

# Contenido

## PREFACIO

xvii

## 1 BALANCES DE MOLES

1

1.1	Definición de velocidad de reacción, $-r_A$	2
1.2	La ecuación general de balance de moles	6
1.3	Reactores por lotes	8
1.4	Reactores de flujo continuo	10
1.4.1	Reactor de tanque con agitación continua	10
1.4.2	Reactor tubular	11
1.4.3	Reactor de lecho empacado	14
1.5	Reactores industriales	16
	Resumen	25
	Preguntas y problemas	25
	Material del CD-ROM	31
	Lecturas complementarias	31

## 2 CONVERSIÓN Y TAMAÑO DEL REACTOR

33

2.1	Definición de conversión	33
2.2	Ecuaciones de diseño	34
2.2.1	Sistemas por lotes	34
2.2.2	Sistemas de flujo	37
2.3	Aplicaciones de las ecuaciones de diseño para reactores de flujo continuo	40
2.4	Reactores en serie	48
2.5	Algunas otras definiciones	56
	Resumen	59

Preguntas y problemas	62
Material del CD-ROM	66
Lecturas complementarias	67

### 3 LEYES DE VELOCIDAD Y ESTEQUIOMETRÍA 68

3.1	Definiciones básicas	68
3.1.1	<i>La constante de velocidad de reacción</i>	69
3.1.2	<i>El orden de reacción</i>	73
3.1.3	<i>Leyes de velocidad elementales y molecularidad</i>	75
3.1.4	<i>Reacciones reversibles</i>	77
3.1.5	<i>Leyes de velocidad y reacciones no elementales</i>	81
3.2	Estado actual de nuestro enfoque de dimensionamiento y diseño de reactores	83
3.3	Tabla estequiométrica	84
3.3.1	<i>Sistemas por lotes</i>	84
3.3.2	<i>Sistemas de reacción a volumen constante</i>	87
3.3.3	<i>Sistemas de flujo</i>	90
3.3.4	<i>Cambios de volumen al reaccionar</i>	92
3.4	Cómo expresar concentraciones en términos distintos de conversión	105
3.5	Reacciones con cambio de fase	107
	Resumen	111
	Preguntas y problemas	114
	Material del CD-ROM	123
	Lecturas complementarias	124

### 4 DISEÑO DE REACTORES ISOTÉRMICOS 125

4.1	Estructura de diseño para reactores isotérmicos	125
4.2	Aumento de escala de datos de un reactor por lotes en fase líquida para el diseño de un CSTR	129
4.2.1	<i>Operación por lotes</i>	129
4.2.2	<i>Diseño de CSTR</i>	137
4.3	Reactores tubulares	147
4.4	Caída de presión en reactores	153
4.4.1	<i>Caída de presión y ley de velocidad</i>	153
4.4.2	<i>Flujo a través de un lecho empacado</i>	154
4.4.3	<i>Reactores esféricos de lecho empacado</i>	168
4.4.4	<i>Caída de presión en tuberías</i>	173
4.5	Síntesis de una cedula química	174
4.6	Uso de $C_A$ (líquido) y $F_A$ (gas) en los balances de moles y las leyes de velocidad	176
4.6.1	<i>CSTR, PFR, PBR y reactores por lotes</i>	177
4.6.2	<i>Reactores de membrana</i>	182
4.7	Operación de reactores en estado no estacionario	187

4.7.1	<i>Arranque de un CSTR</i>	<b>189</b>
4.7.2	<i>Reactores semilotes</i>	<b>190</b>
4.7.3	<i>Destilación reactiva</i>	<b>197</b>
4.8	Reactores de recirculación	<b>200</b>
	Resumen	<b>202</b>
	Algoritmo de resolutor de EDO	<b>204</b>
	Preguntas y problemas	<b>205</b>
	Problemas de crítica de publicaciones	<b>219</b>
	Algunas ideas para evaluar lo que se lee	<b>220</b>
	Material del CD-ROM	<b>220</b>
	Lecturas complementarias	<b>222</b>

## **5 OBTENCIÓN Y ANÁLISIS DE DATOS DE VELOCIDAD**

**223**

5.1	Datos de reactores por lotes	<b>224</b>
5.1.1	<i>Método diferencial de análisis de velocidad</i>	<b>224</b>
5.1.2	<i>Método integral</i>	<b>235</b>
5.2	Método de velocidades iniciales	<b>239</b>
5.3	Método de vidas medias	<b>242</b>
5.4	Reactores diferenciales	<b>243</b>
5.5	Análisis de mínimos cuadrados	<b>250</b>
5.5.1	<i>Linearización de la ley de velocidad</i>	<b>250</b>
5.5.2	<i>Análisis de mínimos cuadrados no lineal</i>	<b>252</b>
5.5.3	<i>Análisis de mínimos cuadrados ponderado</i>	<b>261</b>
5.6	Planificación experimental	<b>262</b>
5.7	Evaluación de reactores de laboratorio	<b>263</b>
5.7.1	<i>Reactor integral (de lecho fijo)</i>	<b>264</b>
5.7.2	<i>Reactor por lotes con agitación</i>	<b>264</b>
5.7.3	<i>Reactor de sólidos contenidos con agitación (SCSR)</i>	<b>265</b>
5.7.4	<i>Reactor de tanque con agitación continua (CSTR)</i>	<b>265</b>
5.7.5	<i>Reactor de transporte a través</i>	<b>266</b>
5.7.6	<i>Reactor de transporte recirculante</i>	<b>266</b>
5.7.7	<i>Resumen de calificaciones de reactores</i>	<b>267</b>
	Resumen	<b>268</b>
	Preguntas y problemas	<b>269</b>
	Problemas de crítica de publicaciones	<b>279</b>
	Material del CD-ROM	<b>280</b>
	Lecturas complementarias	<b>280</b>

## **6 REACCIONES MÚLTIPLES**

**282**

6.1	Cómo maximizar el producto deseado en reacciones paralelas	<b>284</b>
6.1.1	<i>Cómo maximizar el parámetro de selectividad de velocidad <math>S</math> para un reactivo</i>	<b>285</b>
6.1.2	<i>Cómo maximizar el parámetro de selectividad de velocidad <math>S</math> para dos reactivos</i>	<b>288</b>

6.2	Cómo maximizar el producto deseado en reacciones en serie	291
6.3	Algoritmo para resolver reacciones complejas	295
6.3.1	Balances de moles	295
6.3.2	Velocidades de reacción netas	296
6.3.3	Leyes de velocidad	297
6.3.4	Estequiometría: velocidades de reacción relativas	297
6.3.5	Estequiometría: concentraciones	300
6.3.6	Paso de combinación	301
6.3.7	Reacciones múltiples en un CSTR	307
6.4	Cómo poner orden	315
6.5	La parte divertida	315
6.6	La región asequible (CD-ROM)	316
	Resumen	318
	Preguntas y problemas	320
	Problemas de crítica de publicaciones	335
	Material del CD-ROM	336
	Lecturas complementarias	337

## 7 CINÉTICA DE REACCIONES NO ELEMENTALES 339

7.1	Fundamentos	340
7.1.1	Intermediarios activos	340
7.1.2	Hipótesis de estado pseudoestacionario (PSSH)	342
7.2	Búsqueda de un mecanismo	344
7.2.1	Consideraciones generales	344
7.2.2	Rutas de reacción	352
7.3	Polimerización	354
7.3.1	Polimerización por pasos	356
7.3.2	Reacciones de polimerización en cadena	360
7.3.3	Modelado de un reactor de polimerización por lotes	368
7.3.4	Distribución de pesos moleculares	370
7.3.5	Polimerización aniónica	375
7.4	Fundamentos de reacciones enzimáticas	383
7.4.1	Definiciones y mecanismos	383
7.4.2	Ecuación de Michaelis-Menten	386
7.4.3	Cálculos de reactores por lotes	389
7.4.4	Inhibición de reacciones enzimáticas	391
7.4.5	Sistemas de enzimas múltiples y sustratos	392
7.5	Biorreactores	393
7.5.1	Crecimiento celular	394
7.5.2	Leyes de velocidad	396
7.5.3	Estequiometría	398
7.5.4	Balances de masa	400
7.5.5	Quimioestatos	404
7.5.6	Ecuaciones de diseño	404
7.5.7	Enjuagado	406

7.5.8	<i>Fermentación limitada por oxígeno</i>	<b>407</b>
7.5.9	<i>Aumento de escala</i>	<b>407</b>
	Resumen	<b>408</b>
	Preguntas y problemas	<b>410</b>
	Material del CD-ROM	<b>423</b>
	Problemas de crítica de publicaciones	<b>424</b>
	Lecturas complementarias	<b>424</b>

## **8 DISEÑO DE REACTORES NO ISOTÉRMICOS EN ESTADO ESTACIONARIO**

426

8.1	Justificación	<b>426</b>
8.2	El balance de energía	<b>427</b>
8.2.1	<i>Primera ley de la termodinámica</i>	<b>427</b>
8.2.2	<i>Evaluación del término de trabajo</i>	<b>429</b>
8.2.3	<i>Diseción de las velocidades de flujo molar en estado estacionario para obtener el calor de reacción</i>	<b>430</b>
8.2.4	<i>Diseción de las entalpías</i>	<b>432</b>
8.2.5	<i>Relaciones entre <math>\Delta H_{Rx}(T)</math>, <math>\Delta H_{Rx}^{\circ}</math> y <math>\Delta C_p</math></i>	<b>434</b>
8.2.6	<i>Capacidades caloríficas medias o constantes</i>	<b>435</b>
8.2.7	<i>Capacidades caloríficas variables</i>	<b>436</b>
8.2.8	<i>Calor añadido al reactor, <math>\dot{Q}</math></i>	<b>438</b>
8.3	Reactores de flujo continuo no isotérmicos	<b>440</b>
8.3.1	<i>Aplicación al CSTR</i>	<b>441</b>
8.3.2	<i>Reactor tubular adiabático</i>	<b>451</b>
8.3.3	<i>Reactor tubular en estado estacionario con intercambio de calor</i>	<b>458</b>
8.4	Conversión de equilibrio	<b>468</b>
8.4.1	<i>Temperatura adiabática y conversión de equilibrio</i>	<b>468</b>
8.4.2	<i>Temperatura de alimentación óptima</i>	<b>476</b>
8.5	Operación no adiabática de reactores: ejemplo de oxidación de dióxido de azufre	<b>478</b>
8.5.1	<i>Fabricación de ácido sulfúrico</i>	<b>478</b>
8.5.2	<i>Cantidades de catalizador</i>	<b>481</b>
8.5.3	<i>Configuración del reactor</i>	<b>482</b>
8.5.4	<i>Condiciones de operación</i>	<b>482</b>
8.6	Múltiples estados estacionarios	<b>490</b>
8.6.1	<i>Término de calor eliminado, <math>R(T)</math></i>	<b>491</b>
8.6.2	<i>Calor generado, <math>G(T)</math></i>	<b>492</b>
8.6.3	<i>Curva de ignición-extinción</i>	<b>493</b>
8.6.4	<i>Reacciones desbocadas</i>	<b>497</b>
8.6.5	<i>Análisis de bifurcación de estado estacionario</i>	<b>498</b>
8.7	Múltiples reacciones químicas no isotérmicas	<b>500</b>
8.7.1	<i>Reactores de flujo tapón</i>	<b>500</b>
8.7.2	<i>CSTR</i>	<b>504</b>
	Resumen	<b>507</b>

Preguntas y problemas	511
Problemas de crítica de publicaciones	530
Material del CD-ROM	530
Lecturas complementarias	532

## 9 DISEÑO DE REACTORES NO ISOTÉRMICOS EN ESTADO NO ESTACIONARIO

534

9.1	La ecuación general	534
9.2	Operación en estado no estacionario de CSTRs y reactores semilotes	535
9.2.1	Reactores por lotes	537
9.2.2	Operación adiabática de un reactor por lotes	537
9.2.3	Reactores CSTR, por lotes y semilotes transitorios con intercambiador de calor —temperatura ambiente no uniforme en el espacio	548
9.3	Acercamiento al estado estacionario	553
9.4	Control de reactores químicos	558
9.4.1	Caída del estado estacionario	558
9.4.2	Adición de un controlador a un CSTR	561
9.5	Reacciones múltiples no isotérmicas	566
9.6	Operación no estacionaria de reactores de flujo tapón	570
	Resumen	571
	Preguntas y problemas	572
	Material del CD-ROM	579
	Lecturas complementarias	580

## 10 CATÁLISIS Y REACTORES CATALÍTICOS

581

10.1	Catalizadores	581
10.1.1	Definiciones	582
10.1.2	Propiedades de catalizadores	583
10.1.3	Clasificación de catalizadores	588
10.2	Pasos de una reacción catalítica	591
10.2.1	Isotermas de adsorción	594
10.2.2	Reacción superficial	599
10.2.3	Desorción	601
10.2.4	Paso limitante de la velocidad	601
10.3	Síntesis de una ley de velocidad, mecanismo y paso limitante de la velocidad	603
10.3.1	¿La adsorción de cumeno limita la velocidad?	606
10.3.2	¿La reacción superficial limita la velocidad?	609
10.3.3	¿La desorción de benceno limita la velocidad?	610
10.3.4	Resumen de la descomposición de cumeno	612
10.3.5	Leyes de velocidad deducidas de la hipótesis de estado pseudoestacionario (PSSH)	616
10.3.6	Dependencia de la temperatura de la ley de velocidad	618
10.4	Diseño de reactores para reacciones gas-sólido	619

10.4.1	<i>Pautas básicas</i>	<b>619</b>	
10.4.2	<i>Las ecuaciones de diseño</i>	<b>619</b>	
10.5	<b>Análisis de datos heterogéneos para el diseño de reactores</b>		<b>620</b>
10.5.1	<i>Deducción de una ley de velocidad a partir de los datos experimentales</i>	<b>622</b>	
10.5.2	<i>Cómo encontrar un mecanismo congruente con las observaciones experimentales</i>	<b>623</b>	
10.5.3	<i>Evaluación de los parámetros de la ley de velocidad</i>		<b>624</b>
10.5.4	<i>Diseño de reactores</i>	<b>627</b>	
10.6	<b>Depositación química de vapores</b>	<b>631</b>	
10.7	<b>Desactivación de catalizadores</b>	<b>634</b>	
10.7.1	<i>Tipos de desactivación de catalizadores</i>		<b>636</b>
10.7.2	<i>Trayectorias temperatura-tiempo</i>	<b>647</b>	
10.7.3	<i>Reactores de lecho móvil</i>	<b>649</b>	
10.7.4	<i>Reactores de transporte a través (STTR)</i>		<b>655</b>
10.7.5	<i>Determinación del orden de desactivación</i>	<b>660</b>	
10.8	<b>Ingeniería de reacciones en la fabricación de dispositivos microelectrónicos</b>	<b>662</b>	
10.8.1	<i>Grabado</i>	<b>664</b>	
	<b>Resumen</b>	<b>665</b>	
	<b>Preguntas y problemas</b>	<b>668</b>	
	<b>Problemas de crítica de publicaciones</b>		<b>682</b>
	<b>Material del CD-ROM</b>	<b>683</b>	
	<b>Lecturas complementarias</b>	<b>684</b>	

## **11 EFECTOS DE DIFUSIÓN EXTERNOS SOBRE REACCIONES HETEROGÉNEAS**

686

11.1	<b>Fundamentos de transferencia de masa</b>	<b>687</b>	
11.1.1	<i>Definiciones</i>	<b>687</b>	
11.1.2	<i>Flux molar</i>	<b>687</b>	
11.1.3	<i>Primera ley de Fick</i>	<b>688</b>	
11.2	<b>Difusión binaria</b>	<b>689</b>	
11.2.1	<i>Evaluación del flux molar</i>	<b>689</b>	
11.2.2	<i>Condiciones de frontera</i>	<b>692</b>	
11.2.3	<i>Modelado de difusión sin reacción</i>	<b>692</b>	
11.2.4	<i>Dependencia de <math>D_{AB}</math> de la temperatura y de la presión</i>		<b>697</b>
11.2.5	<i>Modelado de la difusión con reacción química</i>	<b>698</b>	
11.3	<b>Resistencia externa a la transferencia de masa</b>	<b>699</b>	
11.3.1	<i>Coficiente de transferencia de masa</i>	<b>699</b>	
11.3.2	<i>Transferencia de masa a una sola partícula</i>		<b>702</b>
11.3.3	<i>Reacciones limitadas por transferencia de masa en lechos empacados</i>	<b>706</b>	
11.3.4	<i>Reacción limitada por transferencia de masa en superficies metálicas</i>	<b>714</b>	
11.4	<b>¿Qué sucedería si...? (Sensibilidad de parámetros)</b>		<b>715</b>
11.5	<b>El modelo de núcleo en contracción</b>	<b>719</b>	

11.5.1	<i>Regeneración de catalizador</i>	720	
11.5.2	<i>Disolución de partículas sólidas monodispersas</i>		724
11.5.3	<i>Flujo y disolución en medios porosos</i>	726	
	Resumen	728	
	Preguntas y problemas	729	
	Problema de artículo publicado	735	
	Problemas de crítica de publicaciones	735	
	Material del CD-ROM	735	
	Lecturas complementarias	736	

## 12 DIFUSIÓN Y REACCIÓN EN CATALIZADORES POROSOS

738

12.1	Difusión y reacción en gránulos de catalizador esféricos		739
12.1.1	<i>Difusividad efectiva</i>	739	
12.1.2	<i>Deducción de la ecuación diferencial que describe la difusión y reacción</i>	741	
12.1.3	<i>Cómo escribir la ecuación en forma adimensional</i>		743
12.1.4	<i>Solución de la ecuación diferencial para una reacción de primer orden</i>	746	
12.2	Factor de efectividad interno	747	
12.3	Cinética falsificada	753	
12.4	Factor de efectividad global	755	
12.5	Estimación de regímenes limitados por difusión y por reacción		758
12.5.1	<i>Criterio de Weisz-Prater para difusión interna</i>	758	
12.5.2	<i>Criterio de Mears para difusión externa</i>	761	
12.6	Transferencia de masa y reacción en un lecho empacado		761
12.7	Determinación de situaciones limitantes a partir de datos de reacción	767	
12.8	Reactores multifásicos	768	
12.8.1	<i>Reactores de suspensión</i>	769	
12.8.2	<i>Reactores de lecho escurrido</i>	783	
12.9	Reactores de lecho fluidizado	786	
12.10	La perspectiva general	787	
12.11	Reactores para depositación química de vapores	789	
	Resumen	793	
	Preguntas y problemas	795	
	Problemas de artículos publicados	804	
	Problemas de crítica de publicaciones	805	
	Material del CD-ROM	805	
	Lecturas complementarias	806	

## 13 DISTRIBUCIONES DE TIEMPOS DE RESIDENCIA EN REACTORES QUÍMICOS

809

13.1	Características generales	809	
13.1.1	<i>Función de distribución del tiempo de residencia</i>		811

13.2	Medición de la DTR	<b>812</b>
13.2.1	Entrada de pulso	<b>813</b>
13.2.2	Experimento de escalón con trazador	<b>818</b>
13.3	Características de la DTR	<b>819</b>
13.3.1	Relaciones integrales	<b>819</b>
13.3.2	Tiempo de residencia medio	<b>821</b>
13.3.3	Otros momentos de la DTR	<b>823</b>
13.3.4	Función de la DTR normalizada, $E\Theta$	<b>825</b>
13.3.5	Distribución de edad interna $I\alpha$	<b>826</b>
13.4	DTR en reactores ideales	<b>829</b>
13.4.1	DTRs en reactores por lotes y de flujo tapón	<b>829</b>
13.4.2	DTR en un solo CSTR	<b>829</b>
13.4.3	Reactor de flujo laminar	<b>831</b>
13.4.4	DTR de PFR/CSTR en serie	<b>833</b>
13.5	Modelado de reactores con la DTR	<b>836</b>
13.6	Modelos con cero parámetros	<b>838</b>
13.6.1	Modelo de segregación	<b>838</b>
13.6.2	Mezclado máximo	<b>844</b>
13.6.3	Efectos térmicos	<b>851</b>
13.7	Uso de paquetes de software	<b>851</b>
13.8	DTR y reacciones múltiples	<b>854</b>
13.8.1	Modelo de segregación	<b>854</b>
13.8.2	Mezclado máximo	<b>855</b>
	Resumen	<b>860</b>
	Preguntas y problemas	<b>861</b>
	Material del CD-ROM	<b>869</b>
	Lecturas complementarias	<b>870</b>

## 14 MODELOS PARA REACTORES NO IDEALES

871

14.1	Algunas pautas	<b>871</b>
14.2	Modelos de un parámetro	<b>872</b>
14.2.1	Modelo de tanques en serie	<b>873</b>
14.2.2	Modelo de dispersión	<b>877</b>
14.3	Modelos de dos parámetros. Modelado de reactores reales con combinaciones de reactores ideales	<b>893</b>
14.3.1	CSTR real modelado empleando cortocircuito y espacio muerto	<b>893</b>
14.3.1A	Resolución del sistema modelo para obtener $C_A$ y $X$	<b>894</b>
14.3.1B	Uso de un trazador para determinar los parámetros del modelo de CSTR con espacio muerto y cortocircuito	<b>895</b>
14.3.2	CSTR real modelado como dos CSTR con intercambio	<b>899</b>
14.3.2A	Resolución del sistema modelo para obtener $C_A$ y $X$	<b>900</b>
14.3.2B	Uso de un trazador para determinar los parámetros del modelo en un CSTR con volumen de intercambio	<b>900</b>
14.4	Uso de paquetes de software para determinar los parámetros del modelo	<b>901</b>

14.5	Otros modelos de reactores no ideales utilizando CSTRs y PFRs	904
14.6	Cómo saber si se puede usar la DTR o se necesita un modelo	904
	Resumen	907
	Preguntas y problemas	909
	Material del CD-ROM	916
	Lecturas complementarias	917
<b>Apéndice A</b>	<b><i>TÉCNICAS NUMÉRICAS</i></b>	<b>921</b>
A.1	Integrales útiles para diseño de reactores	921
A.2	Diferenciación gráfica por áreas iguales	922
A.3	Soluciones de ecuaciones diferenciales	924
A.4	Evaluación numérica de integrales	924
A.5	Paquetes de software	926
<b>Apéndice B</b>	<b><i>CONSTANTE DE LOS GASES IDEALES Y FACTORES DE CONVERSIÓN</i></b>	<b>927</b>
<b>Apéndice C</b>	<b><i>RELACIONES TERMODINÁMICAS EN LAS QUE INTERVIENE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO</i></b>	<b>929</b>
<b>Apéndice D</b>	<b><i>MEDICIÓN DE PENDIENTES EN PAPEL SEMILOGARÍTMICO</i></b>	<b>935</b>
<b>Apéndice E</b>	<b><i>PAQUETES DE SOFTWARE</i></b>	<b>936</b>
<b>Apéndice F</b>	<b><i>NOMENCLATURA</i></b>	<b>938</b>
<b>Apéndice G</b>	<b><i>DINÁMICA MOLECULAR DE REACCIONES QUÍMICAS</i></b>	<b>941</b>
G.1	Teoría de colisiones	941
G.2	Teoría de estado de transición	944
G.3	Dinámica molecular	948
<b>Apéndice H</b>	<b><i>PROBLEMAS ABIERTOS</i></b>	<b>953</b>
H.1	Diseño de un experimento de ingeniería de reacciones	953
H.2	Diseño de lubricantes eficaces	953
H.3	Reactor nuclear con base de durazno	953
H.4	Oxidación húmeda subterránea	954
H.5	Diseño de reactor para hidrosulfurización	954
H.6	Bioprocesamiento continuo	954

H.7	Síntesis de metanol	954
H.8	Quingombó de mariscos cajún	954

<b>Apéndice I</b>	<b><i>CÓMO USAR EL CD-ROM</i></b>	<b>956</b>
<b>Apéndice J</b>	<b><i>USO DE PAQUETES DE SOFTWARE PARA CÁLCULOS DE QUÍMICA</i></b>	<b>959</b>
	<b><i>ÍNDICE</i></b>	<b>961</b>
	<b><i>ACERCA DEL CD</i></b>	<b>969</b>