
A B C para **Comprender**
Reactores Químicos con Multireacción

Fernando Tiscareño Lechuga



INSTITUTO
TECNOLÓGICO DE CELAYA



EDITORIAL
REVERTÉ

Título de la obra
ABC para Comprender Reactores Químicos con Multireacción
© Dr. Fernando Tiscareño Lechuga
Profesor Investigador del Departamento de
Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Celaya
Inscrito en el Registro Público del Derecho de Autor
con Número de Registro: 03-2008-061709441800-01
D.R. © 2008

© REVERTÉ EDICIONES, S.A. DE C.V.
Río Pánuco No. 141, Col. Cuauhtémoc
06500 México, D.F.
T. + (52) 55 5533.5658
F. + (52) 55 5514.6799
reverte@reverte.com.mx
www.reverte.com

y

EDITORIAL REVERTÉ, S.A.
Loreto 13-15 Local B
08029 Barcelona, España
T. (3493) 419.33.36
F. (3493) 419.51.89
reverte@reverte.com
www.reverte.com

© INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA
Av. Tecnológico y A. García Cubas s/n
A.P. 57, C.P. 38010
Celaya, Gto.
www.itc.mx

ISBN 978-968-6708-76-9

Primera edición, 2008.

Todos los derechos reservados. Queda prohibida la reproducción total o parcial de esta obra por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, la fotocopia o la grabación, sin la previa autorización por escrito del editor.

Impreso en México. *Printed in Mexico.*

Impreso en Programas Educativos, S.A. de C.V.
Calz. de Chabacano No. 65, Local A
Col. Asturias, C.P. 06850
México, D.F.
Fecha: Julio 2008

Con todo mi amor a mis hijos *Nano* y *Nena*, y a mi *marida* Eréndira.

Con toda mi admiración al Prof. Charles G. Hill, Jr.

Con toda mi gratitud a los alumnos y ex-alumnos de licenciatura y posgrado en Ingeniería Química del Tecnológico de Celaya que se sumaron a este esfuerzo.

Prefacio

El porqué nos interesa un curso de diseño de reactores

Normalmente cuando se dicta una conferencia, se escribe algún artículo científico o, en este caso, un libro de texto. La introducción debe incluir una justificación poderosa, de tal manera que cuando se lea el enunciado referente al objetivo, no exista duda alguna de la relevancia de lo que se va a exponer. De igual modo, al comenzar un curso, el profesor emplea buena parte del tiempo del primer día de clases en explicar al alumno la importancia de la materia y de cómo encajarán los nuevos conocimientos en su formación profesional. La motivación es necesaria para que el alumno se esfuerce durante el resto del curso.

En los primeros semestres de la carrera de Ingeniería Química el alumno estudia materias que serán la base para comprender las asignaturas de los siguientes años. Las últimas materias son las que distinguen específicamente a esta disciplina de las demás. El pilar más importante son las matemáticas pero también se deben cubrir materias intermedias como química inorgánica y orgánica, termodinámica, fisicoquímica, balances macroscópicos y fenómenos de transporte. En apariencia sus tópicos son aislados y como el alumno a este nivel desconoce su utilidad, no se motiva para esforzarse en comprenderlos debidamente. Entre más sólidas sean sus bases, más sencillo será comprender los temas posteriores. Aquí, cabe apuntar que tal vez deba usar sinónimos para comprender como entender, aprender, discernir, saber o conocer; sin embargo, el matiz entre ellos me parece diferente. Personalmente creo que comprender va más allá que entender. En ingeniería lo deseable es digerir el conocimiento y encontrar su esencia; dicho de otra manera, no conformarse con saber una fórmula y cómo aplicarla matemáticamente, sino además comprender cómo se dedujo y las implicaciones de las suposiciones involucradas, para así tener la capacidad de discernir en qué condiciones puede emplearse.

La función fundamental del ingeniero químico en la sociedad es transformar la materia a gran escala. Él o ella saben de reactores y separadores, esa es nuestra esencia. Las materias que estudiamos nos forman para comprender cómo diseñar, operar, controlar y

optimizar plantas con equipos de separación y reactores químicos, incluidos los equipos para el cuidado ambiental que caen en una o ambas categorías. Nuestro entorno está lleno de objetos en los que se emplearon conocimientos de ingeniería química para su elaboración, por ejemplo: ropa, muebles y plásticos; aparatos electrónicos, eléctricos y mecánicos; pinturas, solventes y combustibles, entre otros. Incluso, la producción de gas y electricidad requiere de ellos. A grandes rasgos, los reactores son el corazón de una planta química mientras que el resto de los equipos son necesarios para acondicionar su alimentación o para separar los distintos productos y reactivos emitidos por ellos. La economía de una planta depende considerablemente de la eficiencia con que se operen los reactores. Con base en lo anterior podemos afirmar lo siguiente: Si a algún alumno de ingeniería química no le gustan los reactores químicos, simplemente cometió un error al seleccionar su carrera.

El porqué de este libro

El material contenido en este estudio ya ha sido abordado de excelente manera en distintas publicaciones de uso extendido; entonces surge la pregunta, ¿por qué escribir otro libro más?

Durante más de quince años he impartido el curso de diseño de reactores en el programa de posgrado del Instituto Tecnológico de Celaya, y en ese tiempo he notado que los alumnos egresados de distintas universidades y tecnológicos del país, llegan con serias deficiencias en sus conocimientos básicos de diseño de reactores. Problemas con una reacción y de primer orden, los tienen muy bien mecanizados y los “saben” resolver perfectamente, las lagunas comienzan cuando el problema no involucra el orden mencionado. Otro error muy común es que no distinguen las diferencias entre la solución matemática de reactores en fases líquida y gaseosa. Asimismo, una deficiencia generalizada -con contadas excepciones- estriba en que la gran mayoría tiene serias dificultades al momento de intentar resolver problemas con más de una reacción independiente. Aun cuando el alumno sigue un “procedimiento correcto”, la solución es con frecuencia equivocada por el simple error de no incluir correctamente algún coeficiente estequiométrico.

Es probable que al alumno de licenciatura se le enseñe reactores catalíticos por su importancia industrial, sin tener en cuenta que carece de bases sólidas en el estudio de reactores ideales homogéneos. Los modelos principales de reactores catalíticos utilizan las mismas suposiciones que los modelos ideales homogéneos, a nivel licenciatura las únicas diferencias son las unidades de la expresión de velocidad de reacción y la inclusión de algún factor de efectividad. En mi opinión, es preferible que un alumno conozca a profundidad

los reactores homogéneos, a que reciba información superficial sobre algunos aspectos de catálisis pero dejando serias lagunas en la comprensión fundamental de los reactores.

Estas opiniones y experiencias me indicaban que debía escribir un libro de texto que enseñara de manera apropiada los sistemas multireacción a nivel licenciatura. Prácticamente, cuando terminé los capítulos y problemas propuestos tuve la convicción de que era necesario extender su alcance a posgrado, porque también en ese nivel los alumnos muestran dificultades cuando intentan aplicar a los sistemas mencionados, la información disponible sobre reactores catalíticos heterogéneos. Antes de comenzar a escribir e inventar problemas, fue determinante saber que podría aportar un libro diferente, con sus fortalezas y debilidades, pero diferente. Al desarrollarlo, haciendo énfasis en los sistemas multireacción, me di cuenta de que existían lagunas en la literatura conocida y con el fin de cubrir las propuse algoritmos y métodos inéditos, por ejemplo: 1) método para encontrar las funcionalidades de las variables estequiométricas dependientes con base en avances de reacción; 2) método para determinar la estabilidad en reactores de tanque agitado con multireacción; 3) extensión del método de distribución de tiempos de residencia a sistemas multireacción; 4) algoritmo para evaluar velocidades simultáneas de reacción con un solo ciclo de convergencia, considerando efectos internos y externos; 5) modelo bidimensional de un reactor de lecho empacado en fase gaseosa y con velocidad superficial variable; 6) transformación del balance de masa en la burbuja para reactores en suspensión a una ecuación algebraica.

El porqué del título y de ejemplos con Multireacción

Con el término ABC se pretende remarcar que se presenta una metodología, un “abecedario” para estudiar y comprender los reactores químicos en presencia de reacciones simultáneas. También, se busca afrontar alguna crítica referente a la exclusión de reacciones reales en nuestro tratado, reconociendo que se trata principalmente de cinéticas ficticias.

Los ejemplos y problemas propuestos son originales, no han sido tomados ni adaptados de otros textos. Puesto que en México se realiza más análisis que diseño, en los ejercicios se incluyen aspectos que aparentemente hacen más larga la solución, pero que en realidad introducen elementos de análisis. Es primordial que el alumno obtenga bases sólidas sobre el efecto de las condiciones de operación sobre la conversión y la selectividad. Además, algunos ejemplos consideran temas sencillos de optimización. Una particularidad importante de la estructura del libro es que en los temas de cada sección se trata primero el caso de una reacción, e inmediatamente después se explican las implicaciones de los

sistemas multireacción. Los ejemplos con reacciones múltiples y su solución conllevan no sólo la necesidad de contar con una computadora y el software que resuelva ecuaciones diferenciales y ecuaciones no-lineales simultáneas, sino también tener especial cuidado al considerar los aspectos estequiométricos.

Aunque lo deseable sería contar con ejemplos basados completamente en reacciones de importancia industrial, recopilar los datos cinéticos reales lleva demasiado tiempo. Además, la mayoría de las expresiones cinéticas registradas en la literatura fueron obtenidas en reactores de laboratorio que no representan las condiciones de operación de una planta. Esta es una desventaja de los ejercicios y problemas propuestos que son básicamente del tipo ABC. Sin embargo, al conceptualizarlos y seleccionarlos se buscó que cada uno mostrase algún punto importante y no solamente describiera el procedimiento matemático de la solución. Considero que a pesar de ser cinéticos y compuestos hipotéticos, los ejercicios y problemas son adecuados para que el alumno comprenda el diseño y la operación de los reactores reales. Especialmente se determinó evitar los ejemplos y deducciones donde:

- Los números estequiométricos en las reacciones son 1; y
- donde el orden de reacción es 1.

Estas especificaciones han sido consideradas en otros textos porque con ellas se obtienen soluciones analíticas elementales. Sin embargo, mi experiencia académica me ha demostrado que el alumno por lo general no analiza la información y se confunde al abordar casos más complejos (cinéticas no-elementales o la presencia de sistemas con varias reacciones). En lugar de incluir ejemplos sencillos, decidí incluir ejemplos ilustrativos en los cuales se tenga que recurrir a tablas de integrales o a métodos numéricos. Los casos elementales con solución analítica se dejaron para los primeros problemas propuestos al final de cada capítulo.

En un curso de reactores químicos la capacidad de análisis se desarrollará en la medida que se estudien las implicaciones de los sistemas multireacción. Salvo en algunos casos isotérmicos y con cinéticas de primer orden, se emplean soluciones numéricas cuando hay varias reacciones. Si durante su formación académica los alumnos únicamente trabajan con problemas que involucran una reacción irreversible, es posible que el análisis resulte trivial: "Para aumentar la conversión aumentamos la temperatura, bajamos el flujo de alimentación, aumentamos la concentración de reactivo o catalizador, o aumentamos el volumen del reactor ... y ¡se acabó el 'análisis'!". El análisis comienza a disfrutarse cuando se consideran los efectos térmicos y de inertes para una reacción reversible; el reto mejora al incrementarse el número de reacciones debido a los compromisos existentes entre

conversiones y selectividades. Si existen perfiles de temperatura, las diferentes dependencias exponenciales de las constantes de velocidad y de equilibrio lo hacen cada vez más interesante. Cabe aclarar que en esta somera explicación de la dificultad del análisis no se han incluido otros efectos, como resistencias intra y extrapartícula a las transferencias de masa y calor que se abordan en la Parte II.

Normalmente el material que se abarca en un curso de diseño de reactores es tal que el alumno se pierde en procedimientos matemáticos para encontrar la solución analítica. Más que un curso de reactores parece un excelente repaso de matemáticas avanzadas. El alumno se enfrasca tanto en la parte matemática que pierde la esencia de lo que estudia y comete errores tan simples como no considerar las relaciones estequiométricas. La solución de los ejemplos debe ser más conceptual que matemático-analítica. Cabe subrayar que lo más importante en la formación del alumno es su capacidad de análisis. La expresión coloquial de encontrar una solución analítica no se refiere al análisis del problema, sino a la capacidad de utilizar álgebra, cálculo y ecuaciones diferenciales para encontrar una expresión numérica que refleje el resultado.

Comprender cómo se obtiene una ecuación es importante porque al entender las suposiciones involucradas se puede saber en qué condiciones es adecuado utilizar un modelo. Sin embargo, no debemos pensar en redescubrir el hilo negro cada vez que comencemos a resolver un problema. Hay ecuaciones que conviene tener presentes y saberlas sin deducirlas, pero siempre entendiendo su desarrollo. Para orientar al alumno, se han encerrado en un marco las ecuaciones que conviene memorizar.

Por otro lado, algunos aspectos que considero fundamentales se enfatizan en más de una ocasión. Tal vez, esto aburra a los estudiantes que captan las ideas al vuelo, por lo que pido disculpas. Sin embargo, prefiero correr este riesgo y pecar de redundante con tal de que algún lector reciba el mensaje en la segunda o tercera vez que reitere algún punto.

Los problemas que se proponen muestran los siguientes símbolos para indicar que la solución requiere o es:



Analítica y/o con operaciones convencionales en una calculadora.



Calculadora científica programable que resuelva ceros de una función, ecuaciones lineales simultáneas, ajuste a una línea recta e integre numéricamente.



Excel o algún paquete de matemáticas en computadora. Para los problemas de la Parte II, este símbolo puede indicar la necesidad de desarrollar programas de cómputo particulares.

Debo aclarar que la clasificación anterior no está directamente relacionada con la dificultad de solución. Un problema que requiere computadora puede ser muy simple de plantear mientras uno analítico puede requerir más tiempo y conocimientos.

Los “pequeños grandes errores”

Los signos de términos correspondientes a velocidades de reacción y los coeficientes estequiométricos juegan un papel fundamental en ingeniería de reactores. Al plantear los problemas o ejercicios de reactores es muy fácil que el alumno se equivoque en algún signo o coeficiente estequiométrico. Lo común es que se muestre muy indignado cuando se le otorgan pocos puntos del valor total de un problema y que esgrima el argumento: “sólo tuve un pequeño error en el problema”. Plantear los problemas es relativamente fácil mientras que resolverlos puede ser extremadamente complicado. Para fines didácticos, considero que los errores de planteamiento deben ser severamente penalizados mientras que los errores de cálculo pudieran pasarse por alto. No es aceptable que el alumno reclame: “nada más me equivoqué en un coeficiente o signo”; en ingeniería de reactores esto es crítico y debe cuidarse de manera especial, por ese “pequeño” signo o coeficiente el volumen de reactor o la conversión final seguramente estará, ahora sí, completamente mal.

Influencias académicas

Las influencias académicas descritas a continuación conciernen exclusivamente a mis conocimientos sobre ingeniería de reactores. Durante mis estudios de maestría en el Tecnológico de Celaya, tuve la fortuna de que el Prof. Joe M. Smith impartiera el curso de reactores. Su texto me parece excelente tanto para licenciatura como para posgrado. En particular, la mayoría de sus ejemplos y problemas incluyen cinéticas reales. En retrospectiva, ahora pienso: “¡qué bueno hubiera sido, para aprovechar mejor sus conocimientos, si en ese tiempo yo hablara un inglés más técnico o que él dominara más el español!”. De hecho, el Prof. Smith ofreció su clase en español, pero la barrera del lenguaje planteó problemas de comunicación. Una anécdota al respecto, durante la primera clase habló de la “rata de reacción” y, la verdad, no supe a qué se refería, “no me cayó el veinte”, hasta esa tarde que me puse a estudiar y leí en su texto: rate of reaction, que en su traducción a nuestra jerga significa velocidad de reacción.

En dos ocasiones tuve la suerte de asistir a los cursos que el Prof. Octave Levenspiel impartió en diferentes ediciones del Seminario Anual de Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Celaya. Debido a la brevedad de este evento no puedo afirmar que recibí una

influencia importante de su cátedra. Sin embargo, el estudio de sus libros enriqueció mi visión del diseño de reactores de manera decisiva; particularmente, su Omnibook me parece extraordinario. El contenido de sus libros es claro con ejercicios no-convencionales interesantes, aun cuando emplea reacciones del tipo ABC.

Durante mis estudios doctorales en la Universidad de Wisconsin tomé cursos sobre reactores químicos con los profesores Charles G. Hill, Jr., Warren E. Stewart y James A. Dumesic. El Prof. Stewart centró su interés en las herramientas computacionales para el tratamiento de sistemas complejos de reacción y ajuste de parámetros. El Prof. Dumesic, como experto en catálisis, abordó las técnicas de preparación y análisis para catalizadores sólidos, y la teoría cinética molecular enfocada a velocidades de reacción; además de referir cómo explicar mediante mecanismos de reacción las cinéticas observadas y cómo apoyarse de distintas técnicas espectroscópicas y de caracterización para elucidarlos. Sin embargo, la influencia técnica y didáctica más significativa la recibí del Prof. Charles G. Hill, Jr., quien fue mi asesor de tesis. No sólo me impactó la claridad y el dinamismo para explicar su cátedra, sino también su profesionalismo y calidad humana. Su libro es didáctico y está dirigido a estudiantes de licenciatura, los ejemplos y problemas en su mayoría se refieren a reacciones reales.

Concluyo esta sección comentando la siguiente influencia que fue cronológicamente la primera y la más determinante. Durante la licenciatura, al principio del curso de reactores, cometí la imprudencia de demostrarle al profesor que estaba equivocado; lo grave fue que lo hice frente a la clase. Creo que los profesores tenemos “derecho” a cometer errores alguna vez, pero este maestro inicialmente lo tomó de forma personal y endureció el nivel de los exámenes siguientes. Esto me orilló a intensificar mis estudios y a esforzarme en comprender el contenido de todos los libros que encontré en la biblioteca sobre el tema. Posteriormente, cuando el profesor nos enseñó los temas de reactores en fase gaseosa, cometió algunas inexactitudes conceptuales que logré detectar gracias a que había estudiado a conciencia. Antes del examen correspondiente, a puerta cerrada y con libros en mano, nos pusimos a discutir y aclarar las implicaciones de los fluidos compresibles. Desde entonces, Reactores Químicos es y ha sido mi materia favorita; por ello, estoy realmente agradecido con este profesor. Incluyo también este comentario porque aporta un elemento que justifica el hecho de que en esta obra se traten “por separado” a líquidos (fluidos incompresibles para nuestros fines) de gases.

Estructura del contenido

El contenido se divide en dos partes: la Parte I concierne a reactores homogéneos y comprende del Capítulo 1 al 6; la Parte II, con material recomendado para nivel de posgrado, se

enfoca en no-idealidades en los patrones de flujos y en reactores heterogéneos, se compone de los Capítulos 7 al 11. Ambas partes se complementa con 10 apéndices que contienen material de apoyo diverso.

Parte I. El Capítulo 1 plantea las bases estequiométricas para poder trabajar problemas con cinéticas en que intervenga más de un componente en la expresión cinética y/o que haya más de una reacción independiente. Un aspecto importante de la estructura es que se discuten en paralelo el tratamiento de problemas para una o varias reacciones buscando enfatizar las diferencias. El uso de la termodinámica para calcular las condiciones de equilibrio se presenta en el Capítulo 2. El Capítulo 3 describe los procedimientos para estimar los parámetros en expresiones de velocidad de reacción a partir de datos experimentales. Cabe aclarar que en ninguno de estos capítulos se lleva a cabo un tratamiento exhaustivo del equilibrio o la cinética, su enfoque supone que el lector ya cuenta con fundamentos, por lo que sólo se pretende complementar algunos aspectos importantes para diseño de reactores que normalmente no se cubren en los cursos previos. Los Capítulos 4 y 5 discuten los modelos ideales básicos de reactores isotérmicos para reacciones en fase líquida y gaseosa, respectivamente. Aunque el material contenido en ambos es conceptualmente idéntico, se presenta por separado con la intención de que el alumno perciba las diferencias conceptuales y en su solución matemática. El Capítulo 6 examina los efectos térmicos sobre los reactores ideales.

Parte II. El Capítulo 7 describe los modelos básicos para considerar no-idealidades en los patrones de flujo. Los Capítulos 8 y 9 se refieren a reactores catalíticos empacados. El primero se enfoca en las velocidades catalíticas de reacción y el segundo a la aplicación de las ecuaciones de diseño. El Capítulo 10 hace una breve descripción de reactores de lecho fluidizado. Finalmente, en el Capítulo 11 se realiza una introducción a los reactores de tres fases.

Respecto a los anexos, el Apéndice A contiene como material de apoyo las respuestas de todos los problemas propuestos. El Apéndice B muestra algunos ejemplos de la utilización de MathCad en la solución de problemas. Algunas de las integrales más usadas en la obtención de soluciones analíticas se incluyen en el Apéndice C. El Apéndice D concierne a la estimación lineal de parámetros. El Apéndice E describe brevemente la utilización de la herramienta Solver de Excel para optimizar parámetros de casos no-lineales sencillos. El Apéndice F resume las fórmulas más relevantes de la Parte I. El Apéndice G presenta una alternativa para evaluar con MathCad velocidades para reacciones simultáneas en presencia de efectos internos y externos. El apéndice H muestra una forma de solucionar, mediante MathCad, problemas que involucren sistemas de ecuaciones algebraicas locales dentro de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias. Por último, los Apéndices I y J incluyen códigos en FORTRAN de un modelo unidimensional que evalúa localmente

las velocidades de reacción con métodos de disparo y de un modelo bidimensional de lecho empacado que considera variación axial de la velocidad superficial, respectivamente. Aunque dichos códigos pueden ser fácilmente adaptables a distintos problemas, debe reconocerse que su inclusión se hizo con fines ilustrativos y no como simuladores generales e infalibles.

Agradecimientos

A lo largo del desarrollo de este libro y a través de sus diferentes versiones, la retroalimentación con los estudiantes fue valiosa porque me permitió pulir los contenidos. Un buen número de nuestros estudiantes de licenciatura y posgrado creyó en esta aventura y se unió participando activamente como críticos, revisores técnicos y editores. Es difícil nombrarlos a todos y, reconociendo mi mala memoria, no quiero pecar dejando de lado a alguno; por ello les digo ¡muchas gracias a todos!, creo que hemos hecho una excelente aportación con un libro diferente.

Mi intención no fue escribir un libro de nivel intermedio o avanzado para licenciatura. Sin embargo, reconozco que algunos problemas son elaborados o difíciles, aunque a primera vista todos se ven sencillos. De ahí que pensara en escribir un manual de soluciones que sirviera de apoyo al profesor. Para hacer el manual consideré importante involucrar a alumnos de licenciatura con el fin de demostrar que la Parte I es adecuada para ese nivel académico. Alejandra Rivas y Rafael Callejas aceptaron con entusiasmo participar en la elaboración de dicha parte del manual, y me ayudaron a depurar algunos de los problemas propuestos; agradezco su colaboración.

La redacción del contenido, por mucho, fue la parte fácil y rápida del esfuerzo para la realización de este libro. La mayoría del tiempo se empleó en crear nuevos problemas o en desarrollar algunos de los métodos propios. Cuando comencé a escribir la Parte II decidí involucrar a alumnos de posgrado para desarrollar los problemas, a sabiendas del tiempo que me había tomado generar los de la Parte I. Un buen número de problemas de la Parte II y dos de la Parte I, surgieron como proyectos que encargué a alumnos que cursaban estudios de posgrado en Ingeniería de Reactores. En esta situación imperó la consigna de ganar-ganar, pues durante todo el proceso los alumnos incrementaron sus conocimientos al mismo tiempo que estuvieron en supervisión e interacción constante conmigo. Las ideas para producir nuevos problemas se las asignaba muy específicas e incluso en muchos casos les explicaba también la metodología de solución. Es un orgullo reconocer que la mayoría de estos problemas son originales e interesantes; algunos se diseñaron como complemento para abordar tópicos que no se tratan en el libro. Invito al lector a no emitir juicios superficiales y a darse cuenta de que, a pesar de tratarse

de problemas ABC inventados, resultan altamente ilustrativos. Podrán decirme que mis problemas son deficientes, esta es una opinión respetable; pero nadie podrá acusarme de plagio pues ni siquiera adapté problemas de otros autores. El manual de soluciones de la Parte II es resultado de editar las soluciones presentadas por los alumnos que me ayudaron a desarrollar los problemas; algunos tuve que retrabajarlos y entonces fueron otros los alumnos que voluntariamente corroboraron los resultados y me apoyaron pasando en limpio la solución.

Poco a poco esta obra se ha empezado a conocer e incluso ya ha sido utilizada en algunas instituciones del país. Sin embargo, expreso mi reconocimiento al M.C. Guillermo Vidriales (ex alumno de nuestra maestría y en ese tiempo profesor de la BUAP) por ser el primer profesor que la empleó como libro de texto en un curso de licenciatura que impartió fuera del Instituto Tecnológico de Celaya. Asimismo, agradezco al Dr. Alberto Ochoa su sugerencia para abordar la condición frontera en la pared del balance de energía para el modelo bidimensional.

En estos seis años de escritura no habría sido posible avanzar sin el apoyo y las palabras de aliento de mis colegas y del personal administrativo, quiero agradecer ampliamente a todos y cada uno de mis compañeros y amigos del Departamento de Ingeniería Química. En particular, agradezco a los doctores Arturo Jiménez y Pedro Quitana por abrir brecha en la alternativa de coedición de libros, al Dr. Javier Alvarado por convencerme de emplear Latex, y al Dr. Eleazar Escamilla por promover la publicación final y por haber puesto el “dedo en la llaga” durante su gestión como jefe de nuestro departamento en cada evento de bienvenida de nuestra tradicional Donas y Café. Finalmente el apoyo más importante, quiero hacer constar mi agradecimiento al Instituto Tecnológico de Celaya y a su director, Ing. Heriberto Pfeiffer, por el respaldo para la publicación de este libro en coedición con Editorial Reverté.

FernandoTiscareño Lechuga
Celaya, Gto.

Índice General

| | |
|---|-----------|
| I Reactores Homogéneos | 1 |
| 1. Estequiometría | 3 |
| 1.1. Estequiometría para una Reacción | 4 |
| 1.1.1. Reactivo Limitante | 7 |
| 1.1.2. Conversión | 7 |
| 1.1.3. Avance de Reacción | 9 |
| 1.1.4. Resumen de las Variables Independientes y sus Relaciones para Una Reacción | 12 |
| 1.2. Estequiometría para Reacciones Múltiples | 15 |
| 1.2.1. Número de Reacciones Independientes | 16 |
| 1.2.2. Especies Dependientes como Funciones de Flujos o Concentraciones | 18 |
| 1.2.3. Especies Dependientes como Funciones de Conversiones | 24 |
| 1.2.4. Especies Dependientes como Funciones de Avances de Reacción . | 27 |
| 1.3. Recapitulación | 32 |
| 1.4. Problemas Propuestos | 33 |
| 2. Equilibrio Químico | 37 |
| 2.1. Constante de Equilibrio | 37 |
| 2.2. Equilibrio Químico para una Reacción | 41 |
| 2.2.1. Enfoque Termodinámico | 41 |
| 2.2.2. Enfoque Experimental | 43 |

| | |
|---|------------|
| 2.3. Efecto de la Temperatura | 51 |
| 2.4. Efecto de la Presión y los Inertes | 58 |
| 2.5. Equilibrio Químico para Reacciones Múltiples | 63 |
| 2.5.1. Regla de las Fases | 63 |
| 2.5.2. Equilibrio para Reacciones Múltiples | 65 |
| 2.6. Modificación de las Ecuaciones Implícitas | 72 |
| 2.7. Recapitulación | 77 |
| 2.8. Problemas Propuestos | 78 |
| 3. Velocidad de Reacción | 85 |
| 3.1. Definición de la Velocidad de Reacción | 85 |
| 3.2. Expresiones de Velocidad de Reacción | 88 |
| 3.2.1. Método Diferencial | 89 |
| 3.2.2. Método Integral | 95 |
| 3.3. Consistencia con la Termodinámica | 109 |
| 3.4. Ecuación de Arrhenius | 114 |
| 3.5. Ajuste para Reacciones Simultáneas | 123 |
| 3.6. Recapitulación | 133 |
| 3.7. Problemas Propuestos | 135 |
| 4. Reactores Ideales Isotérmicos en Fase Líquida | 147 |
| 4.1. Tipos de Reactores Homogéneos | 147 |
| 4.2. Definiciones | 149 |
| 4.2.1. Volumen de Reactor | 149 |
| 4.2.2. Tiempo de Retención | 150 |
| 4.2.3. Tiempo Espacial | 151 |
| 4.2.4. Tiempo de Residencia | 152 |
| 4.3. Ecuaciones de Diseño | 152 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 4.3.1. | Reactor por Lotes | 153 |
| 4.3.2. | Reactor Continuo de Tanque Agitado | 156 |
| 4.3.3. | Reactor de Flujo Pistón | 161 |
| 4.3.4. | Consideraciones Adicionales | 166 |
| 4.3.5. | Cómo Relacionar Velocidades de Reacción | 170 |
| 4.4. | Aplicación de las Ecuaciones de Diseño | 173 |
| 4.4.1. | Reactor por Lotes | 174 |
| 4.4.2. | Reactor de Tanque Agitado | 183 |
| 4.4.3. | Reactor de Flujo Pistón | 192 |
| 4.5. | Recapitulación | 204 |
| 4.6. | Problemas Propuestos | 205 |
| 5. | Reactores Ideales Isotérmicos en Fase Gaseosa | 217 |
| 5.1. | Variación de Flujo Volumétrico | 218 |
| 5.2. | Tiempo de Residencia para Fase Gaseosa | 224 |
| 5.3. | Efectos sobre la Concentración | 227 |
| 5.4. | Aplicación de las Ecuaciones de Diseño | 230 |
| 5.4.1. | Reactor por Lotes | 230 |
| 5.4.2. | Reactor de Flujo Pistón | 241 |
| 5.4.3. | Reactor de Tanque Agitado | 251 |
| 5.5. | Recapitulación | 259 |
| 5.6. | Problemas Propuestos | 260 |
| 6. | Reactores Ideales No-isotérmicos | 275 |
| 6.1. | Consideraciones Especiales | 277 |
| 6.2. | Operación Adiabática | 282 |
| 6.3. | Reactor por Lotes con Intercambio de Calor | 286 |
| 6.4. | Reactor de Tanque Agitado con Intercambio | 291 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 6.4.1. | Estabilidad de los Múltiples Estados Estacionarios | 294 |
| 6.5. | Reactor Tubular con Intercambio de Calor | 298 |
| 6.6. | Aplicación del Balance de Energía | 303 |
| 6.6.1. | Reactor por Lotes No-Isotérmico | 304 |
| 6.6.2. | Reactor de Tanque Agitado No-Isotérmico | 313 |
| 6.6.3. | Reactor Tubular No-Isotérmico | 325 |
| 6.7. | Recapitulación | 340 |
| 6.8. | Problemas Propuestos | 341 |
| II | Flujo No-Ideal y Reactores Heterogéneos | 357 |
| 7. | Patrones No-ideales de Flujo | 359 |
| 7.1. | Desviaciones del Flujo Ideal | 360 |
| 7.1.1. | Reactor de Tanque Agitado | 360 |
| 7.1.2. | Reactor Tubular | 361 |
| 7.2. | Obtención de Datos Dinámicos | 363 |
| 7.2.1. | Perturbaciones | 365 |
| 7.2.2. | Respuestas | 366 |
| 7.3. | Distribución de Tiempos de Residencia | 368 |
| 7.3.1. | Funciones de Probabilidad | 368 |
| 7.3.2. | Aplicación del Modelo | 374 |
| 7.4. | Flujo Laminar | 382 |
| 7.5. | Modelo de Dispersión Axial | 385 |
| 7.5.1. | Desarrollo del Modelo de Dispersión Axial | 386 |
| 7.5.2. | Estimación del Parámetro de Dispersión | 394 |
| 7.6. | Modelo de Tanques Agitados en Serie | 397 |
| 7.7. | Extensión de los Modelos a Fase Gaseosa | 399 |
| 7.8. | Comparación entre los Modelos | 401 |

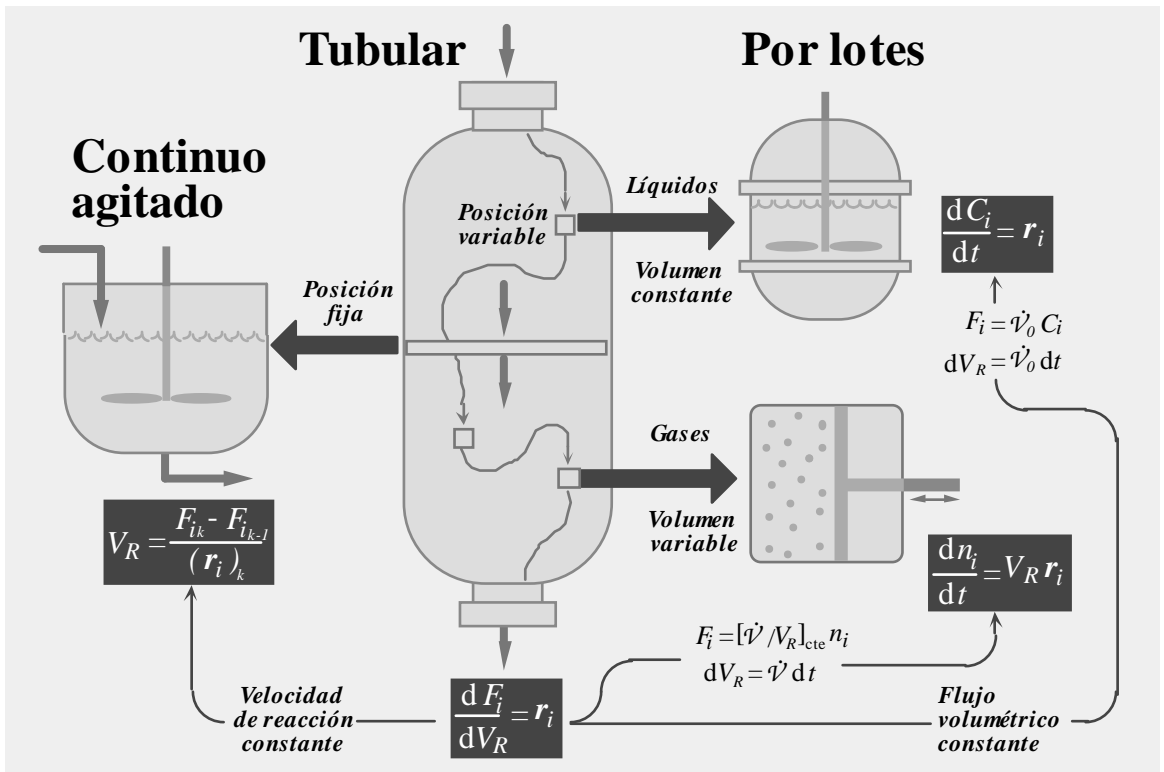
| | |
|---|------------|
| 7.9. Recapitulación | 406 |
| 7.10. Problemas Propuestos | 407 |
| 8. Velocidad Catalítica de Reacción | 413 |
| 8.1. Pasos en una Reacción Catalítica | 414 |
| 8.2. Velocidad Intrínseca de Reacción | 417 |
| 8.2.1. Isoterma de Langmuir | 417 |
| 8.2.2. Mecanismos de Reacción | 420 |
| 8.2.3. Cinéticas de Hougen-Watson | 422 |
| 8.2.4. Modelo del Estado Estacionario de Especies Intermedias | 431 |
| 8.3. Transferencia de Masa Intrapartícula | 434 |
| 8.3.1. Difusividad Efectiva | 434 |
| 8.3.2. Propiedades Físicas | 436 |
| 8.3.3. Balance Diferencial de Masa | 438 |
| 8.3.4. Factor de Efectividad Isotérmico | 440 |
| 8.3.5. Velocidad para Varios Reactivos | 451 |
| 8.3.6. Velocidades para Varias Reacciones | 453 |
| 8.3.7. Método Alternativo para Calcular la Velocidad Promedio | 454 |
| 8.3.8. Energía de Activación Aparente | 455 |
| 8.4. Transferencia de Masa Extrapartícula | 463 |
| 8.5. Transferencia de Calor Intrapartícula | 468 |
| 8.6. Transferencia de Calor Extrapartícula | 481 |
| 8.7. Ventajas de Converger Condiciones Superficiales | 484 |
| 8.8. Recapitulación | 489 |
| 8.9. Problemas Propuestos | 491 |
| 9. Reactores de Lecho Empacado | 511 |
| 9.1. Modelos Unidimensionales | 512 |

| | |
|---|------------|
| 9.2. Modelo Bidimensional | 529 |
| 9.3. Recapitulación | 553 |
| 9.4. Problemas Propuestos | 554 |
| 10. Reactores de Lecho Fluidizado | 567 |
| 10.1. Descripción del Modelo K-L | 570 |
| 10.2. Parámetros del Modelo K-L | 571 |
| 10.3. Recapitulación | 584 |
| 10.4. Problemas Propuestos | 585 |
| 11. Reactores Multifásicos | 589 |
| 11.1. Reactores en Suspensión | 590 |
| 11.1.1. Velocidades de Reacción y Transferencia | 593 |
| 11.1.2. Ecuaciones de Diseño | 599 |
| 11.2. Reactores de Lecho Percolador | 609 |
| 11.2.1. Velocidades de Reacción y Transferencia | 612 |
| 11.2.2. Ecuaciones de Diseño | 615 |
| 11.3. Recapitulación | 626 |
| 11.4. Problemas Propuestos | 628 |
| III Apéndices | 647 |
| A. Respuestas de los Problemas Propuestos | 649 |
| B. Ejemplos de Solución con MathCad | 673 |
| C. Integrales y Ecuaciones Diferenciales | 683 |
| D. Estimación Lineal de Parámetros | 685 |

| | |
|---|------------|
| E. Herramienta Solver de Excel | 689 |
| F. Formulario para la Parte I | 695 |
| G. Velocidades con Ambas Resistencias | 697 |
| H. Diferenciales con Algebraicas Locales | 703 |
| I. Código del Modelo Unidimensional | 709 |
| J. Código del Modelo Bidimensional | 721 |

PARTE I

Reactores Homogéneos



Representación de la reciprocidad entre los modelos ideales de reactores homogéneos.

Capítulo 1

Estequiometría

La descripción matemática de un reactor químico involucra balances de energía y ecuaciones de diseño. Las ecuaciones de diseño son balances de masa y se tiene una ecuación de diseño independiente por reacción global independiente. Para reactores no-isotérmicos, será necesario considerar además un balance de energía para la cámara de reacción. En el diseño de reactores normalmente se tiene una variable independiente natural. Esto anterior está acotado a reactores ideales y suponiendo un modelo unidimensional en el caso de los reactores tubulares. Para los reactores por lotes, la variable independiente es el tiempo. Para los reactores homogéneos continuos, la variable independiente natural es el volumen de reactor. Debe aclararse que algunas veces se prefiere trabajar la distancia como variable independiente en los reactores tubulares, pero dado un diámetro, trabajar distancia o volumen es conceptualmente lo mismo.

Las ecuaciones de diseño incluyen expresiones de velocidad de reacción que a su vez involucran concentraciones o presiones parciales de reactivos y productos. Antes de proceder a resolver dichas ecuaciones es necesario reducir el número de variables. La estequiometría es la herramienta principal que nos va a permitir relacionar las concentraciones o flujos de las especies dependientes a las concentraciones o flujos de las especies *independientes*. Una vez que se tenga un número de ecuaciones algebraicas y/o diferenciales que iguale al número de variables independientes, se puede proceder a buscar una solución.

En el resto del capítulo a ciertas composiciones, concentraciones, flujos molares o número de moles se les va a referir como *variables independientes*. Esto no debe confundirse con lo que se mencionó anteriormente referente a las variables independientes *naturales* que son el volumen o el tiempo. A estas composiciones o flujos se les va a referir como

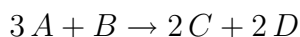
independientes porque, para un sistema de reacciones globales independientes¹, el resto de las composiciones o flujos de reactivos y productos se pueden escribir como funciones de estas variables independientes mediante la estequiometría. Una vez que se utilizan las ecuaciones de diseño de los distintos reactores, estas composiciones que llamaremos *independientes* en este capítulo, se tornarán *dependientes* del tiempo o volumen, según el tipo de reactor.

Esta breve introducción ha presentado una visión muy general de los cálculos asociados al diseño de reactores. Con ella se busca solamente mostrar al lector la importancia del material contenido en este capítulo. No debe preocuparnos si esta introducción no ha quedado del todo clara a este nivel, es muy probable que algunos de los conceptos y aclaraciones presentadas en este capítulo tendrán sentido sólo hasta que se haya comprendido el material presentado en capítulos posteriores.

1.1. Estequiometría para una Reacción

Contar con bases sólidas en estequiometría es fundamental para la buena comprensión del diseño de los reactores químicos. La estequiometría nos va a permitir hacer los balances **molares** de una manera estructurada evitando errores. Debido a que la estequiometría se basa en el concepto de mol^2 , es conveniente especificar las concentraciones y los flujos en unidades molares y, si se requieren datos para masa o flujos volumétricos, hacer las conversiones pertinentes al final de los cálculos. Los números estequiométricos son el concepto fundamental que nos va a permitir establecer las relaciones entre los cambios en el número de moles de los distintos reactivos y productos.

Dada la siguiente reacción global:



de acuerdo a nuestra comprensión del concepto *mol*, sabemos que por cada mol de *A* que reacciona, se consumirán 0.333 moles de *B* y se producirán 0.667 moles tanto de *C* como de *D*. Planteando un sistema en que al inicio sólo había *A* y *B* en proporciones estequiométricas, por ejemplo, 6 moles de *A* y 2 moles de *B*, mentalmente podemos hacer las siguientes determinaciones simples:

1. *A* y *B* se consumirán en la misma proporción respecto a sus cantidades iniciales;

¹Ver Sección 1.2.1.

²*Mol* es una unidad de masa del Sistema Internacional de Unidades que equivale a 6.022×10^{23} moléculas o átomos. La relación entre la masa (en gramos) por mol la conocemos como *peso molecular* o *peso atómico* según sea el caso.

2. Cuando A se agote, B se agotará en el mismo instante; y
3. El número de moles de C y D serán idénticos en todo momento.

El problema se complica si en la alimentación tenemos: 2 moles de A , 2 moles de B , 3 moles de C y 1 mol de D ; y queremos saber el número de moles presentes de cada especie cuando 1 mol de A ha reaccionado. Aunque podemos hacer el cálculo mental, ahora nos cuesta un poco más de trabajo y debemos tener más cuidado porque es más fácil equivocarse.

Si tu respuesta fue: 1 mol de A , 1.66 moles de B , 3.66 moles de C y 1.66 moles de D ; tu respuesta es correcta. El cálculo para A es trivial: 2 moles iniciales menos 1 que reaccionó. El cálculo para B es como sigue:

$$\begin{aligned} \text{moles de } B &= \left(\begin{array}{c} \text{moles de } B \\ \text{iniciales} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{moles de } A \text{ que} \\ \text{reaccionaron} \end{array} \right) \cdot \left(\frac{\text{moles de } B \text{ que reaccionan}}{\text{moles de } A \text{ que reaccionan}} \right) \\ &= 2 - 1 \times \frac{1}{3} = 1.66 \end{aligned}$$

Debe notarse que el término $\frac{\text{moles de } B \text{ que reaccionan}}{\text{moles de } A \text{ que reaccionan}}$ está dado por los coeficientes de la reacción.

El cálculo para C es como sigue :

$$\begin{aligned} \text{moles de } C &= \left(\begin{array}{c} \text{moles de } C \\ \text{iniciales} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{moles de } A \text{ que} \\ \text{reaccionaron} \end{array} \right) \cdot \left(\frac{\text{moles de } C \text{ producidos}}{\text{moles de } A \text{ que reaccionan}} \right) \\ &= 3 + 1 \times \frac{2}{3} = 3.66 \end{aligned}$$

El cálculo para D es análogo, lo único diferente son sus moles iniciales. Comparando las dos ecuaciones anteriores se puede enfatizar que el cambio de signo del último sumando se debe a que en el primer caso, B también es reactivo mientras que en el último, C es producto. Analizando los cálculos anteriores para tratar de estructurarlos se puede concluir lo siguiente:

$$\frac{n_{A0} - n_A}{3} = \frac{n_{B0} - n_B}{1} = \frac{n_C - n_{C0}}{2} = \frac{n_D - n_{D0}}{2}$$

donde n es el número de moles y el subíndice 0 denota las condiciones iniciales o en la alimentación. O bien,

$$\frac{n_A - n_{A0}}{-3} = \frac{n_B - n_{B0}}{-1} = \frac{n_C - n_{C0}}{2} = \frac{n_D - n_{D0}}{2}$$

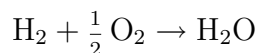
Lo anterior es válido siempre y cuando exista sólo *una* reacción global. Al describirla para una reacción general se tiene que:

$$\frac{n_A - n_{A0}}{\nu_A} = \frac{n_B - n_{B0}}{\nu_B} = \frac{n_C - n_{C0}}{\nu_C} = \frac{n_D - n_{D0}}{\nu_D} = \dots \quad (1.1)$$

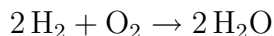
donde la letra griega Nu, ν_i , se define como el *coeficiente estequiométrico*.

El coeficiente estequiométrico, ν_i , depende de cómo está escrita la reacción global. La siguiente convención permite generalizar su aplicación: el coeficiente estequiométrico es positivo para productos y negativo para reactivos.

Una reacción *global* balanceada puede multiplicarse y dividirse por cualquier constante y seguir siendo válida. Por ejemplo, la combustión de hidrógeno puede escribirse como:



Los coeficientes estequiométricos del hidrógeno y el oxígeno son -1 y $-\frac{1}{2}$, respectivamente. Sin embargo, la misma reacción puede escribirse de muchas maneras, digamos:



Ahora los coeficientes estequiométricos para el hidrógeno y el oxígeno son -2 y -1. Una reacción se puede escribir de cualquier manera, siempre y cuando esté balanceada, y los resultados serán idénticos si se utilizan los números estequiométricos correctos correspondientes a la forma en que esté escrita la reacción. Como veremos a continuación, existen conceptos como el *avance* o *extensión de reacción* los cuales están supeditados a cómo está escrita una reacción y también existen conceptos, como la *conversión*, que no dependen de ello.

Generalizando la Ecuación 1.1:

$$n_j = n_{j0} + \frac{\nu_j}{\nu_i} \cdot (n_i - n_{i0}) \quad (1.2)$$

La Ecuación 1.2 nos permite evaluar el número de moles del resto de las especies en función del número de moles de la especie independiente, normalmente reactivo limitante se prefiere como especie independiente. Debe tenerse muy claro que esta ecuación sólo es válida cuando existe *una* reacción independiente. También debe notarse que el valor de la relación entre coeficientes estequiométricos, $\frac{\nu_j}{\nu_i}$, será idéntico sin importar cómo se escribió la reacción.

La Ecuación 1.2 puede utilizarse para reactores continuos con flujos molares en lugar de número de moles, o también con concentraciones en caso de densidades constantes (para líquidos bajo condiciones normales o para gases solamente si T y P son constantes y $\sum \nu_i = 0$).

1.1.1. Reactivo Limitante

Es muy importante detectar al reactivo limitante, no hacerlo puede llevar a soluciones equivocadas que pudiéramos seguir utilizando sin percatarnos. En el ejemplo de la sección anterior, ¿cuál es el reactivo limitante, A o B ? La alimentación es equimolar, 2 moles de cada reactivo; sin embargo, se consumen 3 moles de A por cada mol de B . A se agotaría primero y, por lo tanto, corresponde al reactivo limitante. Debe recalarse que no necesariamente el reactivo que se escribe como primer término de la reacción ni el que se encuentra en menor proporción en la alimentación es el limitante. Cuando sólo una reacción está presente, el reactivo limitante se puede detectar haciendo cero su número de moles y verificando cuál de los reactivos tiene la menor relación entre su número de moles presente en la alimentación y el valor absoluto de su número estequiométrico.

Para una reacción independiente, el reactivo limitante cumple con:

$$\min \left\{ \frac{n_{A0}}{-\nu_A}, \frac{n_{B0}}{-\nu_B}, \dots \text{ para todo reactivo} \right\} \Rightarrow \text{Reactivo limitante}$$

Retomando ejemplo de la sección anterior para una alimentación de 2 moles de A y 2 moles de B . Si no detectamos que A es el reactivo limitante y hacemos el cálculo con la Ecuación 1.2 del número de moles de A presentes cuando exista 1 mol de B , el resultado es -1 mol. Masas negativas así como concentraciones negativas carecen de cualquier significado físico. Nuevamente, es importante detectar al reactivo limitante y basar los cálculos en éste porque los errores en operaciones matemáticas en que se presentan “masas negativas” no siempre son detectables.

1.1.2. Conversión

La conversión representa la fracción de un reactivo en la alimentación que ha reaccionado. Este concepto es esencial para los reactores en los cuales deseamos transformar materia prima en productos de mayor valor agregado o útiles como productos intermedios para

otros procesos. La fracción conversión se define como:

$$f_{rl} \equiv \frac{n_{rl0} - n_{rl}}{n_{rl0}} \quad (1.3)$$

donde n es el número de moles, el subíndice 0 nuevamente se refiere a condiciones iniciales, y el subíndice rl se emplea en lugar de A , que es comúnmente utilizado en otros textos, para enfatizar que debe referirse al **reactivo limitante**. Debe hacerse una clara distinción entre *fracción conversión* y *conversión*. Normalmente la conversión se expresa en porcentaje y para obtener esta cifra se multiplica por 100 al resultado de la ecuación anterior. Cuando se menciona una conversión del 60% y/o su valor es mayor que 1 no existe duda. Sin embargo, aunque no es común que conversiones tan bajas sean atractivas, cuando se reporta un valor menor a 1 y no se escribe el símbolo “%”, por ejemplo, 0.75, entonces puede crearse confusión si se trata de una conversión del 75% o 0.75%. La recomendación es la siguiente: trabajar siempre con *fracción conversión*, especificarlo claramente y referirse a ella con la variable f . En caso de referirse a porcentaje, nunca olvidarse de incluir su símbolo después de la cifra.

Es muy común que el alumno asocie la conversión a la siguiente definición y crea que es válida para todos los casos:

$$¿ f_{rl} = \frac{C_{rl0} - C_{rl}}{C_{rl0}} ? \quad (1.4)$$

donde C se refiere a la concentración. Ésta no es una definición sino un resultado si el volumen, V , es constante. Aunque es menos claro a este nivel, la Ecuación 1.4 también es adecuada cuando la densidad del fluido puede considerarse constante en reactores continuos operados isotérmicamente e isobáricamente³. A continuación se hace la demostración de que si se supone volumen constante⁴, la Ecuación 1.4 resulta equivalente a la verdadera definición dada por la Ecuación 1.3:

$$f_{rl} = \frac{n_{rl0} - n_{rl}}{n_{rl0}} = \frac{C_{rl0} \cdot V_0 - C_{rl} \cdot V}{C_{rl0} \cdot V_0} \dots \text{si } V_{cte} = \frac{(C_{rl0} - C_{rl}) \cdot V}{C_{rl0} \cdot V} = \frac{C_{rl0} - C_{rl}}{C_{rl0}}$$

Ahora pasemos a obtener el número de moles de todas las especies en función de la fracción conversión. Despejando la Ecuación 1.3 tenemos:

$$n_{rl} = n_{rl0}(1 - f_{rl}) \quad (1.5)$$

³Si se trata de líquidos es común suponer que la densidad es independiente de la temperatura. Sin embargo, en el caso de gases, la densidad puede variar por causa de: cambios de temperatura y caídas de presión. En el caso de que $\sum \nu_i \neq 0$, esto es, que exista cambio en el número de moles, entonces si P y T son constantes, aunque la densidad puntual sea constante, el flujo volumétrico aumentará si $\sum \nu_i > 0$ o disminuirá si $\sum \nu_i < 0$. Esto debe quedar claro al estudiar el material del Capítulo 5.

⁴Constante se va a abreviar como *cte* en el resto del texto.

Sustituyendo este resultado en la Ecuación 1.2 y cambiando el subíndice i por rl , se obtiene

$$n_j = n_{j0} + \frac{\nu_j}{-\nu_{rl}} n_{rl0} f_{rl} \quad (1.6)$$

En la ecuación anterior pueden utilizarse flujos molares en lugar de número de moles para reactores continuos, o también concentraciones en caso de densidades constantes (para líquidos o, si T y P son constantes y $\sum \nu_i = 0$, con gases). Debe notarse en la ecuación anterior que el coeficiente estequiométrico de reactivo limitante se multiplica por un signo negativo y que $-\nu_{rl}$ es positivo⁵.

1.1.3. Avance de Reacción

El *avance* o *extensión de reacción* es un concepto muy útil para establecer relaciones entre las distintas especies y lograr poner todas las concentraciones o flujos⁶ como funciones de una o más variables independientes. El avance de reacción para una reacción se define como:

$$d\xi \equiv \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (1.7)$$

Analizando la definición y notando que incluye el concepto *coeficiente estequiométrico* puede uno anticipar que por lo tanto también **depende de cómo está escrita la reacción**. El avance de reacción siempre será positivo si la reacción se realiza en la dirección en que está escrita. Debe notarse que un avance de reacción *negativo* sí tiene significado físico, esto se interpreta visualizando que la reacción avanza, según está escrita, de productos a reactivos⁷.

El concepto de conversión es adecuado cuando se tiene un sola reacción o cuando existen reacciones paralelas en las cuales se consume *un reactivo limitante*. En sistemas más complejos es preferible trabajar con *avances de reacción*. Integrando la Ecuación 1.7 y sustituyendo condiciones iniciales en las cuales se conoce el número de moles y el avance de reacción inicial es cero; la siguiente ecuación es aplicable cuando existe sólo

⁵Esto resulta conveniente a la hora de escribir las ecuaciones de diseño para los distintos reactores ideales y una reacción independiente.

⁶Concentraciones se prefieren en los casos más simples pero flujos es la mejor opción en el caso de reacciones simultáneas en fase gaseosa.

⁷Para que el *avance de reacción* pueda tener un valor negativo se requiere que: 1) la reacción sea reversible; 2) se realice en dirección contraria a la cual está escrita; y 3) todos los productos se encuentren presentes en la alimentación.

una reacción:

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad (1.8)$$

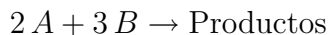
Analizando la Ecuación 1.7 y tomando en cuenta la forma diferencial de la Ecuación 1.1, se puede visualizar al avance de reacción como los moles generados de un producto hipotético⁸ con número estequiométrico +1 y 0 moles iniciales. A estos moles hipotéticos, aunque lo más preciso sería llamarlos moles-de-avance-de-reacción, por conveniencia se les referirá simplemente como *moles de reacción* en el resto del texto. Aunque la siguiente aclaración será relevante al Capítulo 6 donde se tratan reactores *no-isotérmicos*, podemos adelantar que algunas veces el calor de reacción no está referido a ningún producto o reactivo específico sino a cómo esta escrita la reacción y se reportan unidades de energía por *mol de reacción*. Nuevamente, *mol de reacción* no se refiere necesariamente a ninguna especie que participa realmente en la reacción, salvo que por coincidencia exista algún producto con número estequiométrico +1 y 0 moles iniciales presentes.

La relación entre el *avance de reacción* y la *fracción conversión* la obtenemos igualando la Ecuación 1.5 a la Ecuación 1.8 cuando $i = rl$ y despejando:

$$\xi = \frac{n_{rl0} f_{rl}}{-\nu_{rl}} \quad (1.9)$$

Ambos conceptos son diferentes. Como sabemos, la *conversión* no depende de cómo está escrita la reacción mientras que el *avance* sí. Sin embargo, el valor numérico de ambos será idéntico sólo en el caso de que el número de moles iniciales del rl o su base de cálculo sea igual al valor absoluto del coeficiente estequiométrico del rl , esto es, $n_{rl0} = -\nu_{rl}$ moles.

La fracción conversión está acotada a un valor entre cero y uno. Una pregunta que debe surgir es: ¿cuáles son los límites para el avance de reacción? Si la reacción se verifica en la dirección que está escrita el *avance de reacción* debe ser positivo; pero, ¿cuál es su valor máximo? Para tratar de elucidar esto analicemos el siguiente caso:



con una alimentación de 6 moles de A y 6 moles de B . Lo menos que podemos tener en cualquier tiempo de cualquier reactivo es cero, así que evaluado el *avance de reacción*

⁸Se considera hipotético porque no interviene ni está escrito en la reacción original.

cuando n_A y n_B se agotan:

$$\xi = \frac{n_A - n_{A0}}{\nu_A} = \frac{0 - 6}{-2} = 3$$

$$\xi = \frac{n_B - n_{B0}}{\nu_B} = \frac{0 - 6}{-3} = 2$$

Seguramente nuestra primera impresión es que $\xi^{max} = 3$, pero si sustituimos este valor y evaluamos n_B obtenemos

$$n_B = n_{B0} + \nu_B \xi = 6 + (-3) 3 = -3 \text{ moles.}$$

Moles negativos carecen de sentido físico; por lo tanto, para este caso $\xi^{max} = 2$. De este ejemplo podemos establecer que:

$$\xi^{max} = \min \left\{ \frac{n_{A0}}{-\nu_A}, \frac{n_{B0}}{-\nu_B}, \dots \right\} \text{ Para todo reactivo.}$$

Recordando lo visto en la Sección 1.1.1, podemos generalizar para una reacción independiente e irreversible:

$$\boxed{\xi^{max} = \frac{n_{rl0}}{-\nu_{rl}}} \quad (1.10)$$

Aunque el resultado anterior pudimos obtenerlo directamente al sustituir $f_{rl} = 1$ en la Ecuación 1.9, el planteamiento anterior se incluye para remarcar que existe el riesgo de matemáticamente incurrir en moles “negativos” de algún componente.

Ejemplo 1.1. Considere las siguientes dos formas globales de escribir una misma reacción:



y para cada una determine el avance de reacción cuando la mitad del reactivo limitante ha reaccionado. La alimentación consta de 10 moles de H_2 y 4 moles de O_2 .

Solución: Este ejemplo tiene como intención ayudarnos a visualizar el porqué ξ depende de cómo está escrita la reacción. Lo primero que debemos hacer es determinar al reactivo

limitante. Podemos utilizar cualquiera de las formas para escribir la reacción y el resultado deberá coincidir. Utilizando la Forma 1 tenemos que:

$$\min \left\{ \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{-\nu_{\text{H}_2}}, \frac{n_{\text{O}_2\text{O}}}{-\nu_{\text{O}_2}} \right\} = \min \left\{ \frac{10}{-(-1)}, \frac{4}{-(-0.5)} \right\} = \min \{10, 8\} = 8$$

Por lo tanto, el O_2 es el reactivo limitante. Si se hubiera utilizado la Forma 2 en lugar de $\{10, 8\}$, los valores correspondientes hubieran sido $\{5, 4\}$, y la conclusión sería la misma respecto al rl .

Una fracción conversión de 0.5 corresponde a que la mitad del reactivo limitante haya reaccionado. Aplicando la Ecuación 1.5 para el O_2 obtenemos los moles restantes de oxígeno:

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2\text{O}}(1 - f_{rl}) = 4(1 - 0.5) = 2$$

Despejando la Ecuación 1.8 para ξ aplicada al rl se obtiene

$$\xi_1 = \frac{n_{\text{O}_2} - n_{\text{O}_2\text{O}}}{\nu_{\text{O}_2\text{1}}} = \frac{2 - 4}{-0.5} = 4$$

$$\xi_2 = \frac{n_{\text{O}_2} - n_{\text{O}_2\text{O}}}{\nu_{\text{O}_2\text{2}}} = \frac{2 - 4}{-1} = 2$$

donde los subíndices de ξ y ν_{rl} se refieren a la Forma 1 o 2 de expresar la reacción. Ahora vamos a calcular a cuantos moles de B corresponden estos avances. Aplicando la Ecuación 1.8 al hidrógeno y empleando un subíndice extra para los valores que dependen de cómo se escribe la reacción:

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}} + \nu_{\text{H}_2\text{1}} \xi_1 = 10 + (-1)4 = 6$$

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}} + \nu_{\text{H}_2\text{2}} \xi_2 = 10 + (-2)2 = 6$$

La concordancia de estos resultados no debe sorprendernos. Pensemos que a la naturaleza no le afecta que “convención” hayamos adoptado para escribir la reacción. Una vez que la reacción ha procedido hasta cierto punto, la composición de la mezcla resultante debe ser la misma sin importar cómo se escribió la reacción. Lo importante al utilizar el concepto *avance de reacción* es ser consistente y estar conciente de que su magnitud tiene significado sólo a la luz de la forma específica en que se balanceó la reacción global.

1.1.4. Resumen de las Variables Independientes y sus Relaciones para Una Reacción

En la Sección 1.1 hemos presentado funcionalidades de n_i y/o n_j con n_i , f_{rl} o ξ . Aunque las relaciones que se han presentado son generales y aplicables a todos los casos, en el

Tabla 1.1: Resumen de las funcionalidades estequiométricas y sus adaptaciones para una reacción.

| Reactor por Lotes en Fase Gaseosa | Reactores en Fase Líquida | Reactor Continuo en Fase Gaseosa |
|---|---|---|
| $n_j = n_{j0} + \frac{\nu_j}{\nu_i} \cdot (n_i - n_{i0})$ (1.2) | $C_j = C_{j0} + \frac{\nu_j}{\nu_i} (C_i - C_{i0})$ | $F_j = F_{j0} + \frac{\nu_j}{\nu_i} (F_i - F_{i0})$ |
| $f_{rl} = \frac{n_{rl0} - n_{rl}}{n_{rl0}}$ (1.3) | $f_{rl} = \frac{C_{rl0} - C_{rl}}{C_{rl0}}$ | $f_{rl} = \frac{F_{rl0} - F_{rl}}{F_{rl0}}$ |
| $n_{rl} = n_{rl0}(1 - f_{rl})$ (1.5) | $C_{rl} = C_{rl0}(1 - f_{rl})$ | $F_{rl} = F_{rl0}(1 - f_{rl})$ |
| $n_j = n_{j0} + \frac{\nu_j}{-\nu_{rl}} n_{rl0} f_{rl}$ (1.6) | $C_j = C_{j0} + \frac{\nu_j}{-\nu_{rl}} C_{rl0} f_{rl}$ | $F_j = F_{j0} + \frac{\nu_j}{-\nu_{rl}} F_{rl0} f_{rl}$ |
| $n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$ (1.8) | $C_i = C_{i0} + \nu_i \xi^*$ | $F_i = F_{i0} + \nu_i \xi'$ |
| $\xi^{max} = \frac{n_{rl0}}{-\nu_{rl}}$ (1.10) | $\xi^{*max} = \frac{C_{rl0}}{-\nu_{rl}}$ | $\xi'^{max} = \frac{F_{rl0}}{-\nu_{rl}}$ |

resto del texto usualmente se trabajarán concentraciones para reactores en fase líquida (considerando a los líquidos como fluidos incompresibles) y flujos molares en caso de reactores continuos en fase gaseosa. La Tabla 1.1 muestra las adaptaciones pertinentes de dichas ecuaciones para fluidos incompresibles o para sistemas abiertos en fase gaseosa. La segunda columna surge simplemente de dividir la primera columna entre un volumen constante.

La obtención de la tercera columna es menos directa. A continuación se describe una de las opciones para deducir la primera de estas relaciones, el resto pueden obtenerse de manera análoga. Sin perder generalidad, para fines de frasear la deducción vamos suponer que i es reactivo y j producto. Comencemos con balances globales para i y para j en un reactor continuo entre una entrada y una salida arbitrarias:

$$\text{Velocidad con que } i \text{ se consume} = [F_i]_{\text{Entrada}} - [F_i]_{\text{Salida}}$$

$$\text{Velocidad con que } j \text{ se produce} = [F_j]_{\text{Salida}} - [F_j]_{\text{Entrada}}$$

donde las velocidades de consumo o producción se han considerado positivas y sus unidades son $\frac{\text{moles}}{\text{tiempo}}$. Para una reacción, todas las velocidades de consumo o producción están relacionadas por la estequiometría de la reacción global:

$$\frac{\text{Velocidad con que } j \text{ se produce}}{\nu_j} = \frac{\text{Velocidad con que } i \text{ se consume}}{-\nu_i}$$

Combinando esta relaciones finalmente obtenemos una expresión equivalente a la primera ecuación de la columna tres:

$$\frac{[F_j]_{\text{Salida}} - [F_j]_{\text{Entrada}}}{\nu_j} = \frac{[F_i]_{\text{Entrada}} - [F_i]_{\text{Salida}}}{-\nu_i} = \frac{[F_i]_{\text{Salida}} - [F_i]_{\text{Entrada}}}{\nu_i}$$

Las relaciones de la Tabla 1.1 son la base para nuestros cálculos asociados a una reacción durante el resto del texto. En el próximo capítulo trabajaremos la *Ley de Acción de Masa* y a partir del Capítulo 3 emplearemos diferentes expresiones de velocidad de reacción. En ambos casos usualmente requeriremos trabajar con concentraciones si se trata de fase líquida y con concentraciones o presiones parciales en caso de fase gaseosa. Para concentraciones en fase líquida simplemente empleamos las relaciones estequiométricas dadas en la columna central de la Tabla 1.1. Sin embargo, si requerimos trabajar concentraciones con gases no es correcto emplear estas mismas ecuaciones⁹.

En el caso de *reactores continuos* en fase gaseosa se prefiere trabajar flujos mientras que para *reactores por lotes*¹⁰ se utilizarían número de moles. La fracción molar del componente i está dada por:

$$y_i = \frac{n_i}{n_T} = \frac{F_i}{F_T} \quad (1.11)$$

donde el subíndice T denota los moles totales, $n_T = \sum n_i$ y $F_T = \sum F_i$. Los números de moles se obtienen en función de una variable independiente mediante las ecuaciones de la primera columna de la Tabla 1.1 mientras que los flujos molares con alguna de las entradas de la tercera columna. Para obtener la presión parcial simplemente se multiplica la fracción molar por la presión total

$$p_i = y_i P_T = \frac{n_i}{\sum n_i} P_T = \frac{F_i}{\sum F_i} P_T \quad (1.12)$$

y, para condiciones de operación y mezclas en las cuales las suposiciones involucradas en la *Ley General de los Gases Ideales* sean aceptables, entonces la concentración está dada por

$$C_i = \frac{p_i}{RT} = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot \frac{P_T}{RT} = \frac{F_i}{\sum F_i} \cdot \frac{P_T}{RT} \quad (1.13)$$

donde R es la constante de gas ideal y T es la temperatura en unidades absolutas. Al calcular el número de moles totales, $n_T = \sum n_i$, o el flujo molar total, $F_T = \sum F_i$ dentro de las Ecuaciones 1.11 a 1.13 es muy importante recordar que también se deben incluir a los inertes. Aunque, las Ecuaciones 1.11 a 1.13 también son aplicables a sistemas multireacción, los cálculos asociados a la obtención las n_i s o F_i s dependientes como funciones de las independientes se explican en la siguiente sección.

⁹De hecho sí es posible emplearlas para fase gaseosa siempre y cuando se trate de un reactor por lotes de paredes rígidas o en el caso remoto que temperatura-presión-número de moles totales permanezcan constantes, pero como generalmente el alumno se confunde y no distingue cuando son válidas, lo recomendable es tomar el lado seguro y considerar simplemente que no son aplicables a fase gaseosa.

¹⁰Los reactores por lotes en fase gaseosa no tiene aplicación industrial y básicamente son de interés académico.

1.2. Estequiometría para Reacciones Múltiples

Los conceptos vistos en la sección anterior son extendibles a sistemas de reacciones múltiples. Sin embargo, no es posible hacer las mismas generalizaciones que en el caso de una sola reacción y usualmente los sistemas multireacción se deben analizar caso por caso. A continuación se darán algunos lineamientos, pero se le advierte al alumno que debe *comprender* su contenido para que, utilizando sus bases sólidas de estequiometría, pueda establecer las relaciones necesarias para resolver las ecuaciones de diseño para sistemas multireacción.

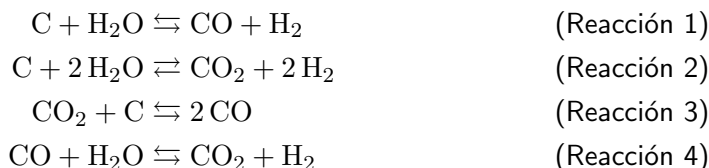
Vamos a recordar un par de conceptos de termodinámica. Existen *variables de estado* y *variables de trayectoria*. Vamos a poner un ejemplo muy sencillo. Existen dos habitaciones muy pequeñas, una encima de la otra y conectadas por una escalera. Originalmente te encuentras en el primer piso y subes al segundo piso. Tu posición, *estar en el primero o segundo piso*, no depende de cómo cambiaste de un lugar a otro. Esto sería el equivalente a *variable de estado*. Por otro lado, meditemos si otra variable, tu pulso cardíaco, sería variable de estado o trayectoria, y consideremos al tiempo necesario para subir como *variable de diseño*. Dado que el pulso se ve afectado si subiste rápida o lentamente, éste sería análogo a una *variable de trayectoria* pues depende de cómo se pasó del estado inicial al final. Las composiciones, entalpías, presión y temperatura son las *variables de estado* que más vamos a utilizar en este texto. Los típicos ejemplos de *variables de trayectoria* son el trabajo y el calor. Sin embargo, puesto que en este curso no manejaremos ejemplos donde consideremos el *trabajo* dentro del balance de energía, el *calor* no dependerá de la trayectoria bajo esta premisa.

En los cálculos estequiométricos solamente se ven involucradas variables de estado, por lo tanto sólo nos interesa conocer las condiciones finales e iniciales y no cómo se llegó de un estado al otro. Para un sistema de reacción dado es posible que varias reacciones realmente se estén llevando a cabo, por ejemplo, pensemos en un mecanismo de reacción que consta de varias reacciones o pasos elementales. Sin embargo, para obtener las composiciones sólo me interesa un sistema de reacciones *independientes* con números estequiométricos que representarán todas las reacciones o pasos elementales. A esta reacción o reacciones se les denomina reacciones globales o independientes. Nuevamente, estas reacciones no describen necesariamente la forma “real” en que se verifican las reacciones, simplemente nos permiten relacionar cuánto de cada reactivo se transformó en cuánto de cada producto. Trabajar con las reacciones independientes no sólo agilizará los cálculos sino que evitará inconsistencias.

1.2.1. Número de Reacciones Independientes

El procedimiento para determinar el número de reacciones globales independientes, n_{rxn} , involucra álgebra lineal y es más fácil entenderlo al analizar el siguiente ejemplo. La estrategia es tratar las reacciones como un sistema de ecuaciones lineales simultáneas, escribirlas en notación matricial y seguir la metodología tradicional para establecer el número de "ecuaciones" lineales independientes. Esta metodología consiste en operaciones para hacer ceros los elementos por debajo de la diagonal principal. Si al hacer cero estos elementos, todo un renglón se hace cero, entonces la reacción correspondiente se puede considerar *dependiente*, es decir, puede obtenerse a partir de una combinación lineal de las reacciones *independientes*.

Ejemplo 1.2. Determine el número de reacciones independientes para el siguiente sistema de reacciones simultáneas:



Solución: Comenzamos escribiendo una matriz donde los renglones representan a las reacciones y las columnas a los compuestos. Los elementos a_{ij} corresponden al coeficiente estequiométrico del componente j , ν_j , en la reacción i , siendo negativo para reactivos, positivos para productos y cero cuando no participan en dicha reacción.

$$\begin{pmatrix} \text{C} & \text{H}_2\text{O} & \text{CO} & \text{H}_2 & \text{CO}_2 \\ -1 & -1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & -2 & 0 & 2 & 1 \\ -1 & 0 & 2 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

En la siguiente matriz se enfatizan encerrados en un rectángulo los elementos de la diagonal principal y en *itálicas* a los elementos que hay que convertir en cero por encontrarse por debajo de la diagonal principal:

$$\begin{pmatrix} \boxed{-1} & -1 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & \boxed{-2} & 0 & 2 & 1 \\ -1 & 0 & \boxed{2} & 0 & -1 \\ 0 & -1 & -1 & \boxed{1} & 1 \end{pmatrix}$$

Las siguientes son operaciones clásicas de álgebra lineal. El procedimiento consiste en eliminar primero todos los elementos debajo a_{11} ; una vez eliminados dichos elementos estos no interferirán al proceder a eliminar los elementos debajo a_{22} ; y así sucesivamente hasta hacer cero los elementos inferiores a la diagonal principal. Debe aclararse que no es necesario que elementos de la diagonal principal sean 1.

Analizando la primer columna vemos que el elemento a_{41} ya es cero y sólo se deben eliminar los componentes a_{21} y a_{31} . Puesto que los elementos a_{11} , a_{21} y a_{31} son -1, los dos últimos pueden eliminarse multiplicando el primer renglón por -1 (a continuación esto se muestra en la primer matriz) y sumando el *nuevo* primer renglón tanto al renglón (2) como al renglón (3):

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ -1 & -2 & 0 & 2 & 1 \\ -1 & 0 & 2 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Inspeccionando esta última matriz se puede observar que el segundo renglón es idéntico al cuarto renglón y que el tercero es igual al segundo pero multiplicado por -1. El cuarto renglón de la siguiente iteración (para eliminar el elemento a_{42}) resulta de sumarle el tercero al cuarto renglón. Para hacer $a_{32} = 0$, el nuevo tercer renglón se obtiene al sumar el tercer renglón y el segundo.

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Por lo tanto, el sistema de reacciones se puede describir con sólo dos reacciones independientes:

$$\begin{pmatrix} \text{C} & \text{H}_2\text{O} & \text{CO} & \text{H}_2 & \text{CO}_2 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Regresando a escribir la matriz como reacciones se obtiene el siguiente sistema:

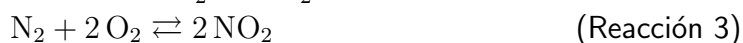
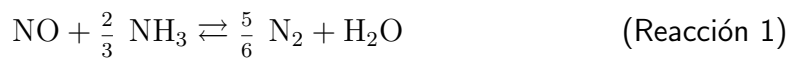


Debe tenerse muy claro que estas dos reacciones no es el único par con que se puede describir al sistema de reacciones original. Existe un buen número de resultados correctos a los cuales se puede llegar si se organizan de diferente manera las reacciones (renglones) en la matriz o se escogen operaciones diferentes para realizar las eliminaciones. Por ejemplo,

las Reacciones Originales 3 y 4 pueden considerarse *independientes*. La Reacción Original 1 resulta de sumar las Reacciones Originales 3 y 4. La Reacción Original 2 resulta de sumar las Reacciones Originales 1 y 4, o bien, para dejarla sólo en función de las reacciones que consideramos independientes en este último caso, la Reacción Original 2 se obtiene al sumar la Reacción Original 3 más dos veces la Reacción Original 4. Existen otras combinaciones que el lector puede descubrir al seguir otros pasos en la solución.

1.2.2. Especies Dependientes como Funciones de Flujos o Concentraciones

A diferencia de las relaciones relativamente sencillas que se incluyen en la Tabla 1.1 para una reacción independiente, la obtención de las relaciones estequiométricas es más complicada en sistemas con varias reacciones. En esta sección se busca que el alumno pueda encontrar estas relaciones mediante la comprensión y aplicación de los conceptos básicos de la estequiometría. Vamos a empezar con el siguiente sistema de tres reacciones:



Se deja al lector comprobar si se trata de un sistema de reacciones independientes. Para facilidad de trabajo se utilizarán letras y se multiplicarán por 6 y 2 las Reacciones 1 y 2, respectivamente.



La primera pregunta que debemos contestar es si hemos violado alguna regla al "arbitrariamente" multiplicar o dividir algunas de las reacciones por constantes. Si realmente se visualiza esta pregunta deben surgir algunas dudas, pero mediante un simple razonamiento podremos elucidar si es válido o no alterar los coeficientes estequiométricos. Pensemos que una reacción balanceada lo que representa son las proporciones con que los reactivos se transforman a productos. Tomando solamente la Reacción 1 sabemos que por cada mol de NO que reacciona¹¹, recordando que para este razonamiento estamos

¹¹Mediante esta reacción. Aquí es muy importante distinguir lo que reacciona de cada producto o reactivo debido a cada reacción.