

Daniel Vázquez Lago

María Álvarez Barciela

Ingeniería Química

Template based on «typst-orange-template»

© 2023 Flavio Barisi (Apache 2.0)

Modifications in the template by

© 2025 Daniel Vázquez Lago

and content of «Ingeniería Química» made by

© 2025 María Álvarez Barciela

All original content, modifications, and extensions contained in this document are the intellectual property of the authors.

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	8
1.5.1 Régimen estacionario	8
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	13
2.1 Ecuación general de conservación	13
2.2 Balances macroscópicos de materia	14
2.3 Balances de materia en estado estacionario	15
2.3.1 Sin reacción química	15
2.3.2 Con reacción química	17
2.4 Balances de materia en etado no estacionario	18
2.5 Reactores químicos	19
2.5.1 Reactor Discontiuo de tanque agitado (RDTA)	20
2.5.2 Reactor Continuo de Mezcla Completa (RCTA)	21
3 Principios de Conservación: Balances de Energía	23
3.1 Energía y tipos de energía	23
3.1.1 Clasificación de las energías	23
3.1.2 Calor y Trabajo	24
3.1.3 Balances macroscópicos de energía	25
3.2 Balances entálpicos	27
3.2.1 Variación de la entalpía con el cambio de fase y la temperatura	28
3.2.2 Balance entálpico con reacción química	30
4 Flujo de fluidos	33
4.1 Introducción	33

4.1.1 Régimen Laminar	33
4.1.2 Régimen Turbulento	33
4.2 Ecuación de continuidad	34
4.3 Balance de energía mecánica: Ecuación de Bernouilli	35
4.3.1 Ecuación de Chen y Diagrama de Moody	36
5 Trasferencia de calor	39
 5.1 Introducción	39
5.1.1 Conceptos Básicos	39
5.1.2 Flujo de Calor y Ley de Fourier	39
5.1.3 Caudal de calor	43
 5.2 Coeficiente global de transmisión de calor	43
6 Procesos de separación	45
 6.1 Introducción	45
6.1.1 Conceptos Básicos	45
 6.2 Relaciones de equilibrio	46
 6.3 Destilación	47
6.3.1 Balance al calderín:	50
Bibliografía	53

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 provenientes 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.

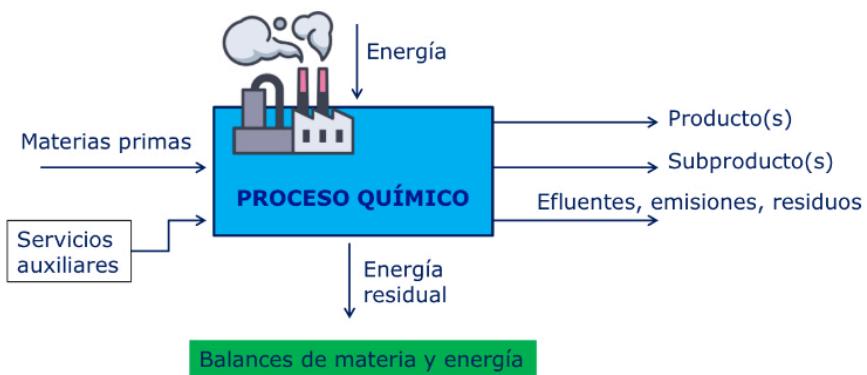


Figura 1.1: Esquema de la industria química.

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

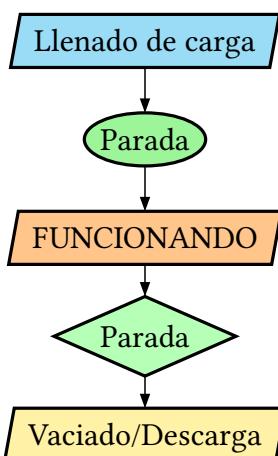
Régimen de funcionamiento en el que las variables no dependen del tiempo, manteniéndose los valores constantes durante el proceso. Es característico de las operaciones continuas a escala industrial. En este régimen se cumple que en cada punto las condiciones no varían a lo largo del tiempo y que las 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 contrario. 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 sí. 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, vaporización 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 (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 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 otros tipos 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 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).

1.7.1.7 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:

$$-\int_S \pi \cdot \vec{v} \cdot d\vec{S} \quad (2.6)$$

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

$$\int_V G dV \quad (2.7)$$

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:

$$\int_V (\delta\pi)(\delta t) dV = -\int_S \varphi dS - \int_V \pi v dV + \int_V G dV \quad (2.8)$$

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

$$d(V, t) = -\sum_i \phi_i S_i + (\pi_1 Q_{v,1} - \pi_2 Q_{v,2}) + G_m V \quad (2.9)$$

Donde:

- π_m y G_m es el valor medio de la concentración y generación de propiedad en el sistema.
- $\sum_i \varphi_i(S)_i$ 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 $\sum_i \varphi_i(S)_i = 0$.

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($\text{kg}/\text{m}^2 \text{s}$)

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

$$\mathrm{d}(M_{i_T})(t) = (\rho_{i_1}Q_{V,1} - \rho_{i2}Q_{V,2}) + r_{im}V \quad (2.10)$$

Donde el último término, el termino 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):

$$\mathrm{d}(M_{i_T})(t) = (\rho_{i_1}Q_{V,1} - \rho_{i2}Q_{V,2}) \quad (2.11)$$

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:

$$[S] - [E] = [G] \rightarrow Q_{V2}\rho_{i2} - Q_{V1}\rho_{i1} = r_{im}V \quad (2.12)$$

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

$$Q_{V2}\rho_{i2} = Q_{V1}\rho_{i1} \rightarrow m_{i2} = m_{i1} \quad (2.13)$$

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

$$Q_{V1} = Q_{V2} \rightarrow v_1S_1 = v_2S_2 \quad (2.14)$$

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.\

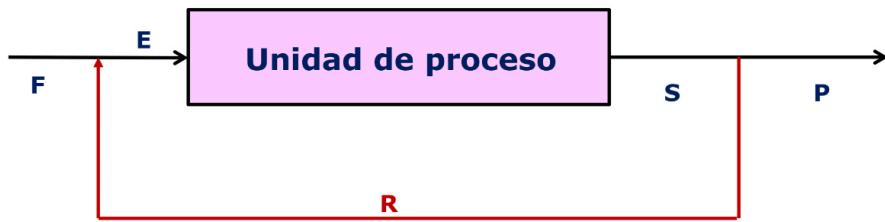


Figura 2.1: Diagrama de bloques con corriente de recirculación

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 : $S = R + P$.

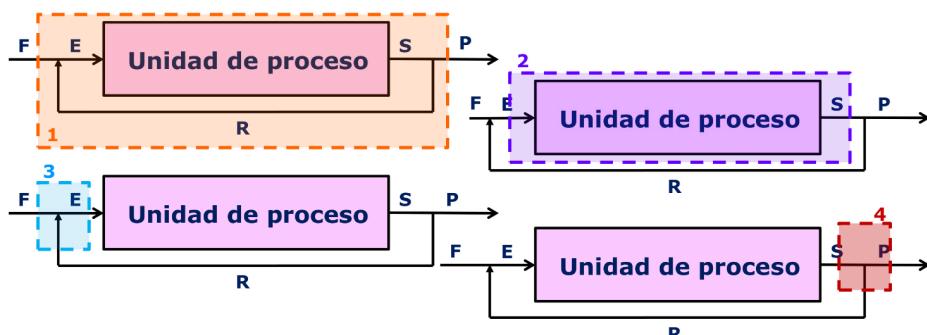


Figura 2.2: Diferentes tipos de balances posibles en un diagrama de recirculación.

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.

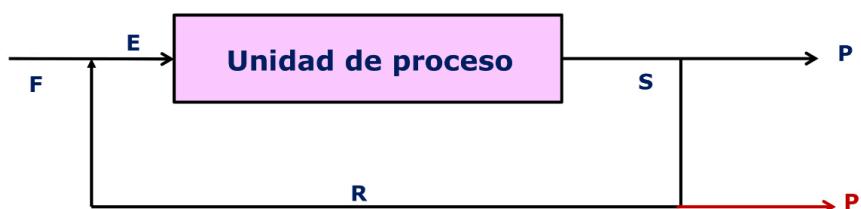


Figura 2.3: Diagrama de bloques correspondiente a un proceso de purga.

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.

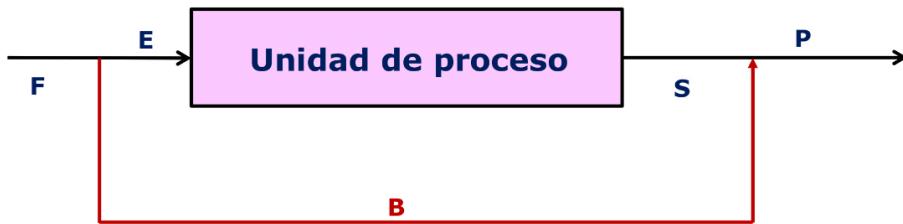


Figura 2.4: Diagrama de bloques de un sistema ahora estea **bypass**.

2.3.2 Con reacción química

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

$$[S] = [E] + [G] \quad (2.15)$$

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 estquimétrica, 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 estquímico 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 :

$$\left| \frac{N_j}{\alpha_j} \right| > \left| \frac{N_i}{\alpha_i} \right| \quad (2.16)$$

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.

$$\% \text{ Exceso} = \frac{\text{Nº moles en exceso}}{\text{Nº moles necesarios para reaccionar}} \cdot 100 \quad (2.17)$$

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

$$\chi_A = \frac{\text{Nº moles de A transformado}}{\text{Nº moles de A alimentados}} \quad (2.18)$$

Es interesante determinar el **rendimiento**:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Nº de moles (o masa) de producto formado}}{\text{Nºmoles (o masa) inicial de reactivo}} \quad (2.19)$$

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:

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{Cantidad de producto formado}}{\text{Cantidad de reactivo limitante consumido}} \quad (2.20)$$

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

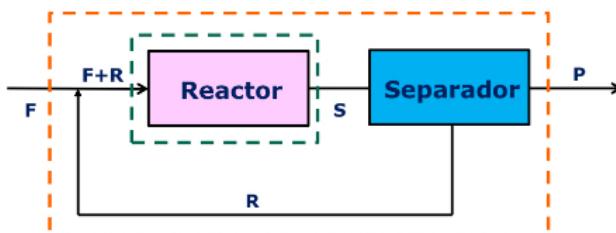


Figura 2.5: Sistema con reacción química y recirculación.

$$\text{Conversión global} = \frac{(\text{reactivo en } F) - (\text{Reactivo en } P)}{\text{Reactivo en } F} \quad (2.21)$$

$$\text{Conversión por paso} = \frac{(\text{reactivo en } F+R) - (\text{Reactivo en } S)}{\text{Reactivo en } F+R} \quad (2.22)$$

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 :

$$Q_{v1} \cdot \rho_{i1} - Q_{v2} \cdot \rho_{i2} + r_i \cdot V = \frac{dM_{iT}}{dt} \quad (2.23)$$

Y el balance global:

$$Q_{v1} \cdot \rho_1 - Q_{v2} \cdot \rho_2 = \frac{dM_T}{dt} \quad (2.24)$$

En este caso:

$$Q_{\{v1\}} \cdot \rho_{\{i1\}} \neq Q_{\{v2\}} \cdot \rho_{\{i2\}} \quad (2.25)$$

$$v_2 \cdot S_2 \cdot \rho_{\{2\}} \neq v_1 \cdot S_1 \cdot \rho_{\{1\}} \quad (2.26)$$

$$m_2 \neq m_1 \quad (2.27)$$

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:

$$[G] = [A] \quad (2.28)$$

Para un a componente i :

$$r_i \cdot V = \frac{dM_{iT}}{dt} \quad (2.29)$$

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:

- Reaccionan isotérmicos: 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.

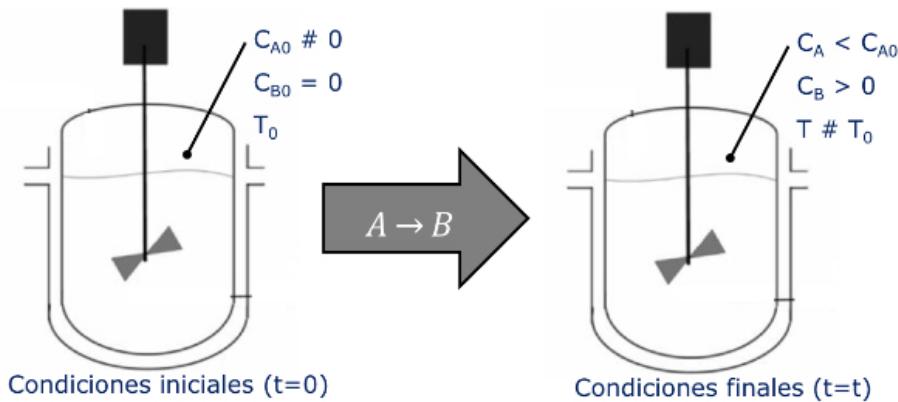


Figura 2.6: Esquema RTDA

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

$$-[G] = [A] \quad (2.30)$$

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:

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{d[N_{A_0}]}{dt}(1 - x_A) = -N_{A_0} \cdot \frac{dx_A}{dt} \quad (2.31)$$

De modo que la ecuación de diseño de RTDA:

$$(-r_A)V = N_{A_0} \cdot \frac{dx_A}{dt} \rightarrow t = N_{A_0} \cdot \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)V} \quad (2.32)$$

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

$$t = \frac{N_{A_0}}{V} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (2.33)$$

Podemos expresar la conversión de A como:

$$x_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}} \rightarrow x_A = \frac{VC_{A_0} - C_A}{V \cdot C_{A_0}} \quad (2.34)$$

Sabemos que:

$$N_A = N_{A_0} \cdot 1 - x_A \rightarrow C_A = C_{A_0} \cdot 1 - x_A \rightarrow dC_A = -C_{A_0} \cdot dx_A \quad (2.35)$$

De modo que sustituyendo en la ecuación Ecuación (2.33) 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:

$$t = - \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (2.36)$$

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:

$$F_{A_0} - F_{A_0} (1 - x_{A_1}) - (-r_A) \cdot V_1 = 0 \rightarrow F_{A_0} \cdot x_{A_1} = (-r_A) \cdot V_1 \quad (2.37)$$

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

$$\frac{V_1}{F_{A_0}} = \frac{x_{A_1}}{(-r_A)} \quad (2.38)$$

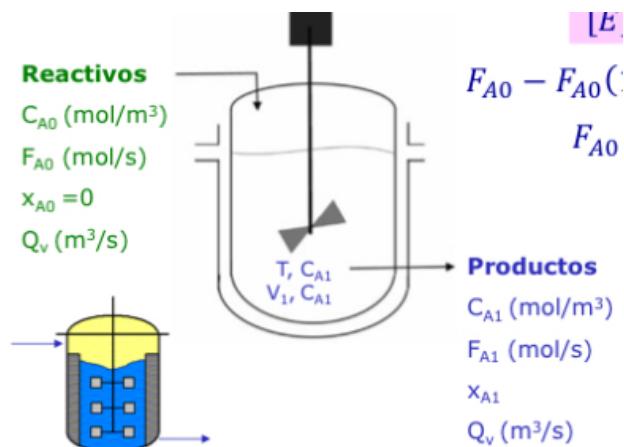


Figura 2.7: Reactor continuo de mezcla completa (RCTA)

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

$$C_{A_s} = C_{A_e} \cdot (1 - x_{A_s}) \rightarrow x_A = \frac{C_{A_e} - C_{A_s}}{C_{A_e}} \quad (2.39)$$

De tal forma que llegamos a la ecuación:

$$\frac{V_s \cdot C_{A_e}}{F_{A_e}} = \frac{C_{A_e} - C_{A_s}}{(-r_A)} \quad (2.40)$$

También la podemos expresar en función de la fracción molar:

$$\frac{V_s}{F_{A_e}} = \frac{x_{A_s} - x_{A_e}}{(-r_A)} \quad (2.41)$$

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 transito: nunca se almacenan). El aporte de calor y/o tra-

bajo 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:

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

También 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 ($\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$).

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 mostró 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 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.

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

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:

$$\begin{aligned} \frac{d(U_T + E_{P,T} + E_{C,T})}{dt} &= \rho_1 \cdot Q_{v1} \cdot (U + E_p + E_c)_1 - \rho_2 \cdot Q_{v2} \cdot (U + E_p + E_c)_2 \\ &\quad + Q + W + [P_1 Q_{v1} - P_2 \cdot Q_{v2}] \end{aligned} \quad (3.14)$$

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 :

$$g \cdot (z_1 - z_2) + (U_1 - U_2) + \frac{1}{2} \cdot (v_1^2 - v_2^2) + \dot{Q} + \dot{W} + \left(\frac{P_1}{\rho_1} - \frac{P_2}{\rho_2} \right) = 0 \quad (3.16)$$

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**:

$$g \cdot (z_1 - z_2) + (H_1 - H_2) + \frac{1}{2} \cdot (v_1^2 - v_2^2) + \dot{Q} + \dot{W} = 0 \quad (3.17)$$

3.2 Balances entálpicos

Partiendo de la ecuación de balance de energía expresada en vatios (W):

$$m \cdot g \cdot (z_1 - z_2) + (H_1 - H_2) + \frac{1}{2} \cdot (v_1^2 - v_2^2) + Q + W = 0 \quad (3.18)$$

En muchos de los procesos de la industria química en régimen estacionario las variaciones de energía potencial (ΔE_p) y cinética (ΔE_c) son despreciables. Además si no existe una máquina el trabajo también es nulo por lo que llegamos a la ecuación de **balance entálpico**.

$$\delta H = (H_2 - H_1) = \dot{Q} \quad (3.19)$$

Dado que no se pueden calcular los valores absolutos de entalpías, para aplicar la ecuación anterior es necesario establecer un **estado de referencia**. Este estado de referencia conlleva el cálculo de entalpías de todos los componentes de la T y P que se encuentre, tomando el estado de referencia.

La entalpía de una sustancia depende de su composición química, estado de agregación y temperatura y es prácticamente independiente de la presión (para gases ideales es rigurosamente independiente de P). De acuerdo con la termodinámica, **la entalpía se considera variable de estado**, lo que quiere decir que una transformación su variación depende del estado final e inicial y no del camino recorrido.

Suponiendo como despreciable la variación de la entalpía específica con la presión, para un **compuesto puro**, ésta se podrá calcular respecto a una temperatura de referencia (T_{ref}) mediante la ecuación:

$$H_T = H_{\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T C_p \, dT = H_{\text{ref}} + (T_{\text{ref}} + (C_p) \cdot (T - T_{\text{ref}})) \quad (3.20)$$

Ecuación que es rigurosamente cierta para transformaciones a P constante y cualquier transformación de un gas ideal. La capacidad calorífica específica \overline{C}_P se calcula de forma rápida como el valor de C_p correspondiente al intermedio entre T_1 y T_2 ($\overline{C}_P = \frac{\Delta H}{\Delta T}$).

Para sustancias en una fase con variaciones entre dos temperaturas, al calcular los cambios de entalpía las condiciones de referencia se calculan:

$$\Delta H_{T_1-T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_P \, dT = \overline{C}_P \cdot (T_2 - T_1) \, \text{J/kg} \quad (3.21)$$

Para los sólido, los líquidos y los gases reales **la capacidad calorífica varia con la T** pero es una función continua de la T en la reacción entre las transiciones de fase.

$$C_P = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad (3.22)$$

Sustituyendo en la ecuación anterior:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + b \cdot T + c \cdot T^2) dT \\ &= a \cdot (T_2 - T_1) + \frac{b}{2} \cdot (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} \cdot (T_2^3 - T_1^3)\end{aligned}\quad (3.23)$$

$$\bar{C}_p = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_P dT}{\int_{T_1}^{T_2} dT} = \frac{a \cdot (T_2 - T_1) + \frac{b}{2} \cdot (T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3} \cdot (T_2^3 - T_1^3)}{(T_2 - T_1)} \quad (3.24)$$

3.2.1 Variación de la entalpía con el cambio de fase y la temperatura

Durante las transiciones de una fase a otra ($S \rightarrow L$, $L \rightarrow G$ y viceversa) ocurren grandes cambios en el valor de la entalpía de las sustancias, es el llamado **calor latente**. En el caso de una sola fase la entalpía varía con la temperatura como se muestra en la figura Figura 3.1.

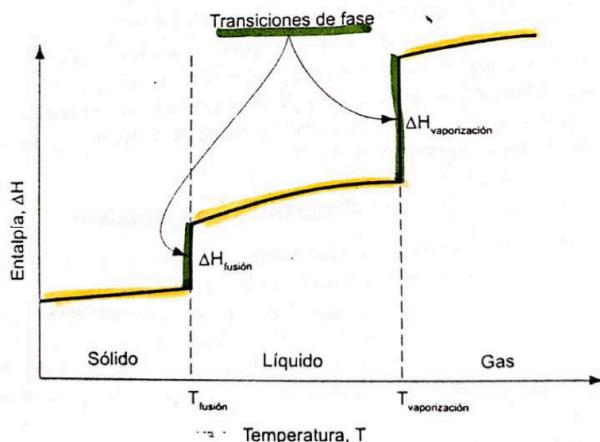


Figura 3.1: Variación de la entalpía en función de la temperatura en un sistema de una sola fase.

Los cambios de entalpía que tienen lugar en una sola fase se conocen como cambios de **calor sensible**.

Los cambios de entalpía para las transiciones de fase se denominan **calor/entalpía de fusión** y **calor/entalpía de vaporización** que se corresponden al calor latente. El **calor de condensación** es el negativo del calor de vaporización y el **calor de sublimación** es el cambio de entalpía de la transición de sólido a vapor.

En un sistema de un componente con un cambio de estado $A \rightarrow B$ a una temperatura $T_{A \rightarrow B}$ (Figura 3.1). La variación de entalpía entre el punto 1 y 2 se calcula como:

$$H_{T_1} = H_{T_{ref}^A} + \overline{C}_{p,A} \cdot (T_1 - T_{ref}) \quad (3.25)$$

$$H_{T_2} = H_{T_{ref}^A} + \overline{C}_{p,A} \cdot (T_{A \rightarrow B} - T_{ref}) + \lambda_{A \rightarrow B} + \overline{C}_{p,B} \cdot (T_2 - T_{A \rightarrow B}) \quad (3.26)$$

Donde $\lambda_{\{A \rightarrow B\}}$ se corresponde al calor latente de la transición de fase. De modo que la diferencia de entalpía entre 1 y 2 es:

$$\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2}^{\{A \rightarrow B\}} = \overline{C_{p,A}} \cdot (T_{A \rightarrow B} - T_1) + \lambda_{A \rightarrow B} + \overline{C_{p,B}} \cdot (T_2 - T_{A \rightarrow B}) \quad (3.27)$$

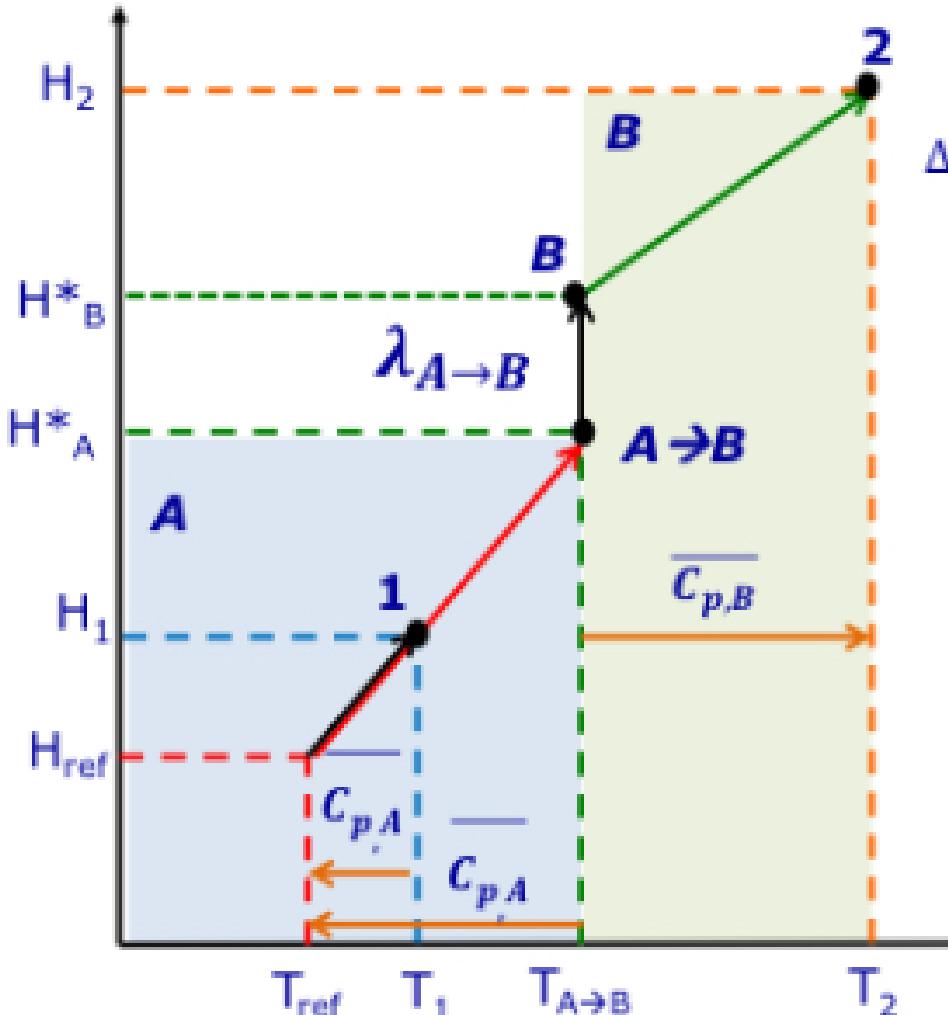


Figura 3.2: Sistema de un componente para cálculo de entalpía entre 1 y 2.

Cuando tenemos N componentes tenemos que tener en cuenta que :

- Cada componente i tiene un calor específico en cada estado $(C_{p,i}^A, C_{p,i}^B)$
- En el cambio de estado, cada componente tiene su calor latente $(\lambda_{A \rightarrow B,i})$
- Al ser una mezcla de componentes, hay que tener en cuenta la cantidad, concentración o proporción de cada componente (x_i)

Por lo que si consideramos N componentes a la misma $T_{\text{(inicial)}}(T_1)$ que cambian de estado y son calentados hasta la misma $T_{\text{(final)}}(T_2)$:

$$\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2}^{A \rightarrow B} = \sum_{i=1}^N x_i \cdot C_{p,i}^A \cdot (T_{A \rightarrow B} - T_1) + \sum_{i=1}^N x_i \cdot \lambda_{A \rightarrow B,l} + \sum_{i=1}^N x_i \cdot C_{p,i}^B \cdot (T_2 - T_{A \rightarrow B}) \quad (3.28)$$

3.2.2 Balance entálpico con reacción química

En el caso de que exista una reacción química se deben tener una serie de consideraciones:

- Se debe tomar una **temperatura de referencia** que suele tomarse la temperatura igual o inferior a la más bajas existente en cada corriente. Normalmente se toma 298 K puesto que las entalpías de formación o entalpías de reacción se encuentran tabuladas a esta temperatura, como entalpías de reacción normal o estandar.
- Las variaciones de entalpía con la P son muy pequeñas por lo que suele emplearse como referencia la P media del sistema.

$$H = H_{T_{ref}} + \int_{T_{Ref}}^T C_p dT = H_{T_{ref}} + \bar{C}_p \cdot (T - T_{ref}) \quad (3.29)$$

Aplicaremos la **ley de Hess** que es una aplicación del primer principio de la termodinámica a las reacciones químicas. El calor de reacción Q es una función de estado.

$$Q = \Delta H_1 + \sum \Delta H_R^{T_{ref}} + \Delta H_2 \quad (3.30)$$

Donde la diferencia de calor sensible viene dada por:

$$\Delta H_1 = \sum_{i=1}^N x_{i,1} \cdot \bar{C}_{p,i} \cdot (T_{ref} - T_1)$$

$$\Delta H_2 = \sum_{i=1}^N x_{i,1} \cdot \bar{C}_{p,i} \cdot (T_2 - T_{ref}) \quad (3.31)$$

Y la variación de entalpía asociada a la reacción química:

$$\sum \Delta H_R^{T_{ref}} = \sum_{i=1}^N x_{i,2} \Delta H_{f,i}^{T_{ref}} - \sum_{i=1}^N x_{i,1} \Delta H_{f,i}^{T_{ref}} \quad (3.32)$$

De modo que el calor es positivo que gana calor del exterior ($Q > 0$) y negativo si el sistema pierde calor cediéndolo al exterior ($Q < 0$). En cuanto a la entalpía asociada a la reacción correspondiente a la ecuación Ecuación (3.32) la reacción se denomina **endotérmica** si $\sum \Delta H_R^{T_{ref}} > 0$ y **exotérmica** si $\sum \Delta H_R^{T_{ref}} < 0$. La entalpía de reacción a 1 atm y 298 K se denomina Entalpía de reacción normal o estandar (ΔH_R^o) y sus valores estan tabulados.

Debemos introducir un nuevo concepto, la **entalpía de combustión**. Esta entalpía es la variación de entalpía producida en la combustión completa de un mol o una unidad de masa de un compuesto a presión y temperatura constantes. Conceptualmente es sinónimo de calor de combustión (siempre libera calor).

$$\sum \Delta H_c^{T_{\text{ref}}} = \sum_{i=1}^N \Delta H_{c,R}^{T_{\text{ref}}} - \sum_{i=1}^N \Delta H_{c,P}^{T_{\text{ref}}} \quad (3.33)$$

4. Flujo de fluidos

4.1 Introducción

En la mecánica de fluidos mediante el experimento de **Reynolds** se obtuvo la expresión [Ecuación \(4.1\)](#) la expresión del **número de reynolds** R_e que nos permite conocer en qué régimen encontramos. El número de reynolds se define en la ecuación donde v es la velocidad en $\frac{m}{s}$, D es el diámetro en m, ρ es la densidad en $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ y μ es la viscosidad en $\frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{p} \cdot \text{s}}$, de modo que el número de reynolds es adimensional.

$$R_e = \frac{v \cdot D \cdot \rho}{\mu} \quad (4.1)$$

De modo que si $R_e < 2100$ estamos hablando de régimen laminar, si estamos en el caso $2100 < R_e < 10000$ estamos ante el régimen de transición y si $R_e > 10000$ estamos ante un régimen turbulento.

4.1.1 Régimen Laminar

Definimos **régimen laminar** como el régimen de flujo en el que las partículas de fluido recorren trayectorias paralelas sin entremezclarse, siendo el mecanismo de transporte exclusivamente molecular. Se da en fluidos con velocidades bajas o viscosidades altas, se cumple cuando el número de Reynolds es inferior a 2100. El perfil de velocidad en este régimen, teniendo en cuenta la [Figura 4.1](#) se representa, viene dado por:

$$v_x = v_{\max} \cdot \left[1 - \left(\left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \right] \quad (4.2)$$

En este caso se cumple que $\frac{v_{\text{media}}}{v_{\max}} = 0.5$.

4.1.2 Régimen Turbulento

El **régimen turbulento** es el régimen de flujo en el que las partículas de un fluido se entremezclan al azar, macroscópicamente, desplazándose con continuos cambios de dirección, aunque en promedio se mantenga una trayectoria definida. Es un mecanismo más efectivo que el laminar. Se da en fluidos con velocidades altas o viscosidades bajas. En el régimen turbulento el perfil de velocidad viene dado por:

$$v_x = v_{\max} \cdot \left(\frac{R - r}{R} \right)^{1/n} \quad (4.3)$$

En este caso $\frac{v_{\text{media}}}{v_{\text{max}}} = 0,8$. El valor de n dependerá del número de Reynolds $R_e = 4000$ se corresponde a $n = 6$, $R_e = 10000$ que se corresponde con $n = 10$ y $R_e = 3,2 \cdot 10^6$ con $n = 10$.

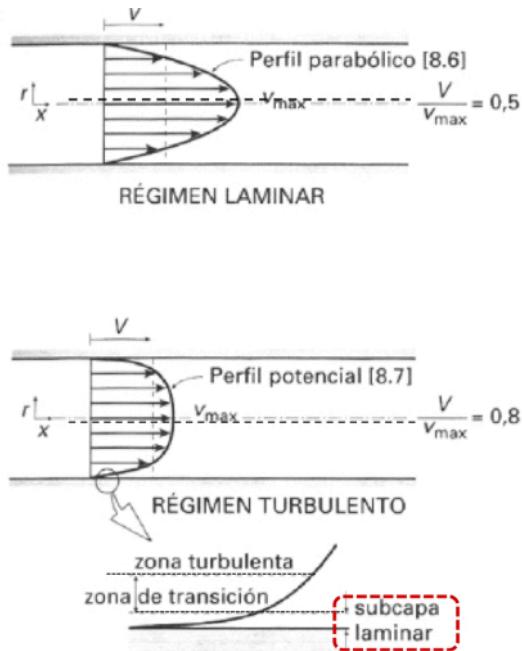


Figura 4.1: Representación del régimen laminar y el régimen turbulento.

4.2 Ecuación de continuidad

Suponemos que el fluido (gas o líquido) circula en régimen estacionario por un conducto, es decir, todas las magnitudes que definen la corriente del fluido permanecen constantes con relación al tiempo en cada punto del sistema. Aplicando el principio de conservación de la materia a dos puntos en una canalización, se llega a que la cantidad de materia que pasa por ambos puntos por unidad de tiempo (kg/s) es la misma; o bien, si designamos S al área de sección transversal a flujo, por densidad de fluido ρ y por su velocidad v podemos escribir para los puntos 1 y 2 llegamos a la **ecuación de continuidad**:

$$S_1 \cdot \rho_1 \cdot v_1 = S_2 \cdot \rho_2 \cdot v_2 \quad (4.4)$$

Esta ecuación podemos expresarla en función de diferentes magnitudes. Llamamos **velocidad másica** ($\text{kg} / \text{s m}^2$) a la relación $\frac{v}{\theta} = G$ siendo θ el volumen específico ($\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$) ($\theta = \frac{1}{\rho}$). Al cociente $\frac{Q}{\theta} = W$ lo nombraremos como **flujo de masa** ($\frac{\text{kg}}{\text{s}}$). Teniendo en cuenta estas dos relaciones podemos escribir la ecuación de continuidad como:

$$W = S_1 \cdot G_1 = S_2 \cdot G_2 \quad (4.5)$$

En el caso de que la **densidad sea constante** podemos decir que se trata de un **fluido incompresible**, reduciéndose la ecuación de continuidad a:

$$S_1 \cdot v_1 = S_2 \cdot v_2 \quad (4.6)$$

Recordemos que el caudal se define como la velocidad por la sección ($Q = v \cdot S$) de modo que la **ecuación de continuidad de un fluido incompresible** no es más que la conservación del caudal.

$$Q_1 = Q_2 \quad (4.7)$$

4.3 Balance de energía mecánica: Ecuación de Bernouilli

Recordamos la ecuación de conservación de la energía en estado estacionario véase [Ecuación \(4.8\)](#). En el caso de que no existe una variación de temperatura, la energía interna pertenece constante, de modo que se anula el término de la energía interna en dicha ecuación.

$$m \cdot g \cdot (z_2 - z_1) + \frac{1}{2} \cdot m^2 \cdot (v_2^2 - v_1^2) + m \cdot \left[\frac{P_2}{\rho_2} - \frac{P_1}{\rho_1} \right] = Q + W \quad (4.8)$$

En un sistema abierto en régimen estacionario, en el que solo se intercambia energía mecánica con el exterior, siendo nulos los intercambios caloríficos ($Q = 0$). Se puede aplicar el **teorema de las fuerzas vivas**: *en un sistema en movimiento, la variación de energía cinética es igual a la suma del trabajo realizado sobre el sistema por fuerzas externas y del trabajo realizado por las fuerzas interiores*.

En este caso podemos aplicar la ecuación de Bernouilli (estado estacionario, isotermo e incompresible) donde en la ecuación de conservación sustituimos Q por la energía perdida (es negativa) por fricción lateral, son las fuerzas viscosas

$$F_{\text{vis}} = -m \cdot \sum_i F_i \quad (4.9)$$

que tienen origen en la viscosidad del fluido, es un trabajo cedido por el exterior.

$$gz_2 - z_1 + \left(\frac{P_2 - P_1}{\rho} \right) + \frac{1}{2}(v_2^2 - v_1^2) + \sum F = W \quad (\text{J/kg\$}) \quad (4.10)$$

En régimen laminar podemos utilizar la **ecuación de Poiseuille**:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{32\mu \cdot v}{D^2} \quad (4.11)$$

De modo que las perdidas por rozamiento en las unidades de la ecuación de Bernouilli:

$$\sum F = \frac{\Delta P}{\rho} = \frac{32\mu \cdot v \cdot L}{\rho \cdot D^2} \quad (4.12)$$

En cambio, en régimen turbulento debemos usar la **ecuación de Fanning**:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{2 \cdot f \cdot \rho \cdot v^2}{D} \quad (4.13)$$

Donde f es el factor de rozamiento que en régimen laminar:

$$f = \frac{16\mu}{v \cdot D \cdot \rho} = \frac{16}{R_e} \quad (4.14)$$

Expresando en las unidades de Bernouilli:

$$\sum F = \frac{\Delta P}{\rho} = \frac{2 \cdot f \cdot v^2 \cdot L}{D} \quad (4.15)$$

Donde D es el **diámetro interno** y L la **longitud equivalente**.

4.3.1 Ecuación de Chen y Diagrama de Moody

Si la tubería tiene algún tipo de accesorios como llaves, codos, empalmes, etc., se producen pérdidas por fricción asociada a la presencia de los mismos. Estas pérdidas se pueden determinar por medio de gráficas que permiten determinar la longitud de tubo recto a que equivale el accesorio que consideremos. No hay más que sumarle a la longitud de la tubería recta, la equivalente a los accesorios para calcular las pérdidas por fricción. Podemos calcular el factor de fricción f a partir de la **ecuación de Chen o Diagrama de Moody**, para régimen turbulento. Llamaremos rugosidad relativa en conducciones a $\frac{\varepsilon}{D}$:

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 4 \cdot \log \left[\frac{\varepsilon}{3,7065 \cdot D} - \frac{5,0452}{R_e} \cdot \log \left[\frac{1}{2,8257 D} + 5,8506 \cdot R_e^{-0,8981} \right] \right] \quad (4.16)$$

La rugosidad relativa en conducciones ($\frac{\varepsilon}{D}$) se determina a través de datos experimentales, para cada tipo de material y diámetro de conducción.

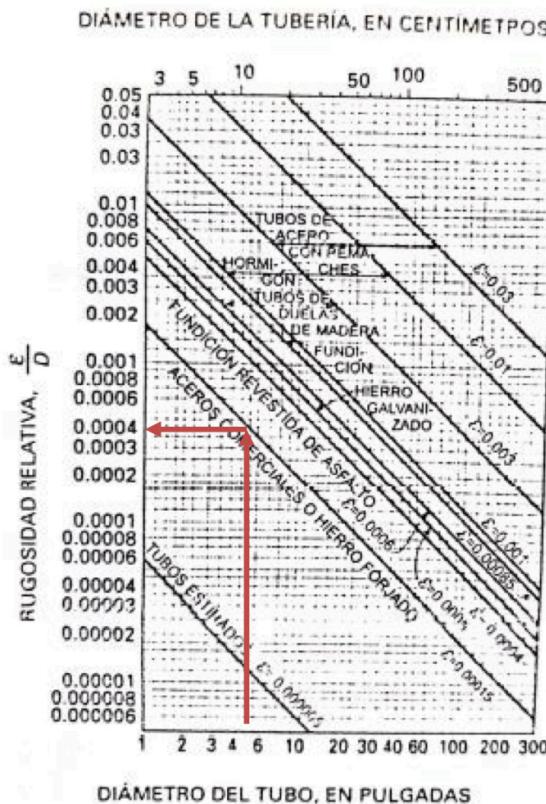


Figura 4.2: Ejemplo de determinación gráfica de la rugosidad relativa $\frac{\varepsilon}{D}$.

El coeficiente de fricción también se puede determinar mediante el **diagrama de Moody** mediante el número de Reynolds.

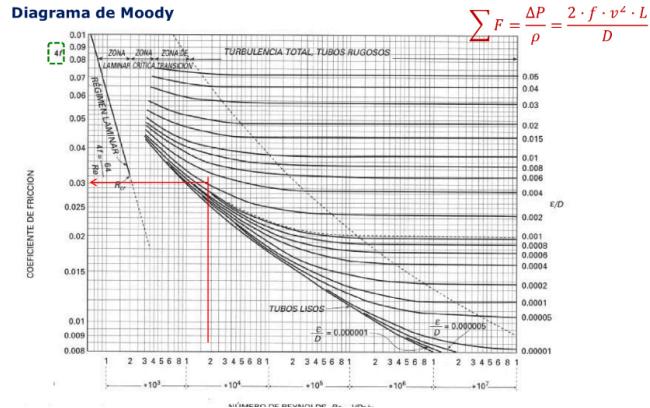


Figura 4.3: Diagrama de Moody para la determinación del coeficiente de fricción.

En este tema tenemos que tener clara la acción de una bomba y una turbina. Teniendo en cuenta que para un fluido incompresible y sin fricción, la ecuación de conservación de la energía es:

$$\left(\frac{P_2 - P_1}{\rho} \right) = \dot{W} \quad (4.17)$$

En presencia de una **bomba** el trabajo será positivo ($W > 0$) ya que $P_2 > P_1$, la bomba es la que realiza el trabajo sobre el sistema. En cambio, en una turbina el trabajo será negativo ($W < 0$), en este caso el trabajo es realizado por el fluido ($P_1 > P_2$).

5. Trasferencia de calor

5.1 Introducción

La mayoría de procesos químicos va a tener lugar un intercambio de energía, una transmisión del calor. La termodinámica trata de los sistemas en equilibrio, y, por tanto, permite predecir la cantidad de energía necesaria para hacer evolucionar el sistema de un equilibrio a otro. No predice la velocidad con que esto se produce. El estudio de la transmisión de calor permite establecer los mecanismos por los que esta transcurre y las correspondientes expresiones para el flujo de calor en cada caso concreto. La velocidad de transmisión de calor dependerá del tamaño del equipo, equipo auxiliar, material de conducción...

Algunos ejemplos donde es importante la transmisión de calor es en aislamiento térmico de tuberías, producción de calor en hornos, calderas ...

5.1.1 Conceptos Básicos

Existen dos mecanismos fundamentales en el transporte de cualquier propiedad extensiva: **transporte molecular** (conducción de calor, fruto de las colisiones individuales a escala molecular) y el **transporte turbulento** (convección de calor, resultado de los choques de proporción macroscópica de fluido cuando existe régimen turbulento).

Pero en transmisión de calor, hay un tercer mecanismo: la **radiación**, que a diferencia de los anteriores, no requiere ningún medio material, siendo óptimo en el vacío, pues en definitiva se trata de un mecanismo de propagación de una **onda electromagnética**.

La **temperatura** es una forma indirecta de medir la cantidad de energía térmica. Es una propiedad de un cuerpo. Se mide en grados de temperatura con un termómetro. Nunca se transmite.

En cambio, el **calor** es el transporte de energía térmica (flujo) y tiene que haber un gradiente de temperatura (del cuerpo de mayor temperatura al de menor temperatura). Se mide con un calorímetro y tiene unidades de energía (J).

El mecanismo de conducción de calor tiene lugar en los cuerpos sólidos y fluidos en reposo. Se produce como resultado de las interacciones moleculares, en las que las moléculas de mayor contenido energético ceden energía a la de menor contenido energético.

5.1.2 Flujo de Calor y Ley de Fourier

Cuando existe un gradiente de temperatura en un cuerpo, se produce la transmisión de calor por conducción desde una región de mayor temperatura hacia la de menor temperatura, siendo **el flujo de energía (q)** proporcional al gradiente de temperatura siguiendo la **ley de Fourier**.

$$q = -\kappa \cdot \frac{dT}{dx} (\text{W/m}^2) \quad (5.1)$$

Una condición termodinámica es que el flujo de calor se produce en la dirección en la que disminuye la temperatura, es decir, la dirección opuesta al gradiente de temperatura.



Figura 5.1: flujo de energía en presencia de un gradiente de temperatura.

La conductividad térmica, $\kappa (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$, de un material o de un fluido, es una propiedad física de este y representa la capacidad para transmitir calor por conducción, y depende fundamentalmente de la temperatura, aunque también de la presión en el caso de los gases. Indica mayor o menor facilidad del material para transmitir calor por conducción. La conducción ocurre cuando el calor se transmite de un cuerpo, a otro con diferente temperatura a través del mero contacto, sin que ocurra un desplazamiento de materia. Los metales son los mejores conductores de calor, si bien definen mucho unos de otros y resultan sensibles a impurezas o presencia de otros metales (aleaciones). Los gases resultan ser buenos aislantes térmicos, siempre que el único mecanismo de transmisión de calor sea la conducción.

La intensidad de paso de calor por conducción ($\frac{J}{s}$) se denomina **caudal de calor**. El proporcional al área de la sección normal, al flujo de calor, A , al gradiente de temperaturas y a la conductividad calorífica, κ .

$$Q = -\kappa \cdot A \cdot \frac{dT}{dx} \rightarrow Q = q \cdot A \quad (5.2)$$

En el caso de una **placa plana** resolviendo la ecuación diferencial correspondiente a la Ecuación (5.2) obtenemos que la expresión de del caudal de calor es:

$$Q = \kappa \cdot A \frac{T_1 - T_2}{x_2 - x_1} \quad (5.3)$$

Llamaremos espesor $e = x_2 - x_1$ de la placa. Además, la resistencia se define como $R = \frac{e}{\kappa \cdot A}$ de modo que podemos expresar el caudal de calor como:

$$Q = (\Delta T)(R) \quad (5.4)$$

Vemos que esta solución es análoga a la **ley de Ohm** de conducción eléctrica $I = \frac{\Delta V}{R}$.

Para el caso de combinación de placas planas, el caudal de calor será por la ley de Ohm:

$$Q = \frac{T_1 - T_2}{R_1} = \frac{T_2 - T_3}{R_2} = \frac{T_3 - T_4}{R_3} = \frac{T_1 - T_4}{R_1 + R_2 + R_3} \quad (5.5)$$

De modo que el caudal de calor cuando existe una combinación de placas:

$$Q = \frac{\Delta T_{\text{total}}}{\sum R_i} \quad (5.6)$$

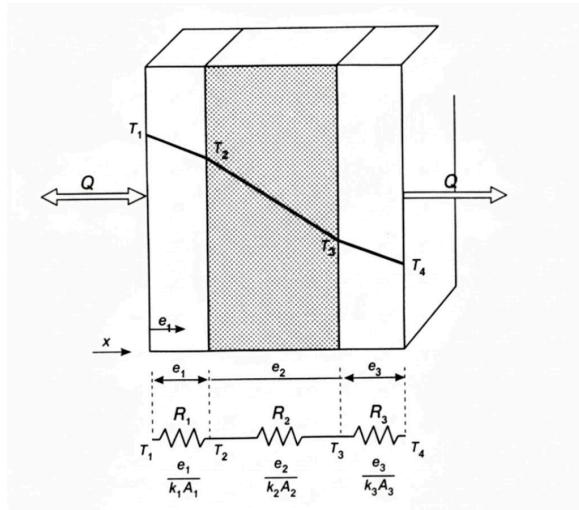


Figura 5.2: Conducción de calor a través de placas paralelas en serie

En el caso de que exista un mal contacto entre las placas se colará aire entre las placas de modo que aparece la resistencia de contacto, $R_c = \frac{1}{h_c A_c}$ la cual también se debe tener en cuenta. Llamamos h_c al coeficiente de contacto expresado en $(\frac{W}{m^2} \cdot K)$.

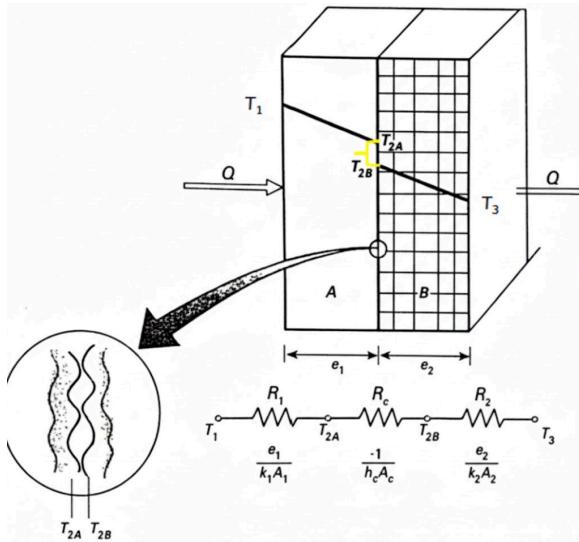


Figura 5.3: Resistencia de contacto en placas paralelas

En **superficies cilíndricas** el área de conducción se corresponde con $A = 2\pi rL$ si resolvemos la ecuación diferencial correspondiente llegamos a que el caudal de calor es:

$$Q = \frac{2\pi L \kappa}{Ln(r_2/r_1)} (T_1 - T_2) = \frac{\Delta T}{R} \quad (5.7)$$

Como vemos en este caso, la resistencia se corresponde con:

$$R = \frac{L \ln(r_2/r_1)}{2\pi L \kappa} \quad (5.8)$$

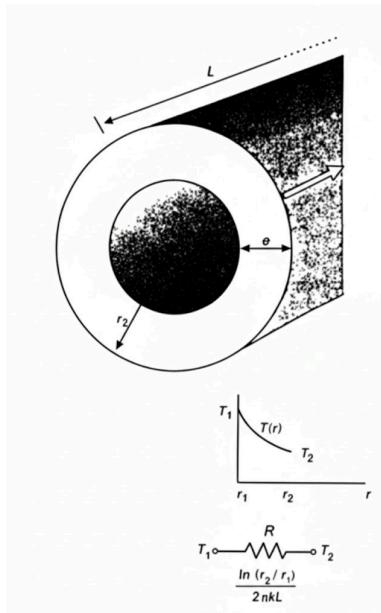


Figura 5.4: Conducción de calor en superficie cilíndrica.

La transmisión de calor se puede llevar a cabo mediante el mecanismo de **convección**. Este mecanismo se basa en la transmisión de calor en un fluido por efecto del movimiento de este, siendo sus moléculas portadoras de energía térmica. Si el movimiento se da por acción de una fuerza externa, hablamos de **convección forzada** y si se produce por la fuerza ascensional originada por una diferencia de densidad, causada por una diferencia de temperatura, se denomina **convección natural**.

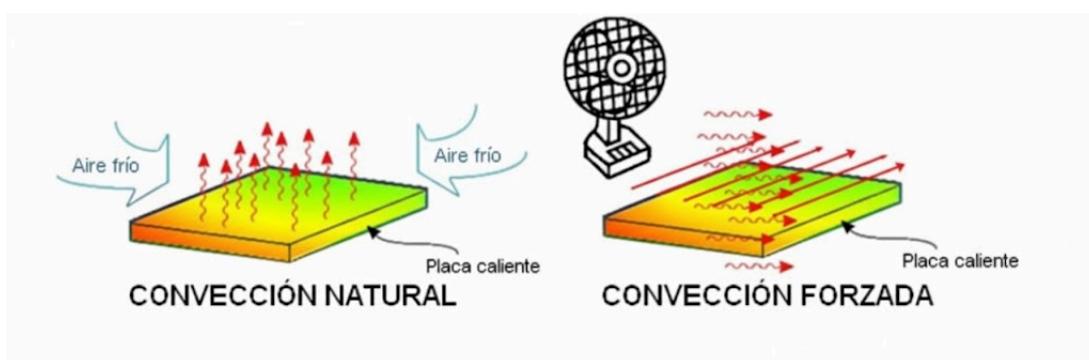


Figura 5.5: Tipos de convección

Cuando tenemos una placa a una temperatura superficial T_s y un fluido a una temperatura T_∞ que fluye paralelo a la placa. Como resultado de las fuerzas viscosas, la velocidad del fluido será cero en la pared (perfil de viscosidades por efecto de la viscosidad) y aumentará al alejarse de la superficie.

Puesto que la capa fina de película de fluido adyacente tiene velocidad nula, el calor debe transmitirse a través de ella por **conducción**, aplicándose la Ley de Fourier. La velocidad del fluido (u) afecta al gradiente de temperaturas, y, por tanto, a la rapidez con la que el fluido es capaz de eliminar el calor de la superficie.

El flujo de calor, q , por convección se determina en función del gradiente de la temperatura mediante la **ley de Newton del enfriamiento**:

$$q = h \cdot (T_s - T_\infty) \quad (5.9)$$

Siendo h , con unidades ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$), el coeficiente de transmisión de calor por convección.

5.1.3 Caudal de calor

El caudal de calor, Q , para una superficie de sección A , se determina:

$$Q = h \cdot A \cdot (T_s - T_\infty) = \frac{\Delta T}{R} \quad (5.10)$$

El coeficiente h dependerá de la velocidad del fluido, de la viscosidad y del resto de propiedades del fluido, así como de la geometría del sistema. En este caso también sigue la ley de Ohm con expresión para la resistencia $R = \frac{1}{h \cdot A}$.

También existe otro mecanismo de transmisión de calor asociado a la **radiación electromagnética** que emite un cuerpo en función de su temperatura. Dicha transmisión de calor no requiere de un medio material y es óptima en el vacío. El flujo de calor transmitido es proporcional a la temperatura del cuerpo (absoluta) elevada a la cuarta potencia (T^4). La radiación térmica se vuelve especialmente importante a temperaturas elevadas, sin embargo, todo cuerpo radia energía térmica a $T > 0K$.

Cuando dos cuerpos se encuentran a distinta temperatura (T_1 y T_2), intercambian energía térmica por radiación, y el intercambio viene dado por la **ley de Stefan-Boltzmann**:

$$Q = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot (T_1^4 - T_2^4) \quad (5.11)$$

Donde A es el área de intercambio de calor y σ es la constante de proporcionalidad de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5,669 \cdot 10^{-9} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$). Se introduce el término de emisividad ε (con valor entre 0 y 1) que es la fracción de radiación emitida con respecto a un cuerpo negro.

5.2 Coeficiente global de transmisión de calor

El dispositivo más sencillo para intercambiar calor entre un fluido frío y uno caliente separado por una pared sólida es el **intercambiador de calor**. La intensidad de paso de calor a través de un elemento diferencial de superficie de cambiador puede expresarse por:

$$dQ = U \cdot dA \cdot \Delta T \quad (5.12)$$

Donde U ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$) es el **coeficiente global de transmisión de calor** y se relaciona con la **resistencia calorífica total** por la ecuación:

$$UA = \frac{1}{\sum R} \quad (5.13)$$

Por tanto:

$$Q = U \cdot A \cdot (T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}) \quad (5.14)$$

Es equivalente a:

$$Q = \frac{T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}}{R_{\text{int}} + \sum_i^n R_i + R_{\text{ext}}} \quad (5.15)$$

De modo que, aplicado a la Figura 5.6:

$$\frac{1}{UA} = R_{\text{int}} + \sum_{i=1}^{i=3} R_i + R_{\text{ext}} = \frac{1}{h_{\text{int}}A} + \sum \frac{e_i}{k_i A} + \frac{1}{h_{\text{ext}}A} \quad (5.16)$$

Donde $U \cdot A$ ($\text{W} \cdot \text{K}^{-1}$) siempre es inferior a la contribución de cada una de las resistencias.

$$UA \leq h_{\text{int}}A \quad UA \leq h_{\text{ext}}A \quad UA \leq \frac{k_i A}{e_i} \quad (5.17)$$

En paredes cilíndricas, $U \cdot A$ estará referido a una de las superficies, interna o externa, pero cada una de las resistencias lo estará con respecto a su superficie de transmisión.

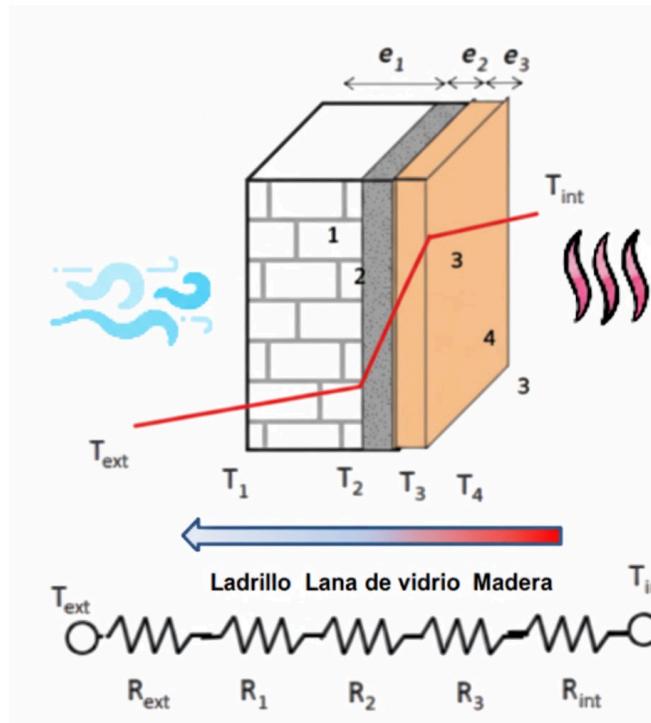


Figura 5.6: Transmisión de calor a través de placas paralelas de diferentes materiales.

6. Procesos de separación

6.1 Introducción

6.1.1 Conceptos Básicos

Existen dos tipos de mezclas: **mezcla heterogénea** y **mezcla homogénea**. Para separar una mezcla heterogénea se utilizan operaciones de separación mecánicas (filtración, decantación, centrifugación, sedimentación...). En cambio, para separar mezclas homogéneas se utilizan operaciones de separación por transferencia de materia a nivel molecular. (Destilación, evaporación, extracción, absorción, intercambio iónico...).

Una extracción por transferencia de materia es la extracción **sólido-líquido** en la cual los componentes de la fase sólida pueden separarse por disolución selectiva de la parte soluble (sóluto) contenida en el sólido en un disolvente adecuado (solvente). También recibe el nombre de **lixivación**.

Las operaciones básicas de transferencia de materia tienen como objetivo separar componentes de una mezcla monofásica en dos o más corrientes/productos de diferente composición. Un contacto adecuado que puede ser continuo o intermitente. En función de como sea el contacto, el método de estudio y diseño del equipo de separación es diferente. En el **contacto continuo** se integra del flujo de materia en toda el equipo (columna de relleno). En el **contacto discontinuo** se hace la separación por etapa.

En estas operaciones básicas de transferencia de materia, su actuación se produce sobre una **columna de alimento** formada por una mezcla de compuestos en una fase única, con el objetivo de separar *dos o más corrientes de diferente composición*. Para ello es necesario la presencia de una segunda fase inmiscible con el alimento que actúe como receptora de alguno de los compuestos que desean separar. En algunos casos esta segunda fase *se genera a partir de la inicial*, por evaporación o condensación, al cambiar las condiciones de presión o temperatura (destilación, recirculación, evaporación). En otros casos la segunda fase *aparece por adición* sin proceder de la mezcla original, es decir, añadiendo un disolvente adecuado (extracción, absorción).

Fases	Transf. materia	transf. materia y transf. calor	Trans. calor
G-L	Destilación o absorción	Humidificación	Evaporación
L-L	Extracción L-L		
L-S	Extracción S-L, filtración, adsorción	cristalización	
G-S	Adsorción	Secado, Liofilización	

Tabla 6.1: Clasificación de operaciones básicas físicas.

6.2 Relaciones de equilibrio

La destilación es una operación de separación en donde, mediante vaporización y condensación de una mezcla, se pueden separar componentes en función de su volatilidad. En mezclas binarias la destilación es una de las operaciones básicas más importantes. El objetivo de del diseño de las columnas de destilación es conseguir un producto de calidad requerida a un coste mínimo y producir dicho producto con un grado de pureza constante, aunque se produzca alguna variación en la composición de la mezcla de partida.

Los **diagramas de equilibrio** se representan las composiciones del líquido frente a las de vapor en equilibrio a presión total constante.

Si una **mezcla binaria** se encuentra en el interior de un recipiente cerrado a una **presión constante** P y esa mezcla se encuentra a una **temperatura** T_o y tiene una fracción molar x_A del componente **más volátil**, estará representada en un diagrama de equilibrio por un punto A (ver figura Figura 6.1).

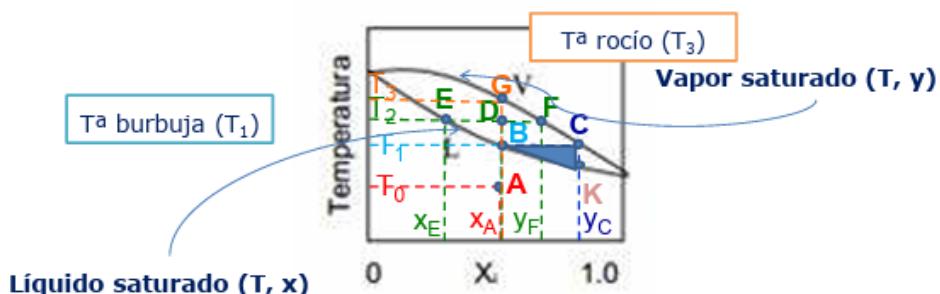


Figura 6.1: Diagrama de equilibrio líquido-vapor.

Si un vapor y un líquido de un componente puro están en equilibrio se denomina **presión de vapor**, la presión de vapor de una sustancia aumenta exponencialmente con la temperatura. A una temperatura dada, solo hay una presión en la que las fases L y V de una sustancia están en equilibrio. La **temperatura de ebullición** es la temperatura a la que hierve una sustancia, denominamos *temperatura de ebullición «normal»* cuando la presión es 1 atm.

Cuando se trata de disoluciones ideales, se pueden determinar los datos para la construcción de los diagramas de equilibrio a partir de las tensiones/presiones de vapor de los componentes puros según la **ley de Raoult**.

La presión de vapor parcial de cada componente de una mezcla ideal de líquidos es igual al producto de la fracción molar de dicho componente en la mezcla líquida (disolución) por la presión de vapor del componente puro a la misma temperatura.

$$p_A = x_A \cdot P_A \quad (6.1)$$

La **ley de Dalton o ley de las presiones parciales** ($p = p_A + p_B$), la presión p necesaria para que la mezcla hierva será:

$$P = x_A \cdot P_A + (1 - x_A) \cdot P_B \quad (6.2)$$

Como la *la fracción molar en la fase de vapor* es la relación entre la presión parcial y la presión total, tenemos:

$$y_A = \frac{p_A}{P} \quad y_B = \frac{p_B}{P} \quad (6.3)$$

Se denomina **volatilidad absoluta** de un componente en una mezcla a la relación entre su presión parcial de vapor y su concentración de la fase líquida, es decir:

- Volatilidad de A: $\alpha_A = p_A/x_A$
- Volatilidad de B: $\alpha_B = p_B/x_B$

Al cociente de las volatilidades del componente más volátil (A) y el menos volátil (B) se denomina **volatilidad relativa** (de A respecto a B) α_{AB} .

$$\alpha_{AB} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{y_A \cdot x_B}{y_B \cdot x_A} \quad (6.4)$$

El valor de volatilidad relativa nos indica como vamos a poder separar ambos componentes:

- $\alpha_{AB} \gg 1 \rightarrow \frac{y_A}{y_B} \gg \frac{x_A}{x_B}$ por lo que puede ser separado por destilación.
- $\alpha_{AB} \approx 1$ La separación es difícil.
- $\alpha_{AB} = 1$ la separación imposible por destilación simple (azeotropo).

6.3 Destilación

La destilación es una operación básica con la que se puede separar mezclas líquidas homogéneas. El proceso aprovecha las diferentes volatilidades de los componentes de la mezcla a separar. Se conoce como volatilidad a la tendencia de una sustancia a pasar de fase líquida a la gaseosa. Ejemplos de líquidos muy volátiles son la acetona, el alcohol y la gasolina.

La **destilación simple** consiste en la *destilación parcial* de una mezcla con *producción de vapor más rico en componentes más volátiles* que la mezcla inicial, quedando un residuo líquido más rico en componentes menos volátiles.

La **rectificación** es una operación (una forma de destilación) que consiste el hacer circular a contracorriente el vapor de una mezcla con el condensado procedente del mismo vapor, en un equipo denominado columna de rectificación. Las partes esenciales de una columna de rectificación son: la *columna* en sí, que es en donde se verifica el contacto íntimo entre el líquido y el vapor; el *calderín*, situado en la base de la columna en donde se hace hervir la mezcla a separar; y el *condensador de reflujo* situado en la cúspide de la columna, que se encarga de suministrar el líquido descendente para su contacto.

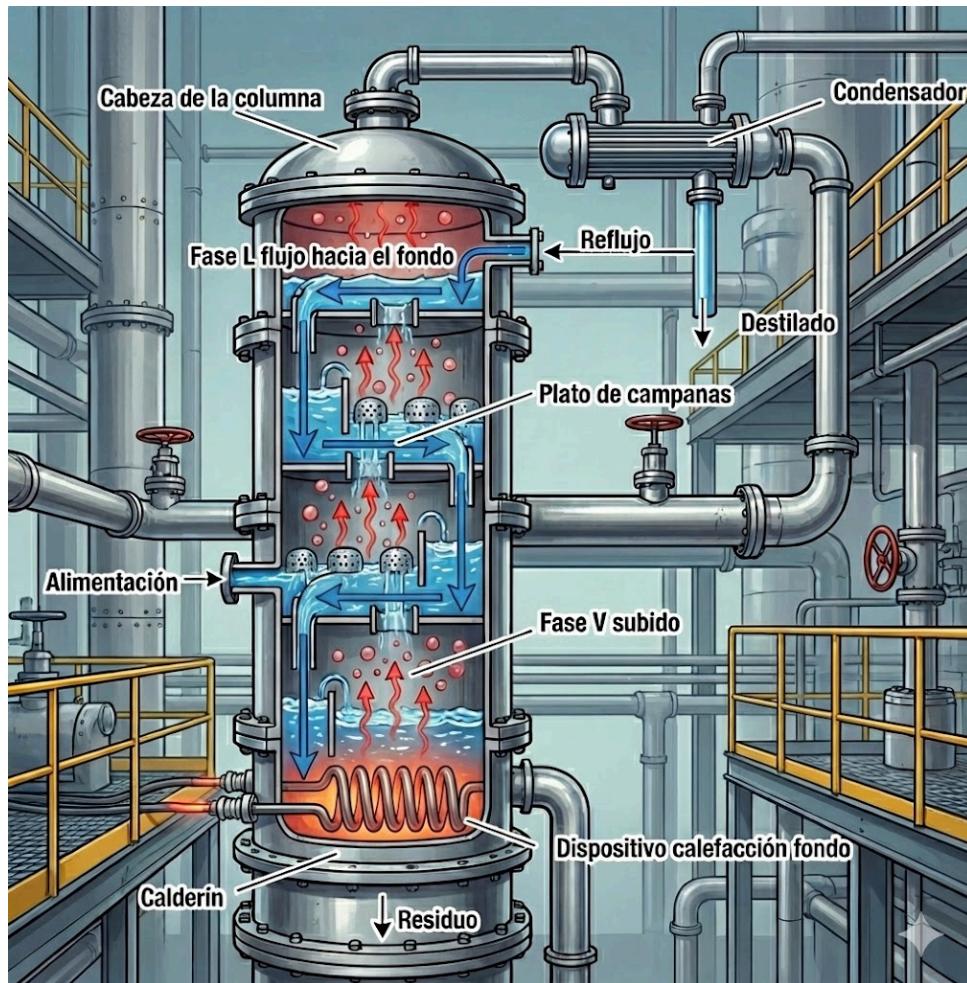


Figura 6.2: Columna de destilación y sus partes.

También debemos conocer el concepto de platos de borboteo. Estos retienen el líquido a través del cual se ve obligado a pasar el vapor.

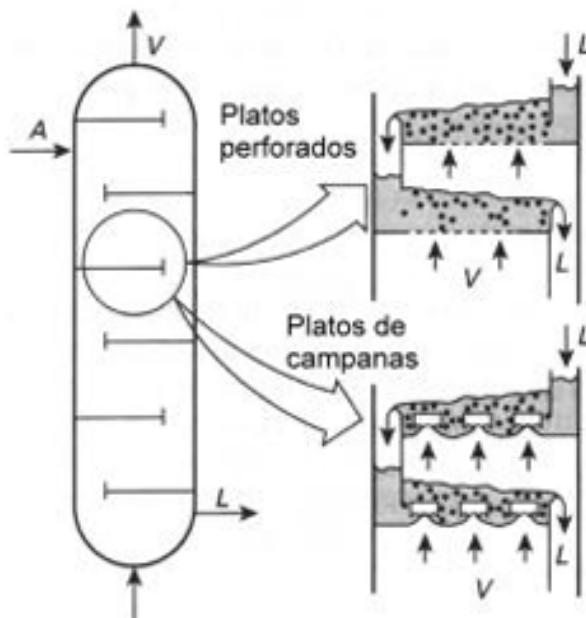


Figura 6.3: Platos de una columna de destilación.

Los **cuerpos de relleno** llenan el interior de la columna, verificándose el contacto entre fases sobre la superficie de estos cuerpos de relleno.

El vapor, a medida que asciende, se enriquece en el componente más volátil. El líquido, a medida que desciende, aumenta su concentración en el componente menos volátil. El punto de ebullición disminuye de abajo hacia arriba. Parte del vapor (V) que llega al condensador sale de la columna como destilado (D) y otra parte retorna a la columna como reflujo (L). En una columna de platos sobre los platos existe un equilibrio, por eso se denominan platos de equilibrio consiguiendo así los enriquecimientos mencionados. Podemos la relación de reflujo (R) como:

$$R = \frac{L}{D} \quad (6.5)$$

Parte del líquido que llega al calderín (\bar{L}) sale de la columna como producto de colas o residuo (B) y otra parte se devuelve al vapor recirculado (\bar{V}). Cuanto mayor es el vapor que se devuelve a la columna, más puro sale el residuo en el componente pesado menos volátil, pero se necesita mucha más energía.

$$RB = \frac{\bar{V}}{B} \quad (6.6)$$

Vamos a plantear los balances a las columnas. Balamence de materbashia global:

$$F = D + B \quad (6.7)$$

Balance de materia de componente:

$$F \cdot x_F = D \cdot x_D + B \cdot x_B \quad (6.8)$$

Y el balance de energía, teniendo en cuenta que el calderín (reboiler) consume energía y en el condensador se libera energía (C) :

$$F \cdot h_F - (D \cdot h_D + B \cdot h_B) + Q_R - Q_C = 0 \quad (6.9)$$

De tal modo que:

$$F \cdot h_F + Q_R = D \cdot h_D + B \cdot h_B + Q_C \quad (6.10)$$

Balance al condensador:

- Global de materia: $V = L + D$
- Global de componente: $V \cdot y_1 = (L + D)x_D \rightarrow y_1 = x_D$
- Balance de energía: $V \cdot h_V = (L + D)h_D + Q_C$
- Relación de reflujo $R = \frac{L}{D}$.
- Global de materia: $L = \bar{V} + B$
- Global de componente: $\bar{L}x_N = \bar{V}y_B + Bx_{\rightarrow} \bar{L} = L + F \rightarrow \bar{V} = V$
- Balance de energía: $\bar{L}h_N + Q_R = \bar{V}h_{B, \text{vapor}} + Bh_{B, \text{Liq}}$

6.3.1 Balance al calderín:

El **método Shortcut** es un método aproximado para el diseño de columnas de destilación, es la combinación de tres métodos: *fenske*, *Underwood* y *Gilliland*. Permite determinar el número de etapas mínimas requeridas para la operación, el reflujo mínimo y de operación y el plato de alimentación.

En cada una de las etapas hay equilibrio entre el líquido vapor. Si se aumenta el número de etapas, se mejora la separación pero se aumenta el coste de construcción de la columna. Es fundamental determinar el número de etapas para conseguir la separación deseada, esto se obtiene con la ecuación de **ecuación de Fenske**.

$$N_{\min} = \frac{\log \left[\left(\frac{x_A}{x_B} \right)_{\text{dest}} \right] - \log \left[\left(\frac{x_A}{x_B} \right)_{\text{res}} \right]}{\log \alpha_{AB}} \quad (6.11)$$

Donde N_{\min} indica la cantidad de contactos de equilibrio, incluyendo al vaporizador parcial necesario a reflujo total. En un sistema binario (AB) $x_B = 1 - x_A$ siendo $x_A = x$ la fracción molar del componente más volátil. Siendo la $\alpha_{\{AB\}}$ la volatilidad relativa promedio $\alpha_{\{AB\}} = \sqrt{\alpha_{\text{dest}} \cdot \alpha_{\text{res}}}$

$$N_{\min} = \frac{\log \left[\left(\frac{x}{1-x} \right)_{\text{dest}} \right] - \log \left[\left(\frac{x}{1-x} \right)_{\text{res}} \right]}{\log \alpha_{AB}} \quad (6.12)$$

N_{\min} es el número mínimo de etapas en el equilibrio, equivalente a una producción nula de Destilado y Residuo. El número real puede ser estimado como una aproximación por criterios económicos.

$$N = 2 \cdot N_{\min} \quad (6.13)$$

Aumentar la relación de reflujo $R = \frac{L}{D}$ conlleva mejorar la separación de la mezcla, aumento de los flujos en el interior de la columna, columna de mayor diámetro y mayor intercambio energético tanto en el calderín como en el condensador. La **ecuación de Underwood** permite calcular la relación mínima de reflujo necesaria. Para una mezcla binaria:

$$L_{min} = \frac{F \left[\frac{Dx_D}{Fx_F} - \alpha_F \frac{D(1-x_D)}{F(1-x_F)} \right]}{\alpha_F - 1} \quad (6.14)$$

Donde L_{min} es el caudal mínimo de reflujo y α_F es la volatilidad relativa promedio medida en las condiciones de alimentación.

Para el **reflujo mínimo** implicaría un número infinito de etapas de equilibrio. El reflujo real requiere de una corrección empírica considerando costes de operación y de construcción}.

$$R = 1,3 \cdot R_{min} \quad L = 1,3 \cdot L_{min} \quad (6.15)$$

Bibliografía

- [1] G. Calleja, F. García, A. de Lucas, D. Prats, y J. M. Rodríguez, *Introducción a la Ingeniería Química*. Madrid: Síntesis, 2008.
- [2] D. M. Himmelblau, *Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química*, 6.^a ed. Pearson, 2002.