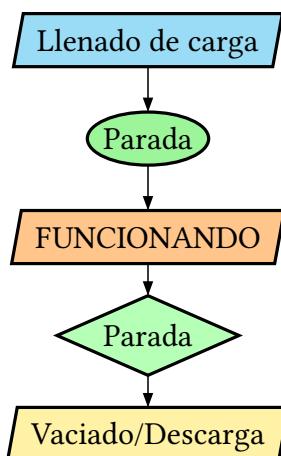
Régimen de funcionamiento en el que las variables no dependen del tiempo, manteniéndose los valores constantes durante el proceso. Es característico de las operaciones continuas a escala industrial. En este régimen se cumple que en cada punto las condiciones no varían a lo largo del tiempo y que las condiciones no tienen porque ser iguales en todos los puntos.\



1.5.2 Régimen no estacionario

Régimen de funcionamiento en el que las variables dependen del tiempo, modificando sus valores durante el transcurso del proceso. Es característico de las operaciones discontinuas. En este régimen se cumple que las condiciones varían a lo largo del tiempo, las variables modifican su valor desde el inicial hasta el final y las condiciones no tienen por qué ser iguales en todos los puntos. Este tipo de régimen, por ejemplo, se produce:

- Llenando o vaciando de un recipiente (tanques).
- Arranques y paradas de un proceso continuo.
- Desviaciones transitorias de un proceso continuo.
- Procesos *batch* o semicontinuos.



1.6 Modos de contacto entre fases

El contacto entre dos fases inmiscibles se puede clasificar en dos tipos:

- Contacto continuo: el contacto entre las fases inmiscibles en el que están en contacto permanente sin interrupción, por lo que no llegan a separarse en el interior del equipo utilizado. En operaciones de transferencia de materia se lleva a cabo, por ejemplo, en columnas de relleno.
- Contacto discontinuo (intermitente o por etapas): modo de contacto entre las fases inmiscibles en el que éstas se separan y se vuelven a mezclar en etapas de contacto sucesivas, a lo largo del equipo utilizado. En las operaciones de transferencia de materia se lleva a cabo, por ejemplo, en columnas de platos, con flujo en contracorriente.

Cuando las corrientes se mueven en la misma dirección y sentido, se denomina **flujo en paralelo o contacto en corriente directa**, y en el transporte máximo de propiedad que puede producirse está limitado por las condiciones de equilibrio termodinámico entre las fases a su salida del equipo. Las corrientes entran juntas por un extremo del equipo y salen juntas, por el extremo contraria. Es poco frecuente por su menor eficacia.

Si las corrientes se desplazan en la misma dirección, pero en sentidos opuestos, será posible alcanzar mayores transportes de propiedad extensiva y superar por tanto el límite anterior, independientemente de si el contacto es continuo o intermitente. La entrada de una corriente y la salida de la otra corriente se encuentran en el mismo extremo del equipo. Es muy frecuente, por su mayor eficacia respecto a otros tipos de flujos.

Se conoce como **flujo cruzado** cuando las corrientes se mueven en direcciones diferentes, perpendicularmente entre si. El transporte está limitado por las condiciones de equilibrio entre las diferentes corrientes de salida, pero en cada zona del equipo. Suele ser una alternativa al flujo en contracorriente, cuando una de las fases es gaseosa.

1.7 Clasificación de las operaciones unitarias

Las operaciones unitarias se clasifican en dos tipos:

- Químicas: provocan reacciones químicas → Reactores químicos.
- Físicas: provocan un cambio en las características físicas:
 - Materia (Δ Concentración): transferencia de materia entre fases o a través de una barrera. Se produce un cambio en la masa o composición. Por ejemplo en separación de fases y/o componente o mezcla de corrientes.
 - Energía (Δ Temperatura): transferencia de energía calorífica entre fluidos o entre sólido y fluido. Cambio en la cantidad, calidad: enfriamiento, vaporación o cambio de presión.
 - Cantidad de movimiento (Δ Velocidad): transferencia de calidad de movimiento a fluidos y material particulado. Velocidad, dirección: Conducciones, fluidación.

1.7.1 Clasificación de operaciones básicas físicas

1.7.1.1 Gas-líquido y líquido-vapor

En este tipo de operaciones encontramos la **absorción** que consiste en cuando se ponen en contacto una fase gaseosa y una fase líquida que contiene un soluto volátil y soluble cuya concentración en ambas fases no se corresponde con la del equilibrio, se produce su transporte desde la fase gaseosa a la líquida o de la líquida a la sólida (desorción), hasta llegar al equilibrio. Un buen absorbente se caracteriza por ser un buen disolvente del soluto, poco volátil, barato, no corrosivo, estable, con baja viscosidad, no espumante y no inflamable.

1.7.1.2 Líquido-Líquido

Este tipo de operación se conoce como extracción. Se trata de una operación de separación por transferencia de materia en las que se ponen en contacto mezclas líquidas inmiscibles con objeto de transferir uno o varios componentes (sóluto) de una fase a otra.

Normalmente se añade un disolvente selectivo a la mezcla líquida original cuyos componentes se desean separar. El disolvente es inmiscible con ella, y actúa como agente extractor. Las corrientes líquidas obtenidas se denominan refinado (mezcla de la que han extraído los solutos) y extracto (mezcla de disolvente y solutos).

1.7.1.3 Sólido-Líquido

Es análoga a la extracción líquido-líquido. Se denomina lixiviación y consiste en la separación de uno o varios solutos contenidos en una fase sólida mediante su contacto con un disolvente líquido selectivo. Permite separar los productos deseados del conjunto de la estructura sólida original.

1.7.1.4 Sólido-gas

Se denomina adsorción y consiste en que uno o más componentes de una mezcla, gaseosa o líquida, se adsorben preferentemente sobre la superficie de un sólido, separándose así del resto

de componentes. Los componentes (adsorbatos) se incorporan solamente a la superficie de la fase receptora (sólido adsorbente) denominada fase adsorbida. Es un fenómeno de superficie, y una de las propiedades más valoradas es la superficie específica de los adsorbentes comerciales (slímins, sílice, carbón activado, zeolitas).

1.7.1.5 Gas-líquido

Se conoce como destilación y consiste en la separación de una mezcla líquida por evaporación parcial y condensación. Se pueden separar componentes con diferente volatilidad (tendencia de una sustancia a pasar a la fase vapor).

Existen otro tipo de operaciones como aislamiento térmico, intercambio de calor, impulsión de fluidos, flujo de fluidos, transporte de sólidos, tritiración y molienda, tamizado, almacenamiento y operaciones de membrana (ósmosis, pervaporación).

1.7.1.6 Líquido-Líquido

Este tipo de operación se conoce como extracción. Se trata de una operación de separación por transferencia de materia en las que se ponen en contacto mezclas líquidas inmiscibles con objeto de transferir uno o varios componentes (soluto) de una fase a otra.

Normalmente se añade un disolvente selectivo a la mezcla líquida original cuyos componentes se desean separar. El disolvente es inmisible con ella, y actúa como agente extractor. Las corrientes líquidas obtenidas se denominan refinado (mezcla de la que han extraído los solutos) y extracto (mezcla de disolvente y solutos).

1.7.1.7 Sólido-Líquido

Es análoga a la extracción líquido-líquido. Se denomina lixiviación y consiste en la separación de uno o varios solutos contenidos en una fase sólida mediante su contacto con un disolvente líquido selectivo. Permite separar los productos deseados del conjunto de la estructura sólida original.

1.7.1.8 Sólido-gas

Se denomina adsorción y consiste en que uno o más componentes de una mezcla, gaseosa o líquida, se adsorben preferentemente sobre la superficie de un sólido, separándose así del resto de componentes. Los componentes (adsorbatos) se incorporan solamente a la superficie de la fase receptora (sólido adsorbente) denominada fase adsorbida. Es un fenómeno de superficie, y una de las propiedades más valoradas es la superficie específica de los adsorbentes comerciales (slímins, sílice, carbón activado, zeolitas).

1.7.1.9 Gas-líquido

Se conoce como destilación y consiste en la separación de una mezcla líquida por evaporación parcial y condensación. Se pueden separar componentes con diferente volatilidad (tendencia de una sustancia a pasar a la fase vapor).

Existen otro tipo de operaciones como aislamiento térmico, intercambio de calor, impulsión de fluidos, flujo de fluidos, transporte de sólidos, tritiración y molienda, tamizado, almacenamiento y operaciones de membrana (ósmosis, pervaporación).

2. Principios de Conservación: Balances de Materia

La **Ley de Lavoiser** dice *la materia no puede crearse ni destruirse, solamente transformarse.*

Esta ley es valida para todos los fenómenos físicos y químicos, excepto en los que implican reacciones nucleares, en las que parte de la materia se destruye para convertirse en energía segun la ecuación de Einstein:

$$E = m \cdot c^2 \quad (2.1)$$

Puede establecerse que en un proceso que se desarrolla en estado estacionario, la masa total de todas las corrientes de entrada en un determinado recinto o volumen se control ha de ser igual a la masa total de la suma de las corrientes de salida:

$$[E] = [S] \quad (2.2)$$

En el caso de las reacciones químicas la masa de los componentes de la reacción de reorganiza. Si el régimen no es estacionario y existen reacciones químicas entre los compuestos presentes, la expresión general de la ley de conservación presenta dos nuevos términos : $[A]$ el cual hace referencia a acumulación de materia y $[G]$ que se corresponde la generación de nuevas materias (debido a reacciones químicas).

$$[A] = [E] - [S] + [G] \quad (2.3)$$

2.1 Ecuación general de conservación

Antes de nada necesitamos saber diferenciar lo que es una propiedad intensiva de una extensiva.

- Propiedad extensiva: es aquella que depende de la cantidad de substancia presente, son aditivas (m, V, E_T o L).
- Propiedad intensiva: no depende de la cantidad de la materia de la substancia presente, no son aditivas (T, ρ o P).

Una vez conocido la diferencia entre estas propiedades vamos a deducir la ecuación general de la conservación para cuquier propiedad extensiva.

Siendo π la concentración de propiedad extensiva en el recinto (cantidad de propiedad por unidad de volumen), variable de un punto a otro:

$$\int_V \frac{\delta \pi}{\delta t} dV \quad (2.4)$$

El caudal neto de propiedad extensiva que abandona el recinto de fluido a través de la superficie S por transporte molecular es :

$$-\int_S \varphi d(S) \quad (2.5)$$

Donde φ es el flujo de la propiedad extensiva debido a gradientes de concentración, variable para cada elemento de superficie (cantidad de propiedad que atraviesa la unidad de superficie S en la unidad de tiempo) y el signo – indica que es un caudal neto que ale del recinto.

De la misma manera el caudal neto de propiedad extensiva que abandona el recinto por el mecanismo de convección (movimiento del fluido con velocidad (v)) será:

$$-\int_S \pi \cdot (v) \cdot d(S)$$

La generación de propiedad extensiva en el interior del propio recinto vendrá dada por:

$$\int_V G dV \quad (2.6)$$

Siendo G la cantidad de propiedad extensiva que se genera en el recinto por unidad de volumen y tiempo. Esta generación en el caso de materia y energía sería siempre causada por las reacciones químicas que tienen lugar en el recinto.

Por lo que la ecuación general de conservación de cualquier propiedad extensiva vendrá dada por la ecuación:

$$\int_V (\delta\pi)(\delta t) dV = -\int_S \varphi d(S) - \int_V \pi(v) d(S) + \int_V G dV \quad (2.7)$$

Donde $[E] - [S] = -\int_S \varphi d(S) - \int_V \pi(v) d(S)$. Además, el caudal se define como $Q_v = (v) \cdot (s)$ de tal manera que aplicando el teorema del valor medio del cálculo integral:

$$d(V, t) = -\sum_i \phi_i(S_i) + (\pi_1 Q_{v,1} - \pi_2 Q_{v,2}) + G_m V \quad (2.8)$$

Donde:

- π_m y G_m es el valor medio de la concentración y generación de propiedad en el sistema.
- $\sum_i \phi_i(S_i)$ se trata de la suma de cuadales netos de propiedad que abandonan el sistema a través de las distintas superficies.
- π_1 y π_2 los valores medios de concentración de propiedad en las corrientes E y S.

2.2 Balances macroscópicos de materia

Partiendo de la ecuación de conservación de cualquier propiedad extensiva, pero para balances macroscópicos el término de la difusión se anula $\sum_i \phi_i(S_i) = 0$.

Dependiendo de que propiedad que se conserva tomemos las unidades de π cambiarán:

- Materia: concentración de materia (kg/m^3).
- Energía: concentración de energía (J/m^3)

-Cantidad de movimiento: concentración de cantidad de movimiento($\text{kg m}^{-3} \text{s}$)

Quedando la ecuación macroscópica de conservación del componente i (masica) (donde ρ es la concentración másica de componente i):

$$d(M_{i_T})(t) = (\rho_{i_1} Q_{V,1} - \rho_{i2} Q_{V,2}) + r_{im} V \quad (2.9)$$

Donde el último término, el término de materia total generada, es nulo en unidades masicas ya que la masa no se genera sino que se transforma. Quedando la ecuación macroscópica de conservación de la materia total expresada en unidades de masa (OJO: en el caso de numero de moles no se conserva no desaparece el término):

$$d(M_{i_T})(t) = (\rho_{i_1} Q_{V,1} - \rho_{i2} Q_{V,2})$$

Definimos ahora lo que es la base de cálculo. Esta consiste en la cantidad de materia adecuada que se toma como referencia o bien una cantidad de tiempo de operación. Para elegir esta base de cálculo se recomienda:

- Elegir la corriente de la que se dispone más información.
- Para sistemas líquidos o sólidos la unidad de masa o volumes puede ser más adecuada.
- Para sistemas de flujo (corrientes de entrada y salida), se elegiría la unidad de tiempo.
- Para gases: cantidad de masa o bien de volumes siempre y cuando se conozcan las condiciones de P y T . ($PV = nRT$).

2.3 Balances de materia en estado estacionario

2.3.1 Sin reacción química

En este caso el término de acumulación es nulo de tal modo que:

$$[S] - [E] = [G] \rightarrow Q_{V2}\rho_{i2} - Q_{V1}\rho_{i1} = r_{im}V \quad (2.10)$$

Donde además si no se produce reacción química el término de generación es nulo, llegando así a la conocida como la ecuación de continuidad:

$$Q_{V2}\rho_{i2} = Q_{V1}\rho_{i1} \rightarrow m_{i2} = m_{i1}$$

Si $\rho = \text{cte}$, es decir se trata de un fluido incompresible:

$$Q_{V1} = Q_{V2} \rightarrow v_1 S_1 = v_2 S_2 \quad (2.11)$$

Como las secciones no son iguales la velocidad serán diferentes, por lo que donde la superficie sea menor la velocidad será mayor.\

Con mucha frecuencia, en la industria, se utilizan sistemas de recirculación. Las recirculaciones consisten en el retorno de una fracción de la corriente de salida de una unidad de operación a la entrada de la misma. Principalmente se utiliza para aprovechar la conservación calorífico y para una mejora del rendimiento.\

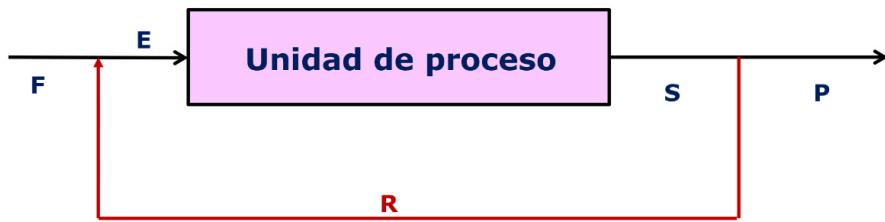


Figura 2.1: Diagrama de bloques con corriente de recirculación

Con recirculación podemos plantear distintos tipos de balance (mostrados en la Figura 2.2):

1. Balance global: $F \rightarrow P$
2. Balance referido a la unidad de operación $E \rightarrow S$
3. Balance en el punto de mezcla de alimentación y la recirculación: $F + R = E$.
4. Balance en el punto de partida de la recirculación : $S = R + P$.

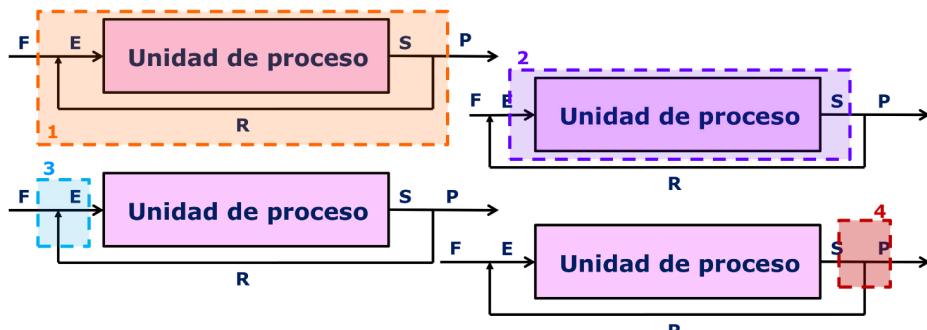


Figura 2.2: Diferentes tipos de balances posibles en un diagrama de recirculación.

También son muy utilizados los procesos de purga donde se elimina una parte de la corriente de recirculación. Se emplea cuando en la alimentación hay una sustancia inerte, que se acumula a lo largo del tiempo en el sistema.

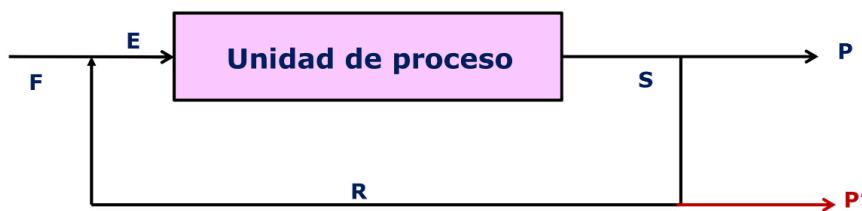


Figura 2.3: Diagrama de bloques correspondiente a un proceso de purga.

Otro tipo de sistema son los sistemas *bypass* que consisten en la separación de una fracción de la corriente de entrada o alimentación que no se hace pasar por la unidad de proceso y se une directamente con la corriente de salida (no experimenta transformación). Se utiliza con la finalidad de modificar las condiciones del producto obtenidos en una unidad de proceso.

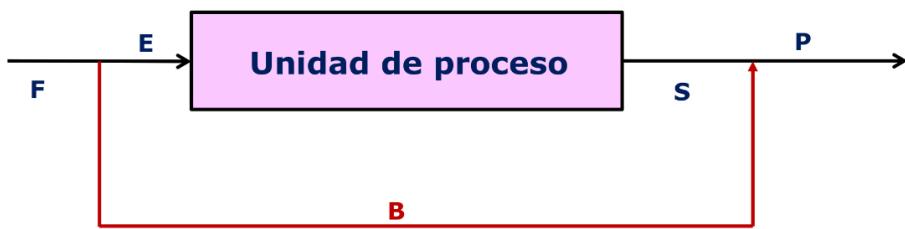


Figura 2.4: Diagrama de bloques de un sistema ahora estea **bypass**.

2.3.2 Con reacción química

En este caso el término correspondiente a la generación es no nulo. De tal modo que:

$$[S] = [E] + [G] \quad (2.12)$$

Partimos de un caso ideal donde suponemos que la reacción química se completa al 100%, cosa que no ocurre realmente a escala industrial. En la realidad tendremos algún reactivo en exceso, también puede ocurrir que se produzcan reacciones secundarias o habría que tener en cuenta el grado de conversión.

Como en cualquier cálculo de rendimiento el primer paso que debemos hacer es determinar cual es el reactivo limitante. El reactivo limitante es aquel que está en menor proporción estequiométrica, se consumiría primero en la reacción química y cuando se agota, limita la formación de producto. El reactivo limitante se puede obtener dividiendo los moles del reactivo (N_j) entre el coeficiente estequiométrico de reactivo (α_j). De tal modo que en la siguiente ecuación el reactivo i es el limitante cuando se cumpla para el resto de reactivos j :

$$\left| \frac{N_j}{\alpha_j} \right| > \left| \frac{N_i}{\alpha_i} \right| \quad (2.13)$$

Los reactivos que participan en la reacción y no son limitantes y, por lo tanto, sobra una cantidad de estos tras la reacción se conocen como **Reactivo en exceso**.

Podremos determinar el porcentaje en exceso haciendo la relación entre la cantidad de exceso de reactivo y la cantidad necesaria para reaccionar completamente con el reactivo limitante.

$$\% \text{ Exceso} = \frac{\text{Nº moles en exceso}}{\text{Nº moles necesarios para reaccionar}} \cdot 100 \quad (2.14)$$

También definimos el termino **conversión** que no es más que la fracción de compuesto alimentado que reacciona.

$$\chi_A = \frac{\text{Nº moles de A transformado}}{\text{Nº moles de A alimentados}} \quad (2.15)$$

Es interesante determinar el **rendimiento**:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Nº de moles (o masa) de producto formado}}{\text{Nºmoles (o masa) inicial de reactivo}} \quad (2.16)$$

Dependiendo de a que reactivo sobre el que se basa el rendimiento tendremos tres tipos de rendimiento:

- **Rendimiento teórico o máximo:** cantidad de producto que se espera dada la reacción química balanceada cuando ha reaccionado todo el reactivo limitante.
- **Rendimiento de reacción:** cantidad de producto que realmente es obtenida. Siempre es menor o igual al teórico.
- **Rendimiento relativo:** porcentaje (o fracción) entre el rendimiento de reacción y el teórico.

Cuando hay dos o más reacciones tenemos que tener en cuenta la selectividad:

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{Cantidad de producto formado}}{\text{Cantidad de reactivo limitante consumido}} \quad (2.17)$$

En sistemas con recirculación como el de la figura Figura 2.5 hay varios tipos de conversión:

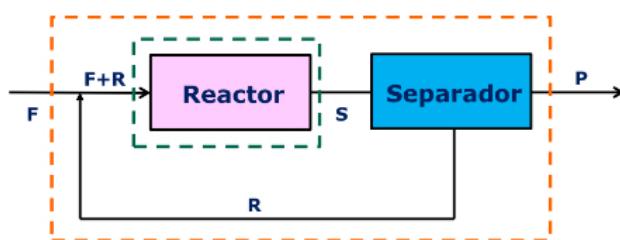


Figura 2.5: Sistema con reacción química y recirculación.

$$\text{Conversión global} = \frac{(\text{reactivo en } F)}{-} (\text{Reactivo en } P) \text{ Reactivo en } F \quad (2.18)$$

$$\text{Conversión por paso} = \frac{(\text{reactivo en } F+R) - (\text{Reactivo en } S)}{\text{Reactivo en } F+R} \quad (2.19)$$

2.4 Balances de materia en estado no estacionario

$$Q_{v1} \cdot \rho_1 - Q_{v2} \cdot \rho_2 = \frac{dM_T}{dt}$$

En el caso de un sistema en estado no estacionario el término de acumulación no se anula. De modo que la ecuación general se corresponde con la ecuación Ecuación (2.3). En este caso el balance de un componente i :

$$Q_{v1} \cdot \rho_{i1} - Q_{v2} \cdot \rho_{i2} + r_i \cdot V = \frac{dM_{iT}}{dt} \quad (2.20)$$

Y el balance global:

$$Q_{v1} \cdot \rho_1 - Q_{v2} \cdot \rho_2 = \frac{dM_T}{dt} \quad (2.21)$$

En este caso:

$$Q_{\{v1\}} \cdot \rho_{\{i1\}} \neq Q_{\{v2\}} \cdot \rho_{\{i2\}} \quad (2.22)$$

$$v_2 \cdot S_2 \cdot \rho_{\{2\}} \neq v_1 \cdot S_1 \cdot \rho_{\{1\}} \quad (2.23)$$

$$m_2 \neq m_1 \quad (2.24)$$

En sistemas con reacciones químicas se tiene la misma problemática moles/masa del estado estacionario. En sistemas de estados no estacionario una variable fundamental es el tiempo y se recurren a sistemas de ecuaciones diferenciales.

En esta clase de sistemas, exceptuando periodos de carga y descarga, no hay corrientes de entrada y de salida del sistema, por lo que la ecuación se simplifica:

$$[G] = [A] \quad (2.25)$$

Para un a componente i :

$$r_i \cdot V = \frac{dM_{iT}}{dt} \quad (2.26)$$

En otras ocasiones, uno o más materiales se cargan inicialmente en el equipo, donde permanecen un cierto tiempo en contacto con corrientes que entran y salen continuamente, desarrollándose una operación en semicontinuo. En el caso de régimen no estacionario, no se pueden anular ningún término de la ecuación Ecuación (2.3).

2.5 Reactores químicos

En función de las fases presentes se pueden clasificar en :

- Reactores homogéneos: las reacciones transcurren solamente en una fase (líquida y gaseosa).
- Reactores heterogéneos: las reacciones requieren al menos la presencia de más de una fase (normalmente G-L/G-S/L-L, S-L-G).

En ambos casos puede influir la presencia de catalizadores. Un catalizado es una sustancia que cambia la velocidad de reacción y que no es ni un reactivo ni un producto, ni necesita estar presente en grandes cantidades.

En función del régimen térmico:

- Reacciones isotérmicas: operan a T constante. Están equipados con sistemas de intercambio de calor que liberan o aportan calor.
- Reactores adiabáticos: no hay intercambio de calor con el exterior. En el interior la T varía con el tiempo (se modifica la velocidad de reacción y equilibrio).

Según el tipo de operación puede clasificarse en **Continuo, discontinuo o semicontinuo.**

2.5.1 Reactor Discontinuo de tanque agitado (RTDA)

Los reactivos se introducen al principio de la operación y, una vez transcurrida la reacción, se retiran los productos de reacción (**discontinuo**). Todas las variables varían con el tiempo hasta alcanzar los valores finales. Pueden operar en condiciones isotermas (T cte) o no isotermas (T no cte). La variable clave es el tiempo necesario para alcanzar una determinada conversión.

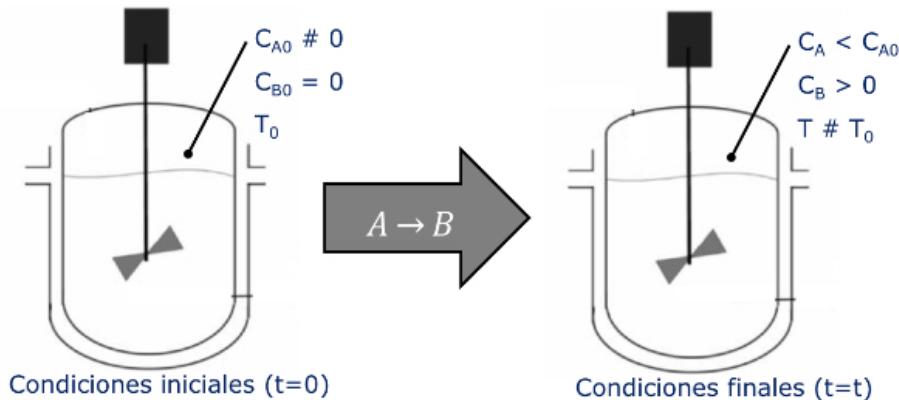


Figura 2.6: Esquema RTDA

En el caso de una componente A, obviando la carga y descarga.

$$-[G] = [A] \quad (2.27)$$

Donde aparece un signo negativo debido a la cantidad de A que reacciona y por lo tanto desaparece ($(-r_A)V$ en mol/s). El término de acumulación en mol/s:

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{d[N_{A_0}](1-x_A)}{dt} = -N_{A_0} \cdot \frac{dx_A}{dt} \quad (2.28)$$

De modo que la ecuación de diseño de RTDA:

$$(-r_A)V = N_{A_0} \cdot \frac{dx_A}{dt} \rightarrow t = N_{A_0} \cdot \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)V} \quad (2.29)$$

En reacciones donde el volumen es constante es mejor expresar la ecuación en forma de concentraciones:

$$t = \frac{N_{A_0}}{V} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (2.30)$$

Podemos expresar la conversión de A como:

$$x_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}} \rightarrow x_A = \frac{VC_{A_0} - C_A}{V \cdot C_{A_0}} \quad (2.31)$$

Sabemos que:

$$N_A = N_{A_0} 1 - \dot{x}_A \rightarrow C_A = C_{A_0} 1 - \dot{x}_A \rightarrow dC_A = -C_{A_0} \cdot dx_A \quad (2.32)$$

De modo que sustituyendo en la ecuación Ecuación (2.30) llegamos a que la ecuación de diseño de un RDTA, con volumen constante, en función de las concentraciones (considerando A reactivo limitante) se puede expresar como:

$$t = - \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (2.33)$$

2.5.2 Reactor Continuo de Mezcla Completa (RCTA)

Si el RDTA estudiado tuviera una corriente de entrada y una corriente de salida, se convertiría en un reactor continuo de tanque agitado o reactor de flujo de mezcla completa. Este tipo de sistema opera en estado estacionario de tal modo que $[A] = 0$. De tal modo que expresando el balance a una componente A:

$$F_{A_0} - F_{A_0} (1 - x_{A_1}) - (-r_A) \cdot V_1 = 0 \rightarrow F_{A_0} \cdot x_{A_1} = (-r_A) \cdot V_1 \quad (2.34)$$

Llegando a la ecuación de diseño del reactor la cual nos permite calcular el volumen del reactor para alcanzar la conversión x_A .

$$\frac{V_1}{F_{A_0}} = \frac{x_{A_1}}{(-r_A)} \quad (2.35)$$

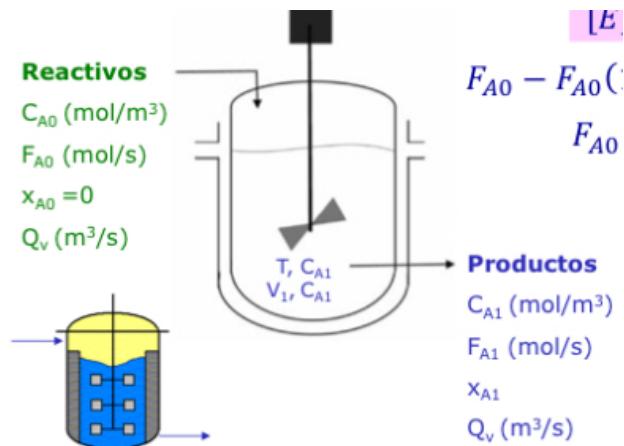


Figura 2.7: Reactor continuo de mezcla completa (RCTA)

En el caso que $x_A \neq 0$ podemos expresar la ecuación de diseño en base a concentración sabiendo que :

$$C_{A_s} = C_{A_e} 1 - \dot{x}_{A_s} \rightarrow x_A = \frac{C_{A_e} - C_{A_s}}{C_{A_e}} \quad (2.36)$$

De tal forma que llegamos a la ecuación:

$$\frac{V_s \cdot C_{A_e}}{F_{A_e}} = \frac{C_{A_e} - C_{A_s}}{(-r_A)} \quad (2.37)$$

También la podemos expresar en función de la fracción molar:

$$\frac{V_s}{F_{A_e}} = \frac{x_{A_s} - x_{A_e}}{(-r_A)} \quad (2.38)$$

3. Principios de Conservación: Balances de Energía

3.1 Energía y tipos de energía

Como dice la ley de conservación de la energía ***La energía ni se crea ni se destruye, sólo se transforma.*** En esta afirmación queda excluida la energía nuclear que se genera por desintegración de materia ($E = m \cdot c^2$).

El principio de conservación de la energía constituye la *primera ley de la Termodinámica* ($\Delta U = Q + W$). Aplicando a un sistema material sometido a transformaciones físicas y químicas que transcurren en régimen no estacionario el balance de energía completa el balance de materia:

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

Donde en el caso de la energía cada término representa:

- $[E]$: Cantidad de energía recibida del exterior por el sistema.
- $[S]$: Cantidad de energía liberada al exterior por el sistema.
- $[G]$: Cantidad de energía generada en el interior del sistema.
- $[A]$: Cantidad de energía acumulada en el sistema.

Trataremos diferentes tipos de sistemas:

1. **Sistema abierto:** en estos sistemas hablaremos de procesos continuos. El sistema permite la entrada y la salida de materia y energía ($[E] \neq 0$ y $[S] \neq 0$).
2. **Sistema cerrado:** en estos sistemas hablaremos de procesos discontinuos. Se trata de un sistema que no permite la entrada y salida de materia pero si de energía.
3. **Sistema adiabático:** sistema que no intercambia materia y energía con los alrededores. ($[E] = 0$ y $[S] = 0$).

3.1.1 Clasificación de las energías

También tenemos que tener claro las diferentes formas de expresión de la energía. Las expresiones matemáticas de cada una de estas formas de energía es diferente, debiendo hacerse en función de las variables susceptibles de medida experimental.

La **energía electromagnética** incluye las diferentes manifestaciones de la energía debida a los campos electrostático y magnético y a la corriente eléctrica. También trataremos la **energía química** que es la energía de los compuestos relacionada con las reacciones químicas. La **energía metabólica** es la energía generada por los organismos vivos por oxidación de los alimentos digeridos. La **energía nuclear** es un caso particular de energía química, que está relacionada con las reacciones de fusión y fisión nuclear.

La **energía potencial** es función de la posición en el campo gravitatorio.

$$E_p = m \cdot g \cdot z \quad (3.2)$$

Donde m es la masa del cuerpo (kg), z la altura respecto al nivel de referencia al que se le asigna una energía potencial nula y g la aceleración de la gravedad.

La **energía cinética** es función de la velocidad:

$$E_c = K = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad (3.3)$$

Siendo m la masa del cuerpo en kg y v la velocidad del fluido en la sección transversal.

Definimos **energía mecánica** como la suma de la energía cinética y la energía potencial. Esta relacionada con la energía acumulada por un cuerpo en movimiento y la energía asociada a la localización de un cuerpo dentro de un campo de fuerza.

$$E_{\text{mecánica}} = E_p + E_c \quad (3.4)$$

Otro tipo de energía es la **energía interna o energía térmica** que engloba la energía potencial y cinética internas de las partículas elementales de los cuerpos (moléculas, átomos), manifestándose al exterior en forma de temperatura. El contenido de energía interna de un cuerpo se corresponde con la suma de las energías potencial y cinética asociadas a las partículas elementales constituidas por el mismo, moléculas, átomos y partículas subatómicas. Se manifiesta a partir de la Temperatura.

Es función de la temperatura, de la concentración y del estado de agregación y prácticamente independiente de la presión (no se puede calcular de forma absoluta, sólo diferencias).

$$U = m \cdot \int_{T_{\text{ref}}}^T C_p \cdot dT = m \cdot \{C_p\} \cdot T - T_{\text{ref}} \quad (3.5)$$

Para un cuerpo de masa m (kg) que se encuentra a una temperatura T , C_p es el calor específico a volumen constante (J/kg·K) y T_{ref} es la temperatura de referencia considerada, habiéndose asignado arbitrariamente un valor no nulo de la energía interna en el estado de referencia considerado (i.e. $U_{\text{ref}} = 0$). Es una función de estado (variable de estado).

3.1.2 Calor y Trabajo

La transferencia de energía entre un sistema cerrado y sus alrededores puede darse en forma de calor o de trabajo (son formas de energía de tránsito: nunca se almacenan). El aporte de calor y/o trabajo son formas de aumentar su contenido en energía en alguna de sus formas anteriores (potencial, cinética o interna).

El **calor (Q)** es la energía en tránsito debida a una diferencia de temperaturas entre un sistema y sus alrededores. Siempre se transmite del foco caliente al frío, siendo el gradiente de temperaturas la fuerza impulsora. Se representa en la Ecuación (3.6) donde \dot{U} es el coeficiente empírico ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$).

$$Q = \dot{U} \cdot A \cdot \Delta T \quad (3.6)$$

El **trabajo (W)** es la energía en tránsito debida a la acción de las fuerzas mecánicas que vencen una resistencia al recorrer un espacio, energía que fluye en respuesta a la aplicación de una fuerza. Sólo tiene sentido cuando se produce o se consume en un sistema determinado, no se puede hablar de contenido en trabajo. El trabajo se puede calcular como se muestra en la Ecuación (3.7) (el signo es negativo porque es el trabajo realizado por el sistema). El trabajo realizado por el sistema será negativo ($W < 0$) y el trabajo realizado sobre el sistema positivo ($W > 0$).

$$W = - \int_{v_1}^{v_2} P \cdot dV \quad (3.7)$$

La **entalpía (H)** es la combinación de dos variables que aparecen con mucha frecuencia en los balances de energía:

$$H = U + P \cdot V \quad (3.8)$$

Tambien se puede calcular la entalpía específica J/kg.

$$h = u + P \cdot \theta = u + \frac{P}{\rho} \quad (3.9)$$

Donde P es la presión, V es el volumen (m^3), θ es el volumen específico ($\frac{m^3}{kg}$).

La entalpía es una función de estado (variable de estado), resultado de la combinación de la energía interna con una parte del trabajo que genera el sistema. H es función de la temperatura, composición y estado de agregación.

La entalpía no tiene un valor absoluto, al igual que la energía interna, solo se pueden evaluar cambios de entalpía (ΔH) y a menudo se utiliza un conjunto de condiciones de referencia.

3.1.3 Balances macroscópicos de energía

Como ya se mostro anteriormente la ecuación de balance de energía sigue la siguiente ecuación:

$$[E] - [S] + [G] = [A] \quad (3.10)$$

Donde en el caso de la energía cada termino representa:

- $[E]$: Cantidad de energía recibida del exterior por el sistema.
- $[S]$: Cantidad de energía liberada al exterior por el sistema.
- $[G]$: Cantidad de energía generada en el interior del sistema.
- $[A]$: Cantidad de energía acumulada en el sistema.

Los dos primeros términos representan la energía intercambiada con los alrededores. Podemos tener intercambio de trabajo debido a fuerzas mecánicas, transmisión de calor debido a un flujo de energía de el foco caliente al frío o transferencia de materia ya que la materia lleva asociada una cantidad de energía (potencial, cinética o interna).

La cantidad de energía generado por el sistema (tercer término de la ecuación) se debe a las reacciones químicas que tienen lugar. La energía acumulada la expresaremos como $\frac{dE_{\{total\}}}{dt}$.

Recordemos que un **sistema cerrado** es un sistema discontinuo (por lotes) en el cual si hay transferencia de energía con el exterior pero *no hay intercambio de materia*. La energía dentro del sistema se divide en tres categorías E_c , E_p y U . La energía transportada a través de la frontera se puede hacer en forma de trabajo o calor. De modo que, la variación de energía del sistema:

$$\Delta E = E_{t2} - E_{t1} = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = Q + W \quad (3.11)$$

Un **sistema abierto** es un sistema continuo por lo que existe una transferencia de materia. Recordemos la expresión del balance de materia obtenida en el Tema 2:

$$\frac{d(\pi_m V)}{dt} = - \sum_i \varphi_i(S)_i + \pi_1 Q_{v,1} - \pi_2 Q_{v,2} + G_{mV} \quad (3.12)$$

La energía asociada a la materia recordemos que es la energía interna U , la energía cinética E_c y la energía potencial E_p . De modo que la energía del sistema.

$$E = U + E_p + E_c + Q + W + \text{Fuerzas de presión} \quad (3.13)$$

De modo que el balance energético será de la siguiente forma:

$$\frac{d(U_T + E_{P,T} + E_{C,T})}{dt} = \rho_1 \cdot Q_{v1} \cdot (U + E_p + E_c)_1 - \rho_2 \cdot Q_{v2} \cdot (U + E_p + E_c)_2 + Q + W + [P_1 Q_{31} 14] P_2 \cdot Q_{v2}]$$

En un sistema en estado estacionario la acumulación de energía se anula de modo que $\frac{dE}{dt} = 0$. Además tenemos que tener en cuenta que $m = \rho \cdot Q_v$. De modo que para un sistema en estado estacionario podemos expresar la ecuación del balance de energía como:

$$0 = m \cdot (U + E_p + E_c)_1 - m \cdot (U + E_p + E_c)_2 + Q + W + m \left[\frac{P_1}{\rho_1} - \frac{P_2}{\rho_2} \right] \quad (3.15)$$

Si sustituimos en esta ecuación las expresiones de la energía cinética ($E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$) y de la energía potencial ($E_p = m \cdot g \cdot z$) llegamos a :

$$gz_1 - z_2 + (U_1 - U_2) + \frac{1}{2} v_1^2 - v_2^2 + \dot{Q} + \dot{W} + \left(\frac{P_1}{\rho_1} - \frac{P_2}{\rho_2} \right) = 0 \quad (3.16)$$

Además sabemos que la entalpía se puede expresar como $H = U + \frac{P}{\rho}$ por lo que sustituyendo llegamos a la **ecuación de conservación de energía en régimen estacionario**:

4. Flujo de fluidos

5. Trasferencia de calor

6. Procesos de separación