

## CAPITULO

# 7

# *Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples*

### 7.1 INTRODUCCION

En el capítulo 5 se estudiaron las expresiones de velocidad y la importancia que tienen en la etapa del desarrollo del modelo, así como los experimentos que deben efectuarse en reactores intermitentes a fin de obtener, para ciertas reacciones simples, una relación básica entre la velocidad y las concentraciones. Se encontró que era necesario formalizar las técnicas para comparar los datos con las predicciones teóricas, y se dedicó el capítulo 6 al estudio de este problema. Ahora se considerará la etapa final del proceso de análisis, es decir, la correspondiente a diseño y predicción a base de las descripciones matemáticas ya probadas.

A medida que se estudien más problemas de diseño de reactores se incrementará la habilidad para efectuar el análisis del proceso, tanto en la etapa del desarrollo del modelo, como en la de comportamiento del mismo. Además se tendrá una experiencia inicial en diseño sencillo de ingeniería con problemas que son fundamentales para la práctica de la ingeniería. En esta etapa el estudio se concretará a sistemas líquidos isotérmicos, con objeto de simplificar los desarrollos. Tales sistemas existen y son importantes tanto en el laboratorio como en las industrias de proceso químico. También podrá observarse, a medida que se avance en capítulos posteriores, que habrá problemas más complejos y que las ecuaciones del modelo para los sistemas simples que se han considerado hasta aquí siempre son parte de descripciones matemáticas más complicadas de sistemas de reacciones.

Los reactores se pueden clasificar en dos amplias categorías: los de tipo tanque y los tubulares. Al principio del capítulo 5 se consideró la reacción

## 210 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

simple  $A + B \rightarrow nD$ , a partir de la cual se dedujo la expresión matemática general de los reactores de tipo tanque y se obtuvieron las ecuaciones 5.7 a 5.10 que son las ecuaciones del modelo. En este capítulo se obtendrán las ecuaciones del modelo correspondiente a reactores tubulares.

### 7.2 ECUACIONES DEL MODELO PARA REACTORES TIPO TANQUE

En un reactor tipo tanque se supone que el contenido del recipiente siempre está perfectamente bien mezclado. Las ecuaciones de modelo 5.7 a 5.10 describen la situación física general para la reacción  $A + B \rightarrow nD$ . Posteriormente, se clasificarán los reactores tipo tanque, según la forma en que fluye el material hacia el reactor y sale de él.

**Reactores intermitentes.** En un reactor intermitente figura 7.1(a) el material no fluye hacia adentro ni hacia afuera del reactor. Las materias primas son puestas en contacto en el tiempo  $t = 0$  y la mezcla se mantiene

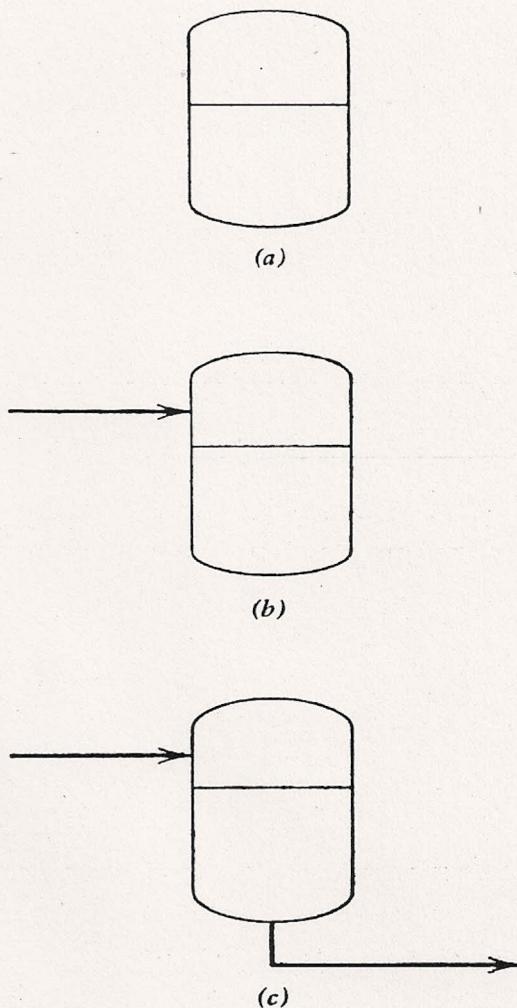


FIGURA 7.1 (a) Reactor intermitente. No hay flujo de entrada ni de salida. (b) Reactor semicontinuo. Hay flujo de entrada, no hay flujo de salida. (c) Reactor tipo tanque agitado con flujo continuo.

en el reactor hasta que los reactivos se convierten en el producto deseado. Las ecuaciones del modelo para un reactor intermitente son las ecuaciones 5.15 a 5.17, y la forma en que las concentraciones varían en función del tiempo ya se estudió en relación con diversos esquemas cinéticos. Los reactores intermitentes se utilizan tanto para estudio experimental como para producción comercial.

**Reactores semi-intermitentes.** En un reactor semi-intermitente [Figura 7.1(b)] una materia prima se pone en el reactor y el otro reactivo, o los otros reactivos, se van introduciendo al reactor durante cierto tiempo. No existe flujo hacia afuera del reactor.

De esta manera el volumen del material que hay en el reactor varía a medida que pasa el tiempo; la concentración también cambia al pasar el tiempo, lo cual se debe a la reacción, a la variación del volumen del material y al flujo de reactivo hacia el reactor. Las ecuaciones del modelo para un reactor semi-intermitente se obtienen modificando la descripción matemática general (ecuaciones 5.7 a 5.10) para cada caso particular. Si, por ejemplo, se examina el problema siguiente: se pone en el reactor un volumen inicial  $V_0$  de material, de concentración  $c_{B0}$  y se alimenta al reactor una corriente con velocidad de flujo  $q_{Af}$  que contiene a  $A$  a una concentración  $c_{Af}$  empezando en un tiempo  $t = 0$  cuando  $q = q_{Bf} = 0$  y las ecuaciones del modelo son:

$$\frac{dV}{dt} = q_{Af} \quad (7.1)$$

$$\frac{dVc_A}{dt} = q_{Af}c_{Af} - rV \quad (7.2)$$

$$\frac{dVc_B}{dt} = -rV \quad (7.3)$$

$$\frac{dVc_D}{dt} = +nrV \quad (7.4)$$

**Reactores tipo tanque de flujo continuo.** Un reactor tipo tanque de flujo continuo [figura 7.1(c)] es solamente un reactor de tipo-tanque que puede utilizarse en una unidad de procesamiento continuo. Estos reactores operan de tal manera que el flujo de entrada es igual al de salida. La conversión del reactivo en producto final se controla mediante el tiempo promedio que un elemento del fluido permanece en el reactor. Las ecuaciones del modelo para el caso más general son las ecuaciones 5.7 a 5.10. Si el reactor funciona en *condiciones constantes*, las derivadas

## 212 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

respecto al tiempo en estas ecuaciones son iguales a 0,  $q_{Af} + q_{Bf} = q$ , y las ecuaciones del modelo son:

$$0 = q_{Af} + q_{Bf} - q \quad (7.5)$$

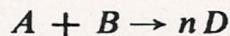
$$0 = c_{Af}q_{Af} - c_Aq - rV \quad (7.6)$$

$$0 = c_{Bf}q_{Bf} - c_Bq - rV \quad (7.7)$$

$$0 = -c_Dq + nrV \quad (7.8)$$

### 7.3 REACTORES SEMI-INTERMITENTES

Tanto en los reactores intermitentes como en los semi-intermitentes la concentración de cualquiera de las especies depende del tiempo. En el capítulo 5 se vio cómo se determina la ecuación del comportamiento del modelo para los sistemas intermitentes. Ahora se considerará brevemente el mismo problema para reactores semi-intermitentes. Para iniciar este estudio se considera nuevamente la siguiente reacción y la expresión de velocidad:



$$r_{A-} = r_{B-} = \frac{1}{n} r_{D+} \equiv r = kc_A c_B$$

Se llena un reactor intermitente con las cantidades requeridas de  $A$  y  $B$ , y se permite que la reacción continúe hasta el grado deseado de conversión de una de las materias primas. Si las concentraciones de  $A$  y  $B$  son iguales, se encuentra que la concentración de  $A$  en cualquier momento puede expresarse mediante la ecuación 5.22:

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + kt \quad (5.22)$$

La ecuación 5.22 se obtuvo integrando la ecuación del balance de masa para el componente  $A$ , después de que se utilizó la ecuación química y el balance de masa de los componentes para  $A$  y  $B$ , con objeto de relacionar  $c_A$  y  $c_B$ . En los reactores intermitentes se encuentra que  $c_A = c_B$  cuando  $c_{A0}$  y  $c_{B0}$  son iguales (ecuación 5.18). En un reactor semi-intermitente el comportamiento del modelo no se calcula tan fácilmente. Si todo el material  $B$  se pone en el reactor, y si la corriente que contiene  $A$  se aplica al reactor a una velocidad constante  $q_{Af}$  durante cierto tiempo, se pueden usar las ecuaciones del modelo 7.1 a 7.4. Se supondrá, como se hizo anteriormente, que las densidades son constantes.

La ecuación 7.1 puede integrarse directamente para establecer  $V$  como una función del tiempo:

$$V = V_0 + q_{Af}t \quad (7.9)$$

Las ecuaciones 7.2, 7.3 y 7.4, escritas en la forma supuesta para la velocidad de reacción, se convierten en:

$$\frac{dVc_A}{dt} = q_{Af}c_{Af} - Vkc_Ac_B \quad (7.10)$$

$$\frac{dVc_B}{dt} = -Vkc_Ac_B \quad (7.11)$$

$$\frac{dVc_D}{dt} = nVkc_Ac_B \quad (7.12)$$

Estas son dos de las principales diferencias que hay entre estas ecuaciones y las ecuaciones correspondientes para un sistema intermitente.  $V$  no es una constante y debe mantenerse dentro de la derivada en el miembro izquierdo de las ecuaciones. La ecuación de balance de masa para el componente  $A$  (7.10), tiene un término adicional para considerar el flujo de convección de  $A$  dentro del sistema.

Combinando las ecuaciones 7.2 y 7.3 ó 7.10 y 7.11, se obtiene la relación:

$$\frac{dVc_A}{dt} = \frac{dVc_B}{dt} + q_{Af}c_{Af}$$

que puede integrarse para  $q_{Af}c_{Af}$  constante produciendo:

$$Vc_A - V_0c_{A0} = Vc_B - V_0c_{B0} + q_{Af}c_{Af}t \quad (7.13)$$

Aquí  $V_0$  es el volumen en el tiempo  $t = 0$ . Note el contraste con las ecuaciones 5.18 relativas a los reactores intermitentes. De igual manera, con las ecuaciones 7.3 y 7.4 ó 7.11 y 7.12 se obtiene

$$V_0c_{D0} - Vc_D = nVc_B - nV_0c_{B0} \quad (7.14)$$

Entonces, el comportamiento del sistema puede expresarse por medio de una sola ecuación para  $c_B$  utilizando las ecuaciones 7.13 y 7.14:

$$\frac{dVc_B}{dt} = -kc_B[Vc_B + M + q_{Af}c_{Af}t] \quad (7.15)$$

cuando  $V$  se define mediante la ecuación 7.9 y  $M = V_0[c_{A0} - c_{B0}]$ .

## 214 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

La ecuación 7.15 puede resolverse mediante una simplificación semejante a la utilizada para resolver la ecuación 5.53 de la sección 5.7.1. Al hacer  $Vc_B = 1/y$  se obtiene la ecuación:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k[M + q_{Af}c_{Af}t]y}{V_0 + q_{Af}t} + \frac{k}{V_0 + q_{Af}t}$$

Esta es de nuevo la forma de la ecuación 15.25, la ecuación lineal de primer orden, y siguiendo algunos procedimientos algebraicos se obtiene una solución analítica que puede expresarse como:

$$\begin{aligned}\frac{Vc_B}{V_0c_{B0}} &= \left[ \frac{V_0}{V} \right]^{\alpha-1} e^{-kc_{Af}t} \left\{ 1 + \frac{kc_{B0}V_0}{q_{Af}} \int_0^{[V/V_0]-1} \frac{e^{-[kc_{Af}V_0/q_{Af}]\xi}}{[1+\xi]^\alpha} d\xi \right\}^{-1} \\ \alpha &= \frac{k}{q_{Af}} [M - V_0c_{Af}] + 1\end{aligned}\quad (7.16)$$

La ecuación 7.16 expresa la relación de moles de *B* que no han reaccionado con el número inicial de moles. No se estudia detalladamente el comportamiento de esta ecuación, pero se hará notar que la relación de conversión-tiempo, depende solamente de un número de parámetros con unidades de tiempo inverso,  $kc_{Af}$ ,  $kc_{B0}$ ,  $kc_{A0}$  (probablemente cero), y  $q/V_0$ . Por lo tanto, es posible diseñar el sistema para los requerimientos de producción dados.

Los reactores semi-intermitentes se utilizan comercialmente sólo cuando existe una ventaja particular en la adición de un reactivo a otro en forma continua. Esto puede ocurrir cuando se están efectuando muchas reacciones, y la distribución de los productos puede regularse mediante la adición de un reactivo durante cierto tiempo, o cuando existen efectos térmicos intensos que puedan regularse de esta manera. El último caso requiere la consideración del principio de conservación de la energía, pero el análisis que conduce a la ecuación 7.16 forma parte del estudio total.

## 7.4 REACTOR TIPO TANQUE CON AGITACION Y FLUJO CONTINUO (RTTAFc)

El reactor tipo tanque, con agitación y flujo continuo representa una clase muy importante de reactor debido a que puede utilizarse en un proceso continuo. En la sección 5.2 se obtuvieron, para el problema de la reacción  $A + B \rightarrow nD$ , las ecuaciones del modelo para el reactor de tipo tanque:

$$\frac{dV}{dt} = q_{Af} + q_{Bf} - q \quad (5.10)$$

$$\frac{dc_A V}{dt} = q_{Af} c_{Af} - qc_A - rV \quad (5.7)$$

$$\frac{dc_B V}{dt} = q_{Bf} c_{Bf} - qc_B - rV \quad (5.8)$$

$$\frac{dc_D V}{dt} = -qc_D + nrV \quad (5.9)$$

Será necesario conocer el modelo completo si se tiene interés en el comportamiento transitorio, como sucede cuando se inicia o se detiene un proceso, o cuando se considera el control del reactor. No obstante, el diseño del reactor se efectúa para una operación en condiciones constantes. En tales condiciones el flujo de entrada al reactor es igual al de salida y, al pasar el tiempo, no hay cambios en el nivel ni en la concentración con el tiempo; de esta manera, todas las derivadas con respecto al tiempo son iguales a cero y las ecuaciones 5.7 a 5.10 se reducen a las ecuaciones 7.5 a 7.8 que fueron dadas anteriormente:

$$0 = q_{Af} + q_{Bf} - q \quad (7.5)$$

$$0 = q_{Af} c_{Af} - qc_A - rV \quad (7.6)$$

$$0 = q_{Bf} c_{Bf} - qc_B - rV \quad (7.7)$$

$$0 = -qc_D + nrV \quad (7.8)$$

Con objeto de definir, se supone una forma específica para la expresión de velocidad:

$$r = kc_A c_B \quad (7.17)$$

Sustituyendo la velocidad en las ecuaciones 7.6 a 7.9, y despejando  $q$  a partir de la ecuación 7.5, se obtienen las siguientes ecuaciones finales de trabajo:

$$0 = q_{Af} c_{Af} - [q_{Af} + q_{Bf}]c_A - kc_A c_B V \quad (7.18)$$

$$0 = q_{Bf} c_{Bf} - [q_{Af} + q_{Bf}]c_B - kc_A c_B V \quad (7.19)$$

$$0 = -[q_{Af} + q_{Bf}]c_D + nk c_A c_B V \quad (7.20)$$

Considerando que  $n$  y  $k$  pueden obtenerse a partir de otra información, estas tres ecuaciones se relacionan con ocho incógnitas,  $c_{Af}$ ,  $c_{Bf}$ ,  $q_{Af}$ ,  $q_{Bf}$ ,  $V$ ,  $c_A$ ,  $c_B$  y  $c_D$ . De esta manera, deben especificarse cinco valores por otros medios, y las restantes tres cantidades serán calculadas a partir de las ecuaciones 7.18 a 7.20. Las cinco cantidades particulares que se especifican

## 216 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

dependerán del problema que va a resolverse. Por ejemplo, puede darse el volumen del reactor, las velocidades de flujo, la composición del material y solicitarse el cálculo de la composición de la corriente de salida. También se puede conocer la alimentación y la composición del efluente, y pedir que se calculen el volumen del reactor y las velocidades de flujo. En los ejemplos siguientes se utilizarán los números para la reacción del ácido sulfúrico-sulfato de dietilo de los ejemplos 5.1 a 5.4. De esta manera,  $n = 2$  y suponiendo que la reacción es irreversible,  $k = 6.05 \times 10^{-4}$  litro/g-mol min. Para algunos cálculos será de utilidad hacer notar que las ecuaciones 7.18 a 7.20, pueden reordenarse de manera que den el conjunto equivalente de tres ecuaciones formado por la ecuación 7.18 y las dos siguientes:

$$c_A = c_B + \frac{q_{Af}c_{Af}}{q_{Af} + q_{Bf}} - \frac{q_{Bf}c_{Bf}}{q_{Af} + q_{Bf}} \quad (7.21)$$

$$c_D = -nc_B + \frac{nq_{Bf}c_{Bf}}{q_{Af} + q_{Bf}} \quad (7.22)$$

### Ejemplo 7.1

Dado  $V = 25.4$  litros  $q_{Af} = q_{Bf} = 0.1$  litros/min

$$c_{Af} = c_{Bf} = 11 \text{ g-moles/litro}$$

Entonces:

$$\text{tiempo de permanencia } \equiv \theta = \frac{V}{q_{Af} + q_{Bf}} = \frac{25.4}{0.1 + 0.1} = 127 \text{ min}$$

$$\text{ecuación 7.21: } c_A = c_B + \frac{0.1 \times 11}{0.1 + 0.1} - \frac{0.1 \times 11}{0.1 + 0.1} = c_B$$

$$\text{ecuación 7.22: } c_D = -2c_B + \frac{2 \times 0.1 \times 11}{0.1 + 0.1} = 11 - 2c_B$$

De esta manera la ecuación 7.18 se convierte en:

$$0 = 0.1 \times 11 - [0.1 + 0.1]c_A - 6.05 \times 10^{-4}c_A^2 \times 25.4$$

La ecuación cuadrática tiene una solución:

$$c_A = c_B = 4.15 \text{ g-moles/litro}$$

$$c_D = 2.70$$

donde se descarta la raíz negativa para la ecuación cuadrática. Se deja

como ejercicio demostrar que la reacción realmente puede considerarse como aproximadamente irreversible en estos cálculos.

### Ejemplo 7.2

Dado  $V = 25.4$      $q_{Af} = q_{Bf} = 0.2$      $c_{Af} = c_{Bf} = 11$

Este ejemplo es igual al anterior, excepto que la velocidad de flujo se duplica. Entonces, como anteriormente:

$$\theta = \frac{V}{q_{Af} + q_{Bf}} = 63.5 \text{ min}$$

$$c_A = c_B$$

$$c_D = 11 - 2c_B$$

La ecuación cuadrática para  $c_A$ , ecuación 7.18 es ahora:

$$0 = 0.2 \times 11 - [0.2 + 0.2]c_A - 6.05 \times 10^{-4}c_A^2 \times 25.4$$

$$c_A = c_B = 4.70 \text{ g-moles/litro}$$

$$c_D = 1.60$$

Este cálculo se puede repetir fácilmente para varias velocidades de flujo. La tabla 7.1 muestra cómo varía  $c_A$  al cambiar el flujo  $q_{Af} + q_{Bf}$  para  $q_{Af} = q_{Bf}$ ,  $c_{Af} = c_{Bf} = 11$ ,  $V = 25.4$ . Como puede esperarse, la cantidad de ácido sulfúrico convertido a producto es menor a medida que disminuye el tiempo de permanencia en el reactor,  $\theta$ . Al analizar las ecuaciones se observa que se obtiene el mismo efecto, si las velocidades de flujo se mantienen constantes, y disminuyen las concentraciones de  $A$  y  $B$ .

TABLA 7.1 Concentración en un RATTFC para una velocidad variable del flujo de entrada.

$q_{Af} + q_{Bf}$	$\theta = V/q$	$c_A$	$c_D$
0.2	127	4.15	2.70
0.3	84.7	4.45	2.10
0.4	63.5	4.70	1.60
0.5	50.9	4.80	1.40
0.6	42.8	4.90	1.20
0.8	31.8	5.00	1.00
1.0	25.4	5.05	0.90

## 218 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

### Ejemplo 7.3

Dado  $V = 25.4$      $q_{Af} = q_{Bf}$      $c_{Af} = 11.0$      $c_{Bf} = 5.5$      $c_A = 4.0$

Aquí se ha especificado la conversión deseada de ácido sulfúrico ( $A$ ) y las concentraciones de alimentación. Se desea conocer la concentración del producto  $c_D$ , y las velocidades de flujo. Note que  $q_{Af} = q_{Bf}$  es solamente una relación, ya que no se especifica el valor.

Primero note que  $c_B$  y  $c_D$  pueden calcularse a partir de las ecuaciones 7.21 y 7.22 sin ningún conocimiento del flujo total, siempre que se conozca la relación  $q_{Af}/q_{Bf}$

$$\text{ecuación 7.21: } c_B = c_A + \frac{c_{Bf}}{1 + q_{Af}/q_{Bf}} - \frac{c_{Af}}{1 + q_{Bf}/q_{Af}} \\ = 1.25 \text{ g-moles/litro}$$

$$\text{ecuación 7.22: } c_D = -2c_B + \frac{2c_{Bf}}{1 + q_{Af}/q_{Bf}} = 3.0$$

Entonces, la velocidad de flujo  $q_{Af} + q_{Bf}$ , puede calcularse fácilmente a partir de la ecuación 7.20:

$$q_{Af} + q_{Bf} = \frac{nkc_Ac_BV}{c_D} = 0.0512 \text{ litros/min}$$

$$q_{Af} = q_{Bf} = 0.0256 \text{ litros/min}$$

El tiempo de permanencia es:

$$\theta = \frac{V}{q_{Af} + q_{Bf}} = \frac{25.4}{0.0512} = 496 \text{ min}$$

Como se observa en los ejemplos, es posible resolver problemas de RTTAFC en condiciones constantes, mediante la manipulación de un conjunto de ecuaciones algebraicas que constituyen la descripción matemática. Para el sistema utilizado en los ejemplos, el especificar cinco cantidades permite el cálculo de las tres restantes. Por supuesto, no es posible especificar en forma arbitraria ninguna de las cinco cantidades, dado que tanto la situación física como las ecuaciones del modelo requieren que se satisfaga el balance de cada componente. Por ejemplo, si sucede que  $q_{Af} = q_{Bf}$  y  $c_{Af}, c_A$ , y  $V$  se especifican, no se puede especificar  $c_D$ . Esta cantidad se conoce a partir de la ecuación 7.20, una vez que sean seleccionadas las otras variables. Con objeto de calcular  $q_{Af}$  o  $q_{Bf}$  debe tenerse otro dato, que en este caso es el valor de  $c_{Bf}$  o  $c_B$ .

## 7.5 UN DISEÑO "OPTIMO"

Un problema de diseño muy común es la determinación de velocidades de flujo, y el tamaño del reactor para producir una concentración determinada de producto,  $D$ . Por tanto, las variables que deben calcularse son  $q_{Af}$ ,  $q_{Bf}$ , y  $V$ . Para resolver el problema se deben conocer las cantidades  $n$ ,  $k$ ,  $c_{Af}$ ,  $c_{Bf}$ ,  $c_A$ ,  $c_B$ , y  $c_D$ . La finalidad de este texto no es considerar en detalle el problema de la síntesis del proceso, pero se puede indicar de manera general cómo se obtienen las cantidades necesarias. Para una reacción específica, se conoce  $n$  y se calcula  $k$  a partir del análisis experimental en reactor intermitente que se efectúa para verificar la expresión de velocidad. Las concentraciones del material de entrada  $c_{Af}$  y  $c_{Bf}$  se especifican considerando las fuentes de materia prima.  $c_A$ ,  $c_B$  y  $c_D$  se determinan tomando en cuenta la economía del proceso, para lo cual es necesario evaluar el equipo que posteriormente se usará en el proceso, así como el reactor.

Las características esenciales en el problema del diseño se pueden ilustrar, mediante la consideración de un sencillo sistema de reacciones que permita concentrarse sobre los aspectos de ingeniería del diseño, en vez de las manipulaciones algebraicas. Utilizando el estudio de la sección 5.5, se considerará una reacción de descomposición de primer orden que tiene la siguiente ecuación química, y la siguiente expresión de velocidad verificada experimentalmente:



$$r_{A-} = r_{D+} = kc_A$$

Para este cálculo se considerará  $k = 0.005 \text{ min}^{-1}$ .

La descripción matemática para esta situación se deriva rápidamente utilizando las ecuaciones 7.5 a 7.8, haciendo notar que  $q_{Bf} = 0$ ,  $q_{Af} = q$ :

$$0 = qc_{Af} - qc_A - kc_A V \quad (7.23)$$

$$0 = -qc_D + kc_A V \quad (7.24)$$

Estas ecuaciones pueden reordenarse de modo que se obtenga una expresión para el volumen del reactor,  $V$ , y el tiempo de permanencia,  $\theta$ :

$$V = \frac{q[c_{Af} - c_A]}{kc_A} = \frac{qc_D}{kc_A} \quad (7.25)$$

$$\theta = \frac{c_{Af} - c_A}{kc_A} = \frac{c_D}{kc_A} \quad (7.26)$$

## 220 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

$c_D$  y  $c_A$  se relacionan mediante las siguientes expresiones:

$$qc_D = q[c_{Af} - c_A] \quad (7.27)$$

$$c_D = c_{Af} - c_A \quad (7.28)$$

En este sistema de ecuaciones se tienen seis cantidades,  $c_{Af}$ ,  $c_A$ ,  $c_D$ ,  $k$ ,  $V$ , y  $q$ . Al especificar cualquiera de las cuatro se puede determinar el comportamiento del sistema. Dado que  $k$  es conocida para la reacción en consideración, puede determinarse el comportamiento, especificando tres de las cantidades restantes. Los ejemplos siguientes sirven como ejercicios de introducción para el problema de diseño óptimo.

### Ejemplo 7.4

$$c_{Af} = 0.2 \text{ g-moles/litro}$$

$$qc_D = 50 \text{ g-moles/min}$$

En este problema se conoce la cantidad de  $D$ , necesaria para lograr la demanda del mercado ( $qc_D = 50 \text{ g-mol/min}$ ), y se tiene materia prima disponible a una concentración determinada. Se necesita determinar cómo varían el tamaño del reactor y la conversión con la velocidad de flujo:

(a)  $q = 100 \text{ litros/min}$

$$c_D = 50/q = 0.5 \text{ g-mol/litro}$$

De la ecuación 7.28:

$$c_D = 0.2 - c_A$$

$$0.2 - 0.5 = -0.3 \text{ g-mol/litro}$$

Dado que  $c_A$  es negativo, se deduce que no se puede satisfacer la demanda de dicho producto a esta velocidad de flujo.

(b)  $q = 1000$

$$c_D = 50/q = 0.05$$

Entonces:

$$0.2 - 0.05 = 0.15 \text{ g-mol/litro}$$

$$V = \frac{50}{0.005 \times 0.15} = 65,600 \text{ litros}$$

Se puede satisfacer la demanda del producto, pero la conversión de  $A$  es baja. Se puede disminuir  $c_A$  disminuyendo  $q$ .

$$(c) \quad q = 500$$

$$c_D = 50/q = 0.10$$

Entonces:

$$c_A = 0.10 \text{ g-mol/litro}$$

$$V = \frac{50}{0.005 \times 0.10} = 100,000 \text{ litros}$$

Una serie de cálculos como ésta produce los resultados mostrados en la tabla 7.2. Todas las velocidades de flujo superiores a 250 litros por minuto producirán la cantidad requerida de  $D$ , y se necesitan otros datos si se va a buscar el tamaño óptimo del reactor. Los ejemplos siguientes ilustran los conceptos básicos para un diseño óptimo utilizando esta reacción simple.

**TABLA 7.2** Volumen y conversión en un RATTFC para una producción fija dada.

$q$ (litros/minuto)	$c_D$ (gramos-mol litro)	$c_A$ (gramos-mol litro)	$V$ (litros)	$\theta = V/q$ (minutos)
250	0.200	0	$\infty$	$\infty$
300	0.167	0.033	303,000	1000
400	0.125	0.075	133,000	333
500	0.100	0.100	100,000	200
800	0.0625	0.1375	72,600	90.7
1000	0.0500	0.1500	66,600	65
2000	0.0250	0.1750	58,100	27
4000	0.0125	0.1875	53,200	13.3

### Ejemplo 7.5

Se dispone de la materia prima  $A$  como una solución saturada que contiene 0.2 g-mol de  $A$  por litro.  $A$  y  $D$  pueden separarse en una columna de destilación sencilla que produce una corriente, la cual contiene  $A$ , que se desprende en la parte superior de la columna y un producto que se obtiene en el fondo de la misma, y que contiene el material deseado,  $D$ . En la figura 7.2 se muestra un diagrama sencillo del proceso. El costo de recuperación de  $A$  de la corriente de la parte superior de la columna, y su posterior utilización como materia prima es un problema económico diferente, que deberá resolverse en forma independiente del diseño del reactor. Si los costos de recuperación son menores que el costo de  $A$  a partir de su fuente original, será costeable recuperarlo. Si los costos de recuperación son superiores al costo de compra de  $A$ , no será deseable construir y operar una

## 222 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

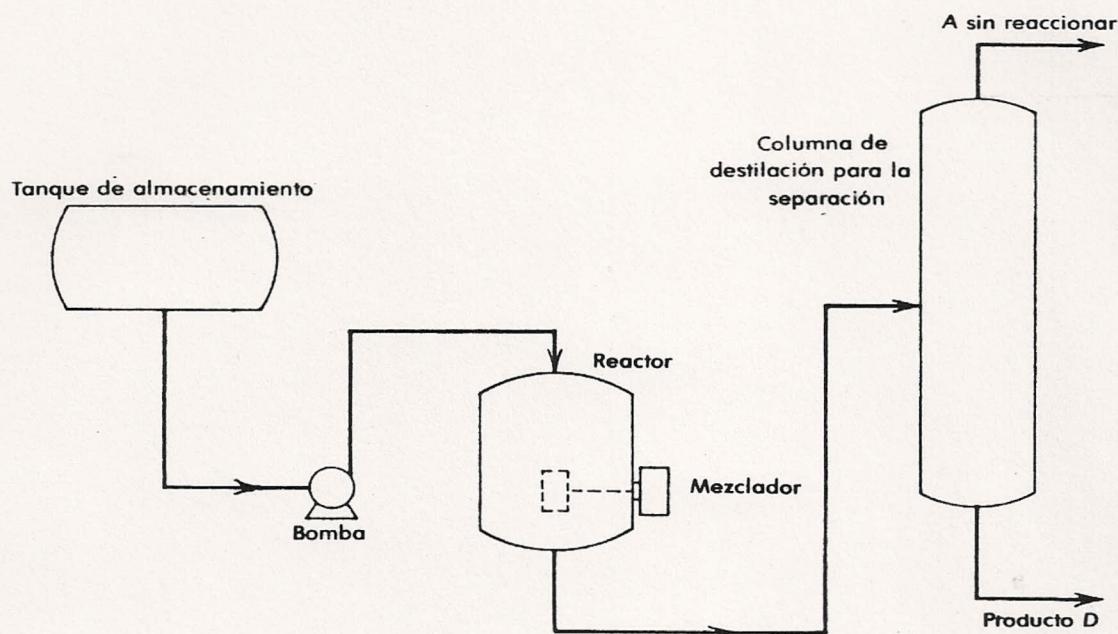


FIGURA 7.2 Diagrama de flujo del proceso para la reacción  $A \rightarrow D$ .

unidad de recuperación, a menos de que pueda asignarse un valor económico a los problemas de eliminación. El costo de  $A$  es \$0.20 por g-mol, y con objeto de lograr las demandas del mercado para el producto  $D$  deberán producirse 60 g-moles/min.

Cuantitativamente el problema económico es evidente. Si se construye un reactor grande que produzca una alta conversión de  $A$ , el costo de la materia prima será más bajo que si se construye un reactor pequeño y que dé menor conversión de  $A$ . No obstante, si cuesta más construir el reactor grande, se debe encontrar una forma de seleccionar el volumen que producirá el mejor balance económico entre estas posibilidades en consideración. Un criterio que puede utilizarse es la ganancia anual, definida según sigue:

$$\mathcal{P} = \text{Ganancia Anual} = \text{INGRESOS DE LA VENTA DE } D - \text{COSTO DE LA MATERIA PRIMA } A - \text{COSTO DE CAPITAL DEL REACTOR DIVIDIDO ENTRE SU VIDA ESPERADA EN AÑOS (DEPRECIACION)} - \text{COSTO DE OPERACION DEL SISTEMA DE REACCIONES} - \text{COSTO DE CAPITAL DE LA COLUMNA DE DESTILACION Y DE DIFERENTES DISPOSITIVOS, DIVIDIDO ENTRE SU VIDA ESPERADA EN AÑOS (DEPRECIACION)} - \text{COSTO DE OPERACION DE LA COLUMNA DE DESTILACION Y SU EQUIPO ADICIONAL.} \quad (7.29)$$

En el desarrollo siguiente se harán algunas suposiciones sencillas respecto a la forma de los costos de capital y de operación, la depreciación, etc. Ecuaciones económicas más apegadas a la realidad no cambiarán en absoluto el enfoque, aunque los procedimientos algebraicos se harían mucho más complicados, y sería más difícil llegar a conclusiones cualitativas sencillas. Una consecuencia de las suposiciones, es que será posible expresar toda la ganancia en función de una variable —la concentración de  $A$  que sale del reactor  $c_A$ , — y, por lo tanto, se encontrará el óptimo igualando  $dP/dc_A$  a cero. De hecho, muchos problemas reales de diseño en la práctica, se reducen a considerar solamente una variable, aun cuando rara vez se obtienen resultados analíticos tan sencillos como los obtenidos aquí.

Se pueden examinar los términos de la ecuación de la ganancia para ver cómo dependen de  $c_A$ . El ingreso de la venta de  $D$  es una cifra fija, dado que la velocidad de producción de  $D$  se especifica previamente. La derivada de este término será igual a cero. El costo de la materia prima  $A$  se determina según sigue, suponiendo 350 días de operación en un año:

$$\text{costo de } A, \$/\text{min} = 0.20 qc_{Af}$$

$$\text{costo de } A, \$/\text{año} = 0.20 \times 350 \times 24 \times 60 qc_{Af} = S_A qc_{Af}$$

donde  $S_A = 1.008 \times 10^5 \text{ \$ min/mol año}$ . De la ecuación 7.27:

$$q = \frac{qc_D}{c_{Af} - c_A} = \frac{50}{c_{Af} - c_A}$$

De esta manera:

$$\text{costo de } A, \$/\text{año} = \frac{50S_A c_{Af}}{c_{Af} - c_A} \quad (7.30)$$

Los costos de capital para el equipo de proceso se tendrá en dos partes: una depende de la capacidad requerida, y la otra es fija. La derivada de la parte fija será igual a cero y puede eliminarse. Para el reactor se tomará el costo del capital variable como proporcional al volumen:

$$\text{costo de capital del reactor} = S_V V$$

donde  $S_V$  está en unidades de  $\$/\text{litro}$ . Esta relación proporcional es una primera aproximación razonable, aunque representa una gran simplificación de las relaciones de costo verdaderos. De la ecuación 7.25:

$$\text{costo de capital del reactor} = \frac{S_V qc_D}{kc_A} = \frac{50S_V}{0.005c_A} = \frac{10^4 S_V}{c_A}$$

## 224 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

Para calcular la depreciación se supondrá una vida útil de diez años, y (en forma irreal) el costo se depreciará en forma uniforme durante dicha vida, obteniéndose el término para la ecuación de ganancia,

$$\text{depreciación del reactor, \$/año} = \frac{\text{costo de capital del reactor}}{10} = \frac{10^3 S_V}{c_A} \quad (7.31)$$

El costo del capital variable de la columna de destilación y de otro equipo adicional dependerá de la producción del material. Como aproximación, se considerará que el costo es proporcional al flujo. De esta manera:

$$\text{costo del capital de la columna de destilación} = S_D q = \frac{50 S_D}{c_{Af} - c_A}$$

Aquí  $S_D$  está en unidades de \$ min/litro, y se ha aplicado la ecuación 7.24 para  $q$ . Considerando de nuevo una vida útil de diez años para la depreciación, se obtiene:

$$\begin{aligned} \text{depreciación de la columna de destilación, \$/año} &= \frac{\text{costo de capital}}{10} \\ &= \frac{5 S_D}{c_{Af} - c_A} \end{aligned} \quad (7.32)$$

Los costos de operación para el reactor, la columna de destilación, y el equipo periférico de ambos, están formados por la suma de costos fijos y los costos variables que dependen de la producción del proceso. Los costos de operación variables se considerarán aproximadamente proporcionales a la producción:

$$\text{costos de operación} = S_0 q = \frac{50 S_0}{c_{Af} - c_A} \quad (7.33)$$

Aquí  $S_0$  está en unidades de \$ min/año litro.

La ganancia anual, ecuación 7.29 podrá ahora expresarse en función de las ecuaciones 7.30 a 7.33

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \text{términos fijos} - \frac{50 S_A c_{Af}}{c_{Af} - c_A} - \frac{10^3 S_V}{c_A} - \frac{5 S_D}{c_{Af} - c_A} - \frac{50 S_0}{c_{Af} - c_A} \\ &= \text{términos fijos} - \frac{50 S_A c_{Af} + 5 S_D + 50 S_0}{c_{Af} - c_A} - \frac{10^3 S_V}{c_A} \end{aligned} \quad (7.34)$$

Esto depende solamente de  $c_A$  y de las cantidades conocidas. Entonces, la ganancia máxima se encuentra igualando a cero la derivada de  $\mathcal{P}$  con respecto a  $c_A$

$$\begin{aligned}\frac{d\mathcal{P}}{dc_A} &= -\frac{50S_Ac_{Af} + 5S_D + 50S_0}{[c_{Af} - c_A]^2} + \frac{10^3S_V}{c_A^2} \\ &= -\frac{M_1}{[c_{Af} - c_A]^2} + \frac{M_2}{c_A^2} = 0\end{aligned}\quad (7.35)$$

La constante  $M_1$  se refiere a los costos asociados con las materias primas y la producción,  $M_2$  con los costos de capital unitarios del reactor. La ecuación 7.35 puede reordenarse convenientemente para dar:

$$c_A^2 - \frac{2c_{Af}M_2}{M_2 - M_1} c_A + \frac{M_2 c_{Af}^2}{M_2 - M_1} = 0 \quad (7.36)$$

$M_1$  y  $M_2$  contienen  $S_D$ ,  $S_V$  y  $S_0$ , que solamente pueden determinarse mediante un detallado análisis de costos, lo cual no se estudia en este texto. No obstante, se puede ilustrar el efecto del análisis de costos sin utilizar los números reales. Expresando por conveniencia  $M_2/[M_2 - M_1]$  igual a  $\beta$  y si  $M_1$  y  $M_2$  son positivos, será posible que  $\beta$  tome todos los valores entre  $-\infty$  y  $+\infty$  *excepto* valores entre cero y uno. No obstante, habiéndose fijado  $c_{Af}$  y los costos unitarios,  $\beta$  será una constante para el sistema en cuestión. También para simplificar la manipulación se puede definir  $x_A = c_A/c_{Af}$ ,  $0 \leq x_A \leq 1$ .  $x_A$  es uno, menos la conversión fraccionaria de A. Entonces la ecuación 7.36 se convierte en:

$$x_A^2 - 2\beta x_A + \beta = 0 \quad (7.37)$$

cuya solución es:

$$x_A = \beta - [\beta^2 - \beta]^{1/2} = \beta \left\{ 1 - \left[ 1 - \frac{1}{\beta} \right]^{1/2} \right\} \quad (7.38)$$

Se requiere la raíz cuadrada negativa para obtener una solución entre cero y la unidad.

En la tabla 7.3 se muestra la solución a la ecuación 7.38 y a los parámetros del diseño del reactor para valores seleccionados de  $\beta$ . Note que el comportamiento expresado por la tabla puede anticiparse cualitativamente. Si los costos del capital del reactor exceden demasiado a los costos de materia prima y de producción ( $M_2 \gg M_1$ ,  $\beta \rightarrow 1$ ) entonces sería posible satisfacer las necesidades de producción haciendo pasar la mayor cantidad

## 226 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

TABLA 7.3 Conversión fraccional y parámetros óptimos en un RATTFC para varios valores del parámetro de costos,  $\beta$

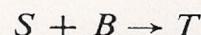
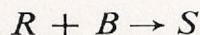
$\beta$	$x_A$	$c_A = 0.2x_A$	$V$	$q$	$\theta = V/q$
1.0	1.0	0.200	50,000	$\infty$	0
1.2	0.813	0.163	61,400	1060	58
1.5	0.634	0.127	80,000	685	117
2.0	0.586	0.117	85,000	605	140
5.0	0.527	0.106	94,500	532	177
10.0	0.513	0.103	97,800	516	189
100	0.501	0.100	100,000	500	200
1000	0.500	0.100	100,000	500	200
-1000	0.500	0.100	100,000	500	200
-10.0	0.488	0.098	102,000	486	210
-1.0	0.414	0.083	120,000	424	283
-0.50	0.366	0.073	137,000	396	346
-0.10	0.232	0.046	217,000	327	662
-0.05	0.179	0.036	278,000	303	917
-0.01	0.090	0.018	556,000	275	2020
0	0	0	$\infty$	250	$\infty$

posible de material a través de un reactor pequeño, y aceptando una conversión despreciable ( $x_A \rightarrow 1$ ). Por otra parte, si se tuvieran grandes costos de materia prima y de producción, en relación al costo de capital del reactor ( $M_1 \gg M_2$ ,  $\beta \rightarrow 0$ ), se usaría un reactor tan grande como fuera posible, y se trataría de que el nivel de conversión se aproxime lo más posible a la conversión total ( $x_A \rightarrow 0$ ). En el caso límite intermedio, de costos aproximadamente iguales ( $M_2 \approx M_1$ ,  $\beta \rightarrow \infty$ ), el sistema se opera a una conversión de 50% ( $x_A \rightarrow 1/2$ ,  $c_A \rightarrow 0.1$ ).

## 7.6 FABRICACION DE ETILENGLICOL

Como las ecuaciones del modelo para el reactor de tanque agitado y de flujo continuo en el estado estable son algebraicas, es posible tratar de reacciones químicas bastante complejas, y obtener aún la información necesaria para el diseño. Aquí se considera una situación en la cual se verifican varias reacciones, y la distribución del producto es importante para la síntesis del proceso y en el diseño del reactor.

Las siguientes ecuaciones químicas y expresiones de velocidad de reacción describen una clase de reacciones complejas de las cuales se deriva una producción anual de dos mil millones de libras en los Estados Unidos:



$$r_{A-} = r_{R+} = k_1 c_A c_B \quad (7.39a)$$

$$r_{R-} = r_{S+} = k_2 c_R c_B \quad (7.39b)$$

$$r_{S-} = r_{T+} = k_3 c_S c_B \quad (7.39c)$$

$$r_{B-} = r_{A-} + r_{R-} + r_{S-} = c_B [k_1 c_A + k_2 c_R + k_3 c_S] \quad (7.39d)$$

En el capítulo 1 se examinó brevemente la reacción del agua (*A*) y el óxido de etileno (*B*) para formar etilenglicol (*R*), diglicol (*S*), y triglicol (*T*), ahora se considerará brevemente este importante caso específico. En la tabla 7.4 se da una lista de numerosas reacciones importantes que están dentro de esta categoría general.

Las ecuaciones del modelo para el estado constante en un RTTAFC se obtienen según se bosqueja en los desarrollos previos. Se supondrá que no hay producto en el material alimentado al reactor, y que las materias primas (*A* y *B*) se mezclan entre sí justamente antes de introducirse al reactor y entran en una corriente única.

**TABLA 7.4** Reacciones complejas de importancia industrial.

Reactivos		Productos		
<i>A</i>	<i>B</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>T</i>
Agua	Oxido de Etileno	Etilenglicol	Dietilenglicol	Trietilenglicol
Amoníaco	Oxido de Etileno*	Monoetalonamina	Dietalonamina	Trietalonamina
Alcohol metílico, etílico, o butílico	Oxido de Etileno*	Eter monoglicólico	Eter diglicólico	Eter triglicólico
*Estas reacciones también se llevan a cabo utilizando óxido de propileno				
Benceno	Cloro	Monoclorobenceno	Diclorobenceno	Triclorobenceno
Metano	Cloro	Cloruro de Metilo	Diclorometano	Triclorometano

Por tanto, las ecuaciones del estado estable para la conservación de la masa de cada una de las especies serán las siguientes:

$$A: 0 = q[c_{Af} - c_A] - r_{A-}V \quad (7.40a)$$

$$B: 0 = q[c_{Bf} - c_B] - r_{B-}V \quad (7.41a)$$

$$R: 0 = -qc_R + r_{R+}V - r_{R-}V \quad (7.42a)$$

$$S: 0 = -qc_S + r_{S+}V - r_{S-}V \quad (7.43a)$$

$$T: 0 = -qc_T + r_{T+}V \quad (7.44a)$$

## 228 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

Sustituyendo en la ecuación 7.39 para las velocidades de reacción se obtiene:

$$0 = q[c_{Af} - c_A] - k_1 c_A c_B V \quad (7.40b)$$

$$0 = q[c_{Bf} - c_B] - c_B [k_1 c_A + k_2 c_R + k_3 c_S] V \quad (7.41b)$$

$$0 = -q c_R + c_B [k_1 c_A - k_2 c_R] V \quad (7.42b)$$

$$0 = -q c_S + c_B [k_2 c_R - k_3 c_S] V \quad (7.43b)$$

$$0 = -q c_T + k_3 c_S c_B V \quad (7.44b)$$

En las expresiones de velocidad de reacción se ha factorizado  $c_B$  con objeto de hacer más evidentes las subsecuentes manipulaciones. El hecho de que  $c_B$  aparece en cada una de las expresiones de velocidad de reacción simplifica el análisis.

La concentración en el efluente puede obtenerse en términos de uno menos la conversión fraccionaria de  $c_A$

$$x_A = \frac{c_A}{c_{Af}}$$

Por ejemplo,  $c_B$  puede despejarse de la ecuación 7.42b:

$$c_B = \frac{q c_R}{[k_1 c_A - k_2 c_R] V}$$

la cual, después de sustituir en la ecuación 7.40b, se convierte en:

$$0 = q[c_{Af} - c_A] - k_1 c_A \frac{q c_R}{[k_1 c_A - k_2 c_R] V} V$$

o reordenando:

$$\frac{c_R}{c_{Af}} = \frac{x_A [1 - x_A]}{x_A + [k_2/k_1][1 - x_A]} \quad (7.45)$$

Asimismo, las ecuaciones 7.43b y 7.44b pueden resolverse despejando  $c_B$  y sustituirse en la ecuación 7.40b para obtener, respectivamente,

$$\frac{c_S}{c_{Af}} = \frac{[k_2/k_1][1 - x_A]^2 x_A}{\{x_A + [k_2/k_1][1 - x_A]\} \{x_A + [k_3/k_1][1 - x_A]\}} \quad (7.46)$$

$$\frac{c_T}{c_{Af}} = \frac{[k_2/k_1][k_3/k_1][1 - x_A]^3}{\{x_A + [k_2/k_1][1 - x_A]\} \{x_A + [k_3/k_1][1 - x_A]\}} \quad (7.47)$$

Note que las relaciones  $c_R/c_{Af}$ ,  $c_S/c_{Af}$ , y  $c_T/c_{Af}$  son independientes de  $q$  y  $V$ , y dependen solamente de la conversión fraccionaria de  $A$  y de las relaciones de las constantes de velocidad,  $k_2/k_1$  y  $k_3/k_1$ . De esta manera, la distribución del producto  $c_R:c_S:c_T$ , para las constantes de velocidad dadas en un sistema químico particular, depende solamente de la conversión fraccionaria de  $A$ . Además, la distribución del producto  $c_R:c_S:c_T$  depende de la cantidad única  $x_A$ ,  $0 < x_A < 1$ , por tanto, *sólo se podrá tener una limitada clase de distribuciones de producto.*

Finalmente, se puede obtener la relación entre  $c_B$  y  $x_A$ , escribiendo la ecuación 7.41b según se indica:

$$0 = q[c_{Bf} - c_B] - c_B[k_1c_A - k_2c_R]V \\ - 2c_B[k_2c_R - k_3c_S]V - 3k_3c_Sc_BV$$

Sustituyendo la ecuación en la 7.42 en 7.44b se obtiene:

$$c_{Bf} - c_B = c_R + 2c_S + 3c_T$$

o dividiendo entre  $c_{Af}$ ,

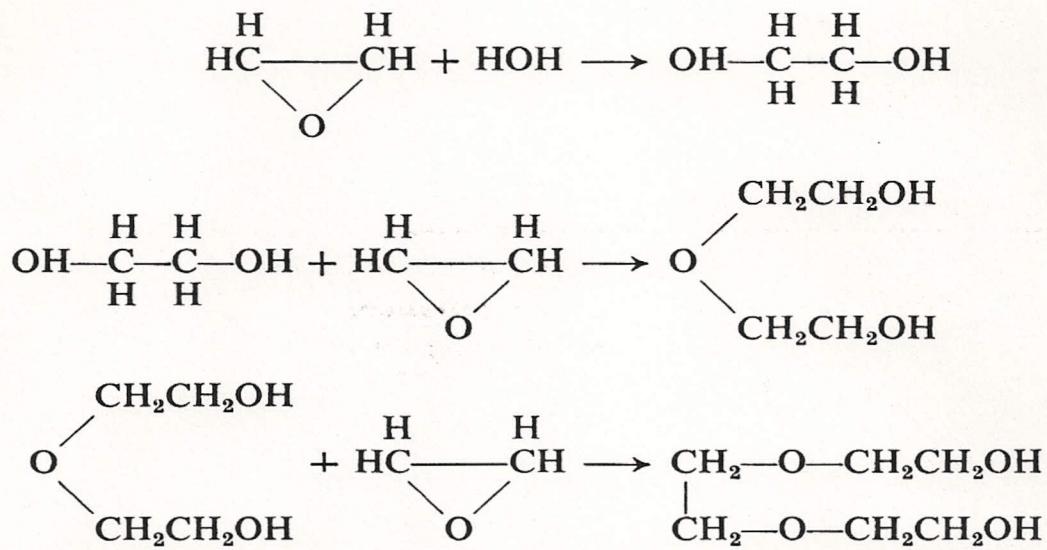
$$\frac{c_{Bf}}{c_{Af}} - \frac{c_B}{c_{Af}} = \frac{c_R}{c_{Af}} + 2 \frac{c_S}{c_{Af}} + 3 \frac{c_T}{c_{Af}} \quad (7.48)$$

donde el miembro derecho de la ecuación se expresa en función de  $x_A$  mediante las ecuaciones 7.45 a 7.47.

Ahora, con la información que se ha generado respecto al sistema, se puede preparar un diagrama preliminar de flujo para el proceso. Es evidente que se necesita un reactor, y es igualmente evidente que sin información adicional que imponga restricciones, deberá incluirse un sistema para la separación de  $A$  y  $B$  de los productos  $R$ ,  $S$  y  $T$ , que deberá instalarse posteriormente al reactor. Probablemente se necesite recircular los productos recuperados  $A$  y  $B$ , e introducirlos de nuevo a la entrada del reactor, pero según se observó en el ejemplo previo, la decisión para hacer esto depende del costo de los nuevos materiales. Como etapa final del proceso, deberán considerarse algunos medios para la producción de cada producto. En la figura 7.3 se muestra esquematizado el diagrama de bloques de flujo del proceso.

Para ilustrar los aspectos de diseño de este problema se utiliza un ejemplo más específico, la reacción de óxido de etileno y agua que produce los mono-, di-, y trietilenglicoles. En esta notación,  $A$  es agua,  $B$  óxido de etileno,  $R$  monoetilenglicol,  $S$  dietilenglicol, y  $T$  trietilenglicol. Esta reacción se desarrolló previamente en el capítulo 1, y se representa con símbolos químicos según se indica a continuación:

## 230 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples



Esta reacción ha sido ampliamente investigada en el laboratorio, y los valores de las constantes de velocidad de reacción han sido determinados por diversos investigadores. Se encuentra que  $k_1$  es igual a  $7.37 \times 10^{-7}$  litros/g-mol min a  $25^\circ\text{C}$ , y dentro del error experimental las relaciones de las constantes de velocidad son:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_3}{k_1} = 2.0$$

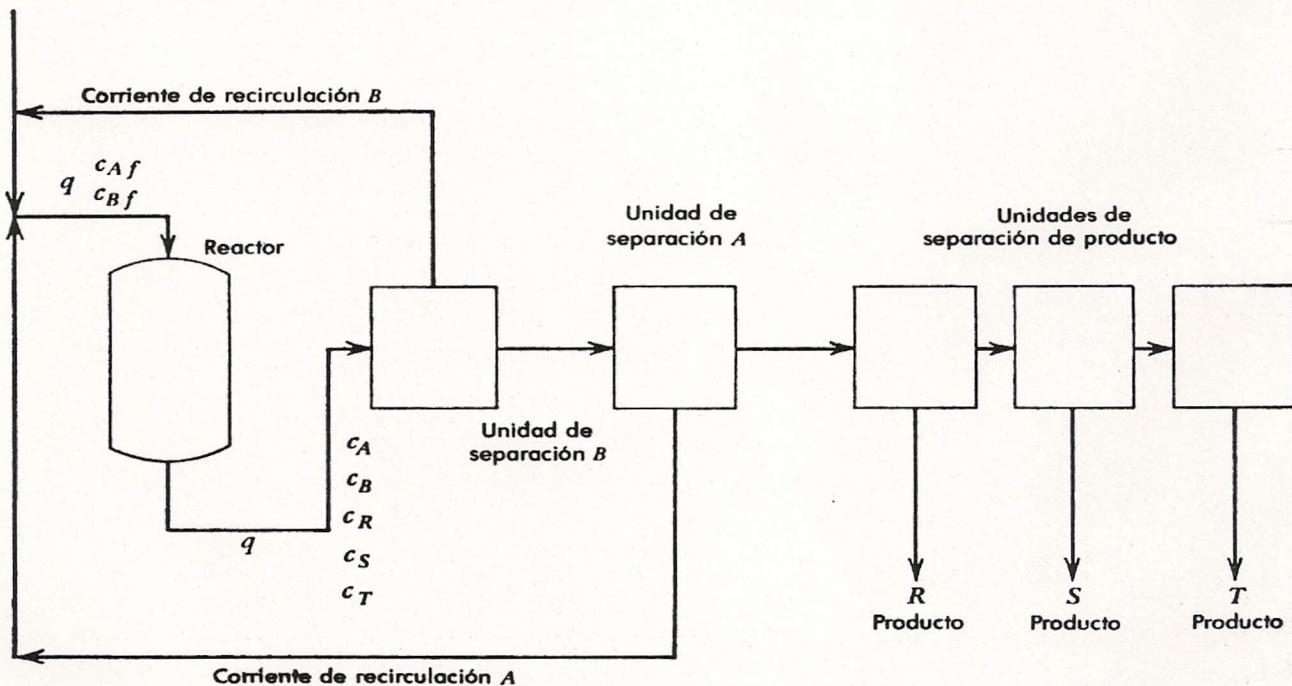


FIGURA 7.3 Esquema simplificado de un diagrama de flujo para las reacciones  $A + B \rightarrow R$ ,  $R + B \rightarrow S$ ,  $S + B \rightarrow T$ .

TABLA 7.5 Distribución de los glicoles producidos en un RATTFC para diversos valores de la conversión fraccionaria:

$x_A$	$R$	$S$	$T$	$\frac{c_{Bf}}{c_{Af}} - \frac{c_B}{c_{Af}}$
0.9900	0.9663	0.0327	0.0009	0.0102
0.9850	0.9499	0.0480	0.0021	0.0155
0.9800	0.9338	0.0626	0.0036	0.0208
0.9750	0.9179	0.0766	0.0055	0.0263
0.9700	0.9023	0.0899	0.0079	0.0318
0.9650	0.8869	0.1023	0.0105	0.0375
0.9600	0.8718	0.1146	0.0135	0.0433
0.9550	0.8570	0.1262	0.0168	0.0492
0.9500	0.8424	0.1372	0.0204	0.0552
0.9450	0.8281	0.1476	0.0243	0.0613
0.9000	0.7099	0.2207	0.0694	0.1215
0.8500	0.5993	0.2672	0.1334	0.1993
0.8000	0.5069	0.2888	0.2042	0.2888
0.7500	0.4294	0.2937	0.2769	0.3900

En la tabla 7.5 se muestra la distribución del producto, expresada como una fracción de masa del glicol total, para diversos valores de  $x_A$ . La fracción masa se calcula según se indica:

reacción de masa de  $i$

$$= \frac{[c_i/c_{Af}] \times \text{peso mol. } i}{[c_R/c_{Af}] \times \text{peso mol. } R + [c_S/c_{Af}] \times \text{peso mol. } S + [c_T/c_{Af}] \times \text{peso mol. } T}$$

pesos moleculares:  $R = 62$ ,  $S = 106$ ,  $T = 150$

En la columna final en la tabla 7.5 se da la relación de moles de  $B$  a  $A$  que hay a la entrada, menos la relación de moles de  $B$  a  $A$  que no ha reaccionado al momento de entrar.

La distribución del producto en peso requerida para satisfacer la demanda del mercado en los Estados Unidos en el año de 1968 fue según se indica a continuación:

etilenglicol,  $R = 90\%$

dietilenglicol,  $S = 8\%$

trietilenglicol,  $T = 2\%$

## 232 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

Al analizar la tabla, se observa que un valor de uno menos la conversión de  $A, x_A = c_A/c_{Af}$ , entre 0.970 y 0.965, satisfará casi completamente las necesidades requeridas para la distribución del producto. Será necesaria una relación molar de entrada  $c_{Bf}/c_{Af}$  entre 0.0318 y 0.0375, si el tamaño del reactor va a ser tal que  $c_B/c_{Af}$  sea menor en comparación a  $c_{Bf}/c_{Af}$ .

En el ejemplo 7.6, el objetivo era determinar el tamaño del reactor, de tal manera que la ganancia anual fuera la máxima posible. Sin embargo, no fue necesario tomar en consideración la distribución del producto debido a que solamente se formaba un producto. En el sistema óxido de etileno-agua debe lograrse como primer objetivo la distribución requerida del producto. Esto fija  $x_A$ , o sea, la fracción de la materia prima  $A$  utilizada, y especifica la cantidad  $[c_{Bf} - c_B]/c_{Af}$ , que es la cantidad convertida de  $B$  dividida entre la concentración de entrada de  $A$ . Se puede diseñar el sistema de tal manera que casi la totalidad de  $B$  se convierta, en cuyo caso  $[c_{Bf} - c_B]/c_{Af} \rightarrow c_{Bf}/c_{Af}$ , o se puede diseñar para una conversión parcial de  $B$ . Si se considera la primera posibilidad, no será necesario ningún equipo de proceso para la eliminación de  $B$ . Si se elige la segunda alternativa, el reactor será más pequeño pero deberá incluirse en el proceso una unidad de separación para  $B$ . El problema del diseño óptimo es semejante al considerado en el ejemplo 7.5, excepto que también debe considerarse como parte de dicho diseño el efecto que tiene la conversión de  $B$  en la distribución del producto.

Como puede observarse en la tabla 7.5 y en las ecuaciones que relacionan la distribución del producto y  $[c_{Bf} - c_B]/c_{Af}$  con  $x_A$ ,  $[c_{Bf} - c_B]/c_{Af}$  se fija una vez que se conoce la distribución deseada del producto. Mientras el valor de la conversión de  $B$  sea el mismo, se puede tomar un número infinito de valores para  $c_{Bf}/c_{Af}$  y  $c_B/c_{Af}$  y obtener aún la distribución deseada del producto. Sin embargo, note que siempre se requiere un exceso de agua, y éste debe eliminarse antes de la obtención de los glicoles. La cantidad de agua que debe eliminarse por mol de producto mezclado y producido,  $c_A/[c_{Af} - c_A] = x_A/[1 - x_A]$ , siempre es constante, cualquiera que sea el valor de  $[c_{Bf} - c_B]/c_{Af}$ . De ahí que la conversión de  $B$  no influya en el proceso que sigue al salir los productos del reactor, excepto por su efecto sobre la unidad de separación de  $B$ . De esta manera puede determinarse la conversión de  $B$  para la cual se diseña el reactor, sin considerar la parte de la distribución del producto en el proceso de diseño, y el valor óptimo de  $c_{Bf}$  se determina según se ilustra en el ejemplo 7.6. Si se efectúa el análisis económico del problema relativo al sistema de óxido de etileno-agua, se encuentra que el costo del capital para el equipo de separación es demasiado alto en comparación con el ahorro que puede lograrse al disminuir el volumen del reactor para la conversión parcial de  $B$ ; por lo tanto, nunca será ventajoso diseñar el reactor de tal manera que haya una

cantidad significativa de  $B$  en el efluente. En otras palabras, un diseño óptimo es aquél en que no se necesita una unidad de separación para  $B$ ; por lo tanto, no se puede diseñar un reactor que convierta la totalidad de  $B$ , dado que tal reactor tendría un volumen infinito. Lo que significa "conversión completa" en ingeniería, es una concentración de  $B$  en el efluente del reactor que pueda tolerarse en el equipo de procesamiento que haya a continuación. En el sistema óxido de etileno-agua, el óxido de etileno ( $B$ ) que no se haya convertido a la salida del reactor, se eliminará junto con el agua, y de esta manera puede desecharse o reciclarse. El óxido de etileno continuará reaccionando durante cualquier etapa de procesamiento que se realice luego de salir del reactor y, por lo tanto, existirán pequeñas cantidades de productos  $R$ ,  $S$ , y  $T$  en cualquier corriente de reciclado  $A$ . Se podría calcular el efecto que esto tiene en el reactor incluyendo en las ecuaciones del modelo los términos  $qc_{Rf}$ ,  $qc_{Bf}$ , y  $qc_{Tf}$ .

El tiempo de permanencia en el reactor,  $\theta = V/q$ , se calcula con la ecuación 7.40b, después de que se ha determinado  $x_A$  mediante el análisis de la distribución del producto

$$\theta = \frac{V}{q} = \frac{1 - x_A}{k_1 x_A c_B} \quad (7.49)$$

Según se indicó anteriormente la velocidad de flujo,  $q$ , se determina, una vez que se ha decidido la cantidad total deseada del producto. Para elegir  $c_B$  se consideran diversos valores de  $c_B/c_{Af}$  que varíen, por ejemplo, desde  $10^{-2}c_{Bf}/c_{Af}$  hasta  $10^{-4}c_{Bf}/c_{Af}$  y calculando los volúmenes requeridos. Este intervalo de  $c_B$  asegurará que se obtenga la distribución de producto requerida, y se llegará a la decisión respecto al volumen real, mediante una evaluación sobre el efecto que tiene  $c_B$  sobre la corriente de reciclado. Dicho efecto es despreciable para el óxido de etileno y el agua, dado que  $c_B/c_{Af}$  es aproximadamente igual a  $10^{-2}c_{Bf}/c_{Af}$ .

## 7.7 DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE REACCION

Como ejemplo final se considerará el uso de un reactor con tanque agitado y de flujo continuo, en condiciones constantes, como un dispositivo experimental para determinar las expresiones de velocidad de reacción. Es más difícil efectuar un experimento utilizando un reactor con flujo continuo, que un experimento con un reactor intermitente, ya que debe suministrarse la materia prima en forma continua durante cierto tiempo y, también en forma continua, hay que separar el producto y las materias primas, o desechar estos últimos. Por otro lado, debido a que el sistema está operando en condiciones constantes, disminuyen los problemas de muestreo y la determinación del comportamiento del modelo es más simple que para

## 234 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

los sistemas intermitentes. De esta manera algunas veces se utiliza el sistema RATTFC para estudiar reacciones complejas.

Para ilustrar la aplicación, considere la reacción simple e irreversible representada por la siguiente ecuación química:



Se supone que la velocidad de reacción es de la forma:

$$r_{A-} = kc_A^n$$

La ecuación del estado estable RATTFC para  $A$  es:

$$0 = \frac{1}{\theta} [c_{Af} - c_A] - kc_A^n$$

donde  $\theta = V/q$ . De esta manera puede escribirse:

$$\ln \frac{1}{\theta} [c_{Af} - c_A] = \ln k + n \ln c_A \quad (7.50)$$

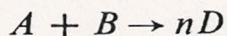
y una gráfica de  $\ln c_A$  en función de  $\ln [1/\theta][c_{Af} - c_A]$  para diversos valores de  $\theta$  y/o  $c_{Af}$  producirá los parámetros de velocidad de reacción. Note que este procedimiento es semejante al utilizado en la sección 5.4 para calcular parámetros a partir de datos de reactores intermitentes. El procedimiento para un reactor intermitente es aproximado, y puede conducir a grandes errores, no obstante, en el sistema RATTFC el resultado es exacto.

## 7.8 ECUACIONES DEL MODELO PARA REACTORES TUBULARES

Existen dos tipos de equipos de reacción que pueden utilizarse en unidades de procesamiento continuo, el reactor agitado tipo tanque de flujo continuo y el reactor tubular. En el reactor tipo tanque el contenido se mezcla perfectamente, mientras que en el reactor tubular existe un movimiento continuo de material de un extremo al otro del reactor, sin que sea necesario mezclarlo. Estos tipos de reactor representan los extremos de comportamiento en lo que respecta a grandes movimientos de fluido, y su análisis es de gran importancia en la ingeniería aplicada a las reacciones. Ya se ha hecho un análisis del reactor tipo tanque, y se han realizado descripciones que permiten discutir los problemas del diseño en una forma preliminar. Un análisis del reactor tubular permitirá la comparación entre el funcionamiento de los dos tipos de reactores, con objeto de determinar el efecto que tienen los grandes movimientos de fluido en factores tan importantes como la conversión y la distribución del producto. Será necesario desarrollar técnicas para la descripción de un caso en el que se consideren otras variables dependientes además del tiempo.

En general, cuando se hace referencia a los reactores tubulares se habla de un dispositivo en el cual el movimiento del fluido desde la entrada hasta la salida, transcurre sin mezcla entre los componentes de dicho fluido, en ningún punto a lo largo de la dirección del flujo. Usualmente, esto significa que el reactor tiene forma de un tubo. La suposición de que no existe mezcla en el fluido en movimiento a lo largo del equipo, en muchos casos, es lo suficientemente exacta para asegurar que el funcionamiento predicho es igual al medido en un sistema de reacción dado. En los casos en que la suposición no es suficientemente buena, el rendimiento predicho proporciona un primer cálculo bastante aproximado que sirve muy bien para tomar una decisión respecto al diseño.

El sistema tubular en teoría, se puede visualizar que es un tubo circular de longitud  $L$  cuya área transversal es constante  $A = \pi D^2/4$ . En la figura 7.4 se muestra un esquema. Se considera la misma reacción que se trató en el sistema tipo tanque:



La velocidad de flujo volumétrico total de entrada al reactor se designa como  $q$ , y se supondrá que el material que entra al reactor está formado por una mezcla de dos materias primas  $A$  y  $B$  cuyas concentraciones son  $c_{Af}$  y  $c_{Bf}$ .

Según se indica en la figura 7.4 la suposición práctica fundamental en el reactor tubular es que, en cualquier posición axial ( $z$ ), se tendrá un área transversal del tubo donde los materiales estén perfectamente mezclados,

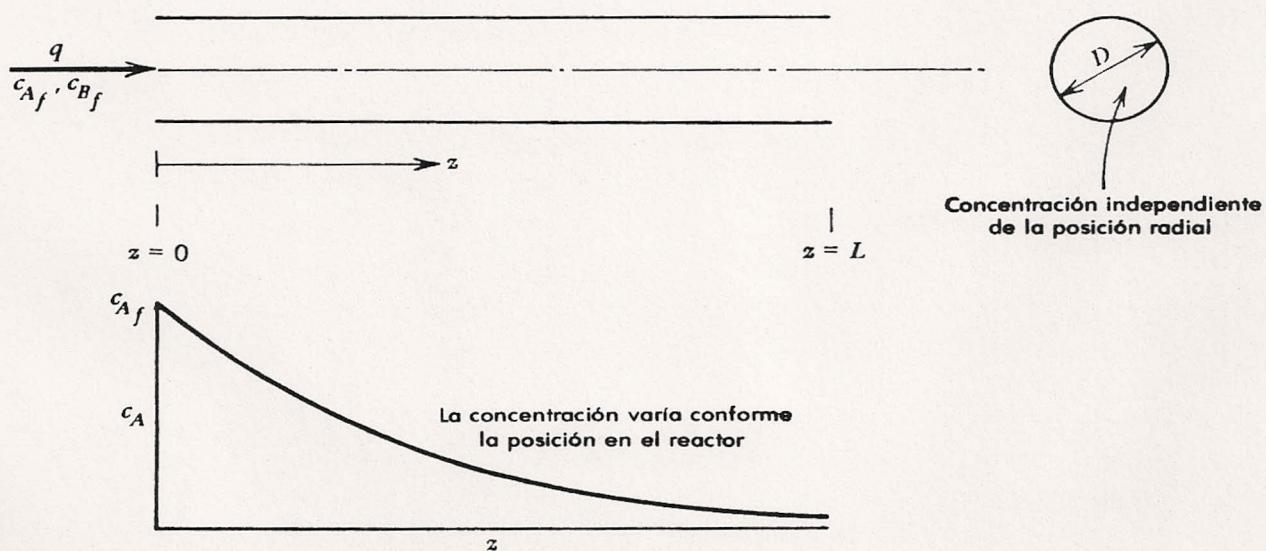


FIGURA 7.4 Diagrama esquemático de un reactor tubular.

## 236 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

pero no existirá mezcla posterior en la dirección axial entre áreas seccionales adyacentes. Este modelo ideal proporciona los medios para la utilización de un resultado previo con objeto de determinar el comportamiento en el reactor tubular en condiciones constantes. A medida que el fluido entra al reactor, se desplaza hacia adelante, dentro del tubo sin perturbación. De esta manera, un elemento del fluido se convierte en un pequeño reactor intermitente que viaja a lo largo del tubo. Las ecuaciones para el reactor intermitente, son las ecuaciones 5.15 a la 5.17:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -r$$

$$\frac{dc_B}{d\tau} = -r$$

$$\frac{dc_D}{d\tau} = +nr$$

donde, por razones que posteriormente serán evidentes, se ha expresado el tiempo como  $\tau$ . Ahora, la velocidad lineal en el tubo es:

$$v = \frac{4q}{\pi D^2} \quad (7.51)$$

de tal manera que el tiempo para alcanzar una posición  $z$  es:

$$\tau = \frac{z}{v} = \frac{\pi D^2 z}{4q} \quad (7.52)$$

$$d\tau = \frac{1}{v} dz = \frac{\pi D^2}{4q} dz \quad (7.53)$$

De esta manera, la variación en la concentración respecto a la posición en condiciones constantes se determina mediante las ecuaciones:

$$v \frac{dc_A}{dz} = \frac{4q}{\pi D^2} \frac{dc_A}{d\tau} = -r \quad (7.54)$$

$$v \frac{dc_B}{dz} = \frac{4q}{\pi D^2} \frac{dc_B}{d\tau} = -r \quad (7.55)$$

$$v \frac{dc_D}{dz} = \frac{4q}{\pi D^2} \frac{dc_D}{d\tau} = +nr \quad (7.56)$$

Todos los resultados dependientes del tiempo para el reactor intermitente llevan directamente a la dependencia de la posición que existe en el reactor tubular operando en estado estable; conforme a la ecuación 7.52, ésta se obtiene empleando el tiempo por la posición. De esta manera se dispondrá de los elementos necesarios para el diseño del reactor. Esta analogía es válida solamente en las suposiciones restrictivas hechas aquí, respecto al mezclado radial y axial. En la siguiente sección se volverán a deducir las ecuaciones, utilizando el enfoque sistemático que se desarrolló en capítulos anteriores. Este enfoque puede aplicarse con la misma facilidad a casos más complicados de flujo.

## 7.9 VOLUMEN DIFERENCIAL DE CONTROL

Si el desarrollo del modelo para el reactor tubular se inicia mediante la selección del reactor mismo como un volumen de control, como se hizo para los reactores tipo tanque, se encuentra que no existe un valor único para las características,  $c_A$ ,  $c_B$  y  $c_D$ . Estas cantidades variarán cuando menos respecto a la distancia, a lo largo del reactor, y, conforme a la figura 3.8, se debe seleccionar un nuevo volumen de control. Si se selecciona una pequeña longitud del reactor,  $\Delta z$ , entonces puede considerarse que el disco de volumen  $\pi D^2 \Delta z / 4$  mostrado en la figura 7.5 es el siguiente, y más simple volumen de control después del reactor mismo. Dentro de dicho incremento de espesor  $\Delta z$ , se considera que  $c_A$ ,  $c_B$  y  $c_D$  tienen valores únicos, si al tomar una muestra de cualquier posición radial o circunferencial, se encuentra que no existe cambio. Seleccionar este volumen de control equivale a suponer que el fluido viaja a través del reactor en flujo de tapón o pistón, y que la concentración de cualquiera de las especies en una posición axial en

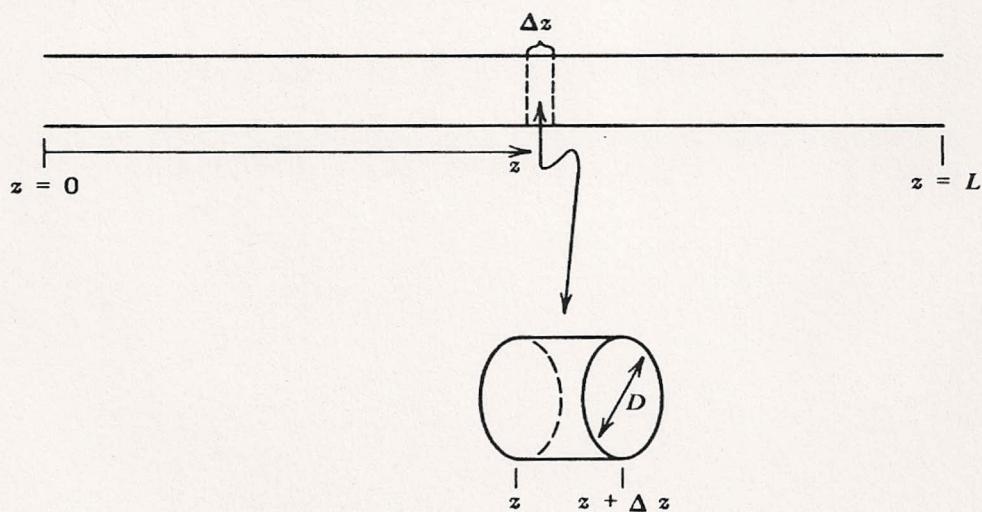


FIGURA 7.5 Control de volumen para un reactor tubular. Las concentraciones son constantes aproximadamente dentro de la pequeña distancia  $\Delta z$ .

## 238 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

particular, es uniforme a través del área seccional del tubo. Esta uniformidad en las reacciones radial y circunferencial, se logra en muchos casos mediante movimientos de fluido a pequeña escala y al azar, que tienden a producir un fluido perfectamente mezclado dentro del volumen de control,  $\pi D^2 \Delta z / 4$ . La suposición de que las variables características son esencialmente constantes dentro de la longitud  $\Delta z$  es consecuente para los cálculos aproximados que se hacen comúnmente y serán válidas en el límite, a medida que  $\Delta z \rightarrow 0$ . Esta operación se efectuará después.

La ley de la conservación de la masa puede aplicarse al volumen del control  $\pi D^2 \Delta z / 4$  de la misma manera en que se hizo con los sistemas tipo tanque, siempre y cuando se reconozca que las condiciones en el punto  $z$  en el reactor son diferentes a las del punto  $z + \Delta z$ . La masa total en el volumen del control es  $\rho \pi D^2 \Delta z / 4$ , y el balance total de masa puede escribirse según sigue:

$$\begin{array}{lcl} \text{masa en el volu-} & \text{masa en el volu-} & \text{masa que entró} \\ \text{men de control} & \text{men de control} & \text{durante } \Delta t \text{ en} \\ \text{en el tiempo} & = & \text{la posición } z \\ t + \Delta t & & - \\ & & \text{masa que salió} \\ & & \text{durante } \Delta t \text{ en} \\ & & \text{la posición} \\ & & z + \Delta z \end{array}$$

$$\rho(t + \Delta t) \pi D^2 \Delta z / 4 = \rho(t) \pi D^2 \Delta z / 4 + \rho(z) q(z) \Delta t - \rho(z + \Delta z) q(z + \Delta z) \Delta t \quad (7.57)$$

Como se hizo anteriormente, se utilizan los valores medios y ( ) indica una dependencia funcional. Ahora se tienen dos variables independientes, el tiempo  $t$ , y la posición en el reactor,  $z$ . Si se divide la ecuación 7.57 entre  $\Delta z \Delta t$  y se ordena, se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{\rho(t + \Delta t) \pi D^2 / 4 - \rho(t) \pi D^2 / 4}{\Delta t} \\ = - \frac{\rho(z + \Delta z) q(z + \Delta z) - \rho(z) q(z)}{\Delta z} \end{aligned}$$

La cantidad en el miembro izquierdo es la aproximación por diferencia a la derivada del tiempo, donde las cantidades se evalúan en una posición media en el volumen de control. En el límite, cuando  $\Delta t \rightarrow 0$  esto se convierte en la *derivada parcial respecto al tiempo* según se estudió en la sección 15.11; es decir, la derivada con respecto al tiempo en una posición fija. Asimismo, la cantidad en el miembro derecho es el cálculo de la diferencia con una derivada respecto a  $z$ . En el límite, cuando  $\Delta z \rightarrow 0$  esto se convierte en la *derivada parcial espacial*, es decir, la diferenciación con respecto a  $z$  con  $t$  fija. De esta manera, tomando los dos límites se obtiene:

$$\frac{\partial \rho \pi D^2 / 4}{\partial t} = - \frac{\partial \rho q}{\partial z} \quad (7.58)$$

Utilizando la definición de velocidad en la ecuación 7.51, y suponiendo que el área seccional es constante, de tal manera, que  $D$  sea independiente de  $z$ , se obtiene:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v}{\partial z} = 0 \quad (7.59)$$

A menudo, ésta se considera como la *ecuación de continuidad*, y se encuentra con más frecuencia en estudios de mecánica de fluidos. Bajo condiciones constantes,  $\rho$  no varía con el tiempo, y la ecuación 7.59 se reduce a:

$$\frac{\partial \rho v}{\partial z} = 0 \quad (7.60)$$

La ecuación 7.60 indica que la cantidad  $\rho v$  es una constante e independiente de  $z$ . Además, si  $\rho$  es constante como lo sería para un sistema líquido, se observa que  $v$ , la velocidad del líquido, es una constante. No obstante, ninguna de estas conclusiones sorprende, y se observa que el balance total de masa no es de importancia primordial en el análisis de este sistema de reacciones.

Los balances de masa de los componentes se desarrollan fácilmente para el volumen de control, y aquí se hará la derivación en detalle para el componente  $A$ . El enunciado de la ley de la conservación de la masa se expresa en símbolos según se indica a continuación:

$$\begin{aligned} c_A(t + \Delta t)\pi D^2 \Delta z / 4 &= c_A(t)\pi D^2 \Delta z / 4 + q(z)c_A(z)\Delta t \\ &\quad - q(z + \Delta z)c_A(z + \Delta z)\Delta t \\ &\quad - r_{A-}\pi D^2 \Delta z \Delta t / 4 \end{aligned} \quad (7.61)$$

Dividiendo cada término entre  $\Delta z \Delta t$  se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{c_A(t + \Delta t)\pi D^2 / 4 - c_A(t)\pi D^2 / 4}{\Delta t} \\ = - \frac{q(z + \Delta z)c_A(z + \Delta z) - q(z)c_A(z)}{\Delta z} - r_{A-} \frac{\pi D^2}{4} \end{aligned}$$

Tomando el límite cuando  $\Delta z$  y  $\Delta t$  se aproximan a cero se obtiene:

$$\frac{\pi D^2}{4} \frac{\partial c_A}{\partial t} = - \frac{\partial q c_A}{\partial z} - r_{A-} \frac{\pi D^2}{4} \quad (7.62)$$

Generalmente, se tiene un flujo volumétrico constante. En este caso, utilizando la ecuación 7.51 para introducir la velocidad se tiene:

## 240 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_A}{\partial t} &= -\frac{4q}{\pi D^2} \frac{\partial c_A}{\partial z} - r_{A-} \\ \frac{\partial c_A}{\partial t} &= -v \frac{\partial c_A}{\partial z} - r_{A-}\end{aligned}\quad (7.63)$$

De manera semejante se pueden deducir los balances para los componentes  $B$  y  $D$ :

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -v \frac{\partial c_B}{\partial z} - r_{B-} \quad (7.64)$$

$$\frac{\partial c_D}{\partial t} = -v \frac{\partial c_D}{\partial z} + r_{D+} \quad (7.65)$$

Para examinar el problema de diseño es necesario considerar la situación en estado estable cuando todas las derivadas con respecto al tiempo son cero. Entonces las ecuaciones 7.63 a 7.65 se reducen a:

$$v \frac{\partial c_A}{\partial z} = -r_{A-} \quad (7.66)$$

$$v \frac{\partial c_B}{\partial z} = -r_{B-} \quad (7.67)$$

$$v \frac{\partial c_D}{\partial z} = r_{D+} \quad (7.68)$$

Dado que  $r_{A-} = r_{B-} = r_{D+}/n = r$  éstos son idénticos a las ecuaciones 7.54 a 7.56, que se obtuvieron por analogía con el sistema intermitente. Como el tiempo ya no es una variable independiente, se podría reemplazar  $\partial/\partial z$  por  $d/dz$ , como se hizo en las ecuaciones 7.54 a 7.56.

A pesar de la equivalencia matemática con el reactor intermitente, existe aún una diferencia esencial desde el punto de vista de ingeniería, es decir, el reactor tubular puede emplearse como una unidad de procesamiento continuo. Se hace esta importante comparación con el reactor de tanque agitado y flujo continuo, y se pueden observar las diferencias al considerar los ejemplos previos.

### Ejemplo 7.6

Utilizando la información dada en el ejemplo 7.2 se pueden determinar las concentraciones de  $A$ ,  $B$  y  $D$ , en la corriente de salida de un reactor tubular cuyo volumen es de 25.4 litros. Todas las concentraciones de entrada son las especificadas en el ejemplo 7.1, y el flujo es la suma de

$q_{Af} + q_{Bf}$  que fueron dados en el mismo ejemplo. Las ecuaciones del modelo para el reactor tubular son las mismas que las del reactor intermitente sustituyendo  $t$  por  $\tau = z/v$ :

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -kc_A c_B$$

$$\frac{dc_B}{d\tau} = -kc_A c_B$$

$$\frac{dc_D}{d\tau} = 2kc_A c_B$$

Como se mostró en el capítulo 5, las ecuaciones siguientes se obtienen relacionando las concentraciones de las especies (ecuaciones 5.18, 5.19).

$$c_A - c_{Af} = c_B - c_{Bf}$$

$$c_{Af} - c_A = \frac{1}{2}c_D$$

(Aquí, la concentración cuando  $\tau = 0$  se expresa como  $c_{Af}$ , en lugar de  $c_{A0}$ , como se hizo para el sistema intermitente.) Dado que  $c_{Af}$  y  $c_{Bf}$  son iguales en este ejemplo;  $c_A = c_B$  y  $c_A$  se obtiene fácilmente al integrar la siguiente ecuación:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -kc_A^2$$

El resultado es igual al que se obtuvo por la ecuación 5.22 sustituyendo  $t$  por  $\tau$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{Af}} = k\tau$$

Aquí  $c_{Af}$  representa la concentración de entrada de  $A$  en la corriente combinada que contiene tanto  $A$  como  $B$ . Para mantener la misma velocidad de la corriente de alimentación molar, como se indica en el ejemplo 7.2, las concentraciones de materiales que entran deben ser la mitad de las correspondientes a las corrientes individuales de alimentación de tal manera que:

$$c_{Af} = \frac{1}{2} = 5.5 \text{ g-moles/litro}$$

$$c_{Bf} = \frac{1}{2} = 5.5 \text{ g-moles/litro}$$

A la salida del reactor se tendrá  $\tau = \Theta = \pi D^2 L / 4q = V/q$ . Para  $q = 0.2$ ,  $\Theta$

## 242 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

$= 127$ . De esta manera  $c_A$ , la concentración de  $A$  en la corriente de salida del reactor tubular es:

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{5.5} + 6.05 \times 10^{-4} \times 127$$

$$c_A = 3.84 \text{ g-moles/litro}$$

$c_D$ , la concentración del producto, se calcula fácilmente:

$$c_D = 2[5.5 - 3.84]$$

$$= 3.32 \text{ g-moles/litro}$$

Observe que para el mismo tiempo de residencia,  $\Theta = 127 \text{ min}$ , se obtiene una conversión más alta de  $A$  en el reactor tubular, que para el reactor tipo tanque de flujo continuo. Se puede efectuar una serie de cálculos para obtener la tabla 7.6, que compara el reactor tubular con los resultados del reactor tipo tanque de flujo continuo que se tienen en la tabla 7.1. Es evidente, que la configuración tubular es más eficiente, dado que se requiere un reactor más pequeño para producir la misma conversión respecto a un reactor tipo tanque de flujo continuo. El hecho de que se requiera un reactor más pequeño no significa necesariamente, que será menos caro construirlo, y en realidad, existen muchas situaciones donde un reactor agitado tipo tanque y de flujo continuo es más barato.

TABLA 7.6 Concentración en un reactor tubular comparada con un RATTFC con el mismo tiempo de residencia:

$q$	$\Theta = V/q$	RATTFC				Tubular			
		litros	min	$c_A$	$c_D$	$qc_D$	$c_A$	$c_D$	$qc_D$
min	min								
0.2	127			4.15	2.70	0.54	3.84	3.32	0.664
0.3	84.7			4.45	2.10	0.63	4.29	2.42	0.726
0.4	63.5			4.70	1.60	0.64	4.54	1.92	0.768
0.5	50.9			4.80	1.40	0.70	4.70	1.60	0.800
0.6	42.8			4.90	1.20	0.72	4.81	1.38	0.828
0.8	31.8			5.00	1.00	0.80	4.97	1.06	0.848
1.0	25.4			5.09	0.88	0.82	5.07	0.86	0.860

### Ejemplo 7.7

Encuentre la conversión y la velocidad de producción para un reactor tubular con el mismo volumen y la misma velocidad de flujo, considerando para la reacción  $A \rightarrow D$  estudiada en un RATTFC en el ejemplo 7.4.

La conversión de  $A$  se describe mediante la ecuación:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -kc_A$$

$$c_A(\tau) = c_{A_f} e^{-k\tau}$$

$$c_D(\tau) = c_{A_f} - c_A(\tau)$$

A la salida del reactor  $\tau = \Theta$ , se tiene, utilizando  $c_{A_f} = 0.2$ ,  $k = 5 \times 10^{-3}$ ,

$$c_A = 0.2e^{-0.005\Theta}$$

$$c_D = 0.2[1 - e^{-0.005\Theta}]$$

TABLA 7.7 Volumen y conversión en un reactor tubular para una producción dada comparado con un RATTFC:

$q$ litros min	$V$ litros	$\Theta$ min	RATTFC			Tubular		
			$c_A$	$c_D$	$qc_D$	$c_A$	$c_D$	$qc_D$
250	$\infty$	$\infty$	0	0.2	50.0	0	0.2	50.0
300	303,000	1000	0.033	0.167	50.0	0.00135	0.1987	59.6
400	133,000	333	0.075	0.125	50.0	0.0378	0.1622	64.9
500	100,000	200	0.10	0.10	50.0	0.0736	0.1264	63.2
800	72,600	90.7	0.1375	0.0625	50.0	0.1271	0.0729	58.3
1000	66,600	65	0.15	0.05	50.0	0.1445	0.0555	55.5
2000	58,100	27	0.175	0.025	50.0	0.1747	0.0253	50.6
4000	53,200	13.3	0.1875	0.0125	50.0	0.1871	0.0129	51.6

En la tabla 7.7 se muestran los resultados para los valores de  $V$  y  $q$ , empleados en la construcción de la tabla 7.2. En todos los casos, la velocidad de producción en el reactor tubular excede el valor de la del RATTFC indicando que se requiere un volumen de reactor más pequeño.

### Ejemplo 7.8

Considere la reacción irreversible  $A + B \rightarrow nD$ . Demuestre que para una concentración dada, el tiempo de residencia de un reactor tubular será menor que para un RATTFC.

Las ecuaciones del reactor tubular y del RATTFC pueden escribirse según se indica a continuación:

## 244 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

Tubular:

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{d\tau} &= -r \\ -\frac{dc_A}{r} &= d\tau \\ -\int_{c_{A_f}}^{c_A} \frac{dc}{r(c)} &= \Theta \\ \Theta &= \int_{c_A}^{c_{A_f}} \frac{dc}{r(c)} \quad \theta = \frac{c_{A_f} - c_A}{r(c_A)} \end{aligned}$$

RATTFC:

El desarrollo supone que la ecuación química ha sido utilizada para encontrar  $r$  en función de  $c_A$ . Ahora bien,  $r$  es una función de  $c_A$  que aumenta (ejem:  $r = kc_A^n$ ). De esta manera  $1/r(c)$  es una función decreciente de  $c$ , ya que  $c$  varía desde  $c_A$  hasta  $c_{A_f}$  ( $c_A < c_{A_f}$ ). La figura 7.6 muestra una gráfica típica de  $1/r(c)$  con respecto a  $c$ ,  $c_A \leq c \leq c_{A_f}$ .  $\Theta$ . La integral de  $1/r$ , es el área bajo la curva. Por otro lado,  $\theta$  es el área del rectángulo mostrado en la figura, con base  $c_{A_f} - c_A$  y altura  $1/r(c_A)$ . De tal manera, que  $\theta > \Theta$ .

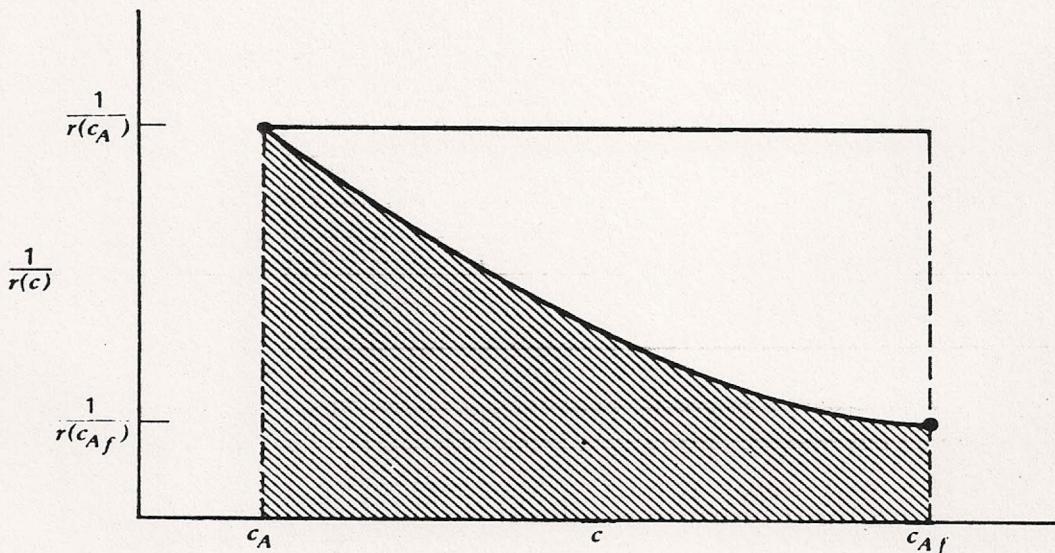


FIGURA 7.6 Gráfica del recíproco de la velocidad respecto a la concentración. El área bajo la curva es el tiempo de residencia de un reactor tubular. El área del rectángulo es el tiempo de residencia de un reactor tipo tanque agitado.

## 7.10 CONCLUSIONES

Este capítulo es posiblemente el más importante del texto. Utilizando los principios expuestos en los capítulos 4 y 5 se ha llegado a la culminación

lógica del proceso del análisis, es decir, al diseño práctico en ingeniería. Note cómo las ecuaciones que comprenden a las variables del diseño, tales como el volumen del reactor, y la velocidad de flujo, necesitan combinarse con expresiones que reflejan la economía de ciertos casos en particular.

En este capítulo los ejemplos de diseño son bastante reales. Los dos casos extremos de reactores donde los materiales están perfectamente mezclados y reactores tubulares (totalmente sin mezclado), producen los límites que se alcanzan en la práctica. A menudo, el ingeniero se enfrenta con ecuaciones básicas de velocidad de reacción más complejas, y con relaciones económicas que son más difíciles de expresar en forma sencilla. En principio nada cambia, y frecuentemente los procedimientos algebraicos se hacen más complejos. No obstante, en muchos casos, el esfuerzo que se requiere para obtener la información suficiente para completar las ecuaciones, es imposible de efectuar desde el punto de vista monetario o de tiempo. En estos casos se recurre a la experiencia previa, adquirida en casos semejantes, y se puede establecer la estructura del problema, mediante un análisis parcial, con objeto de llegar al diseño final.

Hay varios textos que tratan diversos aspectos del diseño de un reactor:

- 7.1 R. Aris, *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1969.
- 7.2 K. G. Denbigh and J. C. R. Turner, *Chemical Reactor Theory*, 2nd ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1971.
- 7.3 O. A. Hougen and K. M. Watson, *Chemical Process Principles. Part III: Kinetics and Catalysis*, Wiley, Nueva York, 1947.
- 7.4 H. Kramers and K. R. Westerterp, *Elements of Chemical Reactor Design and Operation*, Academic, Nueva York, 1963.
- 7.5 O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, Nueva York, 1962.
- 7.6 J. M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, 2nd ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1970.
- 7.7 S. M. Walas, *Reaction Kinetics for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, Nueva York, 1959.

Si se sigue la secuencia dada por las obras de Hougen y Watson, Levenspiel, Denbigh y Turner se observará el desarrollo de la materia desde el punto de vista de la ingeniería química. La economía en el procesamiento químico se estudia en los siguientes libros:

- 7.8 M. Peters and K. Timmerhaus, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 2nd ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1968.

## 246 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

- 7.9 D. F. Rudd and C. C. Watson, *Strategy of Process Engineering*, Wiley, Nueva York, 1968.

En las publicaciones periódicas, frecuentemente aparece material a este respecto. Es conveniente conocer las principales publicaciones en inglés; son las siguientes:

*AIChE Journal; Canadian Journal of Chemical Engineering; Chemical Engineering Progress Symposium Series; Chemical Engineering Science; Chemical Technology; Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner; Industrial and Engineering Chemistry* (ya no se publica) y las siguientes publicaciones trimestrales: *IEC Fundamentals, IEC Process Design and Development, and IEC Product Research and Development; and the Transactions of the Institution of Chemical Engineers.*

### 7.11 PROBLEMAS

- 7.1 Modifique el desarrollo hecho en la sección 7.3 para el reactor semi-intermitente, para el caso en que hay exceso del reactivo  $B$ , y puede considerarse que  $c_B$  es prácticamente constante. Obtenga una ecuación para la conversión de  $A$ , análoga a la ecuación 7.16.

- 7.2 Utilizando los resultados del ejemplo 5.4 deduzca otra vez las ecuaciones 7.18 a 7.20, de tal manera que puedan utilizarse en los ejemplos 7.1 a 7.3.

- 7.3 Calcule  $c_A$ ,  $c_B$ , y  $c_D$  para el sistema utilizado en los ejemplos 7.1 a 7.3 para  $V = 25.4$  litros,  $q_{Af} = q_{Bf} = 0.2$  litros/min, y las siguientes condiciones de la entrada de material

- (a)  $c_{Af} = c_{Bf} = 10.0$  g-moles/litro
- (b)  $c_{Af} = c_{Bf} = 8.0$
- (c)  $c_{Af} = c_{Bf} = 6.0$
- (d)  $c_{Af} = c_{Bf} = 4.0$

¿Qué conclusiones pueden sacarse si se considera que la conversión depende de la concentración del material que entra?

- 7.4 Calcule  $c_A$ ,  $c_B$ , y  $\theta$  para los sistemas utilizados en los ejemplos 7.1 a 7.3 para  $q_{Af} = q_{Bf} = 0.2$ ,  $c_{Af} = c_{Bf} = 11$ , y los siguientes volúmenes.

- (a)  $V = 10$  (b) 20 (c) 30 (d) 40 (e) 50

¿Qué conclusiones generales pueden obtenerse?

- 7.5 Considere  $c_{Af} = c_{Bf}$  y defina  $\lambda = q_{Af}/[q_{Af} + q_{Bf}]$ . Resuelva la ecuación 7.18 para  $c_A$  en términos de  $k\theta$ ,  $\lambda$ , y  $c_{Af}$ . Utilice la serie de

Taylor  $\sqrt{1+x} = 1 + x/2 - x^2/8 + \dots$  para obtener una expresión simple para  $c_A$  y compuébelas con los resultados obtenidos para los problemas 7.3 y 7.4.

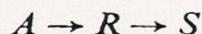
- 7.6 Repita el cálculo de  $c_D$  de los problemas 7.3 y 7.4, suponiendo que se puede despreciar el término  $kc_Ac_BV$  en las ecuaciones 7.18 y 7.19, pero no en la ecuación 7.20. ¿En qué condiciones puede ser útil este cálculo aproximado? Demuestre con un ejemplo. Demuestre conforme a su respuesta al problema 7.5.
- 7.7 Repita el cálculo del ejemplo 7.3, tomando en cuenta la reacción inversa.
- 7.8 En el ejemplo 5.3 se demostró que la expresión de velocidad de reacción para la descomposición del ácido dibromosuccínico ( $A$ ) es:

$$r_{A-} = 0.031 \text{ min}^{-1} c_A$$

- (a) Encuentre el tiempo requerido para que en un reactor isotérmico intermitente la concentración del ácido dibromosuccínico se reduzca de 5 g/litro a 1.5 g/litro.
- (b) Encuentre el tamaño que debe tener un reactor con tanque agitado y de flujo continuo, que funciona en condiciones isotérmicas, para lograr la misma conversión de ácido dibromosuccínico, si en estado estable la velocidad de flujo es de 50 litros/min. ¿Cuál es el tiempo de permanencia que se requiere?
- 7.9 Dos reactores idénticos tipo tanque con agitación y flujo continuo, se conectan de tal manera que el efluente de uno entra al otro. ¿De qué tamaño deberá ser cada uno, si se desea alcanzar la misma conversión de ácido dibromosuccínico que se especifica para el problema 7.8 (b)? Si los dos reactores funcionaran paralelamente, recibiendo cada uno la mitad del total de las materias primas, ¿qué concentración de  $A$  se tendría a la salida en cada uno de ellos?
- 7.10  $N$  reactores idénticos de tanque agitado y de flujo continuo, operando bajo condiciones isotérmicas, se conectan en serie, de tal manera que el efluente de uno es la alimentación del siguiente. Considere que  $c_{AN}$  indica la concentración en el efluente del último reactor, y  $c_{Af}$  es la alimentación al primer reactor.
- (a) Desarrolle una expresión para  $c_{AN}$  en términos de  $N$ ,  $c_{Af}$ , y  $\theta$  para la reacción  $A \rightarrow R$ ,  $r_{A-} = kc_A$ .  $\theta$  es el tiempo de permanencia para cada reactor (idéntico para todos).
- (b) Considere los datos del problema 7.8. ¿Cuántos reactores serán necesarios para lograr la conversión requerida, si el tiempo total de permanencia  $N\theta$  es dos minutos más, que el tiempo requerido para un reactor intermitente?

## 248 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

- 7.11** Deduzca las ecuaciones para un reactor con tanque agitado y de flujo continuo que funciona en condiciones constantes para las reacciones:



$$r_{A-} = r_{R+} = k_1 c_A \quad r_{R-} = r_{S+} = k_2 c_R$$

- 7.12** Para el sistema del problema 7.11 suponga que  $c_{Rf} = c_{Sf} = 0$  y obtenga una expresión explícita para  $c_R$  en términos de  $c_{Af}$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ , y  $\theta$ . Encuentre el tiempo de permanencia  $\theta$  que dará la concentración máxima de  $R$  en el efluente del reactor. Desarrolle una expresión para esta concentración máxima en términos de la relación  $k_1/k_2$ .

- 7.13** Repase los problemas 5.6 y 5.14. Calcule la concentración máxima de glucosa a 190°C en un reactor con tanque agitado y de flujo continuo, y grafique la concentración máxima y el tiempo de permanencia correspondiente, con respecto a la concentración del ácido clorhídrico, hasta  $c_{HCl} = 0.88$ . (Extrapolé los datos para  $k_1$  hasta  $c_{HCl} = 0.88$  utilizando la expresión de velocidad de reacción deducida en el problema 5.6)

Encuentre una forma de enunciar el problema, de tal manera, que el resultado sea válido para cualquier concentración de alimentación  $c_{Af}$ . Comente la importancia del resultado.

- 7.14** ¿Contiene la solución al problema 7.13 suficiente información como para proponer un diseño óptimo? ¿Cuáles son los aspectos económicos? Refiérase a la sección 7.5, y explique en uno o dos párrafos el diseño óptimo para este proceso de la glucosa.
- 7.15** Para el sistema de la reacción compleja desarrollado en la sección 7.6, suponga que se recicla un producto  $R$  de tal manera, que la corriente de alimentación contiene una concentración  $c_{Rf} \neq 0$ .

- (a) Vuelva a hacer el desarrollo de las ecuaciones del modelo.
- (b) Manipule la descripción para obtener las expresiones para  $c_R/c_{Af}$ ,  $c_S/c_{Af}$ , y  $c_T/c_{Af}$ . ¿Cómo influye la presencia de  $R$  en la alimentación sobre la distribución del producto?
- (c) Encuentre la distribución de los porcentajes en peso  $R$ ,  $S$  y  $T$  (como en la tabla 7.5) para las siguientes condiciones:

$$x_A = c_A/c_{Af} \quad c_{Rf}/c_{Af}$$

(i)	0.980	0.05
(ii)	0.980	0.10
(iii)	0.900	0.05
(iv)	0.800	0.05

- 7.16 La tabla siguiente muestra la distribución del producto para el mono-( $R$ ), di-( $S$ ), y triglicol ( $T$ ) en por ciento en peso en la corriente del efluente de un reactor *tubular* con flujo tipo tapón. ¿Qué valores de  $x_A$  y  $c_{Bf}/c_{Af}$  serán los más cercanos para lograr la distribución del producto dada en la sección 7.6? ¿Por qué es superior el reactor tipo tubular al RATTFC si debe obtenerse esta distribución del producto? Haga un estudio cuantitativo, considerando la cantidad de agua que tendría que eliminarse en cada caso, con objeto de fabricar 90 millones de libras de  $R$ , 8 millones de libras de  $S$ , y 2 millones de libras de  $T$ .

**TABLA DEL PROBLEMA 7.16** Distribución de producto de un flujo tubular de tapón:

$x_A$	$R$	$S$	$T$	$\frac{c_{Bf}}{c_{Af}} - \frac{c_B}{c_{Af}}$
0.9900	0.9830	0.0168	0.0002	0.0101
0.9850	0.9745	0.0251	0.0004	0.0152
0.9800	0.9661	0.0333	0.0006	0.0204
0.9750	0.9577	0.0413	0.0010	0.0256
0.9700	0.9494	0.0492	0.0014	0.0309
0.9650	0.9411	0.0570	0.0019	0.0363
0.9600	0.9328	0.0647	0.0025	0.0416
0.9550	0.9246	0.0722	0.0032	0.0471
0.9500	0.9164	0.0780	0.0039	0.0526
0.9450	0.9082	0.0870	0.0048	0.0581
0.9000	0.8366	0.1480	0.0154	0.1107
0.8500	0.7606	0.2056	0.0337	0.1748
0.8000	0.6885	0.2529	0.0585	0.2456
0.7500	0.6203	0.2905	0.0891	0.3236
0.7000	0.5560	0.3190	0.1251	0.4095

- 7.17 ¿Cuál es el tamaño requerido para un reactor tipo tanque con flujo continuo para satisfacer la demanda del producto que se especifica en el problema 7.16, si el reactor funciona a 25°C? (Sugerencia: considere el estudio que está al final de la sección 7.6.) ¿Será factible que el reactor funcionara a esta temperatura?
- 7.18 Desarrolle las ecuaciones del modelo para un reactor tubular con el flujo tipo tapón, para el esquema general de la reacción presentado en la sección 7.6. Suponga que son válidas las expresiones de velocidad obtenidas con la ecuación 7.39.

## 250 Diseño de sistemas líquidos reaccionantes simples

- 7.19 Las expresiones algebraicas que relacionan  $c_R/c_{Af}$ ,  $c_S/c_{Af}$  y  $c_T/c_{Af}$ , semejantes a las ecuaciones 7.45, 7.46 y 7.47, pueden desarrollarse a partir de la descripción matemática que se elaboró en el problema 7.18. Para esto, las ecuaciones de conservación para  $R$  y  $S$  se dividen entre la ecuación de conservación para  $A$ . La ecuación de primer orden resultante en  $c_R$  y  $c_A$  se resuelve utilizando los métodos de la sección 15.10. Con este resultado, la ecuación en  $c_S$  y  $c_A$  puede resolverse mediante las técnicas de la sección 15.10. Demuestre que la siguiente expresión para  $c_R/c_{Af}$  es correcta para la reacción del glicol:

$$\frac{c_R}{c_{Af}} = x_A - x_A^2 + \frac{c_{Rf}x_A^2}{c_{Af}}$$

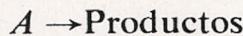
- 7.20 La tabla para el problema 7.16 se preparó utilizando las siguientes ecuaciones con  $c_{Rf} = c_{Sf} = 0$

$$\frac{c_R}{c_{Af}} = x_A - x_A^2 + \frac{c_{Rf}}{c_{Af}} x_A^2$$

$$\frac{c_S}{c_{Af}} = 2x_A - x_A^2 - x_A^2 \ln x_A - \frac{c_{Rf}}{c_{Af}} x_A^2 \ln x_A + \frac{c_{Sf}}{c_{Af}} x_A^2$$

Desarrolle una expresión análoga a la ecuación 7.47  $c_T/c_{Af}$ .

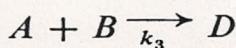
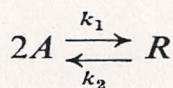
- 7.21 Para hacer una estimación rápida y válida del tamaño de un reactor tubular isotérmico, que satisfaga la demanda del producto especificada en el problema 7.16: se puede integrar la ecuación del balance de masa para el óxido de etileno, suponiendo que todo es constante, excepto  $c_B$ . Efectúe dicho cálculo, y compare el tamaño del reactor con el que se calculó en el problema 7.17 para el RATTFCC. ¿Qué suposiciones deben hacerse? ¿Son válidas dichas ecuaciones? ¿Es lógico que funcione a una temperatura de 25°C?
- 7.22 Para calcular el volumen del reactor tubular para la reacción del glicol, debe integrarse exactamente la ecuación del balance de masa para  $A$ . Demuestre cómo puede hacerse en forma gráfica.
- 7.23 Se sabe que la reacción química



tiene una velocidad de reacción proporcional a la enésima potencia de la concentración de  $A$  ( $r_A = kc_A^n$ ). Se efectúa un experimento en el cual, la reacción se realiza en dos reactores con tanque agitado y de flujo continuo que funcionan en condiciones constantes. La composición de  $A$  en la alimentación al primer reactor es  $c_{Af} = 1$  g-mol/litro. El efluente del primer reactor alimenta al segundo. El

tiempo de residencia ( $V_1/q$ ) del primer reactor es de 96 segundos, y el volumen del segundo reactor es el doble del primero. Se encuentra experimentalmente que la concentración de  $A$ ,  $c_{A1}$ , en el primer reactor es 0.5 g-mol/litro, y en el segundo reactor la concentración de  $A$ ,  $c_{A2}$ , es 0.25 g-mol/litro. Para diseñar un reactor tubular debe verificarse la expresión de velocidad de reacción. Desarrolle esta expresión a partir de la información experimental.

- 7.24 La reacción del problema 7.23 se efectúa en un reactor tubular de 2 pulgadas de diámetro con una velocidad de flujo volumétrico de  $1/3 \text{ ft}^3/\text{min}$ . Si la alimentación tiene una concentración  $c_{Af} = 1 \text{ g-mol/litro}$ , ¿qué tiempo será necesario para que el reactor alcance un 99 por ciento de conversión?
- 7.25 Se propone un método para separar ciclopentadieno de una corriente que contiene otros hidrocarburos  $C_5$ ; en dicho método el diclopentadieno se dimeriza a diciclopentadieno, y los  $C_{10}$  se separan de los  $C_5$  por destilación. La cinética para esta reacción puede representarse según sigue:



$A$  = ciclopentadieno

$R$  = diciclopentadieno

$B$  =  $t-1, 3$ , pentadieno

$D$  = codímero

$$r_{A-} = 2k_1c_A^2 - k_2c_R + k_3c_Ac_B$$

$$r_{R-} = k_3c_Ac_R$$

Desarrolle las ecuaciones de balance de masa para el estado estable para este sistema en un:

- (a) reactor con tanque agitado y de flujo continuo.
- (b) reactor tubular con flujo tipo tapón.

- 7.26 Desarrolle las ecuaciones del modelo para el reactor tubular con flujo tipo tapón, que funciona en condiciones constantes para la reacción descrita en el problema 7.11. Calcule la concentración de  $R$  en el efluente, utilizando los métodos de la sección 15.10.