

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE
REACTORES DISCONTINUOS Y
SEMICONTINUOS: MODELIZACIÓN Y
COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL**

Autor: M. Dolors Grau Vilalta
Director: Lluís Puigjaner Corbella

Septiembre de 1999

1. Introducción

1.1. Modelización y simulación dinámica

El uso de los modelos matemáticos en la ingeniería química es bien conocido, sin embargo el uso de modelos dinámicos, en oposición a los modelos tradicionales en estado estacionario para las plantas químicas, es mucho más reciente. Esto queda patente en el desarrollo de potentes paquetes de *software* comercial para la simulación dinámica, que aparecen por la necesidad de utilizar estas herramientas para la validación del diseño y estudios de condiciones de operación. Posiblemente la simulación dinámica será una condición indispensable para estudios de seguridad de la planta, puesto que permite de forma fácil realizar estudios de situaciones anormales. La simulación dinámica tiene igual interés en procesos continuos, como en operaciones ya inherentemente dinámicas como las discontinuas o semicontinuas. Por otra parte resulta de sumo interés en el mejor conocimiento del rendimiento del proceso y es una herramienta poderosa para la optimización de la planta. El estado estacionario se puede considerar como el resultado final de un proceso dinámico en el cual las velocidades de cambio han alcanzado un valor cero. Ingham et al. (1994) resumen en cuatro las características o principios de la modelización matemática indicados por Kapur (1988):

1. El modelo matemático puede ser solo una aproximación del proceso real, a menudo extremadamente complejo y solo parcialmente comprendido. Naturalmente el objetivo de la modelización es obtener una descripción lo más realística posible de los fenómenos del proceso. Pero hay que tener en cuenta que cuanto más real es el modelo implica una complejidad numérica adicional, y la necesidad de datos que pueden ser difíciles de obtener, con lo cual el tiempo necesario es mucho mayor.
2. La modelización es un proceso en continuo desarrollo, y por lo tanto, es aconsejable empezar con modelos simples para ir aumentando la complejidad. A menudo es posible considerar la planta como un sistema de módulos independientes, que se pueden modelar individualmente y combinar para formar el sistema completo.

3. La modelización es un arte, pero también un importante proceso de aprendizaje. Uno de los factores más importantes en la modelización es la comprensión de la secuencia causa efecto de los procesos individuales. El proceso de modelización, a menudo sugiere la necesidad de obtener nuevos datos o realizar nuevos experimentos para elucidar aspectos del comportamiento del proceso no bien conocidos.
4. Los modelos deben ser realísticos pero también robustos. Un modelo que prediga efectos contrarios al sentido común o a la experimentación no puede ser válido. En estos casos puede ser necesario el ajuste de factores empíricos.

Una vez formulado, el modelo puede resolverse y el comportamiento que predice debe ser comparado con los datos experimentales. Las diferencias que aparecen son útiles para perfeccionar el modelo hasta obtener un buen ajuste. En este punto, el modelo puede ser utilizado para predecir el rendimiento bajo distintas condiciones de operación, y ser usado para el diseño, optimización y control del proceso.

Uno de los rasgos más importantes de la modelización es la necesidad frecuente de combinar la teoría básica (modelo físico), y las ecuaciones matemáticas que representan al modelo físico (modelo matemático), para conseguir un buen ajuste entre la predicción del modelo matemático y el comportamiento de la planta (datos experimentales).

En la Figura 1.1 se indican los pasos a seguir en el proceso de modelización, según Ingham y Dunn (1994):

- a) Definición del problema y por tanto, de los objetivos del estudio.
- b) Formulación de la teoría disponible en términos matemáticos. La mayoría de operaciones de reacción involucran variables muy distintas (concentraciones, temperatura, conversión de reactivos, formación de productos y generación de calor) y la mayoría de ellas son función del tiempo (operaciones discontinuas y semicontinuas). Por estas razones el modelo matemático consiste en varias ecuaciones diferenciales.
- c) Una vez planteado el modelo, se deben resolver las ecuaciones. Los modelos matemáticos de los sistemas de ingeniería son a menudo bastante complejos y altamente no lineales, por lo tanto no es posible obtener una solución

analítica. Deben emplearse métodos numéricos y por lo tanto la simulación digital. Los lenguajes de simulación digital van destinados a la resolución de varias ecuaciones diferenciales simultáneas, basándose en el uso de la integración numérica.

- d) La validación de la predicción del modelo debe ser chequeada y los pasos a), b) y c) a menudo se deben revisar para obtener un buen ajuste. La validación de la solución depende de la elección correcta de la teoría (modelo físico y matemático), la capacidad de identificar los parámetros del modelo correctamente y la precisión en el método de obtener la solución numérica.

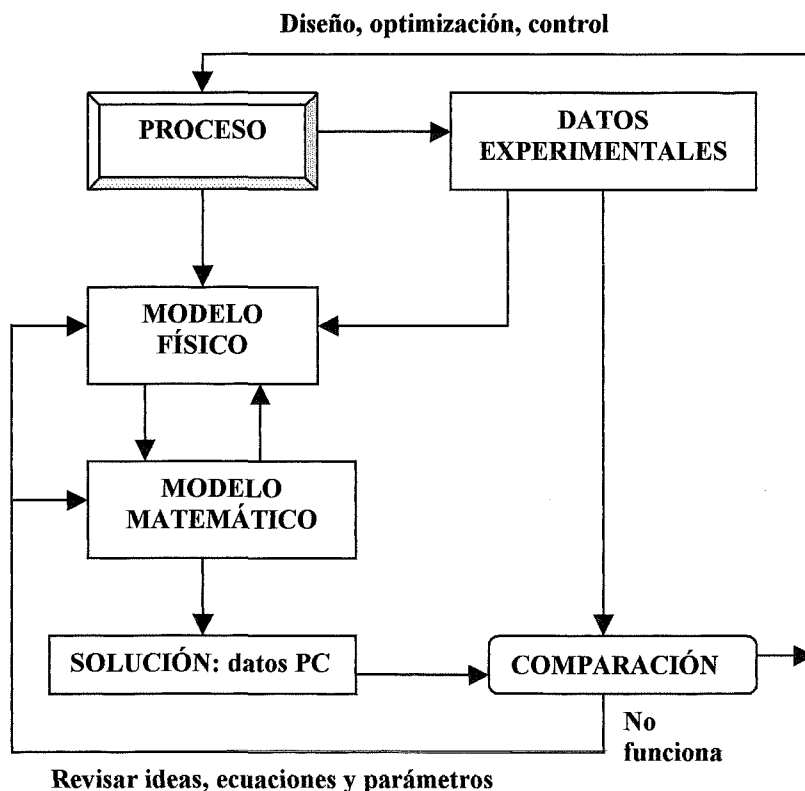


Fig. 1.1 Diagrama de flujo de información para la construcción de un modelo y su validación.

En la mayoría de casos, el sistema no es bien conocido, con lo que aparecen incertidumbres. En estos casos, es necesario introducir suposiciones para simplificar los cálculos, de manera que puedan ser eliminadas o mejoradas según los resultados que se obtengan. Cabe remarcar que el modelo, a menudo, no debe presentar un ajuste exacto con los datos, sino que puede ser suficiente simplemente obtener una concordancia cualitativa con el proceso.

La metodología de la modelización se halla bien descrita en textos como los de Franks (1972), Luyben (1990), Kapur (1988) y Ingham et al. (1994). Estos últimos autores realizan un estudio detallado de los distintos lenguajes de simulación existentes y de cómo elegir el más conveniente.

Respecto a la simulación de plantas químicas, se citarán únicamente referencias correspondientes a la simulación de plantas discontinuas. En este sentido Rippin (1983) efectúa un estudio exhaustivo de la simulación de equipos discontinuos individuales, desde reactores simples con varios esquemas de cinética, hasta destilación discontinua y cristalización. Sorensen et al. (1991) estudian los problemas que aparecen al aplicar un simulador dinámico de un proceso continuo a un proceso discontinuo, indicando las distintas formas de abordar la solución numérica del modelo.

Existen muchísimas referencias de modelización y simulación de reactores discontinuos y semicontinuos, que se irán citando en los apartados siguientes al tratar las cuestiones referentes a dichos modos de operación.

1.2. El reactor discontinuo y semicontinuo, aspectos diferenciales

Un reactor químico es el recipiente o conjunto de recipientes en los que tiene lugar una reacción química a escala industrial. La clasificación de los reactores químicos se puede efectuar desde distintos puntos de vista. Según la forma de operación se clasifican en tres tipos:

- Reactor Discontinuo
- Reactor Continuo
- Reactor Semicontinuo

El funcionamiento discontinuo consiste en adicionar los reactivos de una vez en el interior del reactor, esperar el tiempo necesario para que se dé la reacción y vaciar el contenido. Por lo tanto durante el tiempo de operación, propiamente dicho, no entra ni sale ningún flujo de materia del reactor, y por lo tanto la masa total de la mezcla de reacción se mantiene constante (Ver Fig. 1.2). En el funcionamiento en continuo, por el contrario, entra y sale un flujo de materia de forma continua durante todo el período de

operación. Un sistema a medio camino entre los dos anteriores es el funcionamiento en semicontinuo, consistente en introducir un reactivo de forma discontinua (todo de una vez), y añadir el segundo reactivo de forma continua durante el período de reacción. En este caso la masa total de la mezcla de reacción no se mantiene constante.

Según la forma de efectuar la mezcla entre reactivos y productos la clasificación distingue el reactor tanque agitado, en el que la mezcla se puede considerar perfecta en el caso ideal, o el reactor tubular en el que la mezcla es nula (flujo de pistón) en el caso ideal.

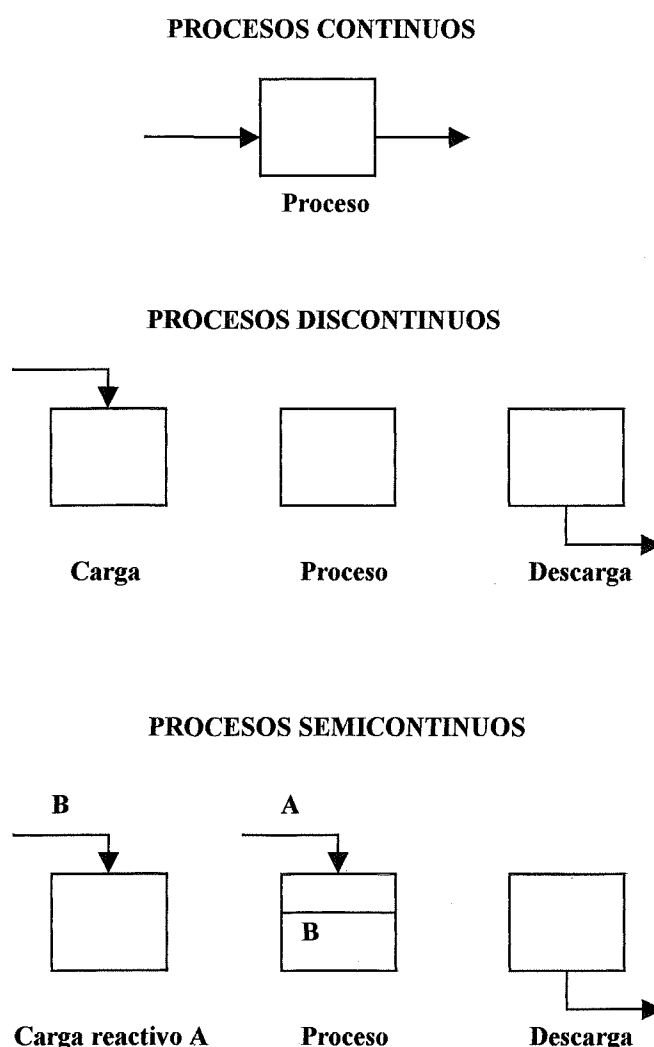


Fig. 1.2 Distintas formas de operación de un reactor químico.

En este trabajo se realizará el estudio de distintas reacciones utilizando como forma de operación el reactor discontinuo y semicontinuo, cuyo funcionamiento se

estudia en más detalle en los apartados siguientes. En los dos casos el reactor es de tipo tanque agitado envuelto por una camisa exterior que permite el calentamiento o enfriamiento de la masa reaccionante según convenga. Este tipo de reactores es ampliamente utilizado en industrias con producciones pequeñas, en las que el coste de operación y el tiempo muerto representan solamente una pequeña fracción del coste unitario del producto. Por este motivo encuentran su aplicación en la obtención de productos de alto valor añadido como los correspondientes a la industria de la Química Fina, en plantas en las que se obtiene una gran variedad de productos. También se utilizan en biotecnología y en la obtención de polímeros. Otros campos de aplicación se hallan en el tratamiento de aguas, síntesis orgánica y otras aplicaciones específicas (procesos electroquímicos y fotoquímicos...). Por regla general se trata de reacciones complejas con cinéticas no bien conocidas.

1.2.1. Reactor discontinuo

Este tipo de reactor es característico de reacciones en fase líquida. Se trata de un reactor tanque agitado de forma que se puede suponer que la mezcla es perfecta, y por lo tanto, la concentración y temperatura son uniformes en todo el contenido del tanque.

En la mayoría de casos (Englund, 1982), la operación consiste en introducir los reactivos en el recipiente y aumentar la temperatura hasta el nivel deseado (mediante la camisa exterior) para que se dé la reacción. Si se trata de una reacción exotérmica cuando ésta empieza, se debe enfriar el recipiente haciendo circular por la camisa un fluido de enfriamiento. Generalmente se fija una temperatura de consigna para poder controlar la temperatura de la masa reaccionante. Este tipo de funcionamiento crea múltiples problemas como una cierta dificultad a la reproducibilidad, así como fluctuaciones en la calidad de los productos. La automatización y el control de estos reactores permite encontrar solución a dichos problemas.

Villiermaux y Georgakis (1991) han realizado un estudio exhaustivo sobre las aplicaciones y problemas que aparecen en este tipo de reactor. Las principales cuestiones que aparecen en el diseño, operación y optimización de estos reactores se discuten en los siguientes apartados. Existen muchísimos trabajos de modelización y

simulación de reactores discontinuos, la mayoría de ellos relacionados con temas de control de la temperatura. Entre ellos cabe destacar los modelos de Marroquin y Luyben (1973), Rao y Parey (1988), y más recientemente Rotstein y Lewin (1992) y Cabassud et al. (1994).

1.2.2. Reactor semicontinuo

En la mayoría de reactores químicos, la velocidad de reacción presenta considerables inhomogeneidades con el espacio (reactor tubular) y con el tiempo (reactor discontinuo). La fuerza conductora de un proceso espontáneo disminuye exponencialmente con el tiempo. La capacidad de enfriamiento y calentamiento debe ser diseñada para el momento en que se dé la máxima producción de calor por la reacción, y por lo tanto es infrutilizada durante la mayor parte de tiempo de proceso. Esta utilización puede ser incrementada aplicando la técnica de un reactor semicontinuo, por ejemplo manteniendo la velocidad de reacción neta constante y manipulando la velocidad de adición de uno de los reactivos. Este sistema permite operar con capacidades de enfriamiento y calentamiento máximas (manteniéndose en una zona segura) y por tanto, incrementar la productividad significativamente. Por este motivo esta técnica es ampliamente utilizada en diversas industrias químicas (principalmente reacciones de fermentación). Por otra parte la mayoría de reacciones industriales son exotérmicas, y por este motivo este sistema está limitado por la posibilidad de sobredosificación que podría provocar una reacción fuera de control.

En este sentido, el proceso semicontinuo es más seguro que el discontinuo, puesto que en el reactor solamente se encuentra una pequeña cantidad de reactivo no reaccionado en cada instante. Las posibles consecuencias de una reacción fuera de control provocada por la pérdida de agitación o del control de la temperatura, son menos severas que las de un proceso discontinuo. La Fig. 1.3 muestra las diferencias de productividad (es proporcional a la velocidad de reacción media) entre un proceso discontinuo, semicontinuo y continuo.

Cuanto más tiempo trabaja el reactor a la máxima velocidad de reacción, mayor es la productividad. Como se observa en la figura, el proceso semicontinuo permite operar más tiempo en estas condiciones, a la vez que disminuye el tiempo muerto de vaciado y llenado, respecto al proceso discontinuo, aproximándose por lo tanto a la productividad del proceso continuo.

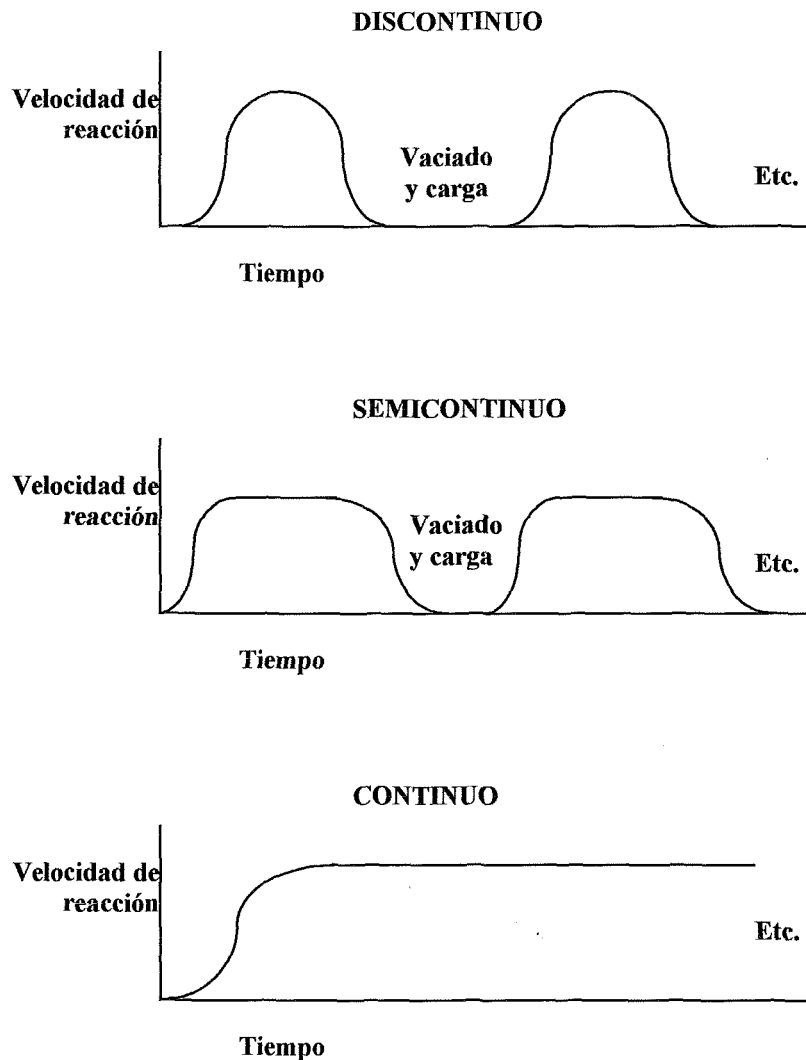


Fig. 1.3 Comparación de la productividad entre un proceso discontinuo, semicontinuo y continuo.

La mayoría de trabajos en este modo de operación tienen por objetivo el control de la temperatura y la optimización de la corriente de alimentación, por lo cual se hará referencia a ellos en los apartados correspondientes.

1.2.3. Estequiometría y cinética

Cuando la estequiometría de la reacción está bien definida y se conocen los datos termodinámicos y cinéticos, los métodos clásicos de ingeniería permiten *a priori* la determinación de la estrategia óptima para fijar las condiciones de operación del reactor. Para reacciones complejas o procesos nuevos, estos datos son raramente disponibles. En este caso resulta de interés disponer de un algoritmo que permita construir un modelo estequiométrico y cinético, conociendo únicamente las composiciones iniciales y finales y el perfil de temperaturas de una serie de operaciones. Estos modelos permiten optimizar la operación del reactor e implantar una estrategia autoadaptativa, tal como han estudiado Filippi-Bossy et al. (1989), en los llamados modelos de tendencia.

1.2.4. Transferencia de calor

La transferencia de calor se da por adición o eliminación de calor, generalmente por conducción a través de la pared metálica o de vidrio del reactor. El término “coeficiente de transmisión de calor” es una medida de la resistencia que ofrece dicha pared al paso de calor. Bondy et al. (1983) y Fletcher (1987) recogen las distintas ecuaciones y parámetros necesarios para la determinación de dicho coeficiente en recipientes con agitación.

Si el coeficiente de transmisión de calor entre el contenido del reactor y el fluido que circula por la camisa es constante, se obtiene la máxima velocidad de transferencia de calor cuando la diferencia de temperaturas entre el contenido del reactor y el fluido de la camisa es máxima. Sin embargo, se pueden producir cambios significativos en las características de la masa reaccionante durante el transcurso de la reacción (variaciones de viscosidad en las reacciones de polimerización, etc.). Suponiendo que el coeficiente de transmisión no varía durante el tiempo en que se produce la reacción, la máxima capacidad de transferencia de calor se da cuando el fluido de la camisa se encuentra a la temperatura a la que está disponible el fluido de enfriamiento. La máxima velocidad de reacción consistente con un buen control de la temperatura es aquella velocidad que

provocará una caída en la temperatura de la camisa hasta el valor de temperatura a la que está disponible el fluido frío. El momento en que esto ocurre es el llamado “punto caliente” (*hot spot*) de la reacción (ver Fig. 1.4), puesto que es el instante de la reacción en el que el calor se produce a mayor velocidad. Se corresponde también, con el momento en que el producto se está produciendo a una mayor velocidad. Por lo tanto es el momento en que se puede producir una pérdida de control de la temperatura de reacción, con pequeñas variaciones que se produzcan en las condiciones de operación.

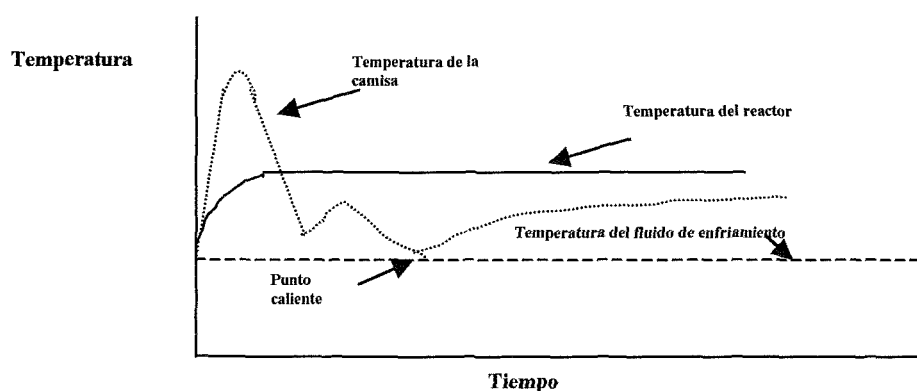


Fig. 1.4 Perfil de temperaturas del reactor y la camisa para un reactor discontinuo convencional (máxima velocidad de reacción, con un buen control de temperatura)

Existen muchos trabajos relacionados con la modelización y la transferencia de calor. Bonvin et al. (1989) y Jallut et al. (1990) son algunos ejemplos.

Bonvin y Saner (1988) indican los distintos sistemas para realizar el seguimiento de una reacción en el interior de un reactor discontinuo, en primer lugar utilizan medidas de temperatura y de cinética de reacción, para proseguir con experimentos de calorimetría de reacción. Respecto a este último apartado, Schuler y Schmidt (1992) realizan un estudio exhaustivo de las distintas ecuaciones a tener en cuenta en la modelización matemática de los efectos térmicos de un reactor según el grado de sofisticación al que se quiera llegar. También resultan interesantes los trabajos de Landau et al. (1994) y Tietze et al. (1996), basados en estudios de calorimetría de reacción para reacciones concretas. De igual forma, Karlesen et al. (1984) efectúan un estudio sobre la forma de adquirir los datos experimentales en línea en un calorímetro como por ejemplo la capacidad calorífica y los coeficientes de transmisión de calor.

1.2.5. Automatización y control

El rediseño de los procesos discontinuos usando ordenadores ha revolucionado la industria del proceso discontinuo. Se han minimizado los tiempos muertos, con lo que se ha podido reducir el tiempo de ciclo. Trabajos sobre la automatización mediante el control de recetas flexibles (*RSC Recipe Control System*) han sido efectuados por diversos autores como Köning et al. (1987). El objetivo de la automatización es conseguir la reproducibilidad y conseguir el mismo rendimiento y selectividad en cada carga, minimizando el tiempo de reacción y trabajando en condiciones de seguridad. En este sentido existen trabajos realizados por Regev et al. (1989) y por Lewin y Lavie (1990), que formulan la operación del reactor discontinuo en términos de una trayectoria de temperatura, puesto que dicha variable es la más fácil de seguir en el interior del reactor. La implementación de dicha trayectoria se consigue por manipulación de elementos finales de control.

Debido a la complejidad de la mezcla reaccionante y a la dificultad de seguir en línea la reacción a partir de medidas de composición, el control de los reactores discontinuos es básicamente un problema de control de temperatura. Dicho control para los procesos discontinuos es tradicionalmente complejo, a causa de su naturaleza no estacionaria. Juba y Hamer (1986) realizan un estudio comparativo entre el control de los procesos continuos y discontinuos, al igual que Liptak (1986) que indica los distintos tipos de control para los reactores químicos. Por otra parte Luyben (1975) recoge un estudio específico para los reactores discontinuos, indicando los distintos métodos para extraer el calor generado por la reacción.

Puesto que el sistema es no lineal, el controlador ideal para asegurar un perfil de temperatura óptimo predeterminado, debe ser un controlador no lineal. Sin embargo, en la práctica se utilizan frecuentemente controladores lineales del tipo PID y controladores lógicos programables, a la vez que sistemas de control dual (Shinsky y Weinstein, 1965). Por este motivo aparecen multitud de trabajos en el sentido de obtener un control alternativo al PID tradicional. Por ejemplo sistemas de control avanzación-retroalimentación (*feedforward-feedback*) como los estudiados por Jutan y Uppal (1984), sistemas de control de autosintonía y adaptativo como los estudiados por Cluett et al. (1985) y por Kiparissides y Shah (1983), y sistemas de control no lineal

como los analizados por Cott y Machietto (1989), y por Abidi y Corriou (1994) . Por otra parte, Rotstein y Lewin (1992) presentan sistemas de control alternativos al control adaptativo. En este sentido Clarke et al. (1987) introducen el sistema GPC (*Generalized Predictive Control*) basado en el control predictivo. Modificaciones sobre este tipo de control son las correspondientes a Rafalimanana (1992), Cabassud et al. (1994) , Jarupintusophon et al. (1994) que utilizan un modelo realístico basado en control adaptativo y predictivo, y Louleh et al. (1996). Estos autores realizan a su vez estudios sobre el sistema de introducción del fluido de calentamiento/enfriamiento que circula por la camisa, y utilizan el sistema de fluidos alternativos ya indicado por Marroquin y Luyben (1973). El sistema indicado por los últimos autores consiste en introducir fluido caliente o frío según sea necesario (a partir de la indicación del controlador de la temperatura), mediante un sistema de válvulas en rango partido (*split-range*) . De esta forma la señal de salida del controlador actúa sobre dos válvulas todo-nada, una de ellas se encuentra abierta cuando el fluido de enfriamiento es el que se introduce en la camisa, y la otra es la que se acciona cuando se introduce el fluido de calentamiento. Otros autores han desarrollado algoritmos basados en modelos realísticos, como Szeifert et al. (1995) y algoritmos recursivos que no necesitan un conocimiento detallado del proceso como Shukla et al. (1997).

Muchos de los autores citados anteriormente han realizado también trabajos en el control y optimización de reactores semicontinuos. En el apartado de control adaptativo cabe destacar los trabajos de Rafalimanana et al. (1992), que efectúan un estudio previo sin reacción química (calentamiento/enfriamiento de agua), para pasar a analizar varias reacciones experimentales. Basados en los modelos de tendencia de Filippy-Bossi et al. (1989) han realizado estudios los autores Szeifert et al. (1995), utilizando como reacción experimental la de oxidación del tiosulfato de sodio con peróxido de hidrógeno. Wayne Bequette (1996) realiza un análisis de operabilidad para una reacción exotérmica de la industria farmacéutica, comprobando, que el perfil de temperatura deseado para el reactor determina los perfiles de temperatura de la camisa y de velocidad de adición.

Por lo tanto, para el reactor semicontinuo es necesario llevar a cabo la optimización del flujo de adición, para conseguir en el mínimo tiempo una productividad máxima, siempre dentro de los límites de temperatura prefijados.

Trabajos de este tipo han sido realizados para reacciones de fermentación por Lim et al. (1986), y por otros autores como Filippi et al. (1986) y Marchal-Brassely et al. (1992) utilizando los modelos de tendencia para las reacciones que no tienen una cinética bien conocida. Por otra parte Uhlemann et al. (1993) llevan a cabo la optimización de las condiciones de operación (pH, temperatura, concentraciones iniciales ...) a partir del control adaptativo. Para tener una idea de la evolución que ha experimentado el tema de la optimización de los reactores discontinuos desde principios de los 70, Rippin et al. (1983) resumen todos los problemas que aparecen en la elección del criterio de optimización para los procesos discontinuos.

En la mayoría de artículos citados en este apartado se tratan tecnologías de control complejas, que tienen una justificación académica y de investigación, pero que a efectos reales requieren una implementación práctica. En este trabajo se contemplan estructuras de control más adecuadas y robustas, con una aplicabilidad industrial clara, dado el carácter importante que tiene en esta Tesis la comprobación experimental y su utilidad industrial.

1.2.6. Seguridad

Se ha creído interesante revisar ciertos aspectos de seguridad, dada la alta exotermicidad que presenta una de las reacciones contempladas en este trabajo (oxidación del tiosulfato de sodio con peróxido de hidrógeno).

La mayor parte de los accidentes en plantas químicas son provocados por el desarrollo de reacciones fuera de control en el interior de los reactores o en tanques de almacenamiento. Vilchez y Casal (1991) realizan un análisis histórico en el que aportan varias citas bibliográficas sobre el análisis histórico de accidentes por reacciones fuera de control, comprobando que en la clasificación por compuestos los peróxidos ocupan el primer lugar. En este sentido, Gyax (1988) indica algunos parámetros clave para evaluar los escenarios potenciales de una reacción fuera de control. Por su parte, Eigenberger y Schuler (1989) analizan los problemas prácticos de seguridad en relación con el control de reactores discontinuos, semicontinuos y tubulares. También, Landau y Cutro (1993) recogen para el reactor discontinuo y semicontinuo las expresiones y

parámetros más usuales en los estudios de riesgo y seguridad. A su vez, Stoessel (1995) realiza un estudio detallado del diseño térmico para los reactores semicontinuos, indicando las distintas estrategias para el control de la temperatura. También Steensma y Westerterp (1988) realizan un estudio para obtener una operación térmicamente segura en un reactor semicontinuo, indicando que la clave consiste en evitar la acumulación de reactivos no reaccionados en el interior del reactor. Hugo y Steinbach (1986) realizan una comparación entre la seguridad para reactores semicontinuos y reactores discontinuos, aplicando las teorías bien conocidas de estos últimos a los primeros. También Hugo et al. (1988) determinan para los dos tipos de reactores la máxima temperatura que se alcanza en caso de que se produzca una avería en el sistema de refrigeración, cuando se está llevando a cabo una reacción fuertemente exotérmica.

Muchos autores realizan trabajos en el tema de riesgo y seguridad para reacciones concretas fuertemente exotérmicas, especialmente interesantes en este sentido. Entre otros cabe distinguir los trabajos sobre sensibilidad paramétrica de Haldar y Rao (1992), tanto para reactores discontinuos como semicontinuos, utilizando como reacción de estudio la hidrólisis del anhídrido acético, catalizada por ácido sulfúrico. Shukla y Pushpavanam (1994) y Velo et al. (1996), también realizan trabajos de este tipo, con la reacción anterior, la de oxidación del tiosulfato de sodio con peróxido de hidrógeno y la de reducción del nitrobenzono con estaño y ácido clorhídrico. Heiszwolf y Fortuin (1996) realizan un estudio de este tipo para la reacción de hidratación del 2,3-epoxipropanol catalizada por ácido sulfúrico, en un reactor discontinuo. También resulta interesante el trabajo de Toulouse et al. (1996) que introduce los criterios de seguridad en la optimización de los reactores discontinuos a escala de planta piloto y a escala industrial. De este tipo es también el trabajo de Soroush y Kravaris (1993) que integran la modelización, matemática, la optimización dinámica, el diseño del intercambio de calor y del sistema de alimentación (para una operación segura), y el diseño de un esquema de control, para conseguir la automatización y operación óptima de un reactor discontinuo o semicontinuo. También es interesante el trabajo de Snee et al. (1992) para la caracterización y determinación de los parámetros termocinéticos de una reacción exotérmica, de cara a demostrar la importancia de los mismos para la simulación matemática para estudios de seguridad en procesos discontinuos.

1.3. Objetivos

El objetivo primordial de este trabajo es la comparación entre el funcionamiento de un reactor discontinuo y uno semicontinuo. Para ello se llevará a cabo la modelización matemática de ambos, comprobando la distinta complejidad de los modelos según la forma de operación y comparando los perfiles de temperatura, concentración, velocidad y calor de reacción. Se hará especial hincapié en la obtención de estos últimos perfiles, puesto que muchos trabajos, por tener como objetivo el control de la temperatura, solamente presentan los perfiles de dicha variable.

En la elaboración de los modelos matemáticos no se buscará un modelo matemático complejo sino que se intentará aproximarse al comportamiento real con ecuaciones más simples. Actualmente existen paquetes comerciales de *software* de simulación dinámica para ingeniería química muy potentes, que utilizan herramientas matemáticas sofisticadas. Estos paquetes acostumbran a disponer de extensas librerías que se utilizan en la resolución del modelo, a la vez que utilizan fuentes externas de datos quimicofísicos. La complejidad del *software*, por otro lado, puede hacer que estos paquetes no sean agradables para el usuario, pudiendo perder la posibilidad de analizar el modelo matemático de forma simple. Uno de los objetivos de este trabajo será la utilización de programas relativamente simples con una nomenclatura clara para que puedan ser útiles en la simulación de otras situaciones, sin tener que efectuar o conocer a fondo los lenguajes de la programación. Por este motivo se ha utilizado el lenguaje FORTRAN 77, puesto que permite utilizar subrutinas ya existentes para la resolución de las ecuaciones diferenciales, así como comparar los resultados de los programas propios con simuladores simples (como ISIM), que utilizan un lenguaje parecido.

La validación de los modelos matemáticos se efectuará, en primer lugar, a partir de datos de la bibliografía, ampliamente contrastados por otros autores, para poder comprobar el buen ajuste del modelo. A partir de aquí, se realizarán pruebas experimentales en una planta piloto con un reactor encamisado de vidrio. Las primeras pruebas se realizarán simplemente calentando y enfriando agua, para no introducir la complejidad de los parámetros cinéticos y termodinámicos de una reacción química. Estos experimentos permitirán la determinación de los coeficientes de transmisión de

calor. Seguidamente se realizarán experimentos con dos tipos de reacción, según su comportamiento térmico. En primer lugar se estudiará la reacción de saponificación del acetato de etilo, que es poco exotérmica, para continuar con la reacción de oxidación del tiosulfato de sodio con peróxido de hidrógeno, que es muy exotérmica. Se han elegido estas dos reacciones por tener un comportamiento térmico muy dispar, a la vez que se clasifican en dos tipos diferentes: ácido-base y oxidación-reducción.

Para la reacción ácido-base se podrá realizar el estudio cinético de forma isotérmica, y la evolución de la reacción se podrá seguir mediante la medida de la temperatura y también del pH. Este último parámetro permitirá obtener los perfiles de concentración, que en la mayoría de trabajos no se presentan, puesto que siguen la reacción solo a partir de medidas de temperatura.

Para la reacción de óxido-reducción se realizará el estudio cinético de forma adiabática, por tratarse de una reacción muy exotérmica. Este tipo de funcionamiento permitirá obtener los perfiles de concentración a partir de simples medidas de temperatura. El resto de experimentos se efectuará con transmisión de calor en funcionamiento discontinuo y semicontinuo. Para esta reacción será necesario, para lograr un buen control de la temperatura en el interior del reactor, operar de forma semicontinua, puesto que este sistema permite manipular además de la temperatura de la camisa (única opción para el reactor discontinuo), el flujo de adición de uno de los reactivos. El objetivo final del trabajo será lograr optimizar este flujo de adición, para mantener la temperatura del reactor por debajo de un valor de consigna. Para ello será necesaria la utilización de un programa de optimización, adecuando los programas simples desarrollados en los apartados anteriores al *software* MATLAB.

En todos los casos experimentales en que se ha fijado una temperatura de consigna se ha utilizado un sistema de control lo más simple posible, por ser estos los elementos de que disponía la planta (válvulas todo-nada, controladores simples todo-nada, P, PI y PID), puesto que este trabajo no pretende ser un estudio teórico de los sistemas de control de un reactor. A pesar de ello, la mayoría de referencias en que se han basado los modelos matemáticos y que han dado lugar a la programación de los distintos experimentos, son referencias de autores que efectúan estudios amplios en el tema de control.