

**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

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Validación de los modelos matemáticos con datos de la bibliografía

Los programas utilizados en este apartado están basados en el modelo matemático elaborado por Luyben (1990) (ver apartado 2.4.2.1.), introduciendo las modificaciones respecto al fluido de calentamiento aportadas por Rotstein y Lewin (1992) (ver apartado 2.4.2.2.). Por este motivo se contrastarán los programas propios con los de referencia elaborados por Luyben (1990). Para ello, se utilizarán los datos extraídos de la bibliografía correspondientes a dos reacciones: una reacción irreversible de primer orden y una reacción consecutiva, operando en ambos casos en un reactor discontinuo.

#### 4.1.1. Reacción irreversible de primer orden

Los datos correspondientes a esta reacción han sido adaptados a partir de un ejemplo para un reactor continuo tanque agitado no isotérmico, extraído del texto de Luyben (1990). Las unidades vienen dadas en sistema inglés, pero los datos de salida más importantes (concentración y temperatura) se han transformado a mol / l y a °C.

*Datos de la reacción:*

$$k_0 = 7.08 \cdot 10^{10} \text{ h}^{-1}$$

$$E_a = 30\,000 \text{ Btu / mol}$$

$$\Delta H_r = -30\,000 \text{ Btu / lb.}^\circ\text{R}$$

$$\rho = 50 \text{ lb / ft}^3$$

$$C_p = 0.75 \text{ Btu / lb.}^\circ\text{R}$$

*Datos y condiciones de operación:*

$$\rho_j = 62.3 \text{ lb / ft}^3$$

$$C_j = 1.0 \text{ Btu / lb.}^\circ\text{R}$$

$$\begin{aligned}
 V &= 48 \text{ ft}^3 \\
 V_J &= 20 \text{ ft}^3 \\
 U &= 150 \text{ Btu / h} \cdot \text{ft}^3 \cdot ^\circ\text{R} \\
 A &= 250 \text{ ft}^2 \\
 T_{JC} &= 259 \text{ }^\circ\text{F} = 126.1 \text{ }^\circ\text{C} \\
 T_{JF} &= 80 \text{ }^\circ\text{F} = 26.7 \text{ }^\circ\text{C} \\
 c_{A0} &= 0.5 \text{ mol / ft}^3 = 0.0176 \text{ kmol / m}^3 \\
 T_0 &= 70.3 \text{ }^\circ\text{F} = 21.3 \text{ }^\circ\text{C} \\
 T_{J0} &= 70.3 \text{ }^\circ\text{F} = 21.3 \text{ }^\circ\text{C} \\
 K_p &= 1.5 \\
 C_{vw} &= 100 \text{ gpm / psi}^{0.5} \\
 \Delta P &= 20 \text{ psi}
 \end{aligned}$$

La ecuación del Balance de Materia será la 2.5 pero solo referida a  $A$  ( $c_B$  elevado a 0) puesto que se trata de una reacción de primer orden.

Respecto al Balance de Energía, en este primer programa se modelizará el reactor sin tener en cuenta el efecto de la pared (ecuación 3.29 con  $F_0=0$  y con  $c_B$  elevado a 0, por tratarse de un reactor discontinuo), considerando comportamiento de mezcla perfecta para el fluido de la camisa, (ecuación 2.52) y utilizando un controlador proporcional (ecuaciones 2.57 a 2.59, 2.61 y 2.62).

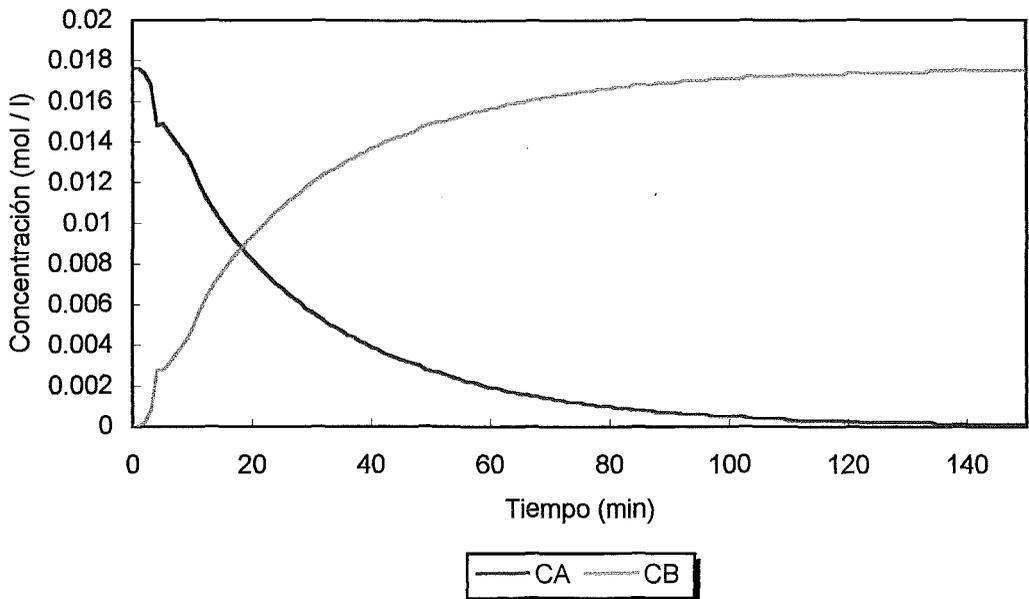


Fig. 4.1 Perfil de concentraciones para una reacción irreversible de primer orden.

Se ha empezado con una temperatura de consigna de 183 °F (83.9 °C), y se han obtenido los resultados indicados en las Figuras 4.1 y 4.2.

El perfil de concentraciones es el característico de una reacción irreversible y se observa que ésta finaliza a los 150 minutos.

Respecto al perfil de temperaturas, en la Figura 4.2 se representa la temperatura del reactor y de la camisa. Se puede observar que la temperatura del reactor sube mucho al principio sobrepasando la temperatura de consigna, debiendo pasar unos 20 minutos hasta alcanzar el equilibrio y quedando la temperatura por debajo de la preestablecida. Este comportamiento es típico de un controlador de tipo P.

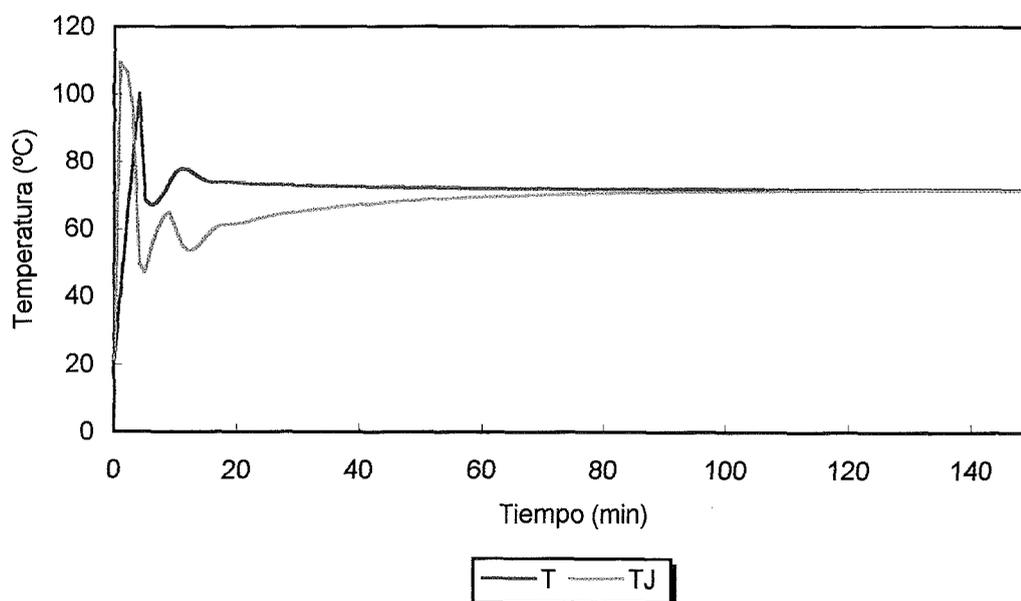


Fig. 4.2 Perfil de temperaturas para una reacción irreversible de primer orden.

#### 4.1.2. Reacción consecutiva

Se ha realizado un estudio exhaustivo de esta reacción por ser la utilizada por Luyben (1990) y a la que muchos otros autores hacen referencia para validar los modelos matemáticos con datos de la bibliografía. El modelo de Luyben propiamente dicho es el que se estudiará en el apartado 4.1.2.4, en el que se compararán los resultados con los obtenidos en los apartados anteriores, a partir de los programas propios.

Los datos comunes para todos los programas, correspondientes a este apartado, referentes a la reacción consecutiva  $A \rightarrow B \rightarrow C$  son los siguientes:

*Datos de la reacción:*

$$k_{01} = 729.55 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{02} = 6\,567.6 \text{ min}^{-1}$$

$$E_{a1} = 15\,000 \text{ Btu / mol.lb}$$

$$E_{a2} = 20\,000 \text{ Btu / mol.lb}$$

$$\Delta H_{r1} = -40\,000 \text{ Btu / mol.lb}$$

$$\Delta H_{r2} = -50\,000 \text{ Btu / mol.lb}$$

$$\rho = 50 \text{ lb / ft}^3$$

$$C_p = 1 \text{ Btu / lb.}^\circ\text{F}$$

*Datos y condiciones de operación:*

$$\rho_J = 62.3 \text{ lb / ft}^3$$

$$\rho_M = 512 \text{ lb / ft}^3$$

$$C_M = 0.12 \text{ Btu / lb.}^\circ\text{F}$$

$$C_J = 1 \text{ Btu / lb.}^\circ\text{F}$$

$$V = 42.5 \text{ ft}^3$$

$$V_J = 18.83 \text{ ft}^3$$

$$V_M = 9.42 \text{ ft}^3$$

$$h_i = 160 \text{ Btu / h.}^\circ\text{F.ft}^2$$

$$h_o = 400 \text{ Btu / h.}^\circ\text{F.ft}^2$$

$$A_i = 56.5 \text{ ft}^2$$

$$A_o = 56.5 \text{ ft}^2$$

$$T_{JC} = 259 \text{ }^\circ\text{F} = 126.1 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{JF} = 80 \text{ }^\circ\text{F} = 26.7 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$c_{A0} = 0.8 \text{ mol.lb / ft}^3 = 12.79 \text{ kmol / m}^3$$

$$c_{B0} = 0 \text{ mol.lb / ft}^3$$

$$T_0 = 80 \text{ }^\circ\text{F} = 26.7 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{M0} = 80 \text{ }^\circ\text{F} = 26.7 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{J0} = 80 \text{ }^\circ\text{F} = 26.7 \text{ }^\circ\text{C}$$

Estos datos hallados en la bibliografía se encuentran en sistema inglés. En este apartado se darán los datos de salida más importantes (concentración y temperatura) en mol/l y en  $^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.2.1. Modelo de mezcla perfecta en la camisa - calentamiento/enfriamiento con agua caliente/agua fría

Las ecuaciones del modelo matemático serán parecidas a las descritas en los capítulos anteriores.

Las constantes de velocidad de cada reacción vendrán dadas por la ecuación de Arrhenius (3. 38).

El Balance Másico para los tres componentes vendrá dado por :

$$\begin{aligned}\frac{dc_A}{dt} &= -k_1 \cdot c_A \\ \frac{dc_B}{dt} &= k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_B \\ \frac{dc_C}{dt} &= k_2 \cdot c_B\end{aligned}\quad (4.1)$$

El Balance de Energía de la masa reaccionante deberá tener en cuenta las dos reacciones:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\Delta H_{r1} \cdot k_1 \cdot c_A}{\rho \cdot C_p} - \frac{\Delta H_{r2} \cdot k_2 \cdot c_B}{\rho \cdot C_p} - \frac{Q_M}{V \cdot \rho \cdot C_p} \quad (4.2)$$

Donde  $Q_M$  vendrá dada por la ecuación (2.13).

Para la pared y el fluido de la camisa las ecuaciones serán la (2.28), (2.29) y (2.52) respectivamente.

En primer lugar se realizará el estudio considerando que se utiliza un controlador de tipo proporcional, que según la temperatura de consigna fijada, ordena la apertura de la válvula para el paso de agua caliente o de agua fría (ver Fig. 2.5).

*Datos para el controlador P y los flujos de enfriamiento y calentamiento:*

$$\begin{aligned}K_c &= 1.5 \\ C_{vw} &= 100 \text{ gpm} / \text{psi}^{0.5} \\ \Delta P &= 20 \text{ psi}\end{aligned}$$

Las ecuaciones correspondientes a la apertura de válvulas y flujos de agua caliente y agua fría serán las (2.57) a (2.59) , (2.61) y (2.62). Para este primer ejemplo se ha elaborado el diagrama de flujo de información correspondiente al programa

utilizado. El diagrama de la página opuesta permite ver la secuencia de cálculo utilizada para la resolución del modelo matemático.

Fijada la temperatura de consigna a 200 °F (93.3 °C) y teniendo en cuenta que por tratarse de una reacción consecutiva consideraremos como producto deseado el producto B, se han obtenido los siguientes perfiles de concentración:

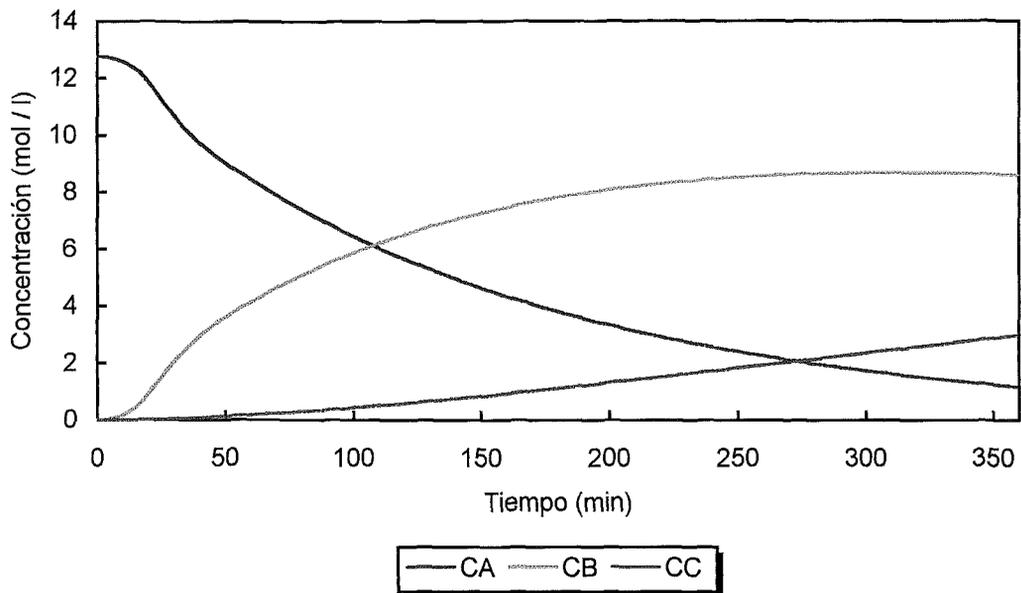
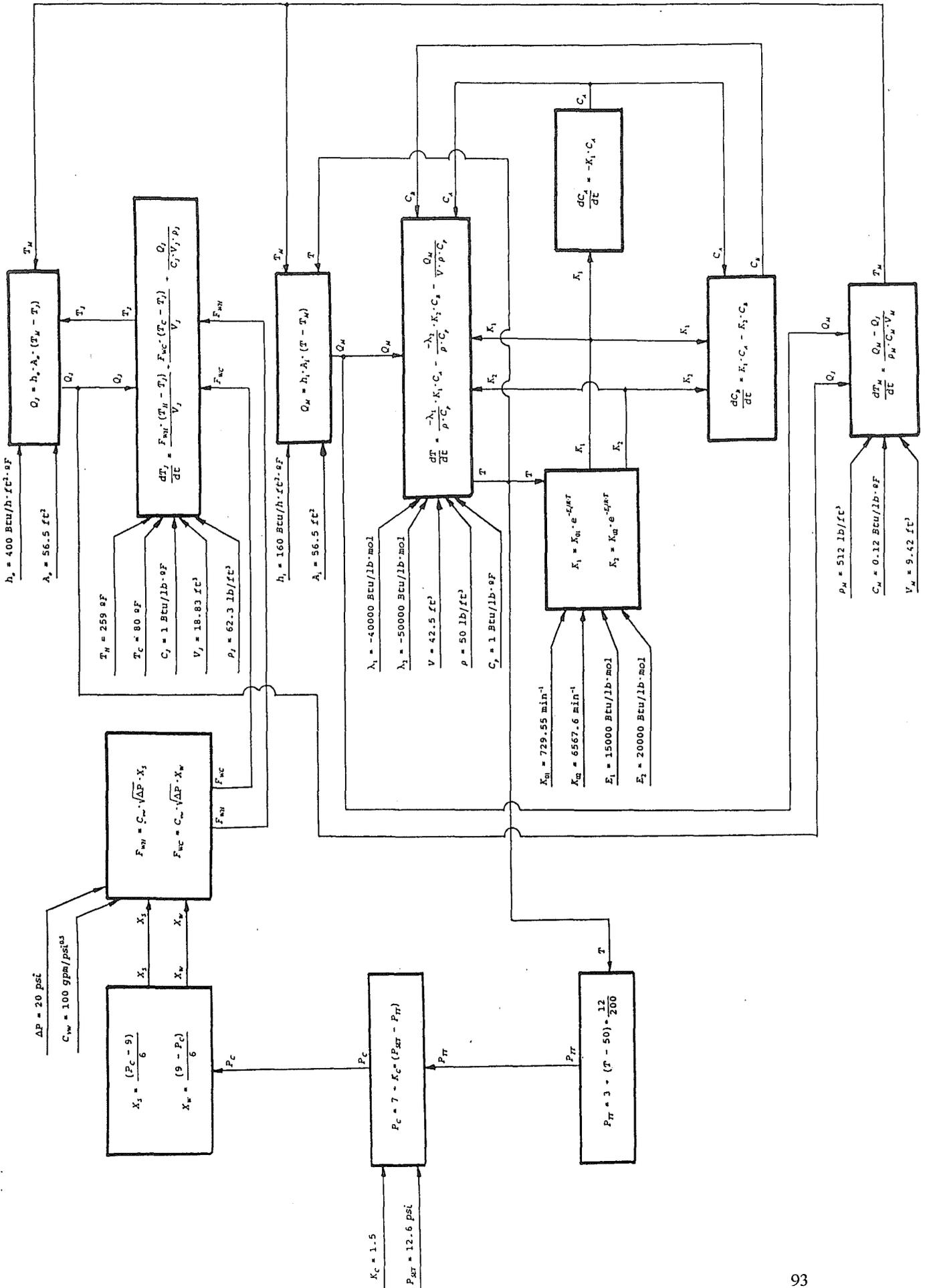


Fig. 4.3 Perfil de concentraciones utilizando un controlador P.

Se comprueba que se consigue una concentración máxima de B de 8.68 mol / l en un tiempo de 308 minutos, a partir de aquí, la concentración de B empieza a disminuir.

Respecto al perfil de temperaturas (Fig. 4.4) se observa que la temperatura en el interior del reactor sube mucho al principio, debido al calor que le comunica el agua caliente que circula por la camisa. Se sobrepasa el valor de consigna en unos 8 °C, para estabilizarse finalmente a unos 90 °C, algo por debajo de la temperatura de referencia (93.3 °C). Este comportamiento es característico de un controlador de tipo P. Respecto a las temperaturas de la pared ( $T_M$ ) y de la camisa ( $T_J$ ), también presentan las oscilaciones características de un controlador P y se observa como se van aproximando a la temperatura del reactor a medida que pasa el tiempo. Variando la temperatura de consigna se comprueba que al disminuirla se logra una concentración de producto B



superior, pero a costa de un tiempo extremadamente grande (más del doble, ver Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Influencia de la temperatura de consigna.

$T_{sp}$ (°C)	$c_{Bmax}$ (mol/l)	$t$ (min)
93.3 (200 °F)	8.68	308
79.4 (175 °F)	9.15	652

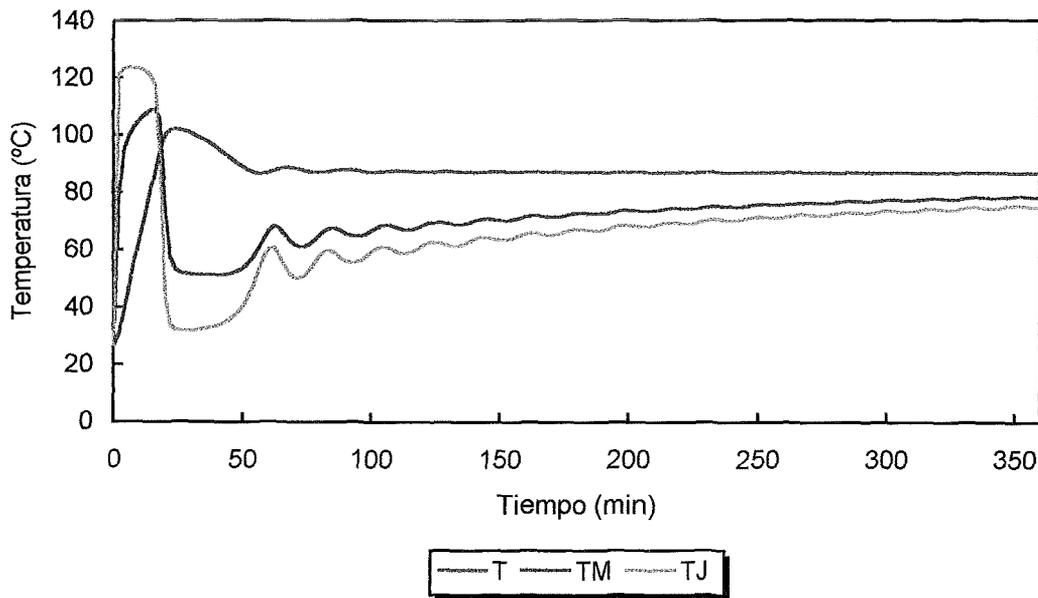


Fig. 4.4 Perfil de temperaturas utilizando un controlador P.

Se ha utilizado el mismo modelo, pero ahora incorporando un controlador PID, para mejorar los inconvenientes comentados respecto al perfil de temperaturas.

Datos para el controlador PID:

$$PB = 50$$

$$\tau_I = 10 \text{ s}$$

$$\tau_D = 5 \text{ s}$$

Las ecuaciones para el controlador serán las mismas que para el caso anterior pero en vez de la ecuación (2.61) se utilizará la (2.56). El resto de ecuaciones del modelo serán idénticas a las del ejemplo anterior. Solo se presenta el perfil de temperaturas puesto que es el que presenta diferencias más significativas respecto al controlador P.

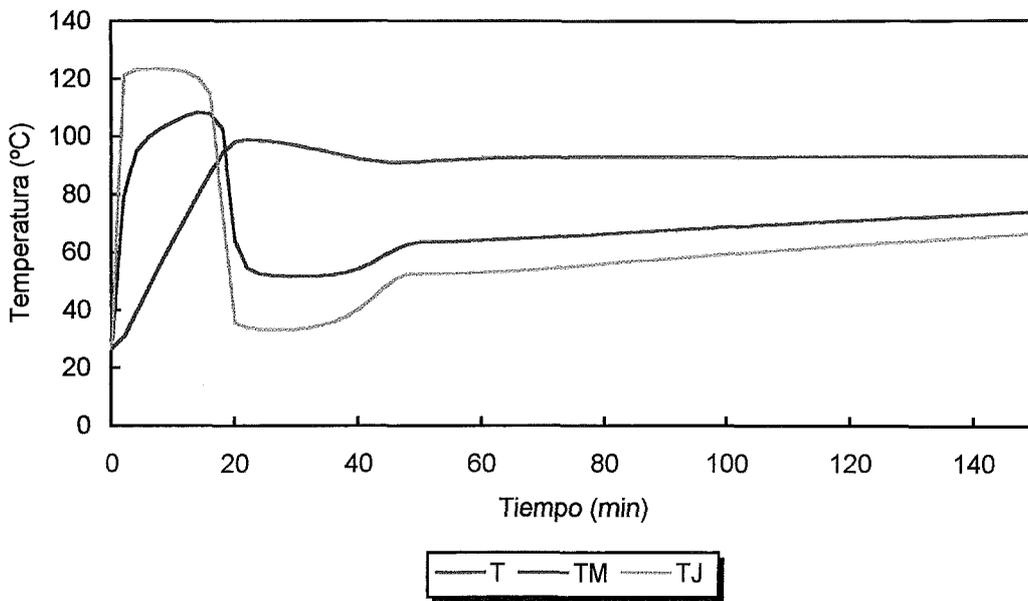


Fig. 4.5 Perfil de temperaturas utilizando un controlador PID.

En este caso la temperatura del reactor se ajusta perfectamente a la temperatura de referencia y han desaparecido las oscilaciones. Este fenómeno se puede apreciar mejor en las gráficas comparativas que siguen:

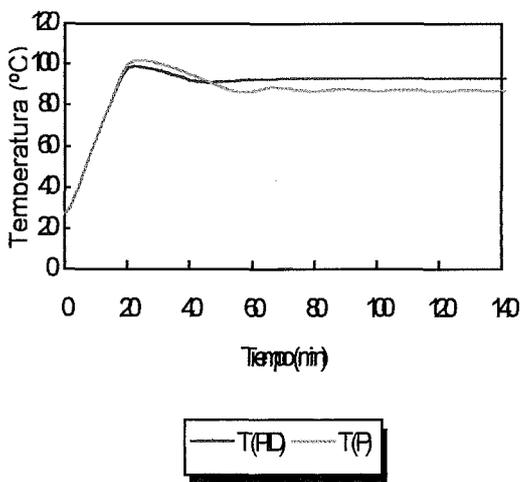


Fig. 4.6 Comparación de Temperatura.

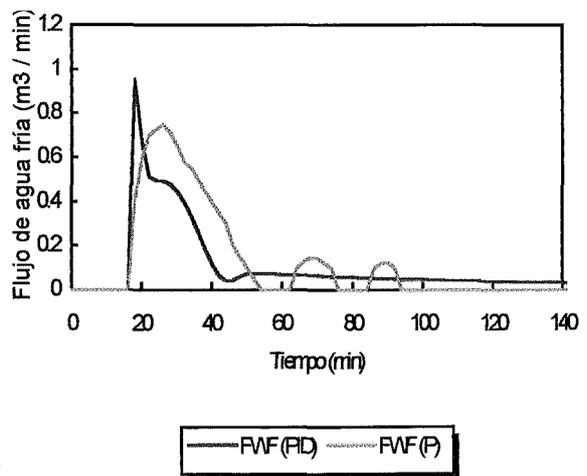


Fig. 4.7 Comparación de flujo de agua fría

#### 4.1.2.2. Modelo de división de la camisa en zonas - calentamiento/enfriamiento con agua caliente/agua fría

En este apartado se ha considerado la camisa dividida en tres zonas, tal como se indica en la Figura 2.4.

Las ecuaciones del modelo matemático serán las mismas que en el apartado anterior excepto la ecuación del Balance de Energía de la camisa, que ahora tendrá en cuenta las tres zonas. Por lo tanto, aparecerán las ecuaciones (2.32) a (2.35) con  $n = 3$ , pero teniendo en cuenta los dos tipos de fluidos como en la ecuación (2.52).

Por otra parte, los datos y condiciones de operación también serán los mismos que en el apartado anterior, pero cabe destacar que las temperaturas iniciales de cada zona se considerarán iguales:  $T_{J1} = T_{J2} = T_{J3} = 80 \text{ } ^\circ\text{F} = 26.7 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

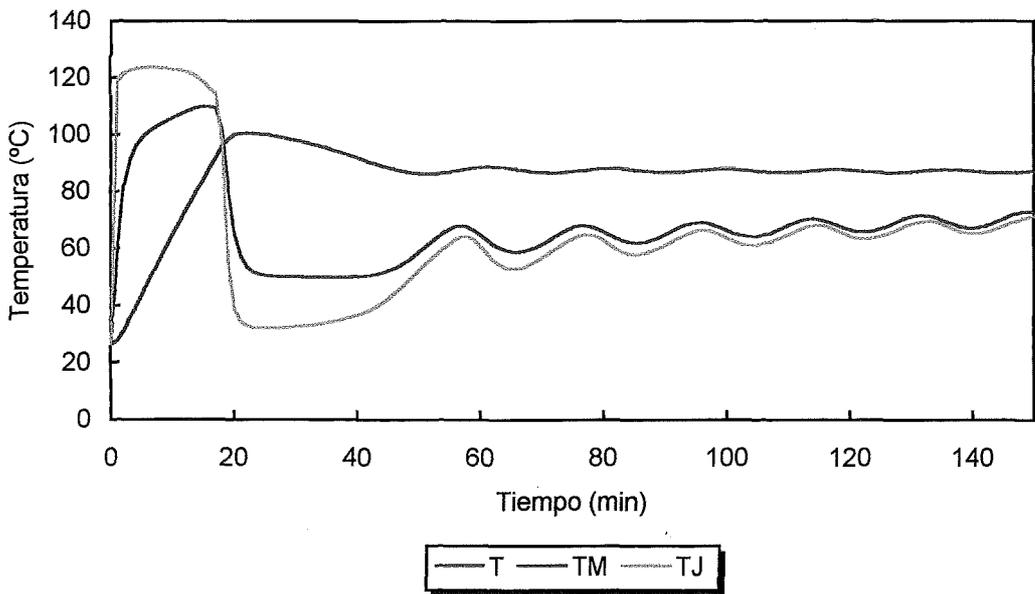


Fig. 4. 8 Perfil de temperaturas utilizando un controlador P.

Los perfiles de concentración son muy parecidos a los obtenidos para el caso de mezcla perfecta (Fig. 4.3), por este motivo solo se representarán los perfiles de temperatura. El primer ejemplo se ha ejecutado considerando control de tipo P, y se han obtenido los resultados que se observan en la Figura 4.8.

Utilizando un controlador PID, el resultado es el de la Figura 4.9:

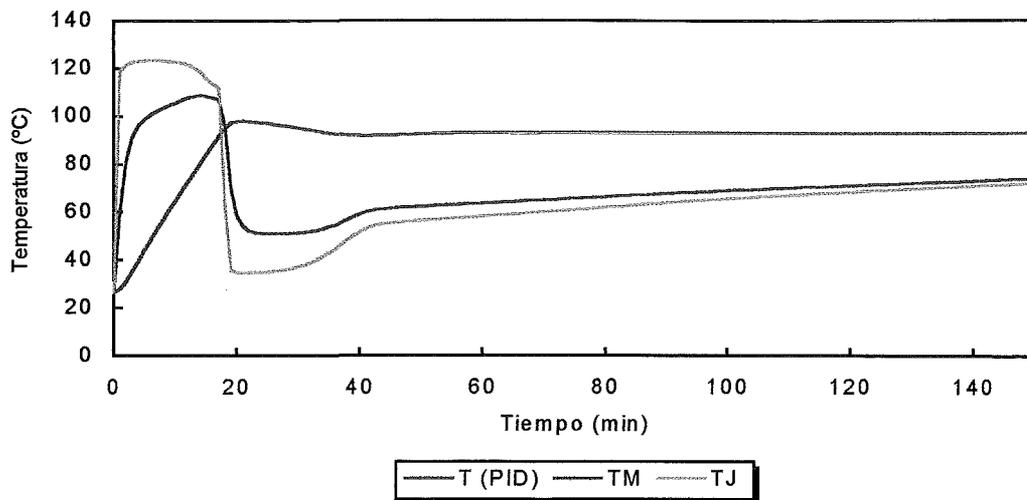


Fig. 4.9 Perfil de temperaturas utilizando un controlador PID.

Para este caso los datos y condiciones de operación son idénticos a los utilizados en el apartado anterior para el control PID, pero en el planteamiento del modelo matemático, ahora se ha tenido en cuenta la división de la camisa en tres zonas.

En estos dos ejemplos, cabe remarcar que la temperatura de la camisa representada es la temperatura media ( $T_{Jm}$ ) que viene dada por la ecuación (2.35).

En la Figura 4.10 se puede observar la comparación entre los dos tipos de control. Una vez más, este tipo de control proporciona mayor estabilidad, y una ausencia total de error “offset” entre la temperatura en el interior del reactor y la temperatura de consigna.

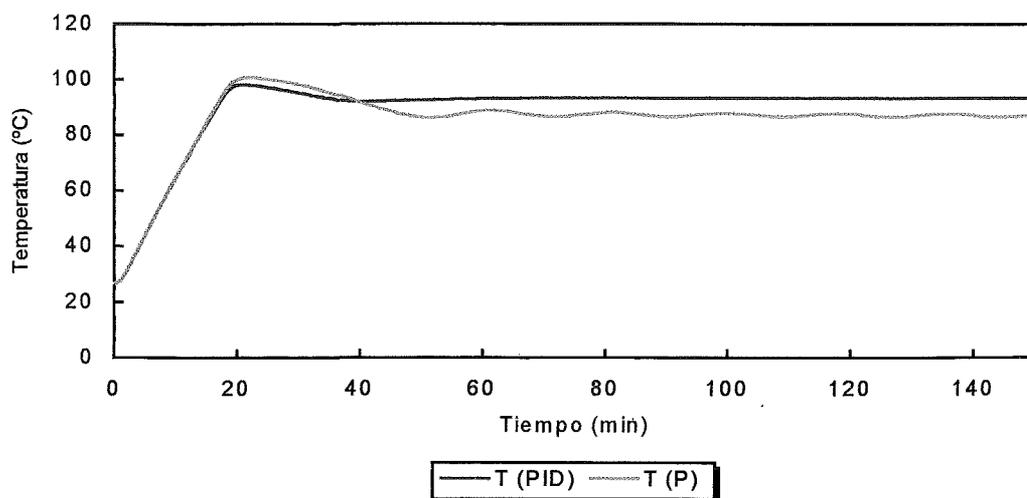


Fig. 4.10 Comparación de temperaturas.

**4.1.2.3. Modelo de división de la camisa y la pared en zonas - calentamiento/enfriamiento con agua caliente/agua fría**

Este programa se ha ejecutado únicamente con un sistema de control P, considerando la camisa y la pared divididas en tres zonas. Los datos y condiciones de operación son los mismos que para el programa del punto 4.1.2.1, pero cabe destacar que, en este caso, se han considerado las temperaturas iniciales de cada zona iguales, tanto para la camisa como para la pared:

$$T_{J1} = T_{J2} = T_{J3} = 80 \text{ }^\circ\text{F} = 26.7 \text{ }^\circ\text{C} \text{ y } T_{M1} = T_{M2} = T_{M3} = 80 \text{ }^\circ\text{F} = 26.7 \text{ }^\circ\text{C}$$

Las ecuaciones del modelo matemático serán las mismas que en el primer apartado, pero para la camisa y la pared se utilizarán las ecuaciones (2.32) y (2.35) a (2.41), teniendo en cuenta que  $n = 3$  y que para la camisa habrá dos tipos de fluido (ecuación (2.52)). En la representación del perfil de temperaturas que se observa en la Fig. 4.11, la temperatura de la camisa corresponde a la temperatura media (ecuación (2.35)), y la temperatura de la pared también corresponde a la media (ecuación (2.37)).

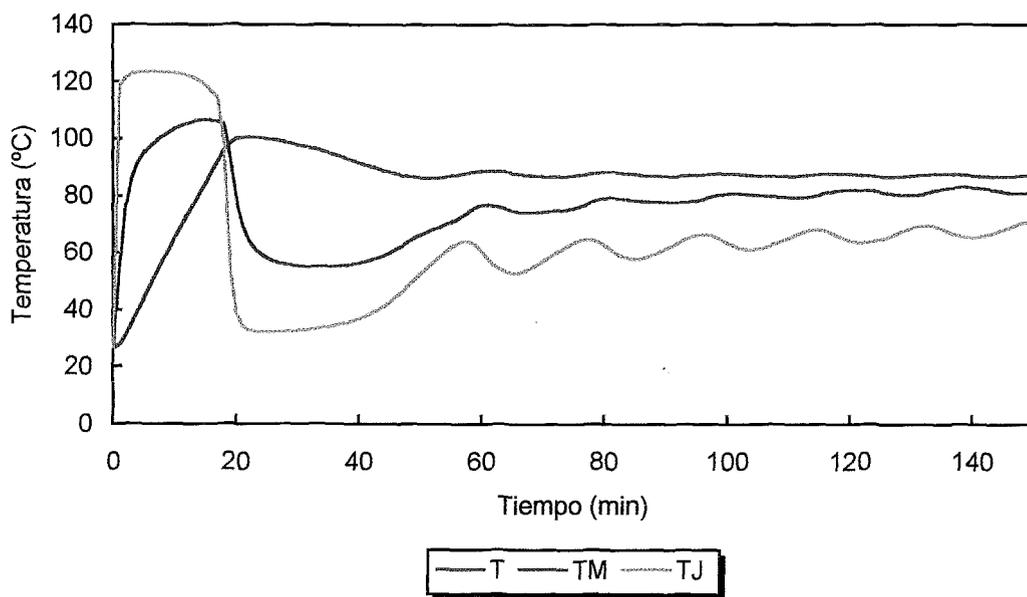


Fig. 4.11 Perfil de temperaturas utilizando un controlador P.

Para este modelo resulta interesante representar la evolución de las temperaturas de la camisa en cada zona:

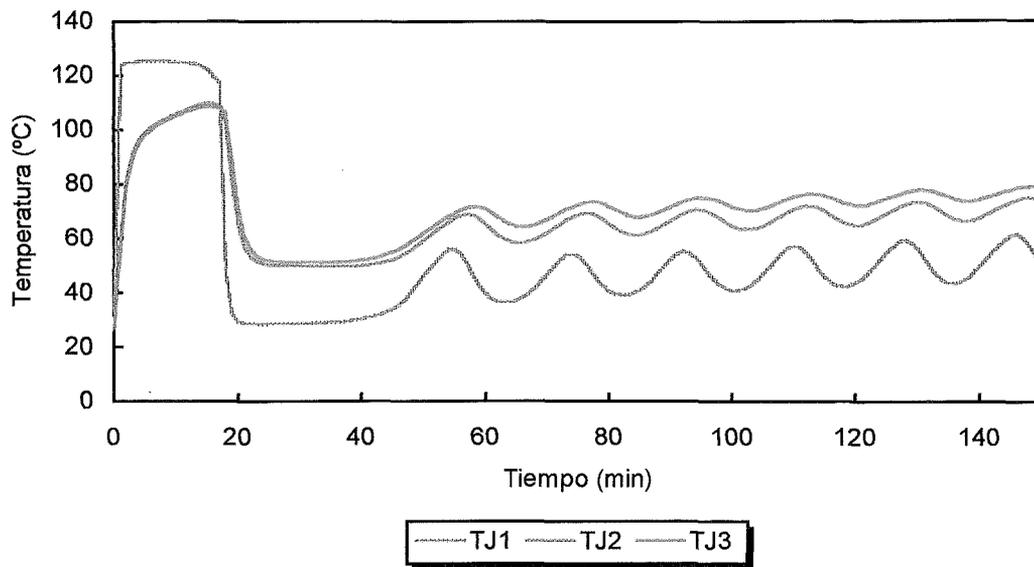


Fig. 4.12 Comparación de temperaturas según la zona de la camisa.

Como es lógico la temperatura que experimenta unas oscilaciones menos pronunciadas es la de la tercera zona, puesto que no experimenta el efecto directo del cambio de fluido de calentamiento/enfriamiento. Para las tres zonas de la pared se obtiene una representación similar.

En este apartado también resulta interesante comparar los tres modelos estudiados hasta aquí para un mismo tipo de control (control de tipo P).

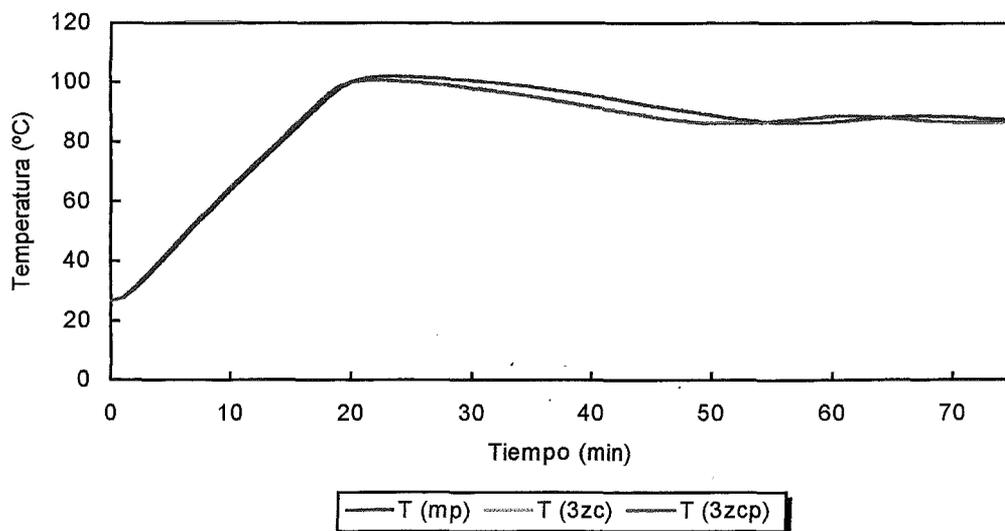


Fig. 4.13 Comparación de la temperatura en el interior del reactor para los tres modelos.

Observando la figura se comprueba que la diferencia entre los tres modelos no es muy significativa, en todo caso, para el modelo de mezcla perfecta la temperatura es ligeramente superior.

#### 4.1.2.4. Modelo de mezcla perfecta en la camisa - calentamiento/enfriamiento con vapor/agua fría

Este modelo es el que corresponde propiamente al sistema utilizado por Luyben (1990), por este motivo, los resultados obtenidos en los apartados anteriores se compararán con los que se obtengan aquí, tomando este programa como referencia para validar los programas propios elaborados.

Las ecuaciones del modelo matemático serán las mismas que en el apartado 4.1.2.1 (teniendo en cuenta que el autor citado más arriba utiliza un controlador P), pero variarán las ecuaciones del fluido que circula por la camisa. Tal como se vió en el apartado 2.4.2.1. , se deberán distinguir las tres fases del ciclo: calentamiento con vapor, llenado de la camisa con agua fría, y enfriamiento con agua fría. Las ecuaciones correspondientes a la camisa serán de la (2.45) a la (2.51) y la (2.30). El hecho de utilizar dos fluidos que se encuentran en distinta fase y la etapa de llenado de la camisa con agua fría incorporan una dificultad adicional al modelo matemático.

Los datos y condiciones de operación serán los mismos que en los apartados anteriores, pero en este caso harán falta algunos datos adicionales correspondientes al vapor.

*Datos correspondientes al vapor:*

$$h_{0S} = 1000 \text{ Btu} / \text{h.ft}^2 \cdot ^\circ\text{F}$$

$$h_{0W} = 400 \text{ Btu} / \text{h.ft}^2 \cdot ^\circ\text{F}$$

$$H_S - h_C = 939 \text{ Btu} / \text{lb}$$

$$A_W = -8744.4 \text{ } ^\circ\text{R}$$

$$B_W = 15.70$$

$$C_{rS} = 112 \text{ lb} / \text{min.psi}^{0.5}$$

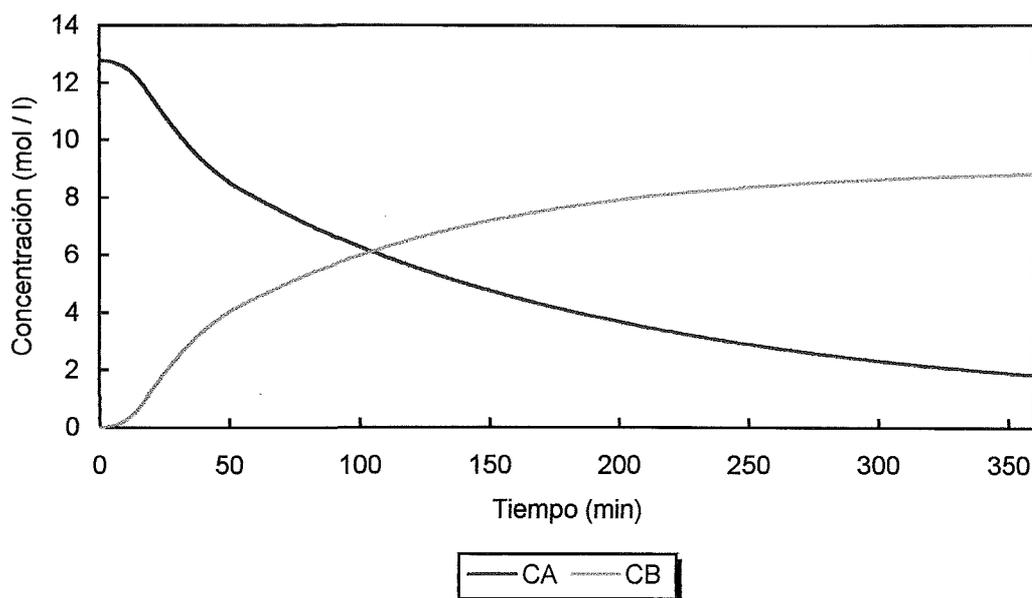


Fig. 4.14 Perfil de concentraciones según modelo de Luyben.

En la Figura 4.14 se presenta el perfil de concentraciones obtenido para el reactivo *A* y el producto *B* deseado. La concentración de *B* máxima se consigue en el minuto 448 y vale 8.918 mol / l, pero en la gráfica solo se ha representado hasta 360 minutos para compararla con la del apartado 4.1.2.1.

En la Figura 4.15 se puede observar el perfil de temperaturas. En este caso, la temperatura del fluido de la camisa empieza a más de 120 °C (puesto que se trata de vapor de calentamiento), y la temperatura en el interior del reactor no se estabiliza alrededor de la de consigna, sino que va disminuyendo, debido a que en este caso, una vez que se ha activado la reacción, se introduce durante todo el resto del proceso agua fría.

En este apartado resulta interesante llevar a cabo la comparación con los resultados obtenidos en el apartado 4.1.2.1, con el objetivo de validar los programas propios, teniendo en cuenta el distinto tipo de fluido que circula por la camisa y la consiguiente disminución de complejidad en el modelo matemático (Grau y Puigjaner, 1993). Esta comparación queda plasmada en la Figura 4.16, en la que se comparan las temperaturas en el interior del reactor y en la camisa, las concentraciones de *A* y *B* y el flujo de agua fría que circula por la camisa. En todos los casos, las curvas de los programas propios quedan ligeramente por debajo de las obtenidas por Luyben, como

era de esperar, puesto que en estos se utiliza agua caliente como fluido de calentamiento, mientras que Luyben utiliza vapor de agua.

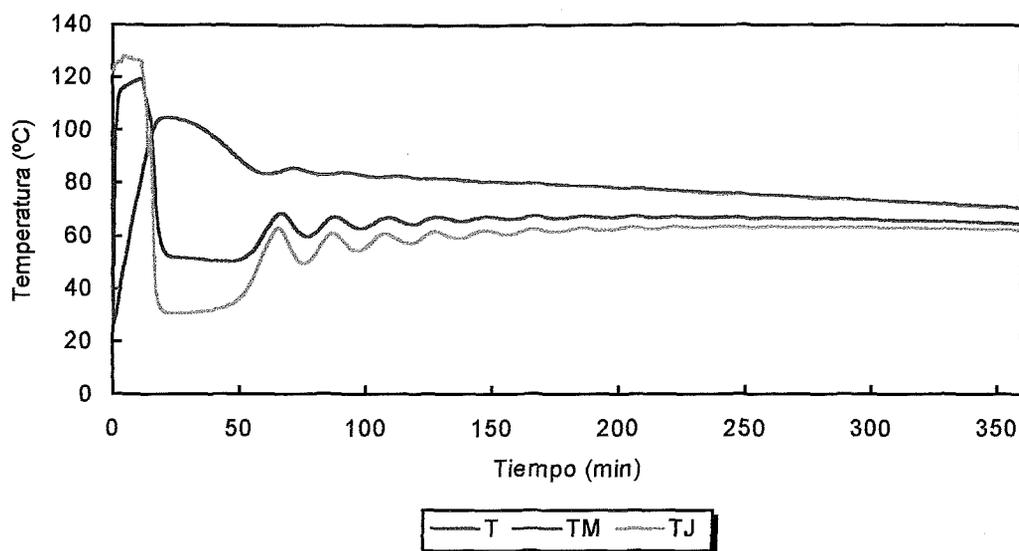


Fig. 4.15 Perfil de temperaturas según modelo de Luyben.

#### 4.1.2.5. Modelo de división de la camisa en zonas - calentamiento/enfriamiento con vapor/agua fría mediante tanque de mezcla exterior

La variación respecto a los programas anteriores consiste en incorporar un tanque de mezcla previo, en el que se introduce un caudal de vapor de agua variable (según se deba calentar o no), y un caudal de agua fría fijo (ver Fig. 2.6). Este sistema, utilizado por Kiparissides y Shah (1983), presenta la ventaja respecto al modelo de Luyben, de utilizar también vapor como fluido de calentamiento, pero introduciendo un único fluido en el interior de la camisa. De esta forma, se evita toda la fase de cambio de fluido y llenado de la camisa que complica bastante el modelo matemático, y es menos práctico desde el punto de vista de la práctica industrial.

En primer lugar se ha utilizado un sistema con controlador P, de manera que las ecuaciones del modelo matemático son las mismas que para el apartado 4.1.2.2, pero teniendo en cuenta que para la camisa aparecerán los términos correspondientes a la ecuación (2.53) y se añadirán las ecuaciones correspondientes al tanque de mezcla exterior, incorporando además una ecuación de retardo (2.55). Las condiciones de operación serán las mismas que en el apartado indicado, pero ahora aparecerán además:

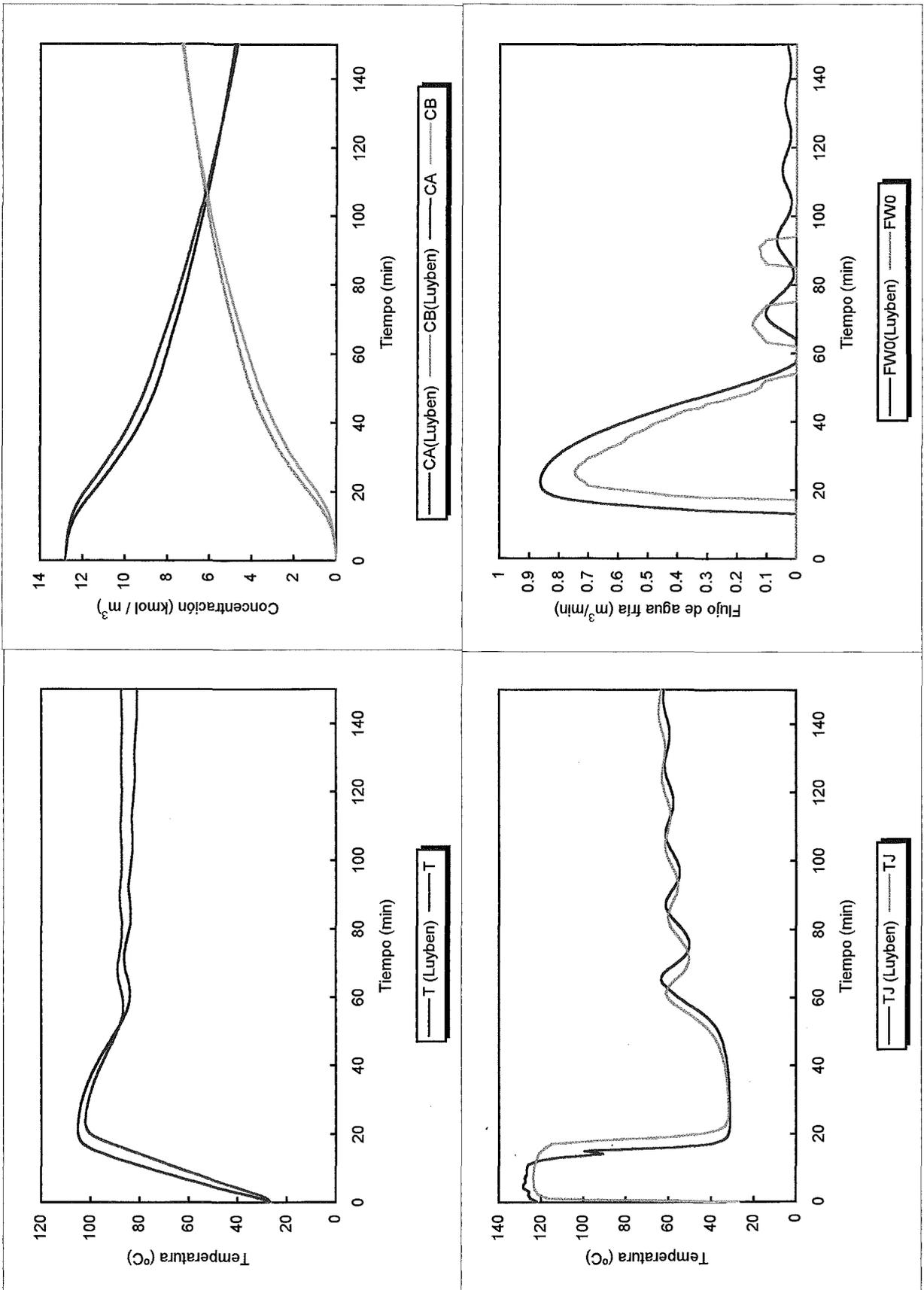


Fig. 4.16 Comparación entre los programas propios y el programa de Luyben.

Datos de los fluidos de calentamiento/enfriamiento:

$$F_{WF} = 60 \text{ ft}^3 / \text{min} = 1.704 \text{ m}^3 / \text{min}$$

$$C_{vW} = 112 \text{ gpm} / \text{psi}^{0.5}$$

$$\Delta P = 35 \text{ psi}$$

$$\Delta H_{WS} = 1047.8 \text{ Btu} / \text{lb}$$

En la Figura 4.17 se observa que se consigue una concentración de  $B$  máxima de  $8.48 \text{ mol} / \text{l}$  aproximadamente a los 235 minutos de operación.

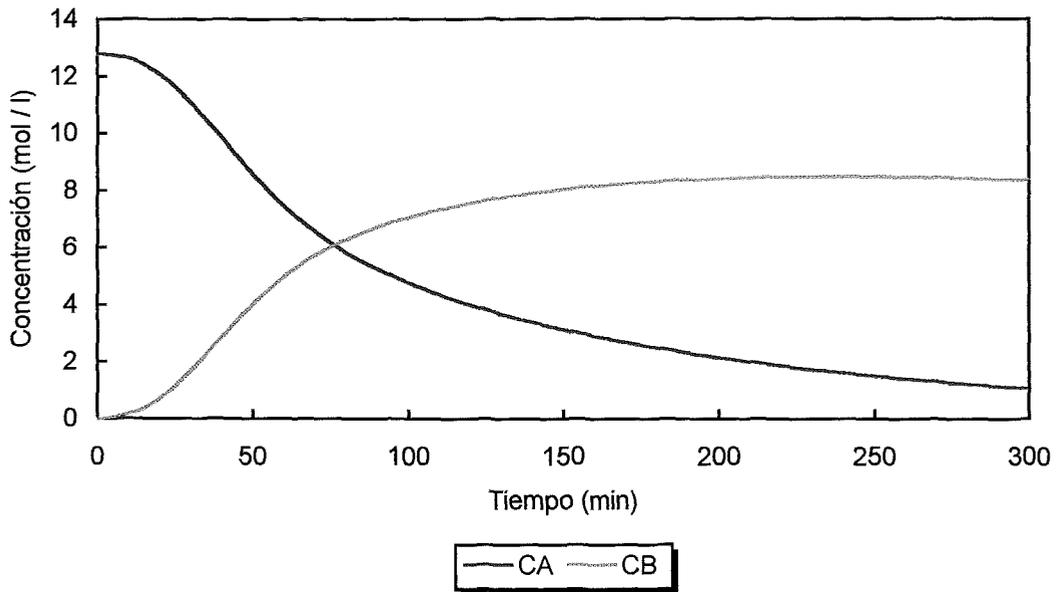


Fig. 4.17 Perfil de concentraciones utilizando un controlador P.

En la Figura 4.18 se presenta el perfil de temperaturas. En este caso han desaparecido las oscilaciones típicas del control P, puesto que el tanque de mezcla previo amortigua los cambios continuos de fluido, pero se mantiene el error de *offset*.

Por último, utilizando un sistema de control PID, se logra la concentración máxima de  $B$  a los 288 minutos, con un perfil parecido al anterior (ver Fig. 4.19).

En la Figura 4.20 (C) y (D) se puede comprobar que en este caso, la temperatura en el interior del reactor se controla muy bien, pero el proceso es mucho más lento que en los ejemplos anteriores, puesto que el tanque de mezcla previo amortigua la entrada del fluido de calentamiento en la camisa. En la Figura 4.20 (A) y (B) se comparan los resultados de temperatura y concentración para los dos tipos de control (P) y (PID) estudiados en este apartado (Grau, 1994).

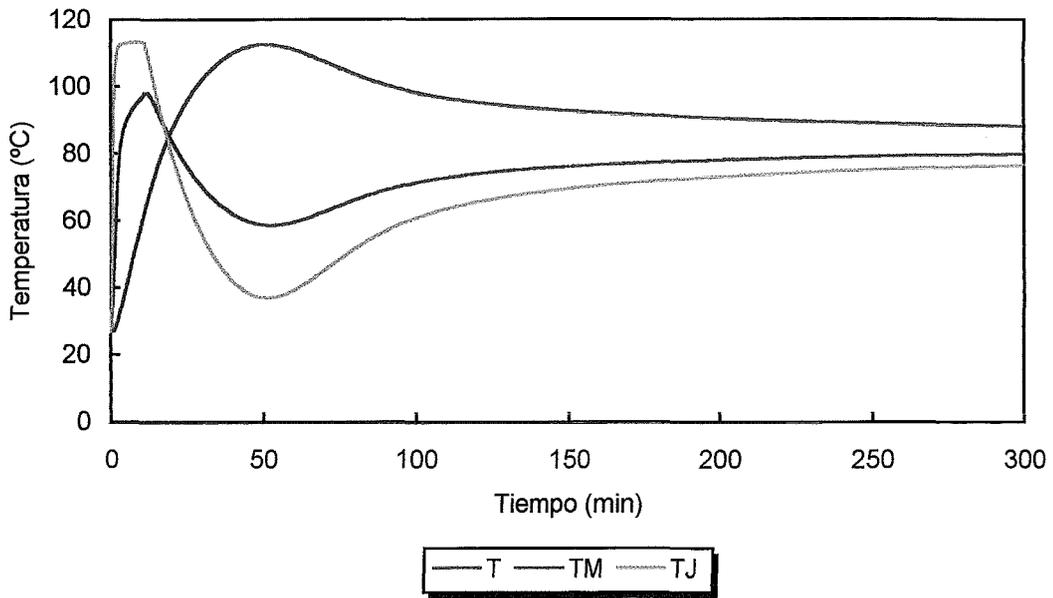


Fig. 4.18 Perfil de temperaturas utilizando un controlador P.

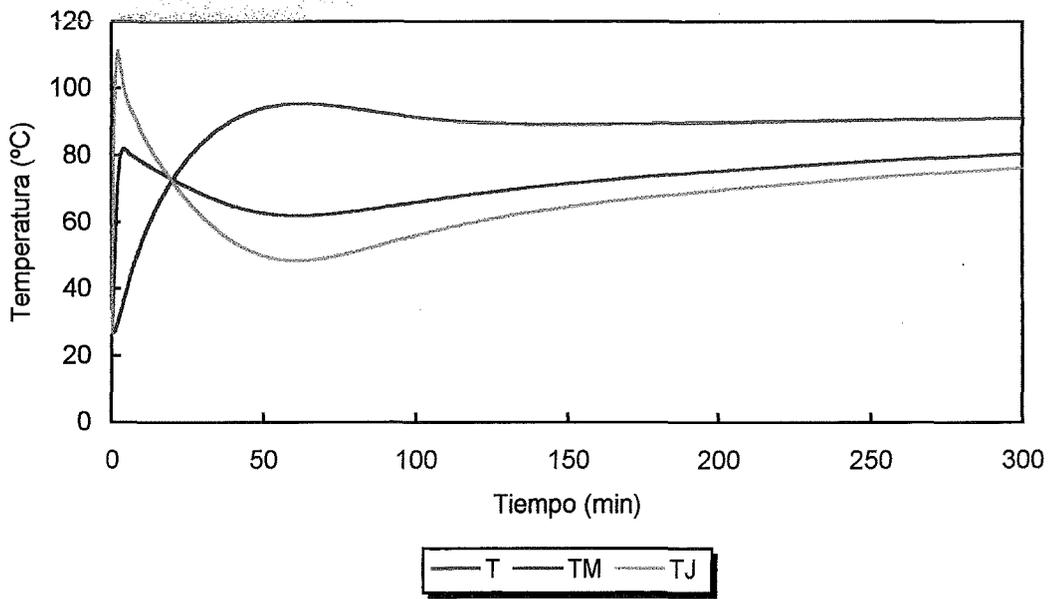


Fig. 4.19 Perfil de temperaturas utilizando un controlador PID.

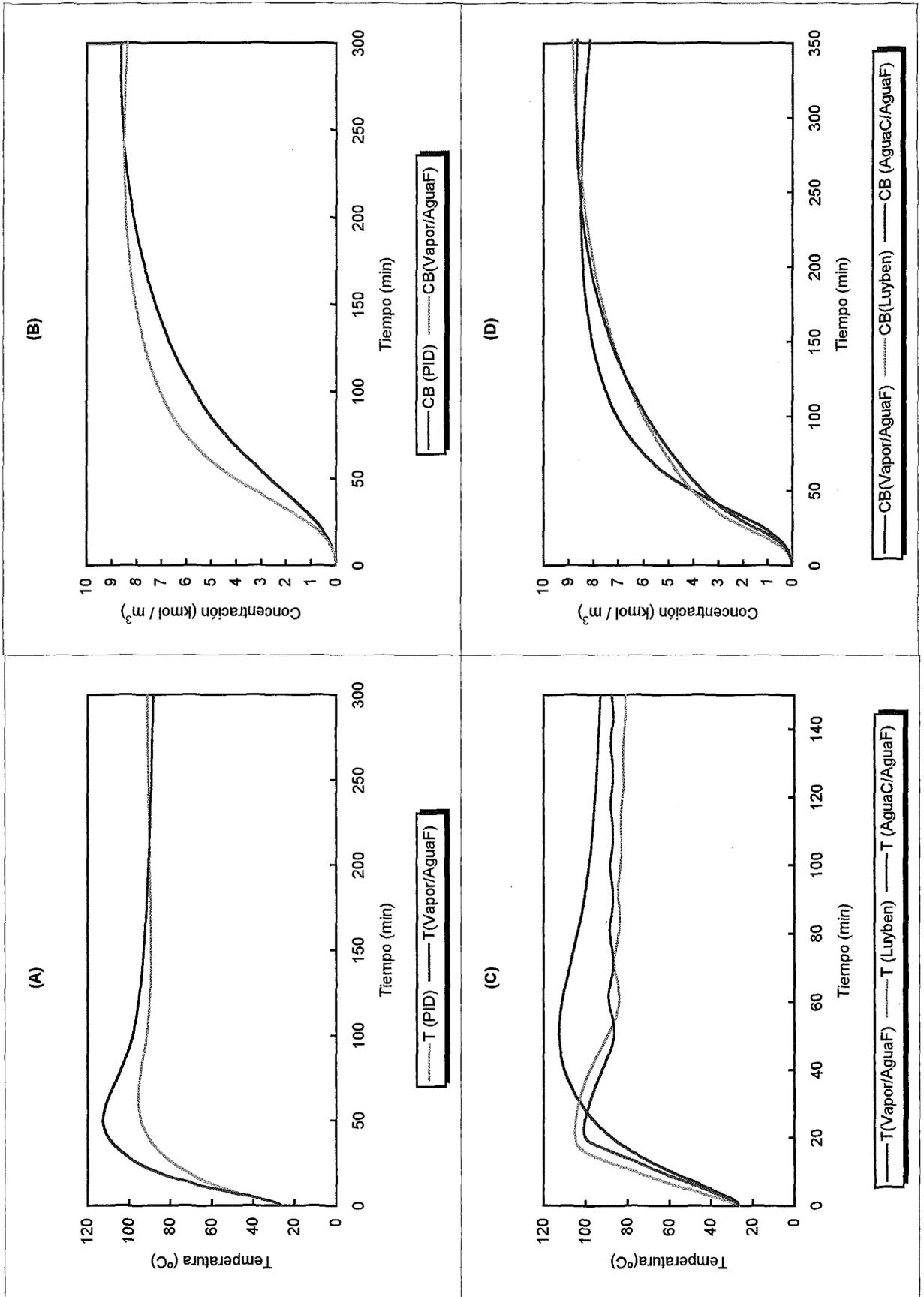


Fig. 4-20 Comparación para los dos tipos de control (A) y (B), y entre los distintos métodos de calefacción usados (C) y (D).

### 4.1.3. Conclusiones

De los casos analizados en el apartado 4.1.2 se puede realizar la comparación entre los distintos métodos de calefacción usados: agua caliente (4.1.2.1, 4.1.2.2 y 4.1.2.3), vapor directo (4.1.2.4) y vapor mediante un tanque de mezcla exterior (4.1.2.5). En la Figura 4.20 (C y D) se indican los resultados obtenidos para la temperatura y la concentración. El comportamiento más diferenciado corresponde al caso de utilizar vapor con un tanque de mezcla exterior, de todas formas el resultado final es parecido. Respecto a la utilización de vapor directo (programa de Luyben) o agua caliente (programas propios) se observa que el comportamiento es muy semejante. Por este motivo en los estudios experimentales, que se tratarán en el próximo apartado, se ha utilizado el sistema de calentamiento/enfriamiento con agua caliente/agua fría. Este sistema es mucho más sencillo de implementar en una planta piloto (se evita la utilización de vapor), y desde el punto de vista del modelo matemático reduce muchísimo la complejidad del modelo de Luyben.

Los tres sistemas analizados con este tipo de modelo, según se considere comportamiento de mezcla perfecta en la camisa (4.1.2.1), o se divida ésta en zonas (4.1.2.2), o incluso se divida la pared en zonas (4.1.2.3) presentan una complejidad matemática creciente, pero los resultados obtenidos son parecidos, tal como se ha indicado en el apartado correspondiente (Fig. 4.13).

## 4.2. Sistemas experimentales

En este apartado se analizarán todos los casos experimentales realizados, utilizando la planta piloto descrita en el apartado 3.1, que dispone del soporte informático descrito en el apartado 3.3.1 (Figuras 3.1 y 3.2).

Tal como se ha indicado en el apartado 3.1.1.1, se trata de un reactor de vidrio con doble camisa, por la que circula el fluido de calentamiento/enfriamiento, que proviene de sendos baños termostáticos (Fig. 2.7). En aquel apartado también se dan las

dimensiones del reactor determinadas a partir de su geometría. En cuanto a la velocidad del agitador en el apartado 3.1.1.2 se indica que habitualmente se trabajará a 450 r.p.m.

Respecto a los fluidos que circulan por la camisa, en el apartado 4.1.3 se ha llegado a la conclusión de que se utilizarían agua caliente/agua fría. Los baños termostáticos de que se dispone (ver apartado 3.1.1.4) disponen de una bomba que permite la circulación del fluido por la camisa. El primer paso ha consistido en determinar el caudal de agua que circula según la potencia de la bomba. Este caudal se ha medido a la entrada de la camisa, es decir, a la salida de la válvula 3 del esquema de la Fig. 3.6. Los resultados obtenidos se indican en la tabla siguiente:

Tabla 4.2. Caudal que circula por la camisa para distintas potencias de la bomba

Potencia	Agua fría (l/min)	Agua caliente (l/min)
máxima	0.825	0.82
media	0.81	0.73
mínima	0.32	0.28

Se observa que a potencia media y mínima hay bastante variación entre el caudal para agua caliente o agua fría. Además, interesa una velocidad de flujo lo más elevada posible, para que la transferencia de calor sea elevada. Por este motivo, en todos los experimentos se trabajará a potencia máxima y, por tanto, con un caudal de 0.82 l / min.

#### 4.2.1. Ensayos térmicos preliminares sin reacción química

Los primeros experimentos realizados en la planta piloto han consistido en el calentamiento/enfriamiento de agua, sin que se produzca ninguna reacción química. Estos ensayos han permitido la determinación de los coeficientes de transmisión de calor y han proporcionado mucha información sobre el comportamiento del reactor, que ha resultado de suma utilidad para los experimentos posteriores.

#### 4.2.1.1. Calentamiento de agua sin control

En primer lugar se ha realizado el experimento más simple consistente en calentar agua (en el interior del reactor), mediante agua caliente circulando por la camisa, de forma similar a los experimentos sin reacción realizados por Cabassud et al. (1994). Para ello, se ha llenado el reactor con un volumen de 4 litros de agua a una temperatura de 31 °C y se ha introducido agua caliente a 70 °C, proveniente del baño termostático, en la camisa.

*Condiciones de operación del Experimento 1:*

$$V = 4 \text{ l}$$

$$T = 31 \text{ °C}$$

$$T_{J0} = 68 \text{ °C}$$

$$T_J = 66.9 \text{ °C}$$

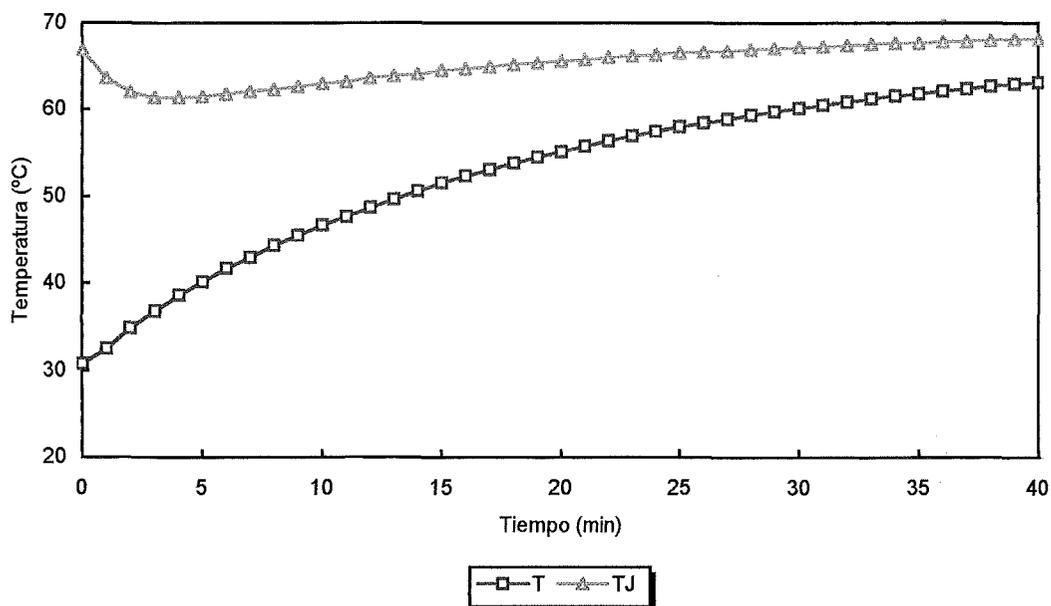


Fig. 4.21 Perfil de temperaturas para el calentamiento de agua sin control (Exp. 1).

El resultado obtenido es el que se indica en la Figura 4.21. Puede observarse que las dos temperaturas se van aproximando, de forma que si se dejara tiempo suficiente llegarían a coincidir.

Los datos obtenidos en este experimento se han utilizado para determinar los coeficientes de transmisión de calor. Las ecuaciones empíricas utilizadas son las

descritas en el apartado 2.2.2. Para ello, han sido necesarios una serie de parámetros, algunos de los cuales se han hallado en la bibliografía, y otros se han determinado experimentalmente.

*Datos para el cálculo de los coeficientes de transmisión de calor:*

$$C_J = 1 \text{ kcal / kg.}^\circ\text{C}$$

$$C_P = 1 \text{ kcal / kg.}^\circ\text{C}$$

$$d_{agi} = 0.10 \text{ m}$$

$$d_{ext} = 0.185 \text{ m}$$

$$d_{int} = 0.150 \text{ m}$$

$$d_{eq} = 0.035 \text{ m}$$

$$F_W = 0.82 \text{ l / min}$$

$$g = 9.8 \text{ m / s}^2$$

$$k' = 0.15$$

$$T_J = 68 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_M = 28 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\beta = 5.7 * 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$\eta_l = 0.549 \text{ kg / m.s}$$

$$\eta_P = 0.549 \text{ kg / m.s}$$

$$\eta_r = 0.549 \text{ kg / m.s}$$

$$\lambda_l = 0.555 \text{ kcal / h.m.}^\circ\text{C}$$

$$\lambda_r = 0.555 \text{ kcal / h.m.}^\circ\text{C}$$

$$\rho = 1000 \text{ kg / m}^3$$

$$\rho_J = 1000 \text{ kg / m}^3$$

$$\omega = 450 \text{ rpm}$$

Aplicando las ecuaciones (2.15) a (2.25) se han obtenido los siguientes coeficientes:

$$h_i = 7.76 \text{ kcal / min. m}^2.^\circ\text{C}$$

$$h_0 = 2.24 \text{ kcal / min. m}^2.^\circ\text{C}$$

#### 4.2.1.2. Calentamiento / enfriamiento de agua con control todo/nada

Se ha utilizado este tipo de control (descrito en el apartado 2.4.3.1), por tratarse de un sistema muy simple, pero extensamente utilizado. Por otra parte las válvulas de las que dispone la planta piloto son de este tipo ( $v3$  y  $v4$  de la Fig. 3.6).

El experimento ha consistido en calentar 4 litros de agua en el interior del reactor inicialmente a  $29\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mediante agua caliente circulando por la camisa a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , hasta que alcancen una temperatura prefijada de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta temperatura se intentará mantener cambiando el fluido de la camisa por agua fría. Para ello se mantendrá la temperatura del baño caliente a unos  $71\text{ }^{\circ}\text{C}$  y la del baño frío a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Condiciones de operación del *Experimento 2*:

$$V = 4\text{ l}$$

$$T = 29\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{set} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{JC} = 70.7\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{JF} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{J0} = 70.5\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_j = 65.5\text{ }^{\circ}\text{C}$$

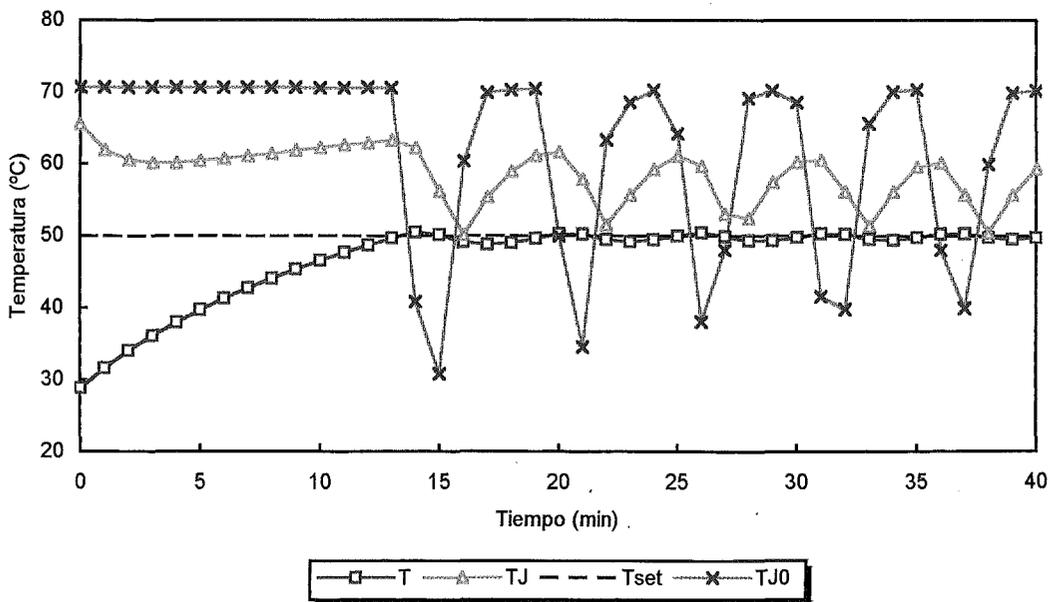


Fig. 4.22 Perfil de temperaturas para el calentamiento de agua con control (Exp.2).

Se observa que la temperatura del interior del reactor se mantiene bastante bien alrededor de los 50 °C que se han fijado como temperatura de consigna. Se ha representado también la temperatura de entrada del fluido en la camisa ( $T_{J0}$ ). En este caso el comportamiento no es el esperado para un sistema de control todo-nada, puesto que la temperatura debería oscilar de 71 a 25 °C en una gráfica en forma de escalones (comportamiento ideal). Esta variación en el comportamiento puede ser debida a varios factores:

- El fluido debe recorrer una cierta distancia desde que sale del baño termostático hasta que llega a la entrada de la camisa, con lo que se producen retardos.
- Puesto que el agua que circula por la camisa se recircula de nuevo a los baños termostáticos (Fig. 2.7), en el caso del agua fría, el baño es pequeño y no tiene potencia suficiente para enfriar el agua que entra caliente proveniente de la camisa. Este fenómeno provoca que la curva ( $T_{J0}$ ) vaya subiendo en vez de mantenerse a 25 °C, cuando se produce la entrada de agua fría.

Estos conceptos se podrán comprobar en el apartado 4.3.1 cuando se lleve a cabo la modelización matemática de estos experimentos (Grau et al., 1996).

#### **4.2.2. Ensayos con una reacción poco exotérmica: Saponificación del acetato de etilo**

Una vez realizado el estudio térmico preliminar indicado en el apartado anterior se pasará a tener en cuenta el efecto de una reacción química en el interior del reactor. Para los primeros experimentos se ha elegido una reacción poco exotérmica que tuviera alguna propiedad que permitiera realizar su seguimiento en línea. Por este motivo se ha llevado a cabo la saponificación del acetato de etilo, puesto que al tratarse de una reacción ácido-base, el pH permitirá deducir su comportamiento en cuanto a cuestiones de Balance de Materia.



Para esta reacción en primer lugar se han determinado los datos cinéticos necesarios, utilizando la propia planta, para poder contrastarlos con los hallados en la bibliografía. A partir de aquí se ha realizado la misma reacción en modo de operación

discontinuo y semicontinuo para poder efectuar una comparación entre los resultados obtenidos. De esta forma se han comparado los perfiles de temperatura obtenidos a partir de las medidas proporcionadas por las sondas Pt-100, y los perfiles de concentración obtenidos a partir de las medidas proporcionadas por la sonda de pH, tal como se indicó en el apartado 3.2.2.

#### 4.2.2.1. Determinación de la ecuación de Arrhenius (método isotérmico)

Por tratarse de una reacción poco exotérmica se ha podido utilizar un método isotérmico, midiendo una propiedad física, en este caso la conductividad de la disolución, a distintas temperaturas constantes. Este método ha sido descrito en el apartado 3.2.4.1.

El experimento ha consistido en medir la evolución de la conductividad a lo largo del tiempo, mediante la sonda correspondiente, de la reacción llevada a cabo a partir de los reactivos con las concentraciones iniciales y las temperaturas que se indican en la tabla:

Tabla 4.3. Condiciones de operación de los Experimentos isotérmicos.

Temperatura (°C)	25	35	45	55	80
$C_{0\text{AcOEt}}$ (mol/l)	0.01				
$C_{0\text{NaOH}}$ (mol/l)	0.01				

Durante la reacción la masa reaccionante se ha mantenido agitada (250 rpm). Los datos de conductividad medidos a cada temperatura son los que se indican en la Figura 4.23. Para determinar la constante de velocidad a cada temperatura se ha realizado la representación correspondiente a la ecuación (3.37), es decir, se ha representado la conductividad medida ( $K_t$ ) frente al valor ( $K_0 - K_t / t$ ) y a partir de la pendiente se ha obtenido dicha constante a cada temperatura (tabla 4.4).

Relacionando la primera y última columna de la Tabla 4.4 y de la expresión logarítmica de la ecuación de Arrhenius (3.38 y 3.39), representando el  $\ln k$  frente a la inversa de la temperatura absoluta, se obtiene la gráfica de la Figura 4.24. La recta obtenida tiene la expresión:

$$\ln k = 13.839 - 4829.58 \cdot \frac{1}{T} \quad (4.3)$$

con un coeficiente de regresión lineal de 0.982. A partir de la expresión (4.3) se obtiene la siguiente ecuación de Arrhenius:

$$k = 1.035 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{4829.58}{T}} \quad (l/mol \cdot s) \quad (4.4)$$

Tabla 4.4 Determinación de la constante de velocidad.

Experimento	Temperatura (°C)	Coef. regr. lineal (3.37)	Pendiente (3.37)	k (l/mol.s)
3	25	0.992	1046.174	0.0955
4	35	0.970	764.786	0.1307
5	45	0.990	333.376	0.2999
6	55	0.992	188.764	0.5297
7	80	0.996	96.698	1.0340

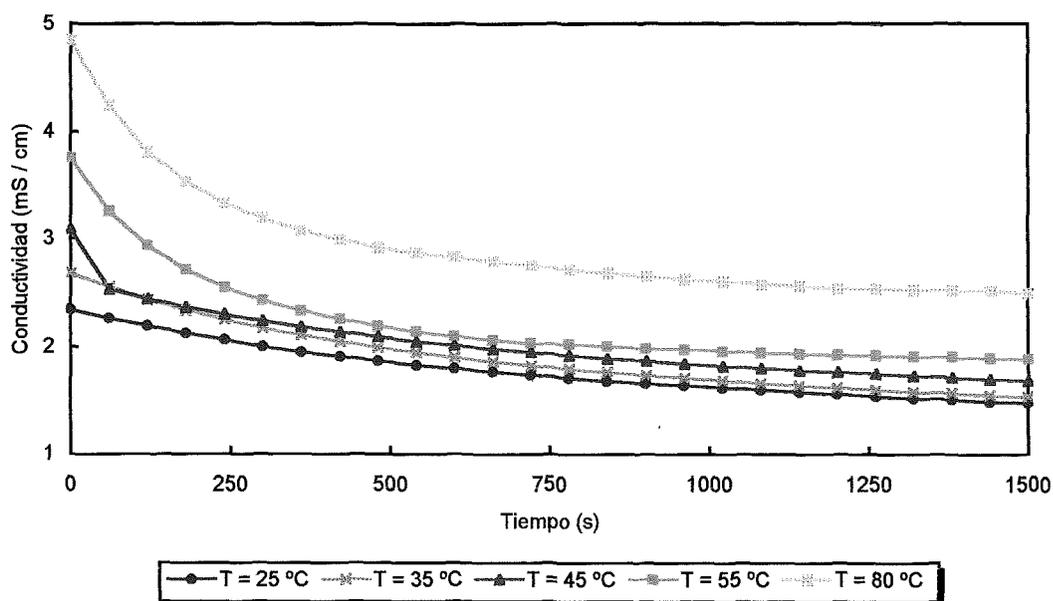


Fig. 4.23 Perfil de la evolución de la conductividad de la reacción a diferentes temperaturas.

En la tabla 4.5 se comparan los valores del coeficiente preexponencial y la energía de activación obtenidos experimentalmente en la planta piloto, con los valores hallados en la bibliografía, obtenidos por otros autores utilizando también métodos isotérmicos.

Tabla 4.5 Comparación con diferentes estudios cinéticos.

Referencia	$E_a$ (kJ/mol)	$k_0$ (l/mol.s)
David and Villermaux (1980)	48.75	$4.36 \times 10^7$
Brown and Robinson (1986)	40.69	$3.05 \times 10^6$
Experimental	39.98	$1.035 \times 10^6$

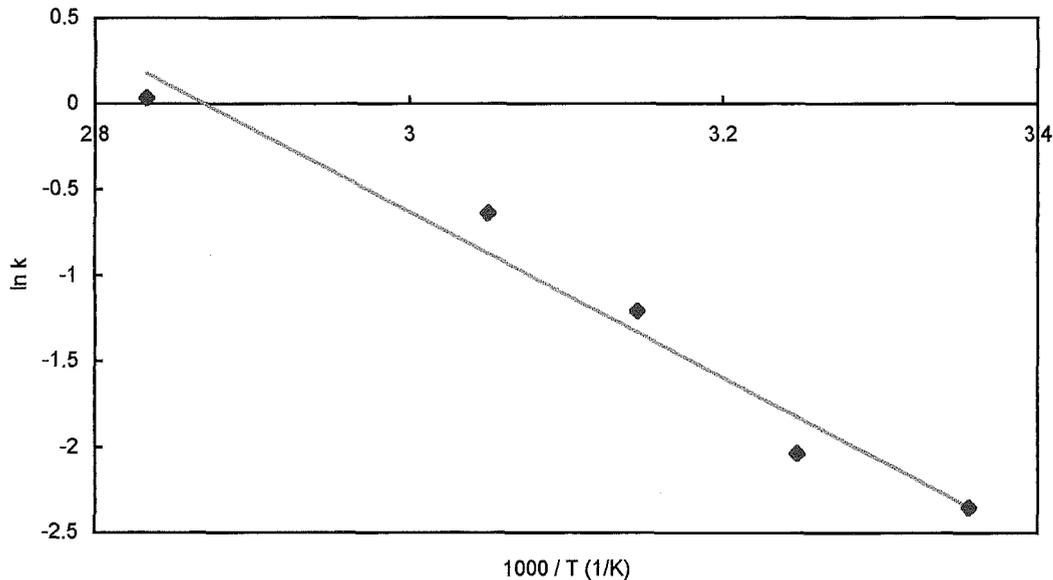


Fig. 4.24 Representación de la ecuación (4.3).

#### 4.2.2.2 Reacción en un reactor discontinuo bajo distintas condiciones de operación

En este apartado se llevará a cabo la reacción de saponificación del acetato de etilo en modo de operación discontinuo. El objetivo es poder obtener los datos experimentales necesarios, para en el apartado 4.3.2 poder comprobar que los modelos matemáticos utilizados para la simulación de los Experimentos 1 y 2 (sin reacción) también se ajustan a este caso en el que interviene una reacción química. Por otra parte, como se ha indicado anteriormente, por tratarse de una reacción ácido-base se podrán tomar valores de pH, mediante la sonda correspondiente, y esto permitirá hacer el seguimiento de como evoluciona la concentración en el interior del reactor, según las ecuaciones del apartado 3.2.2.

En primer lugar se deberá efectuar la calibración de la sonda de pH, que va conectada al módulo químico COMEX, tal como se ha descrito en el apartado 3.1.3.1. La sonda toma los datos en unidades de voltaje (mV), y éstos deberán convertirse a valores de pH. Para ello se utiliza la formulación correspondiente a una recta de regresión, se indica el canal correspondiente (AE3) y se introducen los valores del término independiente y de la pendiente de la recta, que se han determinado previamente mediante la calibración de la sonda de pH. Para llevar a cabo la calibración, se introduce la sonda en una solución tampón de pH = 7 anotando el valor en mV que indica el canal AE3. A su vez, se toman valores de soluciones de pH superior e inferior a 7, obteniendo una recta del tipo:  $\text{pH} = 7.52 - 1.75 \times 10^{-2} \times (\text{AE3})$ .

Tal como se indicó en el apartado 3.2.2.2, el reactivo *A* será la disolución de *NaOH* y el reactivo *B* la de acetato de etilo. La preparación de las disoluciones utilizadas para llevar a cabo estos experimentos se ha indicado en el apartado 3.2.1. En todos los experimentos se trabajará con un volumen final de 4 l, una vez mezcladas las disoluciones de los dos reactivos.

Para el modo de operación discontinuo se han efectuado dos clases de experimentos, variando las temperaturas de la camisa y de consigna en el interior del reactor. Todos los experimentos se llevarán a cabo con una velocidad de agitación de 450 rpm. Para el primer caso se ha considerado una temperatura de consigna de 35 °C. De entrada, el fluido de la camisa es agua caliente para iniciar la reacción, y cuando se alcanzan los 35 °C pasa a ser agua fría.

*Condiciones de operación del Experimento 8:*

$T =$	21.93 °C
$T_{set} =$	35.00 °C
$T_{JC} =$	62.07 °C
$T_{JF} =$	15.39 °C
$T_{J0} =$	61 °C
$T_j =$	59.2 °C
$V_B =$	2.68 l
$V_A =$	1.34 l
$c_B =$	1 M
$c_A =$	2 M

Una vez mezclados los volúmenes de los reactivos a las concentraciones indicadas, la concentración inicial de ambos en el interior del reactor será 0.67 M.

En la Figura 4.25 (A) y (B) se hallan los perfiles de temperatura y de concentración para este experimento. Se puede observar que la reacción es muy rápida y que debido a que el control es de tipo todo-nada, la temperatura en el interior del reactor supera el valor de consigna durante unos 5 minutos (*over shoot*). De todas formas, alrededor del minuto 4 empieza a descender, cuando la reacción aún no ha acabado. Por lo tanto, el sistema de control actúa en el sentido de disminuir la temperatura del reactor y tal como se observa en el perfil de temperatura de la camisa, el fluido cambia de caliente a frío.

El segundo experimento en modo de operación discontinuo se ha efectuado fijando la temperatura de referencia a 45 °C y con una temperatura del agua del baño caliente superior a la del caso anterior.

*Condiciones de operación del Experimento 9:*

$$T = 32.39 \text{ °C}$$

$$T_{set} = 45.00 \text{ °C}$$

$$T_{JC} = 72.38 \text{ °C}$$

$$T_{JF} = 15.58 \text{ °C}$$

$$T_{J0} = 71.68 \text{ °C}$$

$$T_j = 67.16 \text{ °C}$$

$$V_B = 2.68 \text{ l}$$

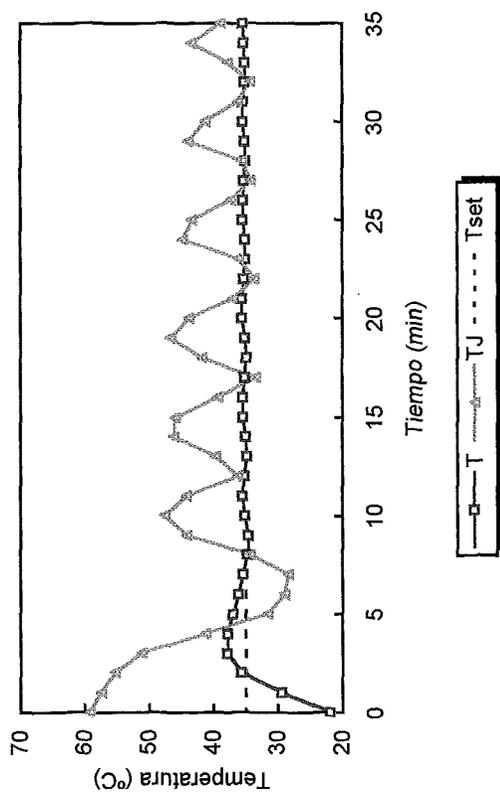
$$V_A = 1.34 \text{ l}$$

$$c_B = 1 \text{ M}$$

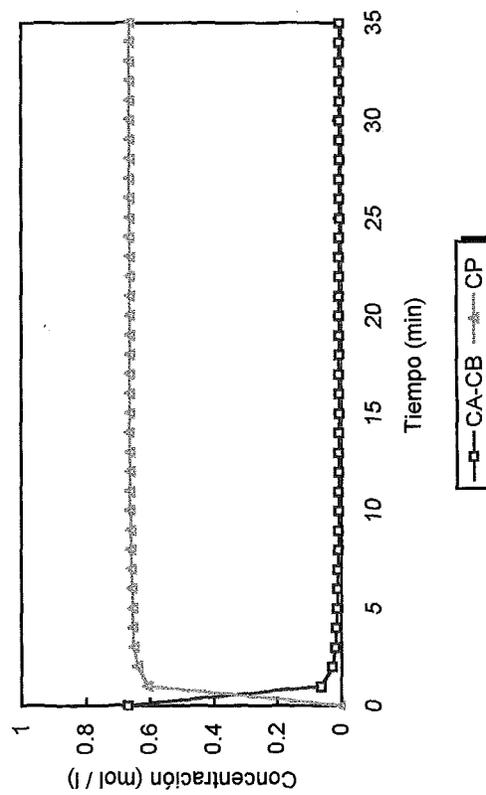
$$c_A = 2 \text{ M}$$

En la Figura 4.25 (C) y (D) se hallan los perfiles de temperatura y de concentración para este experimento. Observando el perfil de temperaturas se comprueba que la temperatura del interior del reactor experimenta un cambio de pendiente entre el minuto 2 y 3. Este tiempo coincide según la Fig. 4.25 (D) con el momento en que prácticamente se ha acabado la reacción. A partir de aquí el sistema funciona como si se tratara del *Experimento 2* (calentamiento/enfriamiento de agua con control). Por lo tanto, cuando empieza a funcionar el sistema de control al superarse la temperatura de consigna (45 °C), la reacción ya ha finalizado.

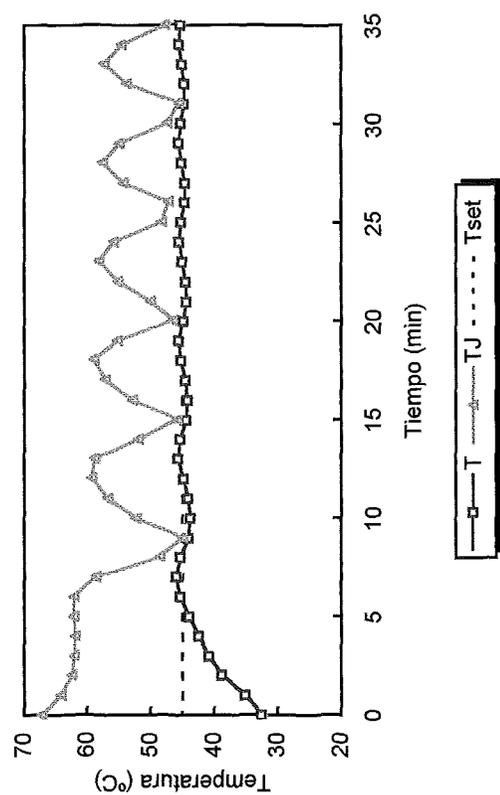
(A)



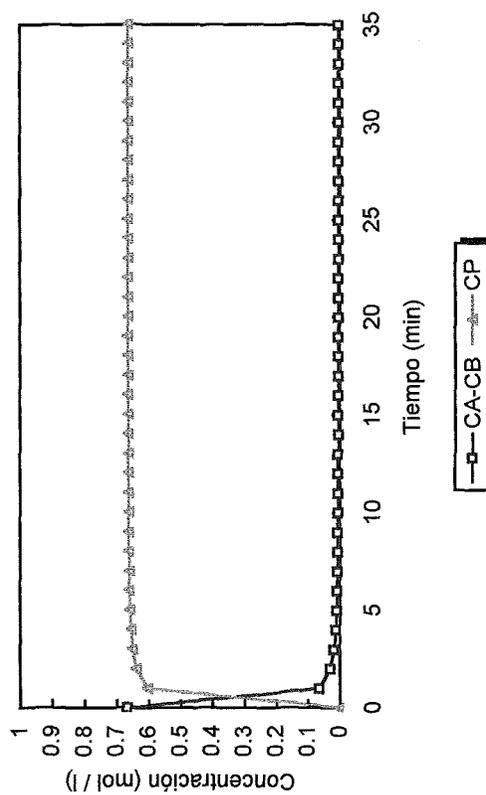
(B)



(C)



(D)



Por este motivo en la temperatura del reactor no aparece el fenómeno de “*overshoot*” que se daba en la gráfica de la Fig. 4.25 (A). Si se compara la conversión conseguida en los dos experimentos se observa que en el segundo caso se alcanza algo antes la conversión total. Esto es debido a que al realizarse a temperatura más elevada y tener la temperatura de consigna mayor, la reacción transcurre libremente sin que haya cambio de fluido en la camisa, puesto que, la temperatura de referencia está por encima de la que alcanza la propia reacción.

#### 4.2.2.3. Reacción en un reactor semicontinuo bajo distintas condiciones de operación

En el modo de operación semicontinuo, se introduce el acetato de etilo (*B*) todo de una vez (discontinuo) y se va añadiendo la disolución de hidróxido de sodio (*A*) de forma continua.

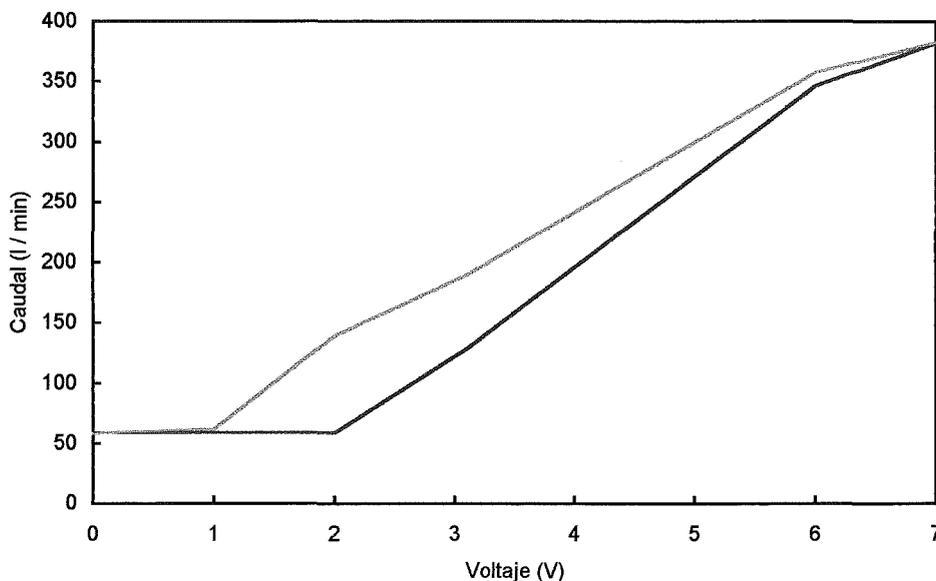


Fig. 4.26 Evolución del caudal con el voltaje en sentido ascendente y descendente.

Para ello, hace falta utilizar el módulo de la bomba y medidor de flujo, descrito en el apartado 3.1.1.3. En primer lugar se debe realizar la calibración de la bomba, obteniendo el perfil que se indica en la Fig. 4.26.

En sentido ascendente, la bomba no empieza a funcionar hasta que el voltaje es de 2 V, en cambio en sentido descendente funciona hasta un voltaje de 1 V. Por lo tanto, la bomba presenta histéresis. De todas formas, para los experimentos que se realizarán en este trabajo, se fijará el caudal a un valor de voltaje determinado sin que éste deba experimentar cambios.

Después de realizar varias pruebas con distintos volúmenes y concentraciones de ambos reactivos, siempre con un volumen final en el reactor igual a 4 l, se llega a la conclusión de que el volumen inicial en el interior del reactor ha de ser el mínimo para poder tomar medidas con las sondas, y que el volumen de hidróxido sódico a añadir ha de ser lo mayor posible, para que la adición sea lo suficientemente prolongada para poder efectuar un buen control de la reacción. De esta forma, se introduce un volumen de 2.68 l de acetato de etilo 1 M en el reactor. Por lo tanto se añadirán 1.34 l de NaOH 2 M. Estos volúmenes y concentraciones coinciden con los utilizados en los *Experimentos 8 y 9* en el modo de operación discontinuo, de esta forma se podrá llevar a cabo la comparación de resultados.

En este apartado se presentan los tres experimentos realizados más representativos. El primer experimento se ha intentado realizar en unas condiciones parecidas al *Experimento 8*.

*Condiciones de operación del Experimento 10:*

$T =$	31.08 °C
$T_{set} =$	35.00 °C
$T_{JC} =$	61.00 °C
$T_{JF} =$	15.30 °C
$T_{Jo} =$	61.00°C
$T_J =$	57.58°C
$T_o =$	24.59 °C
$V_B =$	2.68 l
$V_A =$	1.34 l
$c_B =$	1 M
$c_A =$	2 M
$F_o =$	0.134 l / min (bomba a 2.8 V)

Los resultados obtenidos se representan en la figura 4.27 (A) y (B). Observando el gráfico (A) se comprueba que hay un aumento de temperatura superior a la temperatura de consigna (*over shoot*) de más de 5 °C. Cuando la temperatura alcanza la de referencia (35 °C), aproximadamente a los 12 minutos, la reacción ya ha terminado (ver gráfico (B)). Por lo tanto, durante el tiempo que dura la reacción el sistema no es capaz de controlarla. Interesaría que la velocidad de adición del NaOH fuera bastante inferior. Por este motivo, se prescindirá de la bomba en el resto de experimentos, puesto que no permite la adición de caudales más pequeños. De todas formas, la disolución a añadir se hace pasar a través de la bomba (sin funcionamiento), para aprovechar la pérdida de carga que provoca.

El *Experimento 11* es parecido al anterior, pero con una velocidad de adición del NaOH muy inferior.

*Condiciones de operación del Experimento 11:*

$T =$	26.03 °C
$T_{set} =$	35.00 °C
$T_{JC} =$	62.05 °C
$T_{JR} =$	15.39 °C
$T_{JO} =$	61.00°C
$T_j =$	58.01°C
$T_0 =$	21.83 °C
$V_B =$	2.68 l
$V_A =$	1.34 l
$c_B =$	1 M
$c_A =$	2 M
$F_0 =$	$44.7 \times 10^{-3}$ l / min

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.28. Si se observa la gráfica (A), se comprueba que el fenómeno de *over shoot* es mucho menos pronunciado que en la Fig. 4.27 (A). Además, la temperatura alcanza el valor de referencia aproximadamente a los 8 minutos, cuando la reacción todavía está en su fase inicial. En la gráfica (B), la concentración de NaOH ( $c_A$ ) es imperceptible, puesto que este reactivo no tiene tiempo de acumularse y reacciona tan pronto como es introducido en el reactor.

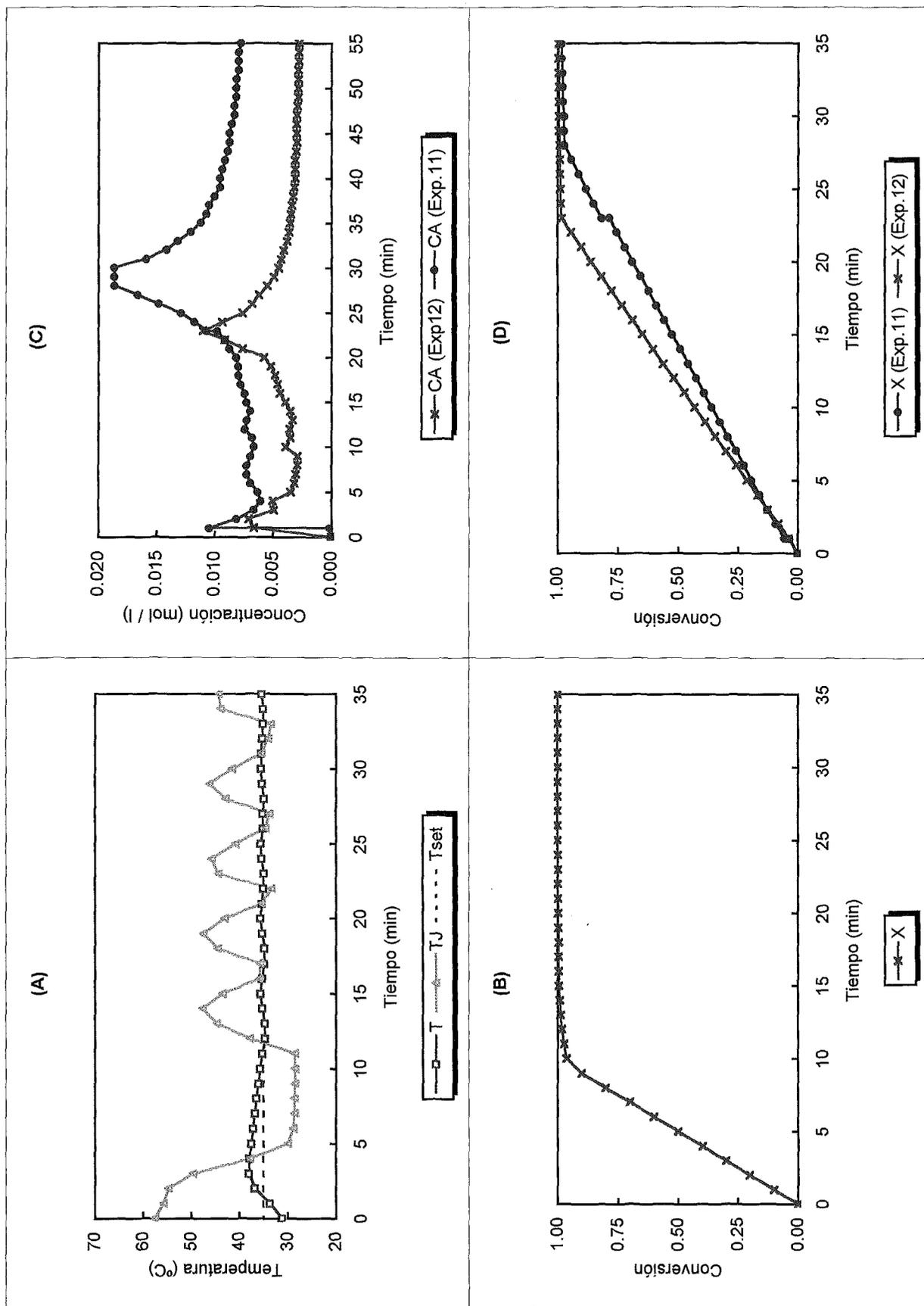
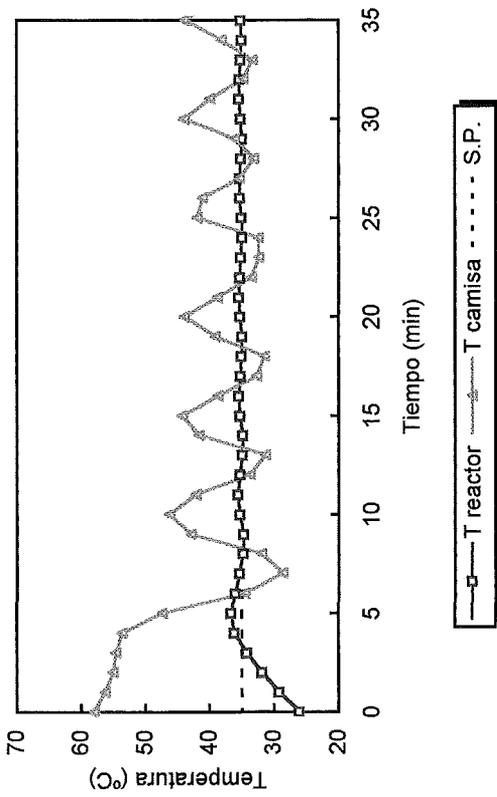
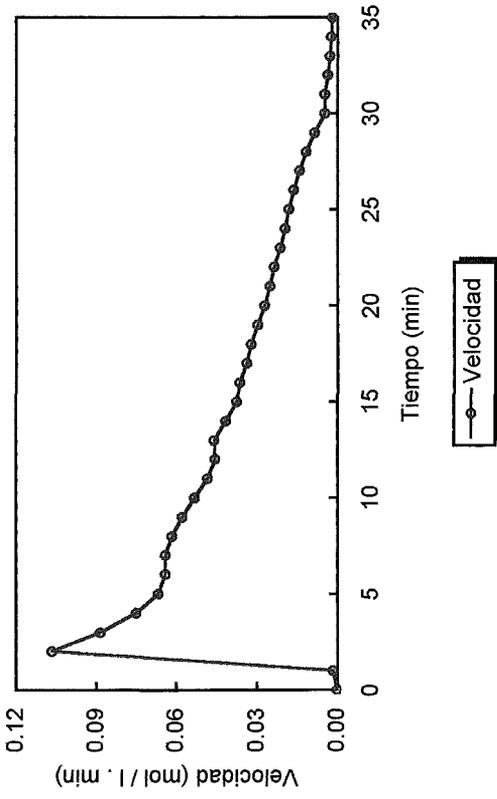


Fig. 4.27 Perfil de T y conversión para el *Exper. 10* (A) y (B), y comparación de los *Exper. 11* y *12* (C) y (D).

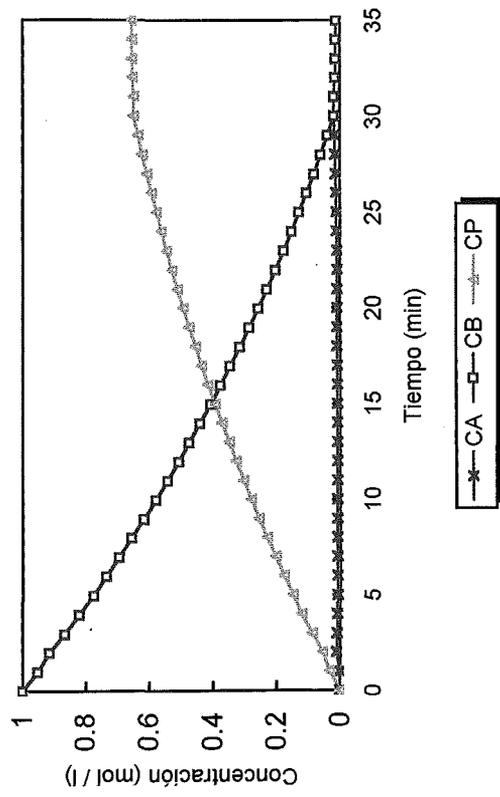
(A)



(C)



(B)



(D)

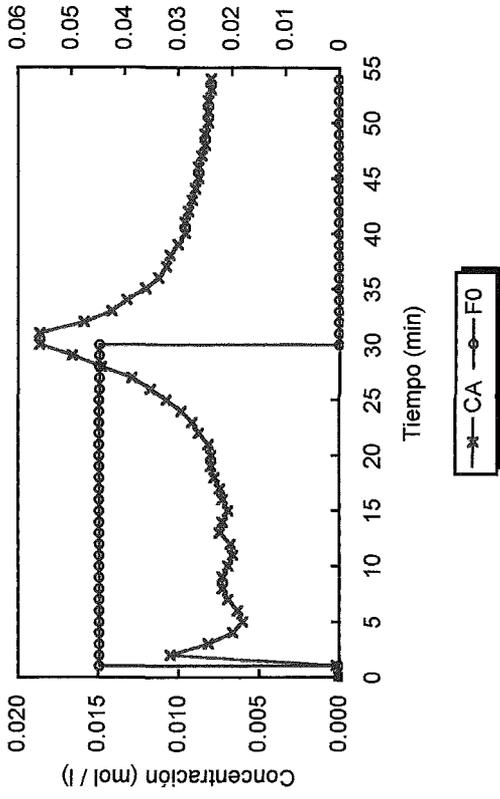


Fig. 4.28 Perfiles de temperatura, concentración y velocidad para el Experimento 11.

De todas formas, si se realiza una ampliación de esta figura (gráfico (D)), se comprueba que la curva de concentración del NaOH es creciente hasta los 30 minutos indicando que hay acumulación del reactivo. A partir de este momento, en que finaliza la adición, el reactor pasa a ser discontinuo respecto a los dos reactivos, y por este motivo la curva presenta un máximo en este momento y empieza a descender. En la figura (C) se ha representado la evolución de la velocidad de reacción. Se puede constatar que es máxima en los instantes iniciales, cuando la concentración de acetato de etilo y de NaOH es elevada.

Dado el interés de la información obtenida en este experimento, se ha realizado otro parecido, variando la velocidad de adición del NaOH y la temperatura de referencia.

*Condiciones de operación del Experimento 12:*

$T =$	29.61 °C
$T_{set} =$	45.00 °C
$T_{JC} =$	72.37 °C
$T_{JF} =$	15.58 °C
$T_{J0} =$	71.50 °C
$T_j =$	65.34 °C
$T_0 =$	21.03 °C
$V_B =$	2.68 l
$V_A =$	1.34 l
$c_B =$	1 M
$c_A =$	2 M
$F_0 =$	$58.0 \times 10^{-3}$ l/min

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.29. Las gráficas son parecidas a las del experimento anterior. Sin embargo, es interesante comparar el perfil de concentración de NaOH. A pesar de que ahora el flujo de adición es mayor, no se produce tanta acumulación (ver Fig. 4.27 (C)), este fenómeno también queda reflejado en la evolución de velocidad (gráfica 4.29 (C)), que en este caso no alcanza un valor tan elevado debido a que la concentración de NaOH es inferior. La explicación puede ser debida a que los dos experimentos no son iguales en cuanto a temperaturas, en este segundo caso tanto la temperatura de referencia fijada, como la temperatura del baño de agua caliente son 10 °C superiores a las del ejemplo anterior.

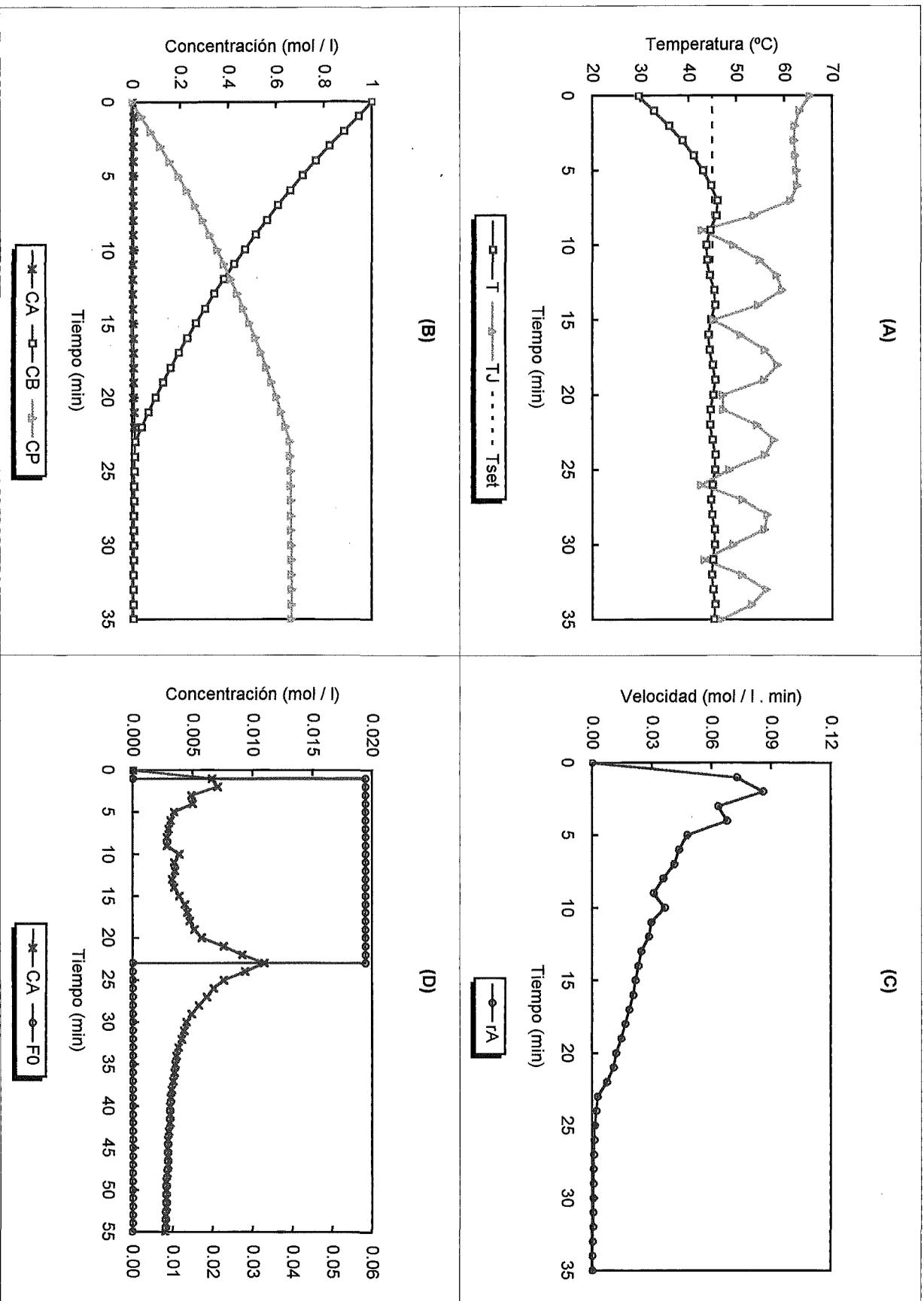


Fig. 4.29 Perfiles de temperatura, concentración y velocidad para el Experimento 12.

De esta forma se comprueba cuan importante es el efecto de la temperatura en la evolución de la reacción. En las figuras 4.29 (B) y (D) se observa que el máximo en la concentración de NaOH se produce antes (entre los 23 y 24 minutos), tal como era de esperar al ser la velocidad de adición mayor. También resultan interesantes las Fig. 4.27 (B) y (D) en las que se compara la conversión alcanzada en los tres experimentos realizados en modo de operación semicontinuo. Como es lógico se alcanza la conversión máxima primero en el experimento 10, después en el 12 y por último en el 11, es decir, según el valor del flujo de adición del NaOH.

#### 4.2.2.4. Comparación del funcionamiento discontinuo y semicontinuo

Para finalizar este apartado se llevará a cabo una comparación entre los dos modos de operación estudiados. Para ello, se compararán los experimentos realizados en condiciones de operación más parecidas, concretamente los *Experimentos 8 y 11*. Los resultados obtenidos se hallan en la Fig. 4.30 (Grau et al. , 1996).

Respecto al perfil de temperaturas (gráfica (A)), la diferencia de comportamiento es apreciable, sobretodo, al comenzar los experimentos. En el modo de operación discontinuo, la temperatura sufre un aumento más pronunciado y sobrepasa bastante la temperatura de referencia, incluso teniendo en cuenta que la temperatura inicial del experimento es inferior a la del experimento semicontinuo. La evolución de la reacción se puede comparar en el perfil de conversión (gráfica (B)). En este caso la diferencia es muy marcada. Para el proceso discontinuo, la reacción es prácticamente inmediata, consumiéndose los reactivos en pocos minutos, por este motivo no da tiempo a efectuar prácticamente nada para controlar la evolución de la temperatura de reacción. Esta gran diferencia entre los dos modos de operación también se refleja en la evolución de la velocidad de reacción (gráfica (C)), donde se comprueba que ésta es muy superior para el caso discontinuo, pasando a ser cero puesto que la reacción finaliza en pocos minutos. Por último, la gráfica (D) indica la evolución del pH, que es la medida experimental que ha permitido la elaboración de todos los perfiles relacionados con el Balance de Materia.

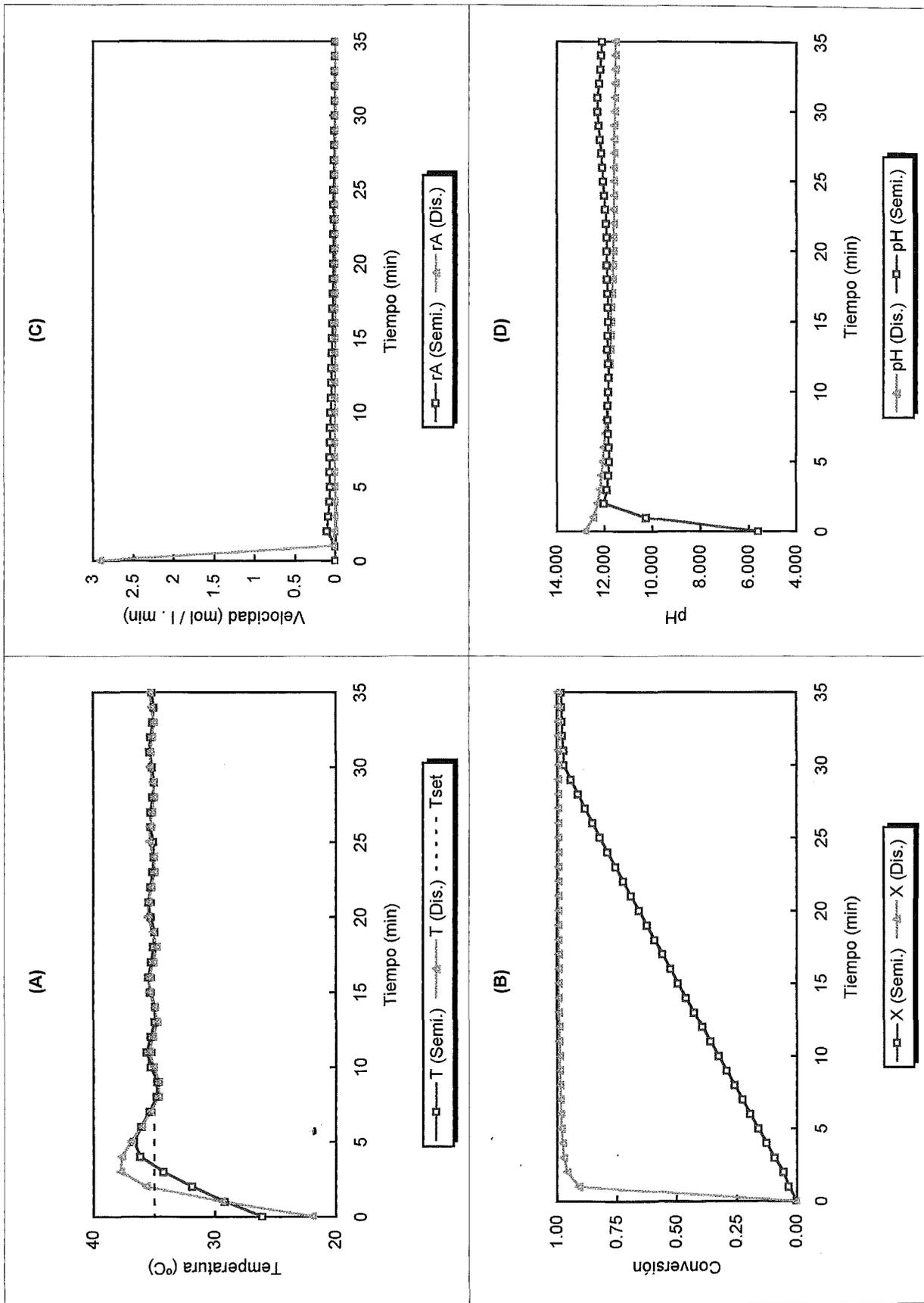


Fig. 4.30 Comparación entre los Experimentos 8 y 11.

### 4.2.3. Ensayos con una reacción muy exotérmica: Oxidación del tiosulfato de sodio con peróxido de hidrógeno

Los experimentos realizados hasta ahora han sido útiles para llevar a cabo un estudio de la respuesta de la planta ante determinadas situaciones. El estudio realizado en el apartado anterior con una reacción poco exotérmica, ha resultado interesante para comparar los dos modos de operación (discontinuo y semicontinuo) y ha indicado bajo que condiciones deberán realizarse los experimentos que se presentarán en este apartado, trabajando con una reacción mucho más exotérmica.

La reacción que se ha elegido para tal estudio es la oxidación del tiosulfato de sodio mediante peróxido de hidrógeno:



Se trata de una reacción de oxidación-reducción, en la que interviene un peróxido, bastante exotérmica, y que en ocasiones, puede llegar a tener un comportamiento de reacción fuera de control (*runaway*). Este tipo de reacciones, dadas una serie de condiciones, pueden manifestar un aumento inesperado de la temperatura de reacción. Este aumento inesperado de la temperatura se puede dar por un mal funcionamiento de la planta, un fallo en el sistema de refrigeración, etc. En estas condiciones, la temperatura del interior del reactor puede aumentar dependiendo de varios parámetros:

- ◆ Temperatura del reactor en el momento en que se produce el fallo.
- ◆ Valor del incremento de temperatura adiabática.
- ◆ Grado de acumulación de los reactivos.

Para esta reacción interesará en primer lugar llevar a cabo estudios en régimen adiabático, que permitirán determinar el valor del incremento de temperatura adiabática, a la vez que la expresión de la ecuación de Arrhenius. A partir de aquí, se podrán efectuar experimentos en discontinuo, pero resultará de sumo interés el estudio en semicontinuo de la reacción, para lograr optimizar el flujo de adición del peróxido.

### 4.2.3.1. Estudios en un reactor discontinuo adiabático

En primer lugar se ha adecuado el reactor aislándolo al máximo del exterior, de forma que su comportamiento sea lo más próximo posible a un reactor adiabático. Para ello se ha recubierto toda la carcasa del aparato con un aislante y se ha vaciado la camisa que lo rodea dejándola, por tanto, llena de aire que transmite menos el calor que el agua. Antes de llevar a cabo los estudios adiabáticos con la reacción descrita, se han efectuado cuatro experimentos con distintas mezclas de agua, para ver si el reactor tenía un comportamiento próximo al adiabático. Se han mezclado las mismas cantidades de agua para todos los casos y se ha partido de agua a dos temperaturas iniciales distintas ( $\cong 19\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), mezclándola con agua más o menos caliente.

*Condiciones de operación de los experimentos con agua:*

**Experimento 13:** Mezcla de 2.5 l de agua a  $19.52\text{ }^{\circ}\text{C}$  con 0.5 l de agua a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$

**Experimento 14:** Mezcla de 2.5 l de agua a  $44.17\text{ }^{\circ}\text{C}$  con 0.5 l de agua a  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$

**Experimento 15:** Mezcla de 2.5 l de agua a  $18.32\text{ }^{\circ}\text{C}$  con 0.5 l de agua a  $82\text{ }^{\circ}\text{C}$

**Experimento 16:** Mezcla de 2.5 l de agua a  $45.29\text{ }^{\circ}\text{C}$  con 0.5 l de agua a  $83\text{ }^{\circ}\text{C}$

Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 4.31.

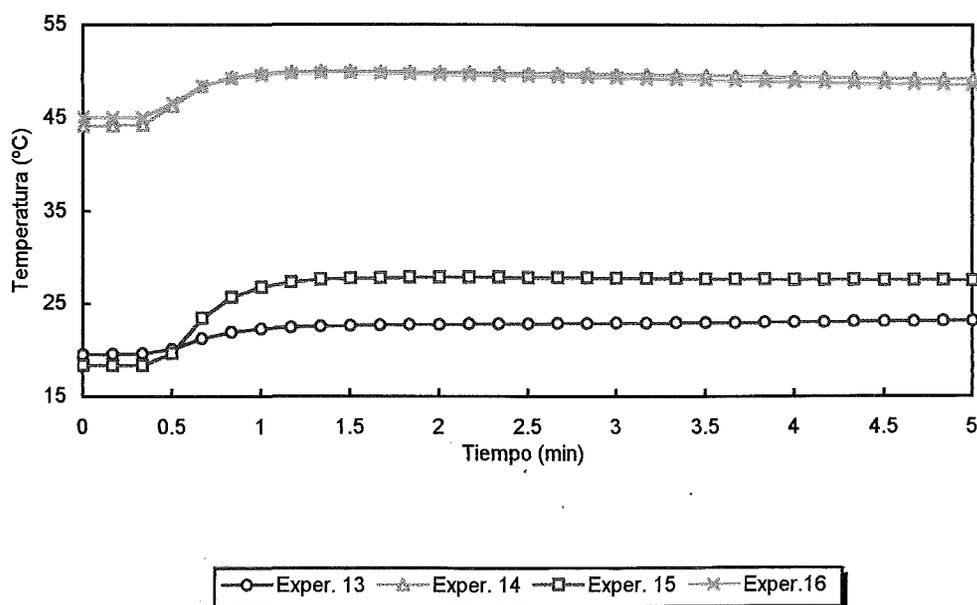


Fig. 4.31 Perfil de temperaturas para la mezcla de agua a distintas temperaturas.

A partir de la siguiente expresión se ha calculado de forma teórica cual debería ser la temperatura final de la mezcla:

$$(m_1 \cdot C_p \cdot T_{01}) + (m_2 \cdot C_p \cdot T_{02}) = (m_1 + m_2) \cdot C_p \cdot T_f \quad (4.5)$$

Los resultados obtenidos se indican en la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Comparación entre la temperatura final experimental y teórica.

Experimento	$T_{01}$ (°C)	$T_{02}$ (°C)	$T_f$ (exper.) (°C)	$T_f$ (teórica) (°C)
13	19.42	40	22.87	22.93
14	44.17	85	50.00	50.97
15	18.32	82	27.84	28.93
16	45.29	83	49.84	51.58

Los resultados indican que el reactor no tiene un comportamiento adiabático perfecto, pero que la desviación depende de las temperaturas iniciales a las que se encuentran los dos volúmenes de agua mezclados. De todas formas, cuando se lleve a cabo la reacción se deberá tener en cuenta algún factor de corrección, que contemple el hecho de que el reactor no es del todo adiabático.

Los experimentos realizados con reacción química en el modo de operación discontinuo y adiabático permitirán la determinación de una serie de parámetros de gran utilidad para el estudio posterior de la reacción en otros modos de operación (Grau et al., 1999). En primer lugar a partir de la medida de la variación de la temperatura en el interior del reactor se podrá determinar el parámetro  $\Delta T_{ad}$ . A partir de este valor, se podrá obtener la entalpía de la reacción ( $\Delta H_r$ ). A su vez por tratarse de un sistema adiabático con la simple medida de la temperatura se podrán obtener los perfiles de concentración y también la expresión de la ecuación de Arrhenius.

#### DETERMINACIÓN DE $\Delta T_{ad}$ y de $\Delta H_r$

Los experimentos que se han llevado a cabo se basan en experiencias similares halladas en la bibliografía. En la mayoría de trabajos la reacción ha sido estudiada variando la concentración inicial de los reactivos e iniciando la reacción a 273 K en un reactor continuo tanque agitado (CSTR). Por ejemplo, Root y Schmitz (1969) y Vetjasa y Schmitz (1970) han estudiado la reacción en un reactor discontinuo, utilizando los datos obtenidos para el estudio de multiplicidad de estado estacionario en un reactor

“loop” y en un CSTR respectivamente. Trabajos similares han sido efectuados por Chang y Schmitz (1975). Guha et al. (1975) han efectuado estudios del comportamiento transitorio de un CSTR adiabático. Por otra parte, Ausikaitis y Engel (1974) y Lin y Wu (1981) han estudiado la estabilidad y rendimiento de un reactor adiabático tanque agitado controlado cíclico (CCTR). También Lo y Cholette (1972) han estudiado el rendimiento óptimo de un reactor adiabático MT. En este trabajo, el método usado es más similar al presentado por Cohen y Spencer (1962). De todas formas, en la mayoría de trabajos publicados se trabaja con una relación  $c_{B0} / c_{A0} = 2 / 3$ , donde A es el peróxido de hidrógeno y B el tiosulfato de sodio. Por lo tanto, se trabaja en defecto de peróxido de hidrógeno.

En los experimentos realizados en discontinuo se mezclarán 1.5 litros de cada disolución con una concentración inicial:  $c_{A0} = 0.9$  M y  $c_{B0} = 0.6$ . Puesto que se mezclan volúmenes iguales de ambas disoluciones, la concentración inicial real en el interior del reactor será la mitad de la indicada. Se han realizado dos tipos de experimentos según la forma de llevar a cabo la introducción y la mezcla de los reactivos en el interior del reactor:

- A. Se introduce la disolución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en primer lugar en el reactor, y seguidamente se introduce la de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- B. Las disoluciones de los dos reactivos se introducen simultáneamente en el interior del reactor.

Los dos tipos de experimentos se han llevado a cabo partiendo de cuatro temperaturas iniciales distintas, tal como se indica en la tabla 4.7. Los perfiles de temperatura obtenidos se hallan en las Figuras 4.32 y 4.33.

Tabla 4.7 Experimentos realizados en el reactor discontinuo adiabático.

Experimento	$T_0$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$\Delta T_{ad}$	$-\Delta H_r$ (kcal / kmol)
17 (A)	15.17	44.56	29.39	137 427.6
18 (A)	20.27	48.37	28.10	131 395.6
19 (A)	25.03	53.17	28.14	131 582.6
20 (A)	33.92	61.88	27.96	130 740.9
21 (B)	19.87	49.14	29.27	136 866.5
22 (B)	24.46	53.92	29.46	137 754.9
23 (B)	30.18	59.97	29.79	139 298.0
24 (B)	33.55	62.65	29.10	136 071.6

En el apartado 4.3.3.1. se utilizarán estos datos experimentales obtenidos para la validación de los modelos matemáticos.

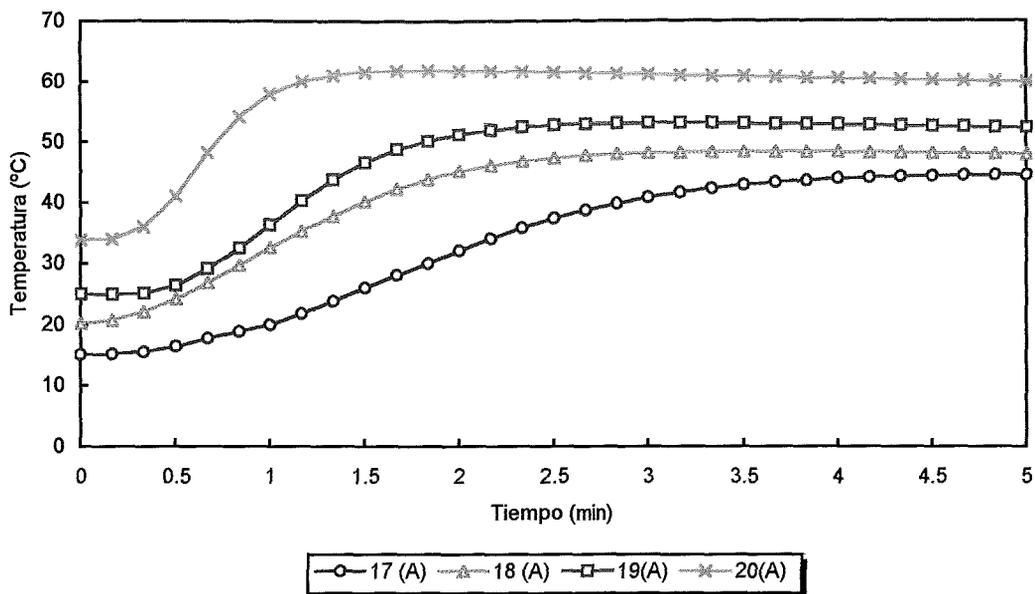


Fig. 4.32 Perfil de temperaturas para los Experimentos adiabáticos del tipo A.

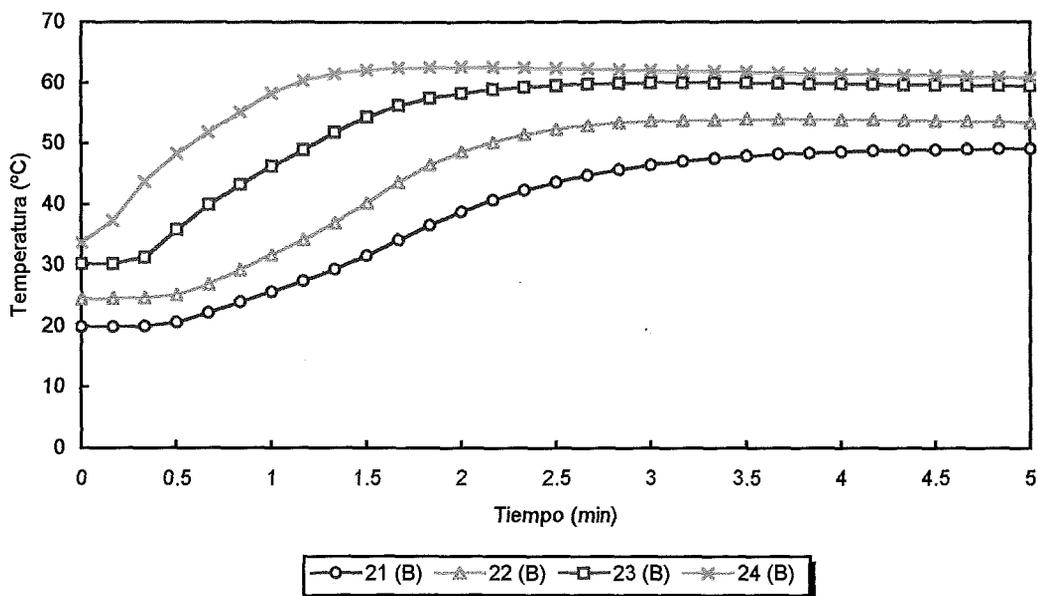


Fig. 4.33 Perfil de temperaturas para los Experimentos adiabáticos de tipo B.

A partir de la evolución de la temperatura en el interior del reactor representada en las dos figuras anteriores, se ha podido determinar el valor de la entalpía de la reacción utilizando las ecuaciones descritas en el apartado 3.2.3.1. Concretamente,

aplicando la ecuación (3.23) se ha hallado este valor que se encuentra reflejado en la tabla 4.7, en la que se han tenido en cuenta las desviaciones del comportamiento adiabático que presenta el reactor (absorción de calor de las paredes del reactor y del agitador), incluyendo en la ecuación (3.23) el factor corrector  $(1 + \varepsilon)$ , tal como indican Lin y Wu (1981). El valor de  $\varepsilon$  hallado a partir de la ecuación (3.18) es de 0.0521.

En la tabla 4.8 se indican los valores de la entalpía de reacción hallados en la bibliografía.

Tabla 4.8 Entalpía de reacción según distintos autores.

Fuente	$-\Delta H_r$ (kcal / kmol)
Lin y Wu (1981)	140 100
Szeifert et al. (1995)	137 000
Cohen y Spencer (1962)	142 500

Como puede observarse los datos determinados en la planta piloto experimental según los *Experimentos del tipo B* se asemejan más a los valores hallados en la bibliografía. Por este motivo, a partir de aquí se referirán el resto de resultados de los experimentos adiabáticos a los experimentos con adición simultánea.

#### DETERMINACIÓN DE LOS PERFILES DE CONCENTRACIÓN

Con los datos de temperatura obtenidos experimentalmente, se puede determinar la concentración de reactivos y productos en cada momento. Esto se consigue puesto que el reactor opera adiabáticamente. Solamente con la medida de la temperatura en el interior del reactor es posible determinar los perfiles de concentración y saber como evoluciona la reacción, en cuanto a cuestiones de materia. Las concentraciones de reactivos y productos se obtienen a partir de las ecuaciones (3.25) a (3.28). Se presentarán solamente los resultados obtenidos para los experimentos del tipo B. En las Figuras 4.34 y 4.35 se representa el perfil de concentración de reactivos y productos para los experimentos 21 a 24. En todos los casos la concentración de peróxido de hidrógeno ( $c_A$ ) acaba siendo cero, puesto que al ser el reactivo limitante se consume todo. La concentración de tiosulfato de sodio ( $c_B$ ) acaba siendo 0.075 M, que es el valor que le corresponde, al ser el reactivo en exceso, según los valores de las concentraciones iniciales. Por último la concentración de productos es de 0.125 M, también en consonancia con las concentraciones iniciales.

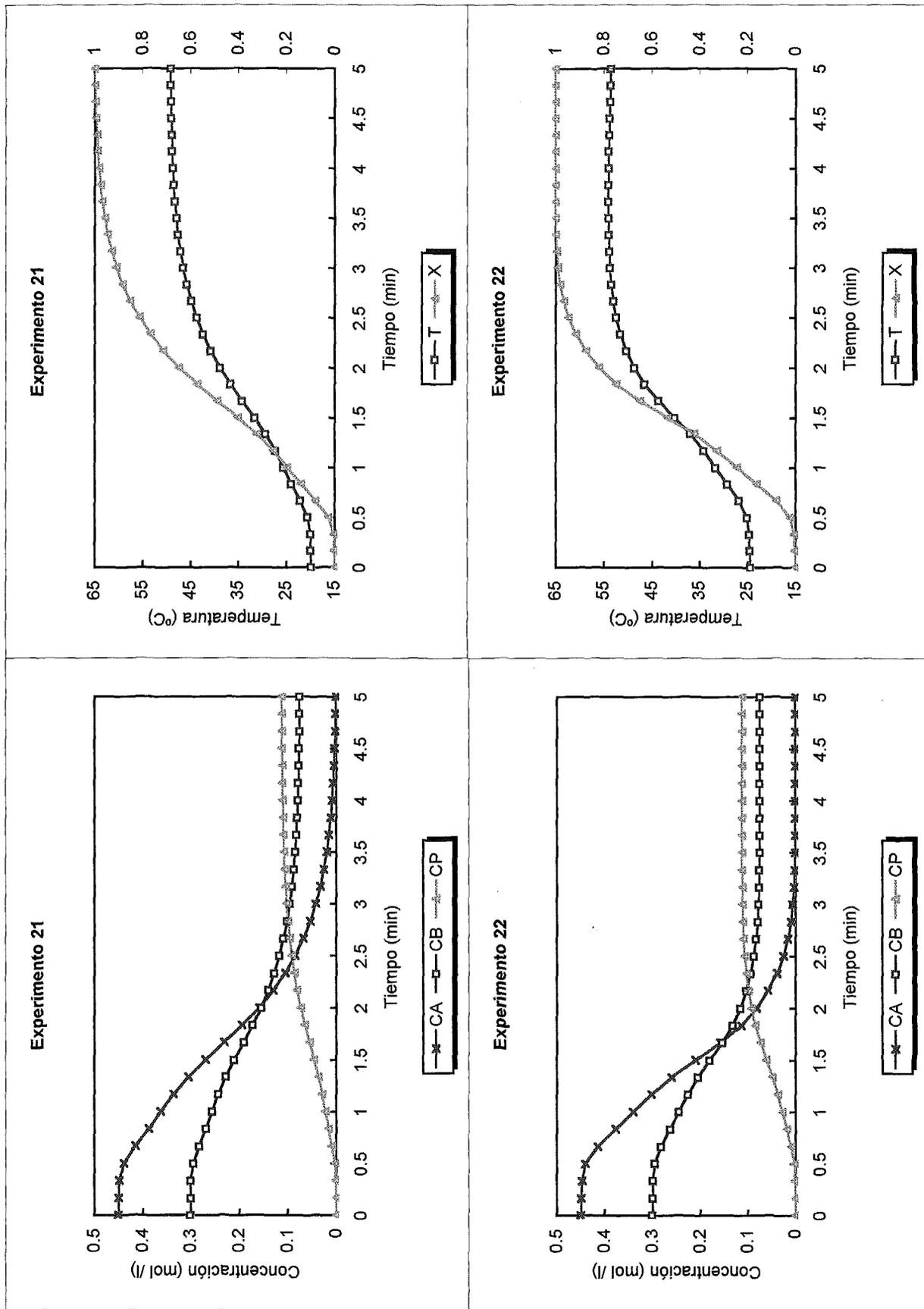


Fig. 4.34 Perfiles de concentración, conversión y temperatura para los Experimentos 21 y 22.

Se comprueba que al aumentar la temperatura inicial del experimento (ver Tabla 4.7) se consigue llegar a los valores finales en menos tiempo. Esto también queda reflejado en el otro tipo de gráfica representado en las Figuras 4.34 y 4.35. Se trata de la representación conjunta del perfil de temperatura y la evolución de la conversión, hallada a partir de la ecuación (3. 25). El hecho de iniciar la reacción a 14 °C más (*Exper. 24* respecto al *21*) hace que se alcance la conversión total en menos de la mitad de tiempo (2.17 min respecto a 5 min). Una representación similar se encuentra en la Fig. 4.36 en la que se observa la evolución de la velocidad de reacción (3.36 y 3.38), junto con la conversión. Se puede observar la relación entre la velocidad máxima y la conversión correspondiente en este instante, tal como se indica en la tabla 4.9.

Tabla 4.9 Conversión alcanzada para cada experimento en el momento de velocidad máxima.

Experimento	$r$ (mol/ l.min)	$x$	$t$ (min)
21	0.2248	0.4022	1.50
22	0.3551	0.4226	1.33
23	0.6125	0.4381	0.83
24	0.8152	0.3522	0.50

La velocidad máxima se alcanza en menos tiempo a medida que el experimento se realiza a una temperatura inicial mayor. El hecho de iniciar la reacción a 14 °C más (*Exper. 24* respecto al *21*) hace que se alcance la velocidad máxima en una tercera parte de tiempo. Sin embargo el *Experimento 24*, no parece tener un comportamiento lógico, puesto que en los demás los valores de conversión van siendo crecientes, según se aumenta la temperatura inicial del experimento. Para aclarar este punto, en la tabla 4.10 se indican los valores de la temperatura y concentraciones, en la zona donde parece se puede producir la anomalía.

Tal como se indica en la tabla en el instante en que la velocidad es máxima, en el caso del *Experimento 23* (cuando el tiempo vale 0.83 min), las concentraciones de los reactivos son inferiores a las correspondientes para el *Experimento 24* en la misma situación (cuando el tiempo vale 0.50 min), por lo tanto la conversión es mayor. Teniendo en cuenta la evolución de la conversión de la Fig. 4.38, se ha concluido que esta desviación puede ser debida a un error de precisión en este punto concreto.

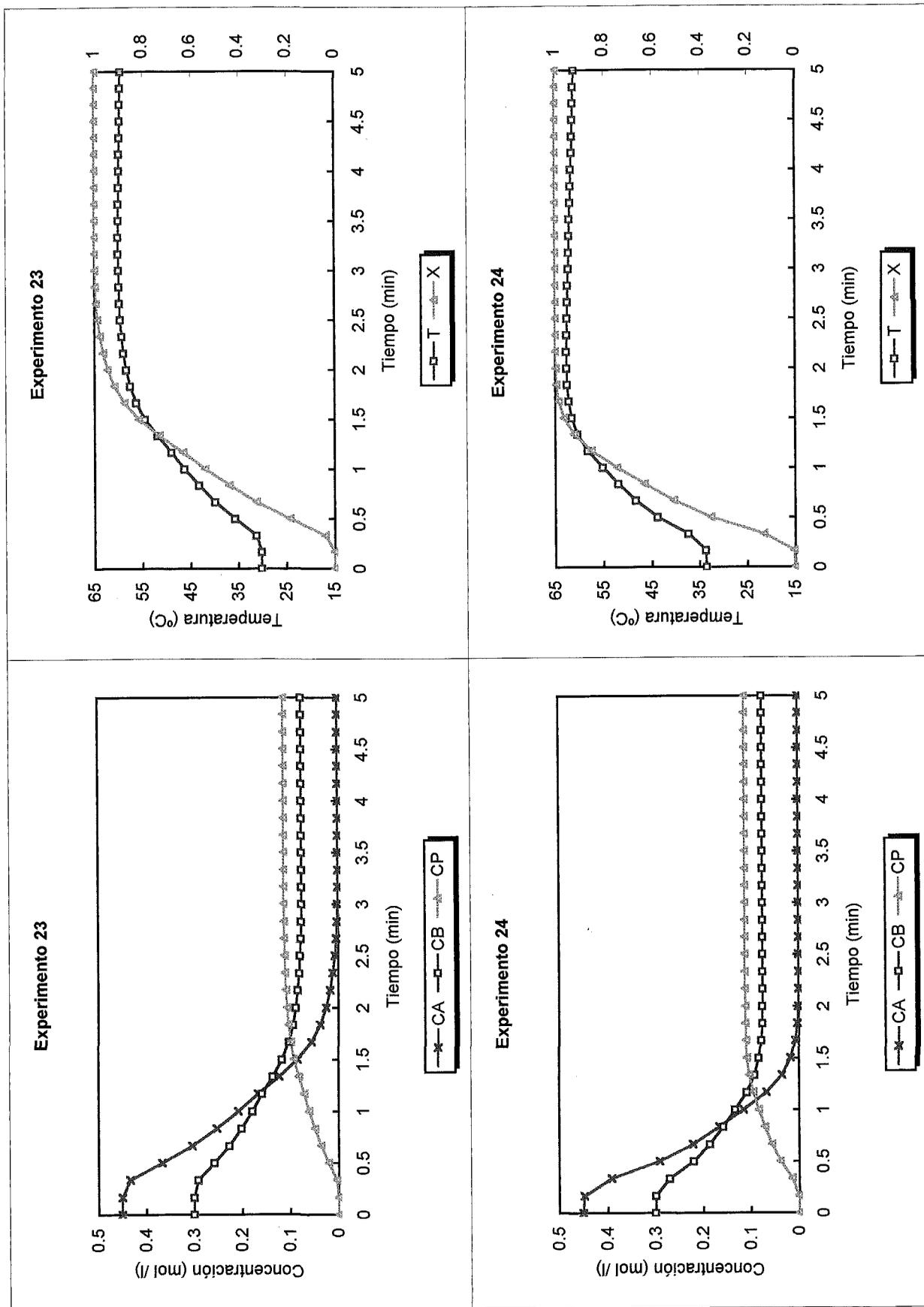


Fig. 4.35 Perfiles de concentración, conversión y temperatura para los Experimentos 23 y 24.

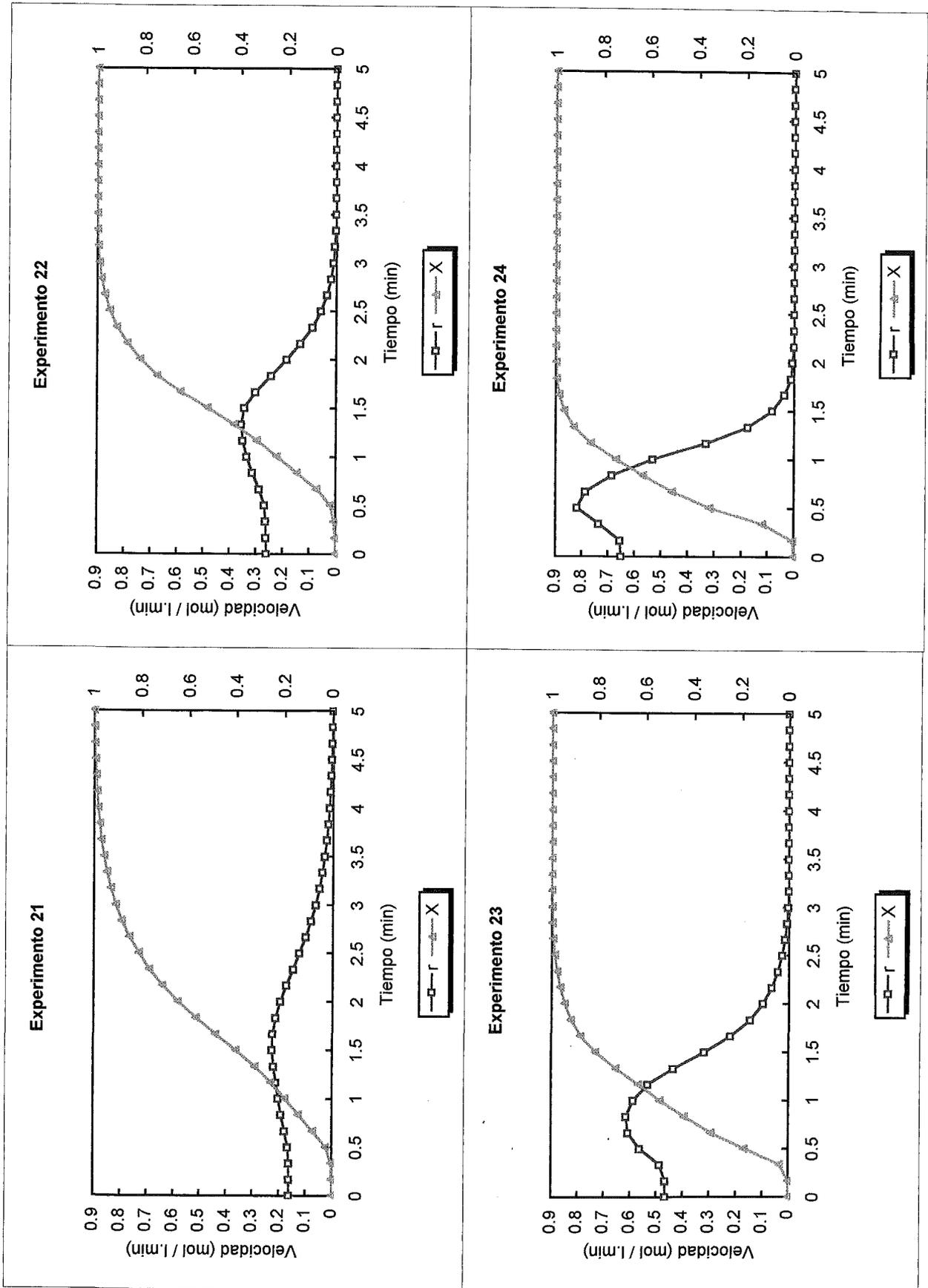


Fig. 4.36 Perfil de velocidad y conversión para los cuatro Experimentos de tipo B.

Tabla 4.10 Temperatura y concentraciones de los Experimentos 23 y 24.

Experimento 23				Experimento 24			
Tiempo (min)	T (°C)	CA (mol/l)	CB (mol/l)	Tiempo (min)	T (°C)	CA (mol/l)	CB (mol/l)
0	30.18	0.45	0.3	0	33.55	0.45	0.3
0.17	30.20	0.4497	0.2998	0.17	33.72	0.4474	0.2987
0.33	31.30	0.4331	0.2915	0.33	37.33	0.3915	0.2708
0.50	35.71	0.3664	0.2582	0.50	43.80	0.2915	0.2207
0.67	39.87	0.3036	0.2268	0.67	48.31	0.2217	0.1859
0.83	43.23	0.2529	0.2014	0.83	51.90	0.1662	0.1581
1	46.22	0.2077	0.1788	1	55.19	0.1153	0.1327

Por último en las Figuras 4.37 y 4.38 se indica la comparación de la evolución de la conversión que se consigue para los ocho tipos de experimentos indicados en la Tabla 4.7.

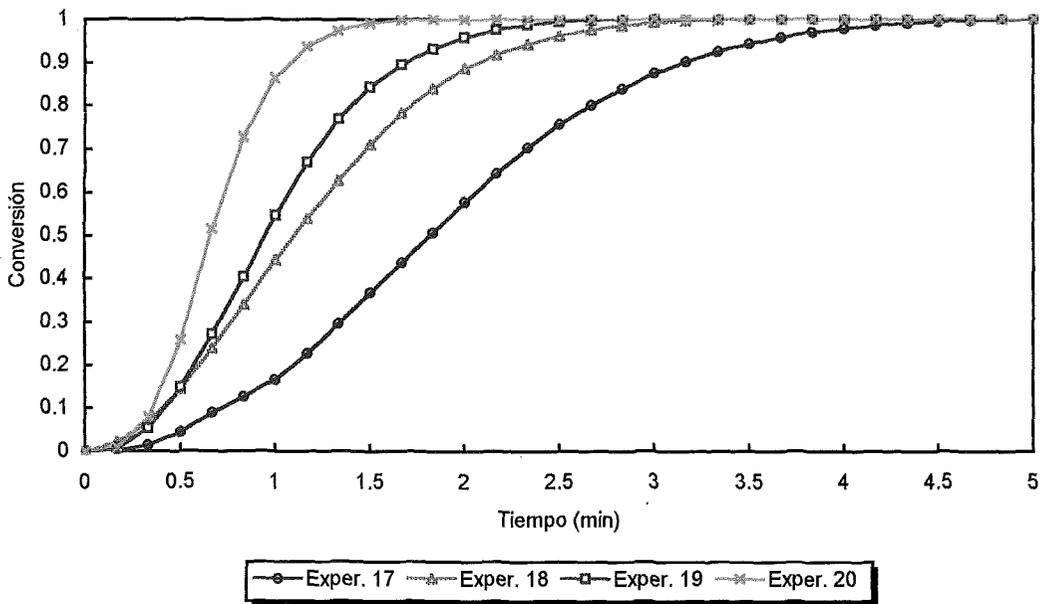
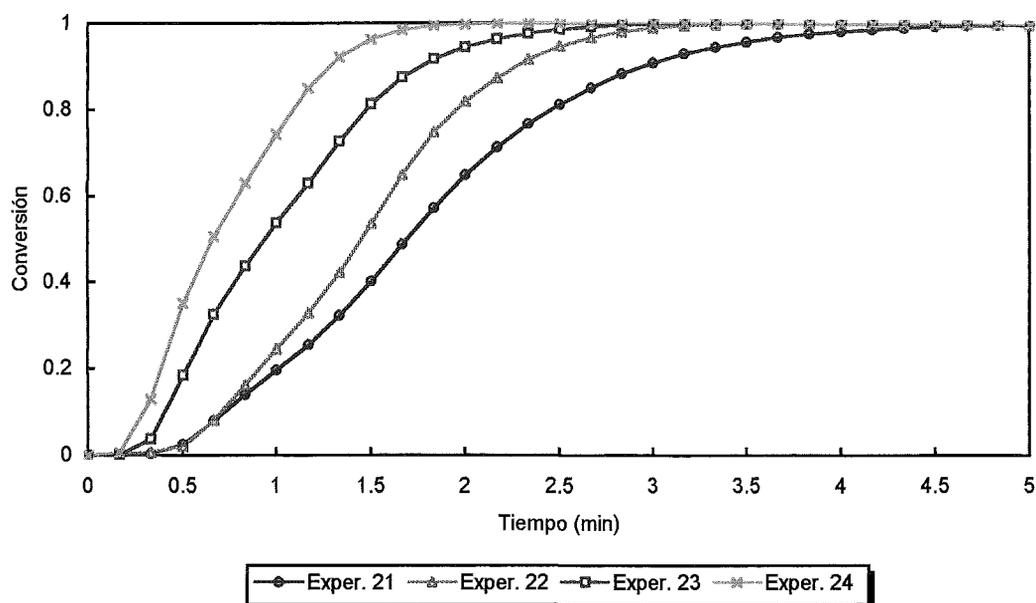


Fig. 4.37 Evolución de la conversión para los Experimentos de tipo A.

Fig. 4.38 Evolución de la conversión para los *Experimentos de tipo B*.

#### 4.2.3.2 Determinación de la ecuación de Arrhenius (método adiabático)

Por tratarse de una reacción fuertemente exotérmica se ha recurrido a la utilización de los resultados obtenidos en un reactor adiabático para la obtención de la ecuación de Arrhenius. El método utilizado es parecido al indicado en los artículos que se han comentado al principio de este apartado, y ha sido explicado en el apartado 3.2.4.2. Para cada experimento, utilizando la ecuación (3.40) se obtendrá la constante de velocidad a cada temperatura, y mediante las ecuaciones (3.38) y (3.39) se podrá obtener la ecuación de Arrhenius. En la Figura 4.39 se indica en una única representación la evolución de la temperatura y de su derivada, valor necesario para introducir en la ecuación (3.40).

Tabla 4.11 Valores de la ecuación de Arrhenius para los *Experimentos de tipo B*.

Experimento	Coef. regr. lineal (ec. 3.39)	$Ea/R$ (K)	$k_0$ (l/mol.s)
21	0.999	9 162.75	$6.98 \times 10^{11}$
22	0.994	9557.12	$2.09 \times 10^{12}$
23	0.954	8 969.62	$2.85 \times 10^{11}$
24	0.991	8 933.01	$1.81 \times 10^{11}$

Los resultados indicados corresponden solo a los *Experimentos del tipo B*, y se hallan en la tabla 4.11.

En la tabla 4.12 se comparan los valores obtenidos en la bibliografía con la media de los valores obtenidos experimentalmente:

Tabla 4.12 Comparación con diferentes estudios cinéticos.

Referencia	$E_a/R$ (K)	$k_0$ (l / mol.s)
Cohen y Spencer (1962)	9 200	$6.85 \times 10^{11}$
Lo y Cholette (1972)	8 238	$2.13 \times 10^{10}$
Lin y Wu (1981)	8 238	$2.00 \times 10^{10}$
Experimental	9180.6	$8.13 \times 10^{11}$

#### 4.2.3.3. Estudios en un reactor discontinuo con transmisión de calor

Los experimentos que se realizarán en este apartado serán similares, en cuanto a la forma de operar, a los realizados para la reacción de saponificación del acetato de etilo (apartado 4.2.2.2). Para ello se mezclarán 1.34 l de  $H_2O_2$  1.2 M y 2.68 l de  $Na_2S_2O_3$  0.8 M. Trabajando con estos volúmenes desde el primer momento las sondas pueden tomar medidas. Una vez mezcladas las disoluciones, la concentración en el interior del reactor será 0.4 M para el peróxido y 0.53 M para el tiosulfato, por tanto, el peróxido está en defecto. En el interior del reactor se introducirán la sonda de temperatura y una sonda redox, puesto que al tratarse de una reacción de oxidación-reducción, permitirá observar la evolución del potencial. Se han realizado dos experimentos similares variando la temperatura de consigna, en el primer caso es de 35 °C y en el segundo de 40 °C.

##### *Condiciones de operación del Experimento 25:*

$$T = 26.96 \text{ °C}$$

$$T_{set} = 35.00 \text{ °C}$$

$$T_{JC} = 26.20 \text{ °C}$$

$$T_{JF} = 10.00 \text{ °C}$$

$$T_{J0} = 26.00 \text{ °C}$$

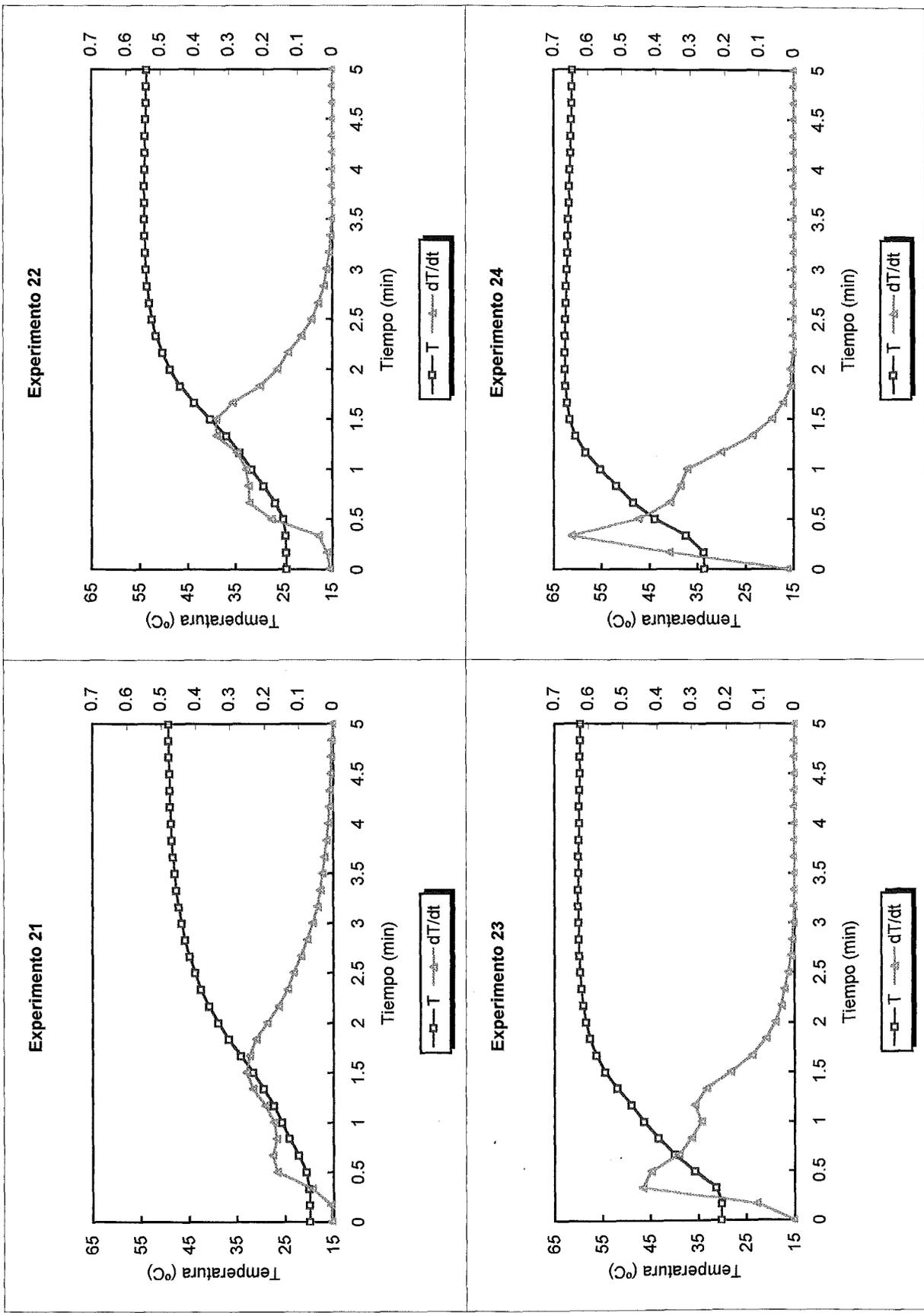


Fig. 4.39 Representación de la temperatura y su derivada para los cuatro Experimentos de tipo B.

$$T_J = 25.46 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$V_B = 2.68 \text{ l}$$

$$V_A = 1.34 \text{ l}$$

$$c_B = 0.8 \text{ M}$$

$$c_A = 1.2 \text{ M}$$

En la Figura 4.40 se encuentra la representación de los resultados obtenidos. Se comprueba que la temperatura del interior del reactor presenta un aumento inicial descontrolado, la temperatura de consigna se sobrepasa en más de 10 °C. Desde el comienzo de la reacción hasta el minuto 2 se produce un aumento en la temperatura de más de 21 °C, teniendo en cuenta que cuando se alcanzan los 35 °C en la camisa se introduce agua fría a 10 °C, si fallara el sistema de refrigeración este aumento sería mucho más pronunciado. El sistema de control no es eficaz, puesto que, durante 10 minutos la temperatura se mantiene por encima del valor de referencia. Si se observa la gráfica en que se representan simultáneamente la temperatura y el potencial, se comprueba que presentan una cierta simetría, el valor de potencial mínimo se corresponde perfectamente con el momento en que la temperatura alcanza el máximo. A partir de aquí al empezar a disminuir la temperatura, empieza a aumentar el potencial. Esto puede ser debido a que ambas variables se relacionan según la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln K_{eq} \quad (4.6)$$

Por lo tanto, a mayor temperatura menor será el potencial.

Se ha realizado otro experimento parecido, pero variando la temperatura de referencia a 40 °C.

*Condiciones de operación del Experimento 26:*

$$T = 25.09 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{set} = 40.00 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{JC} = 26.70 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{JF} = 10.00 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{J0} = 25.80 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_J = 25.14 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$V_B = 2.68 \text{ l}$$

$$V_A = 1.34 \text{ l}$$

$$c_B = 0.8 \text{ M}$$

$$c_A = 1.2 \text{ M}$$

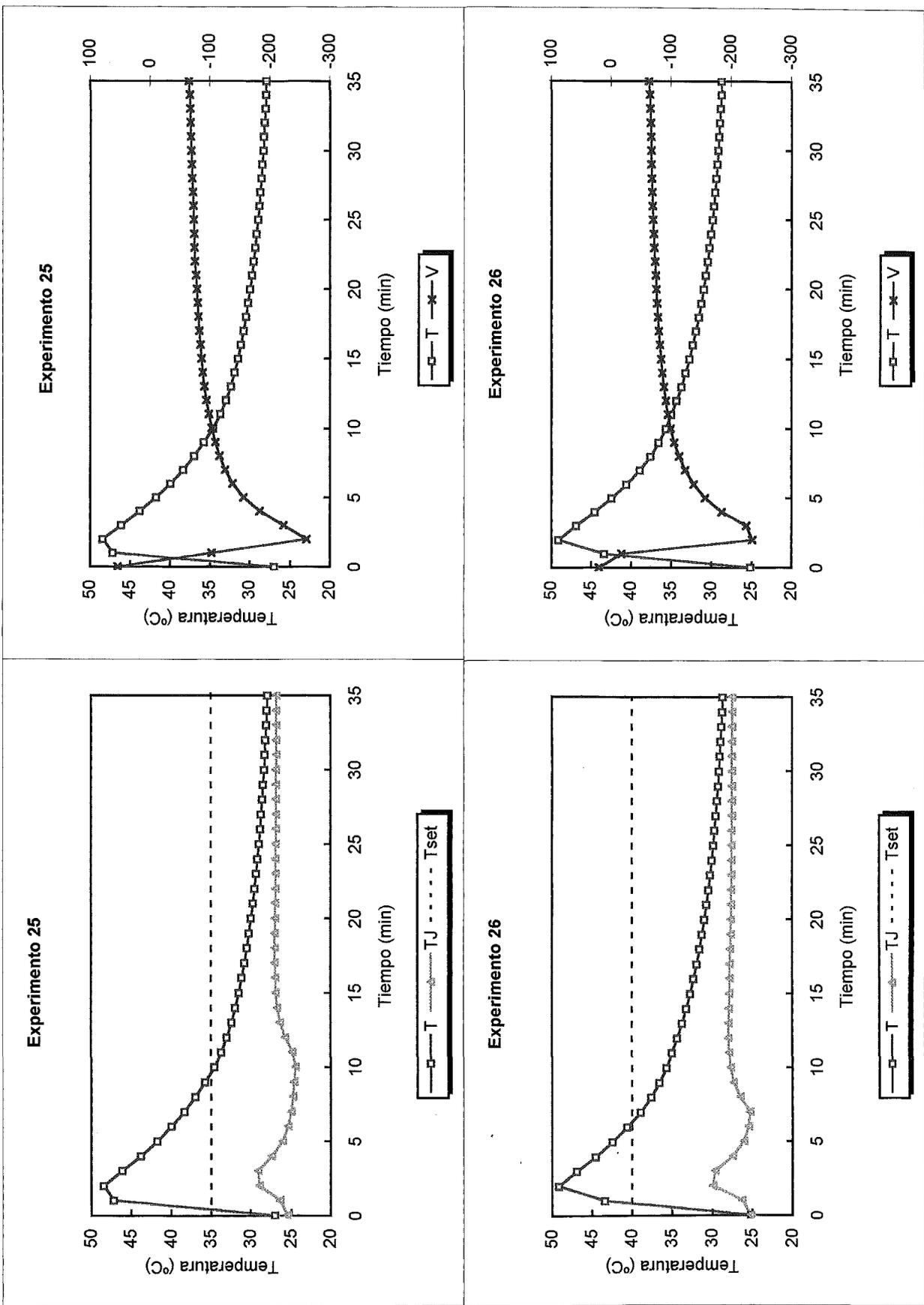


Fig. 4.40 Perfil de temperatura y potencial para los Experimentos 25 y 26.

Los resultados obtenidos para este experimento también se hallan en la Fig.4.40 y son muy parecidos a los del caso anterior, demostrando de nuevo que es imposible controlar la temperatura de reacción en estas condiciones. De todas formas, resulta interesante la comparación de ambos experimentos.

Tabla 4.13 Comparación entre los Experimentos 25 y 26.

Tiempo (min)	$T(^{\circ}\text{C})$ - Experimento 25	$T(^{\circ}\text{C})$ - Experimento 26
0	26.96	25.09
1	47.15	43.36
2	48.41	49.08

A pesar de que el Experimento 25 se inicia casi a 1.87 °C más que el Experimento 26, el hecho de conectar el sistema de refrigeración a 35 °C en vez de a 40 °C permite que la temperatura máxima, que se alcanza a los 2 minutos, sea 0.67 °C inferior.

#### 4.2.3.4. Estudios en un reactor semicontinuo con transmisión de calor

En este apartado se efectuarán dos experimentos similares a los del apartado anterior, pero en funcionamiento semicontinuo.

Condiciones de operación del Experimento 27:

$$T = 24.88 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{set} = 35.00 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{JC} = 26.20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{JF} = 10.00 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{Jo} = 26.00^{\circ}\text{C}$$

$$T_J = 25.30^{\circ}\text{C}$$

$$T_0 = 22.38 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$V_B = 2.68 \text{ l}$$

$$V_A = 1.34 \text{ l}$$

$$c_B = 0.8 \text{ M}$$

$$c_A = 1.2 \text{ M}$$

$$F_0 = 51.54 \times 10^{-3} \text{ l/min}$$

Los resultados obtenidos se hallan en la Fig. 4.41. Se observa que la temperatura en el interior del reactor no presenta "over shoot", por lo que el control parece bueno durante todo el periodo en que se adiciona reactivo (hasta el minuto 25). Respecto al perfil de potencial tiene un comportamiento parecido al del pH de la reacción de saponificación. Aumenta en el momento en que empieza la adición, instante en que se produce cierta acumulación del reactivo añadido, luego desciende, y vuelve a aumentar cuando se acerca el punto estequiométrico (momento en que se acaba la adición). Este aumento puede ser debido a la disminución de la cantidad de tiosulfato, debido a que se va consumiendo, frente a la cantidad fija de peróxido que se va adicionando. En el momento en que se para la adición, el sistema pasa a ser discontinuo, y el potencial experimenta un descenso en picado hasta alcanzar un mínimo, para aumentar de nuevo hasta estabilizarse. Este comportamiento es totalmente análogo al observado en los experimentos en discontinuo (Fig. 4.40). Tal como se ha comentado en el apartado anterior este aumento de potencial se corresponde con la disminución de temperatura, ya que ambos se relacionan según la ecuación de Nernst. Si se representa conjuntamente la temperatura y el potencial a partir del momento en que la temperatura empieza a disminuir se obtiene la siguiente representación (Fig. 4.42).

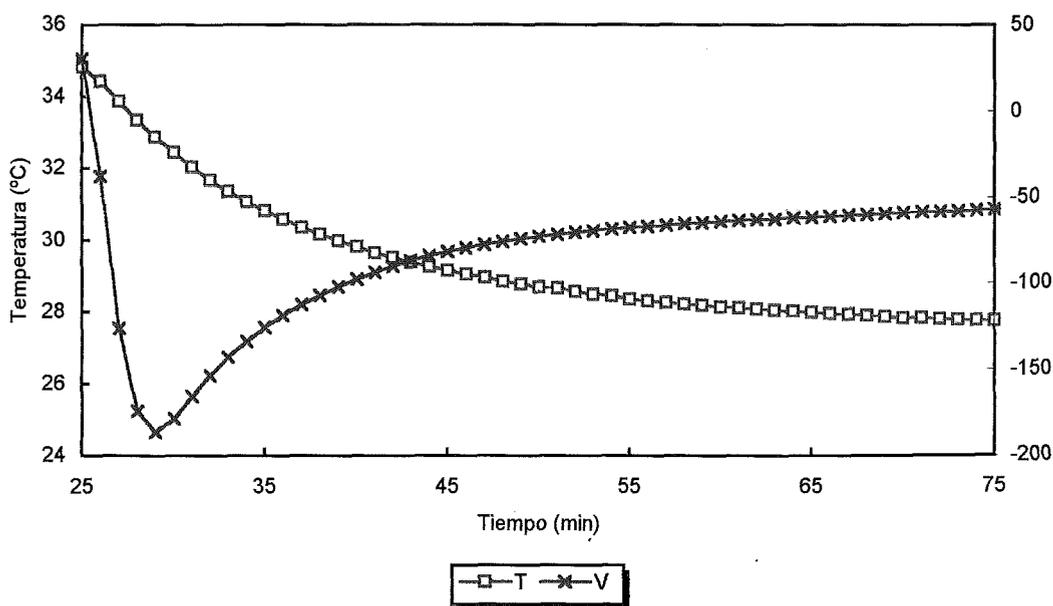


Fig. 4.42 Perfil de temperatura y potencial para el Experimento 27.

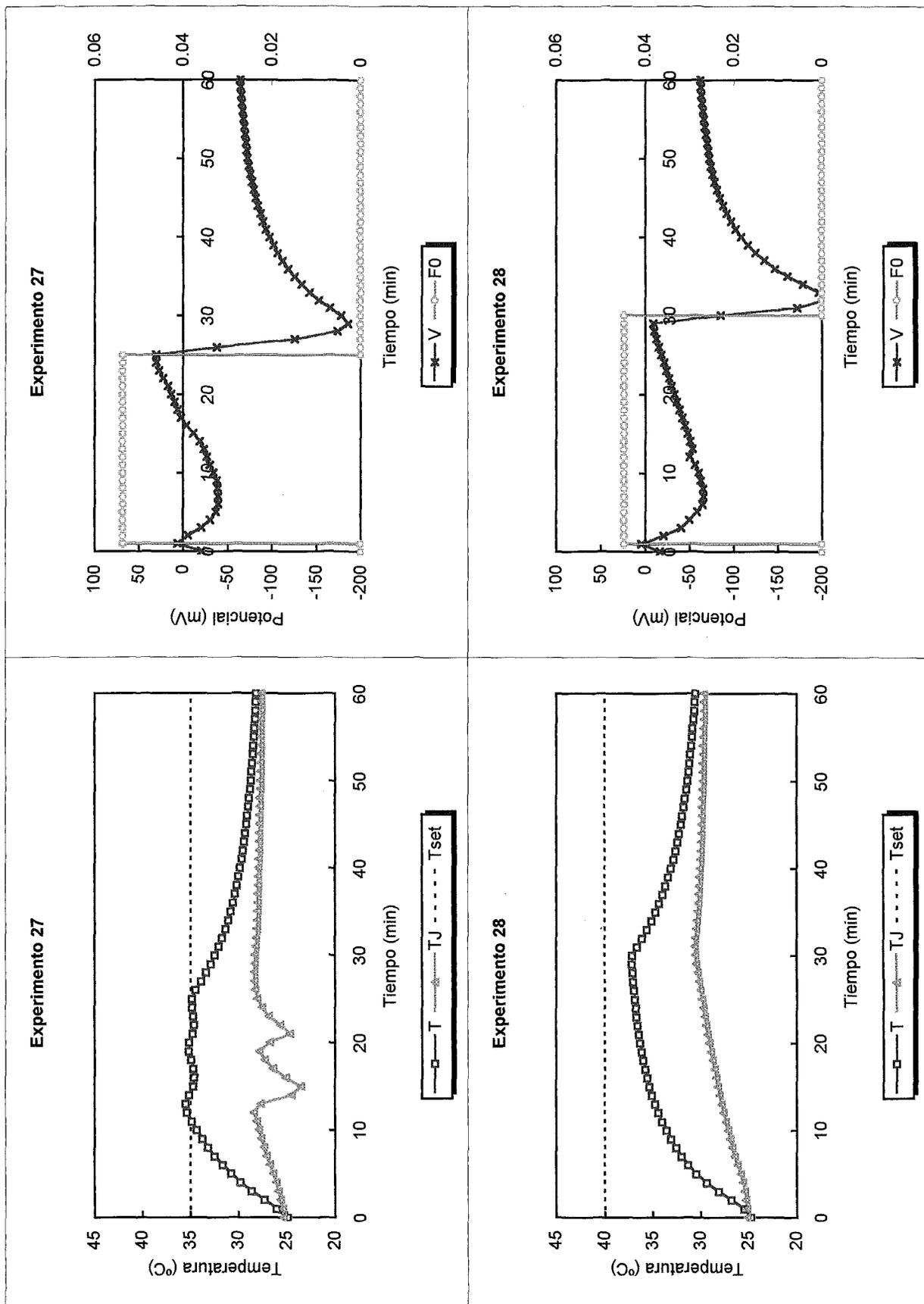


Fig. 4.41 Perfil de temperaturas y potencial para los Experimentos 27 y 28.

Como puede observarse el potencial tarda aún algunos minutos en cambiar de sentido cuando la temperatura ya inicia su descenso. Esto puede ser debido a que a pesar de que la adición de peróxido ya ha terminado, la reacción aún continúa hasta que éste se ha consumido todo. A partir del momento en que el potencial empieza a aumentar, la simetría es casi perfecta, lo que podría indicar que la reacción ha terminado y que por tanto, el aumento de potencial solo es debido a la disminución de la temperatura.

*Condiciones de operación del Experimento 28:*

$$T = 24.72 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{set} = 40.00 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{JC} = 25.70 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{JF} = 10.00 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{JO} = 25.60 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_J = 25.13 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_\theta = 23.18 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$V_B = 2.68 \text{ l}$$

$$V_A = 1.34 \text{ l}$$

$$c_B = 0.8 \text{ M}$$

$$c_A = 1.2 \text{ M}$$

$$F_\theta = 44.7 \times 10^{-3} \text{ l/min}$$

Los resultados obtenidos se hallan en la Fig. 4.41 y son bastante parecidos a los del experimento anterior. De todas formas, observando el perfil de temperaturas, se comprueba que la del reactor no alcanza nunca la de referencia, por lo que no llega a entrar fluido frío en el interior de la camisa. Esto hace que la temperatura del baño de agua caliente aumente por encima de la de consigna del propio baño termostático (25 °C), sin que se consiga hacerla bajar en más de un grado. El potencial tiene exactamente el mismo comportamiento que para el experimento anterior.

#### **4.2.3.5. Comparación del funcionamiento discontinuo y semicontinuo**

La comparación se realizará entre los *Experimentos 25 y 27*, que se han llevado a cabo en unas condiciones similares (Grau y Puigjaner, 1997). En la Fig. 4.43 se halla la comparación de los perfiles de temperatura del interior del reactor.

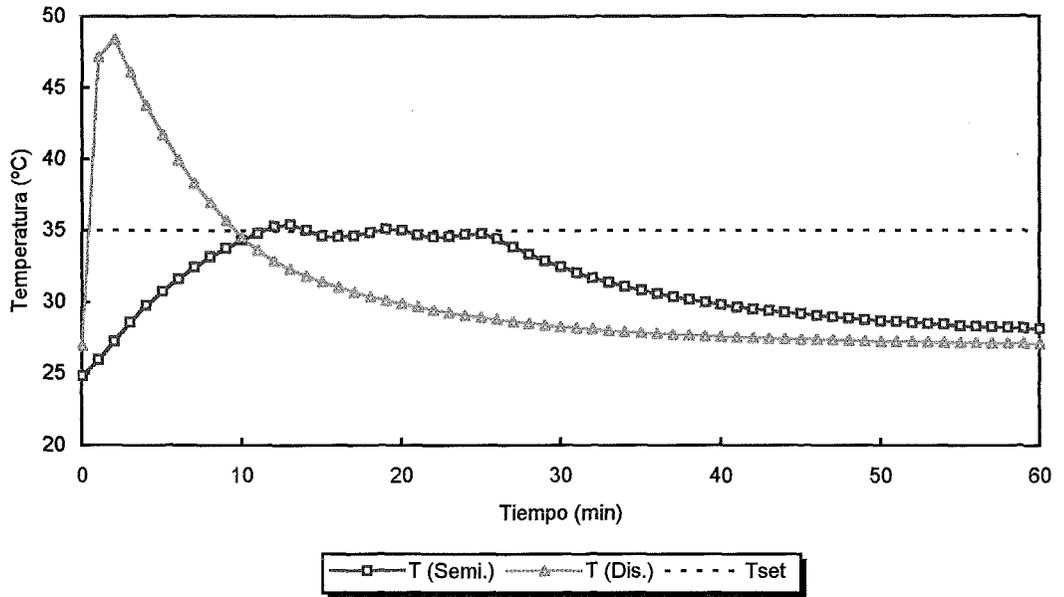


Fig. 4.43 Comparación de los perfiles de temperatura para los Experimentos 25 y 27.

Puede observarse que la temperatura en el caso del experimento semicontinuo se controla perfectamente durante el periodo en que se produce la reacción (cuando se está añadiendo reactivo, hasta el minuto 25), y la temperatura de referencia no se alcanza hasta los 11 minutos. En cambio, para el experimento discontinuo dicha temperatura se supera durante el primer minuto de reacción, y a partir de aquí es imposible controlar la reacción hasta que todo el peróxido se ha consumido. Esto se puede contrastar observando la Fig. 4.44 en la que se indica la evolución del potencial de ambos experimentos. Se comprueba que el potencial para el experimento en semicontinuo tiene la misma evolución que para el discontinuo a partir del minuto 25, instante en que efectivamente el reactor semicontinuo pasa a ser discontinuo, puesto que ha terminado la adición de peróxido. La diferencia está en que el mínimo para el proceso semicontinuo no es tan pronunciado, lógicamente teniendo en cuenta que aquí la adición se ha efectuado de forma gradual. Si se compara la evolución de ambos potenciales a partir del minuto 35 (en que para los dos casos la reacción ha terminado), siempre el potencial del experimento semicontinuo se mantiene por debajo del del experimento en discontinuo. Este comportamiento está en plena concordancia con la evolución de las temperaturas representada en la Fig. 4.43, allí la evolución es a la inversa.

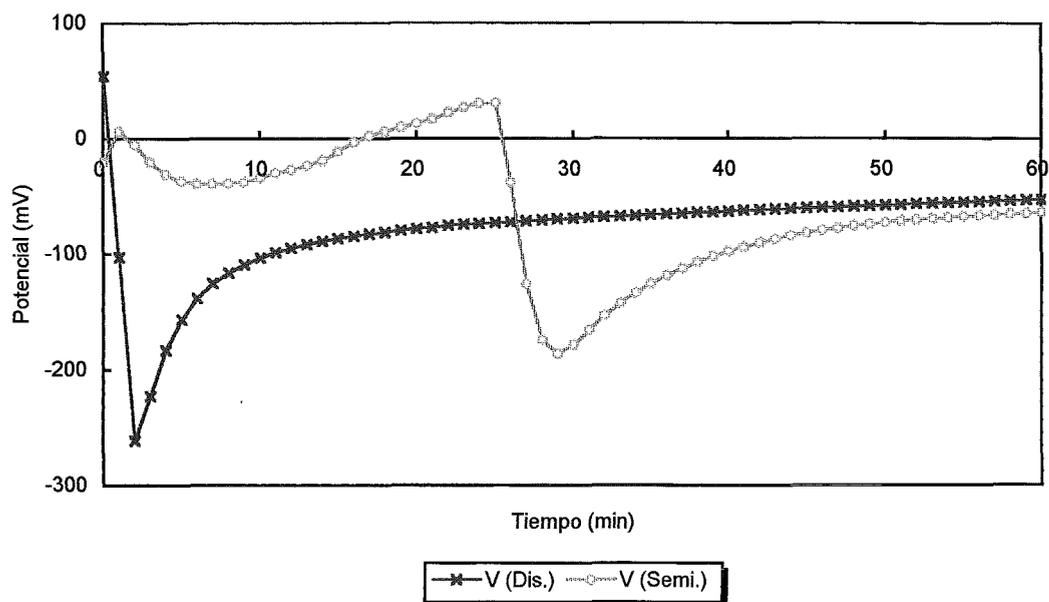


Fig. 4.44 Comparación de los perfiles de potencial para los Experimentos 25 y 27.

#### 4.2.4. Reacción de oxidación del tiosulfato de sodio con peróxido de hidrogeno en funcionamiento semicontinuo

Esta forma de operación para esta reacción fuertemente exotérmica se tratará en un apartado especial, puesto que se han realizado muchos ensayos en distintas condiciones de partida. En el apartado 4.2.3.4 se ha comprobado que en esta forma de operación, la temperatura de reacción se podía controlar. De todas formas, allí se ha operado con una relación de volúmenes y concentraciones parecida a la llevada a cabo para la reacción de saponificación. Resultará interesante trabajar ahora con la relación de concentraciones indicada en el apartado 4.2.3.1 (2/3) que es la característica de la mayoría de ensayos que se encuentran en la bibliografía. Por otra parte, en este último apartado por trabajar en discontinuo, las concentraciones iniciales eran bastante diluidas, ahora al trabajar en semicontinuo será posible operar con concentraciones más elevadas. Además en este modo de operación semicontinuo resultará muy interesante ver como obtener la mejor combinación de caudales de adición para controlar la temperatura de reacción.

En primer lugar, se han llevado a cabo una serie de experimentos sin intentar controlar la temperatura de la reacción, solamente para averiguar el comportamiento de la reacción bajo distintas condiciones iniciales, para después pasar ya a efectuar experimentos en los que se pretende controlar la temperatura, viendo cual es la mejor variable a manipular para conseguirlo.

Inicialmente ha sido indispensable calibrar bien la bomba de adición del peróxido de hidrogeno que es el que se añadirá de forma continua. Los resultados son los que se indican en la tabla:

Tabla 4.14 Calibración de la bomba de adición de reactivo.

Voltaje de la bomba (V)	Flujo (l / min)
2	0.105
3	0.187
4	0.280
5	0.344
6	0.395
7	0.455
8	0.523

Estos resultados se hallan representados en la Fig. 4. 45, en la que se comprueba que el comportamiento es bastante lineal.

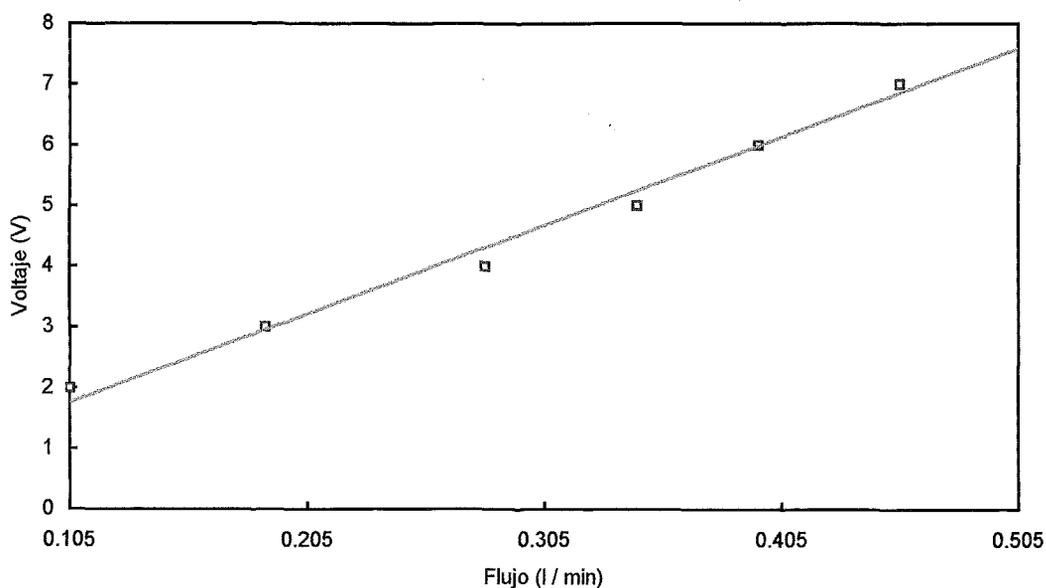


Fig. 4.45 Calibración de la bomba.

#### 4.2.4.1. Influencia de la velocidad de adición

En este apartado se han realizado todos los experimentos con una misma concentración inicial de reactivos: Tiosulfato de sodio 0.8 M y peróxido de hidrógeno 1.2 M. La relación de concentraciones inicialmente es 2 / 3, tal como se ha indicado anteriormente. Se han introducido 2 litros de disolución de tiosulfato en el interior del reactor y se han añadido 2 litros de disolución de peróxido de forma continua a distintas velocidades de adición. En todos los casos a través de la camisa circulará agua con un caudal de 0.82 l / min, pero no se producirá ningún cambio de fluido, puesto que no se fijará ninguna temperatura de referencia (Grau y Puigjaner, 1999).

Se han realizado siete experimentos de este tipo cuyas condiciones de operación se hallan en la Tabla 4.15.

Tabla 4.15 Condiciones de operación de los Experimentos 29 a 35.

Experimento	$T$ (°C)	$T_J$ (°C)	$T_o$ (°C)	$F_o$ (l / min)
29	19.72	20.16	17	0.105
30	20.14	20.49	22	0.187
31	20.02	20.87	18	0.280
32	20.57	19.32	19	0.344
33	20.09	20.16	19	0.395
34	20.09	20.16	19	0.455
35	20.27	20.79	21	0.523

Los perfiles de temperatura del reactor y la camisa para los siete experimentos se hallan en las Figuras 4.46a y 4.46b, junto con la evolución del flujo. Para poder efectuar la comparación entre ellos se ha representado en una única gráfica el perfil de temperaturas del reactor (Fig. 4.47) y en otra la evolución del flujo (Fig.4.48).

En todos los casos en que la adición de peróxido es más rápida, se comprueba que cuando finaliza la adición la reacción continua, puesto que la temperatura de reacción sigue subiendo. Para el Experimento 29, realizado con el menor flujo de adición, la temperatura máxima en el interior del reactor se consigue a los 20 minutos, mientras que para el Experimento 35, realizado con el mayor flujo de adición, dicha temperatura se consigue en solo 5 minutos.

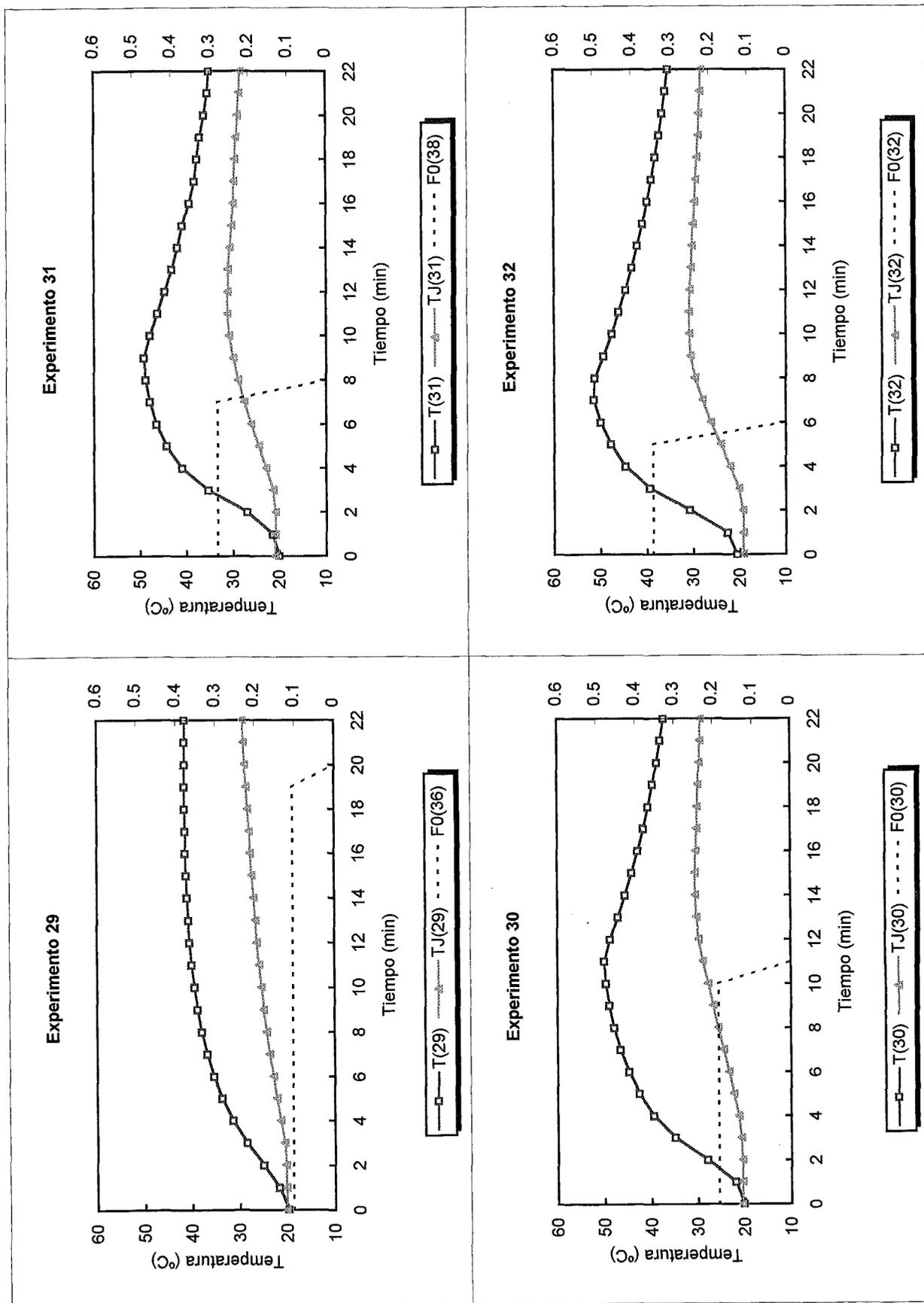


Fig. 4.46a Perfil de temperaturas y flujo para los Experimentos 29 a 32.

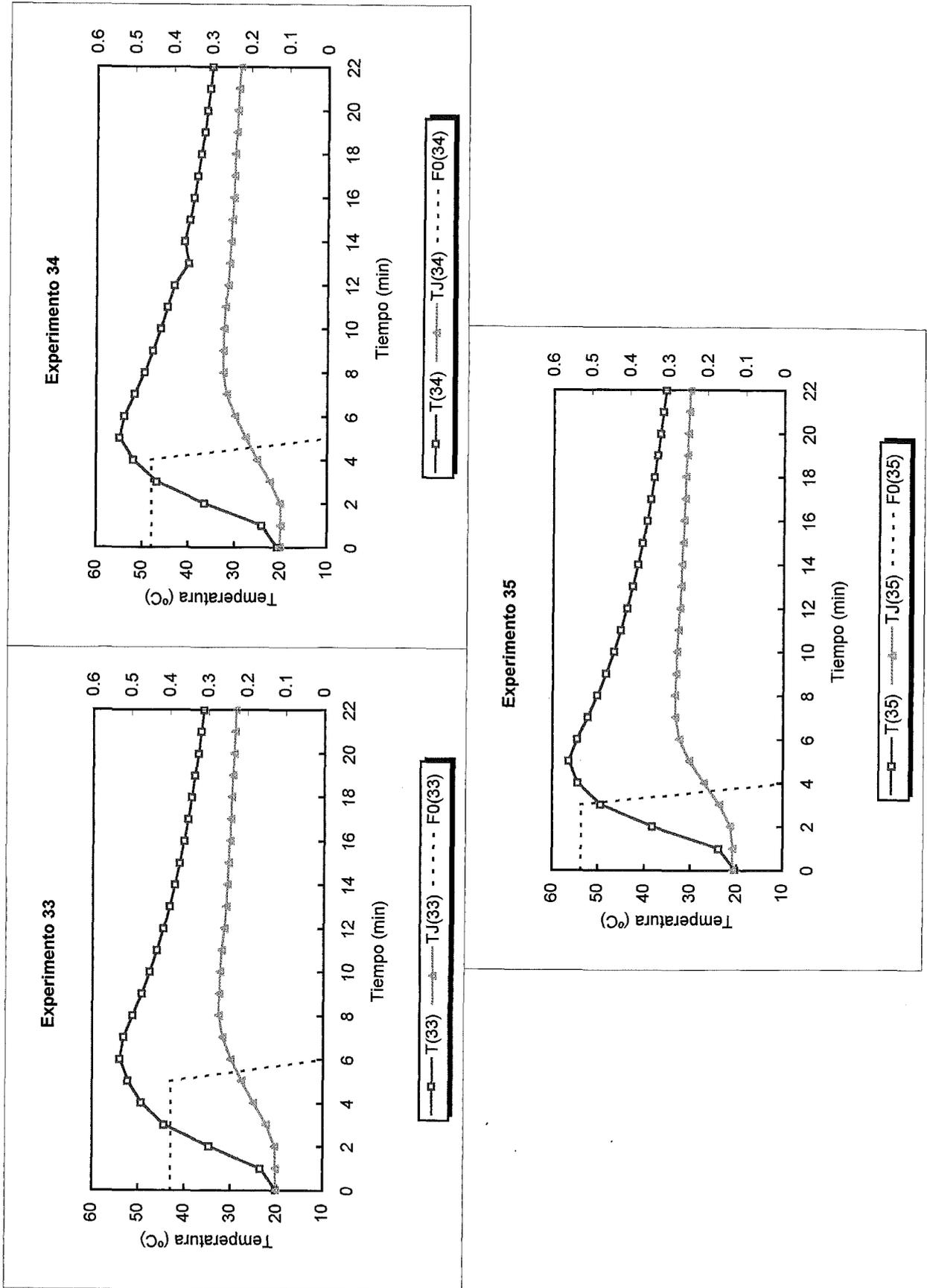


Fig. 4.46b Perfil de temperaturas y flujo para los Experimentos 33 a 35.

Además en el primer caso (*Experimento 29*) la temperatura alcanzada es de unos 41.4 °C, mientras que en el otro caso extremo (*Experimento 35*) es de unos 56.4 °C. Por lo tanto, con un caudal unas 5 veces superior, la temperatura máxima es 15 °C más elevada y se consigue en aproximadamente una cuarta parte de tiempo.

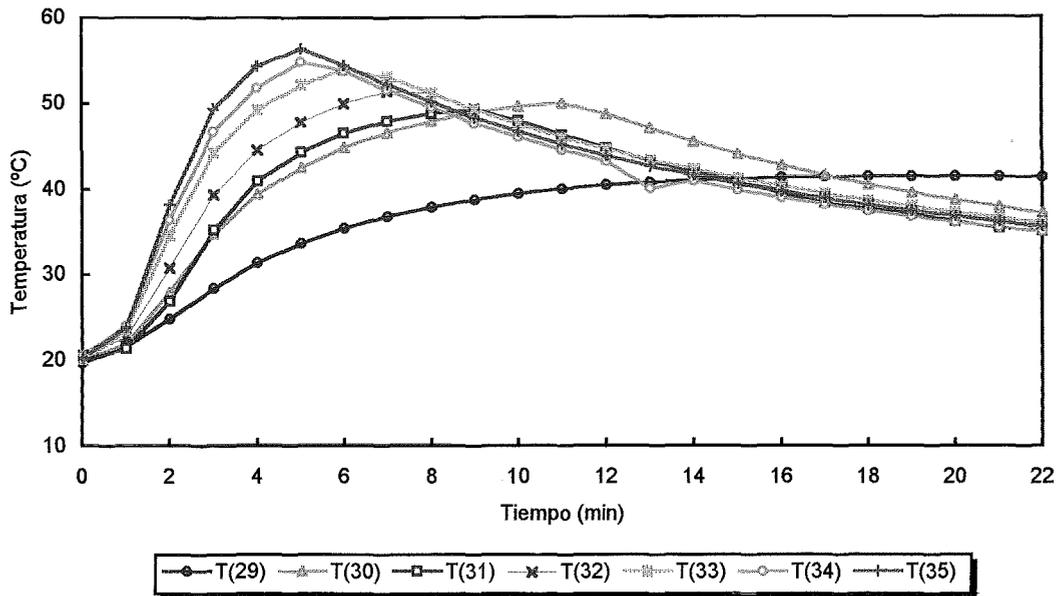


Fig. 4.47 Perfil de temperaturas comparativo de los *Experimentos 29 a 35*.

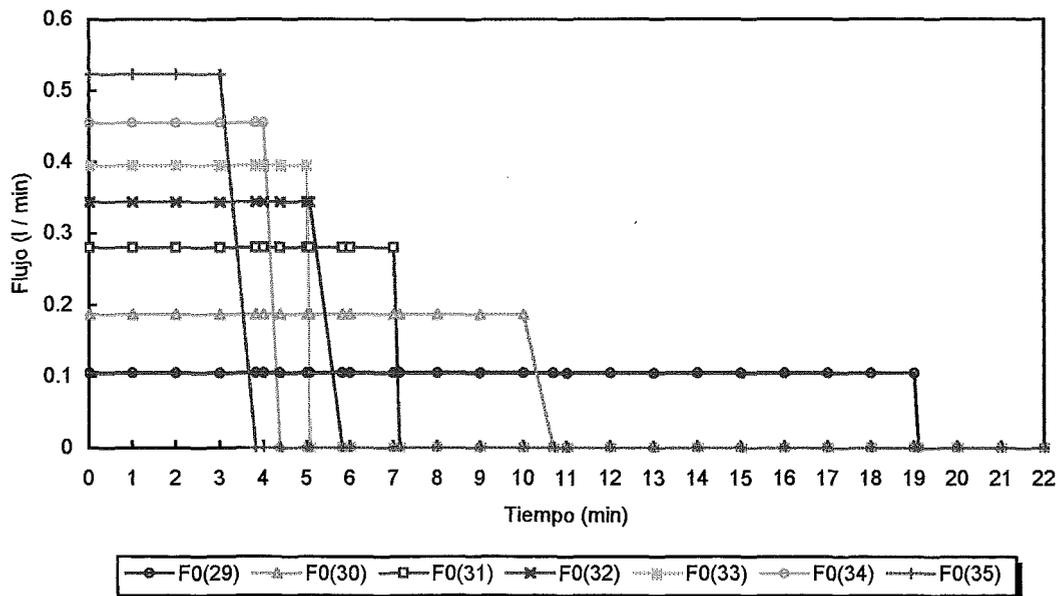


Fig. 4.48 Perfil de flujo comparativo para los *Experimentos 29 a 35*.

Respecto a la temperatura de la camisa, a pesar de haber fijado en el baño termostático una temperatura de referencia de 20 °C, éste es incapaz de mantenerla, puesto que el agua de la camisa se recircula, y la capacidad del baño es insuficiente para mantener la temperatura de referencia. Por este motivo la temperatura de la camisa en todos los casos va aumentando. Este aumento es mucho más pronunciado cuanto mayor es el flujo de adición, para el *Experimento 29* experimenta un aumento de unos 9.4 °C, y para el *Experimento 35* de unos 12.6 °C. Por otra parte, en todos los casos la temperatura de la camisa no inicia su descenso hasta pasados unos 2 minutos de la temperatura máxima en el interior del reactor.

#### 4.2.4.2. Influencia de la concentración inicial de reactivos

En este apartado se han realizado tres experimentos añadiendo el peróxido de hidrógeno a distinta velocidad, pero con una misma concentración inicial de reactivos: Tiosulfato de sodio 1.2 M y peróxido de hidrógeno 2.4 M, más elevada que la correspondiente a los experimentos del apartado anterior. Las condiciones de operación se hallan en la Tabla 4.16.

Tabla 4.16 Condiciones de operación de los *Experimentos 36 a 38*.

<i>Experimento</i>	$T$ (°C)	$T_j$ (°C)	$T_0$ (°C)	$F_0$ (l/min)
36	19.39	20.33	20	0.105
37	20.01	20.40	22.5	0.187
38	21.04	20.52	22.5	0.280

Los resultados obtenidos se encuentran en la Fig. 4.49. El comportamiento es similar al de los siete experimentos del apartado anterior, pero como era de esperar el incremento de temperatura es mucho más pronunciado. Para el *Experimento 36* se alcanza un máximo de 60.6 °C en 20 minutos, mientras que para el *Experimento 38* el máximo es de 81.9 °C y se alcanza a los 8 minutos. En el apartado anterior estos valores eran de 41.4 °C en 20 minutos para el *Experimento 29* y de 49.2 °C en 9 minutos para el *Experimento 31*.

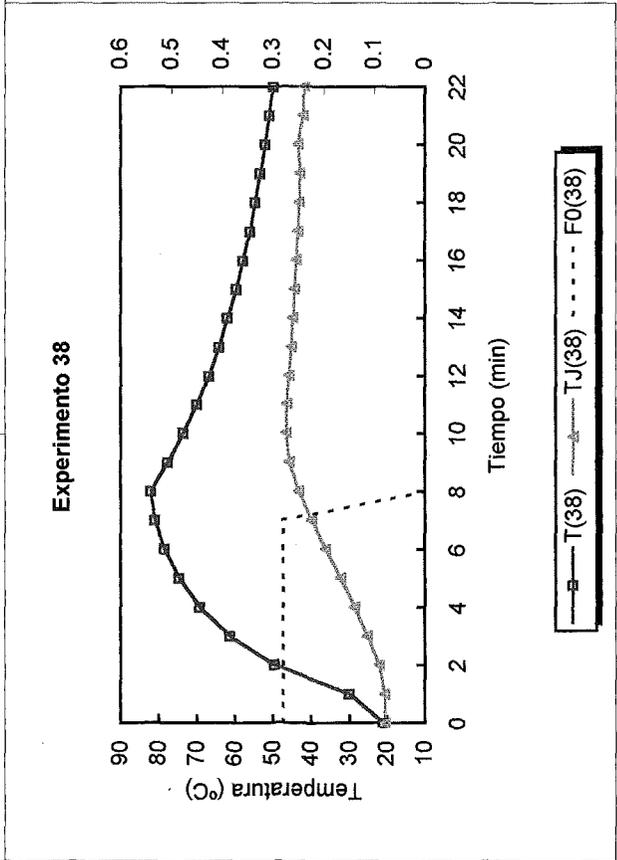
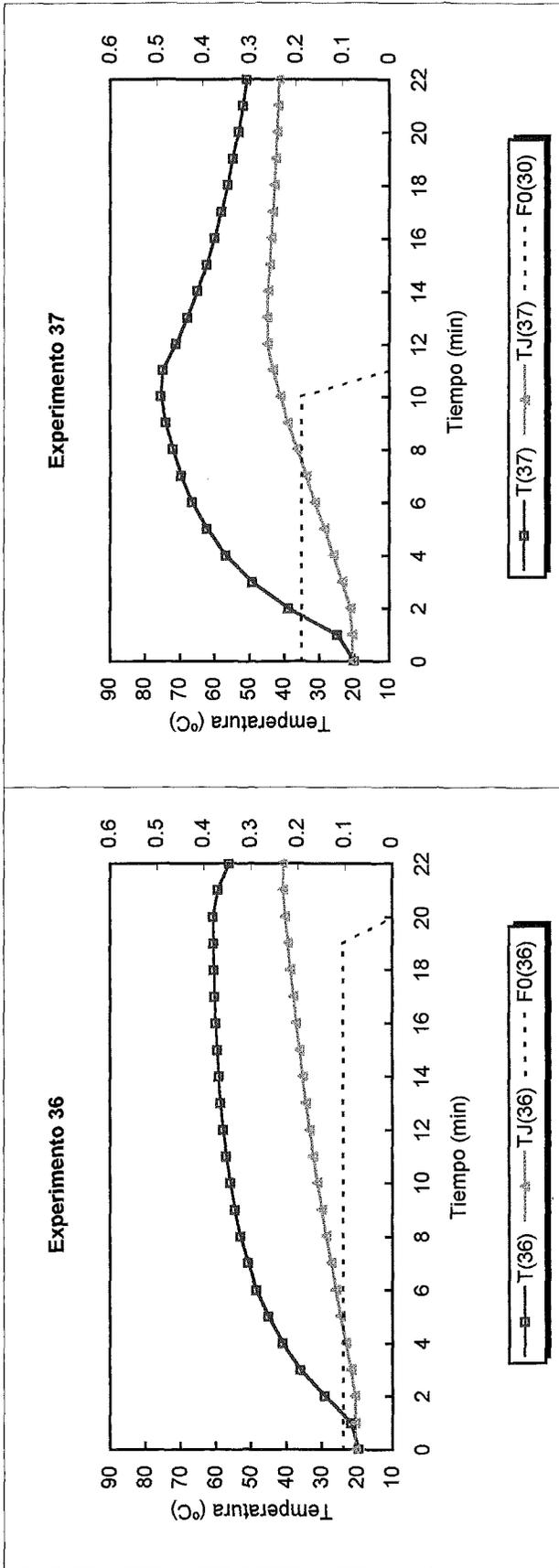


Fig. 4.49 Perfil de temperaturas y flujo para los Experimentos 36 a 38.

Se comprueba que la diferencia entre las temperaturas máximas alcanzadas es mucho menos pronunciada cuando la concentración inicial de los reactivos es menor.

Este efecto se observa mejor en la gráfica comparativa (Fig. 4.50) entre estos tres Experimentos (36,37 y 38), y los tres del apartado anterior realizados con el mismo flujo de adición (29, 30 y 31). Se trata de comparar estos Experimentos por parejas: 29-36; 30-37 y 31-38, tal como se indica en la Tabla 4.17.

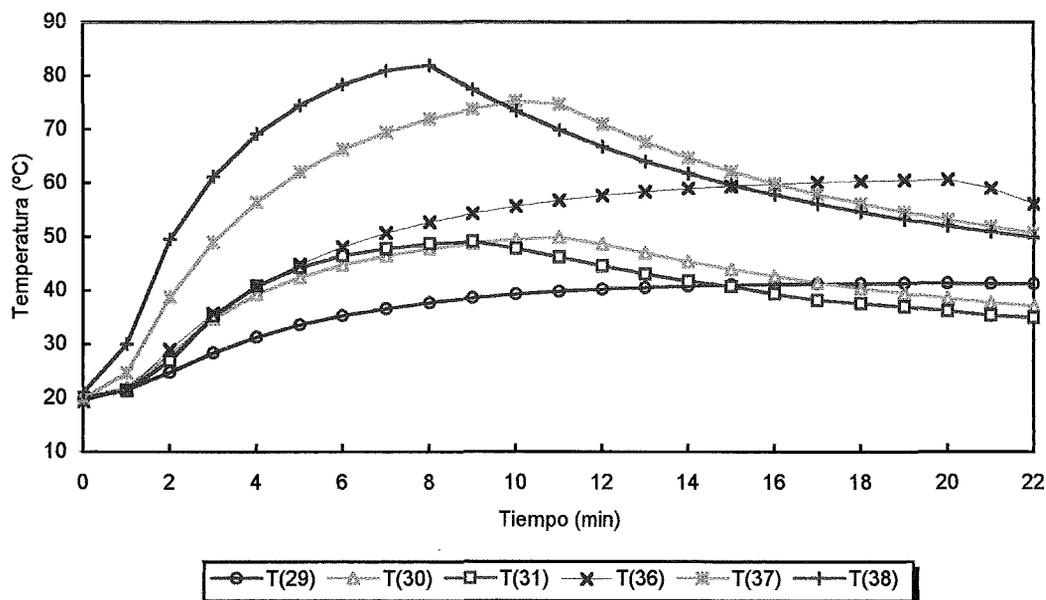


Fig. 4.50 Comparación entre Experimentos con disitinta concentración inicial y distinto flujo de adición.

Se comprueba que la diferencia entre los  $\Delta T$  para los dos tipos de experimentos es más pronunciada cuanto mayor es el flujo de adición: entre los Experimentos 29 y 36 es de aproximadamente 20 °C, entre los Experimentos 30 y 37 es de unos 25 °C y para los Experimentos 31 y 38 es de 30 °C. Para los dos últimos casos, la temperatura máxima se alcanza en menos tiempo cuando la concentración inicial es mayor.

Por lo tanto, como conclusión se deduce que bajo las demás condiciones parecidas, el hecho de trabajar a una concentración inicial mayor provoca que la temperatura máxima alcanzada aumente considerablemente, a la vez que disminuye el tiempo de reacción.

Tabla 4.17 Comparación entre los Experimentos 29 a 31 y 36 a 38.

Experimento	Flujo (l / min)	$T_{inicial}$ (°C)	$T_{máxima}$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	Tiempo (min)
29	0,105	19.72	41.38	21.66	20
36		19.39	60.62	41.23	20
30	0.187	20.14	49.90	29.76	11
37		20.01	75.33	55.32	10
31	0.280	20.02	49.18	29.16	9
38		21.04	81.90	60.86	8

#### 4.2.4.3. Influencia de la temperatura inicial de reacción

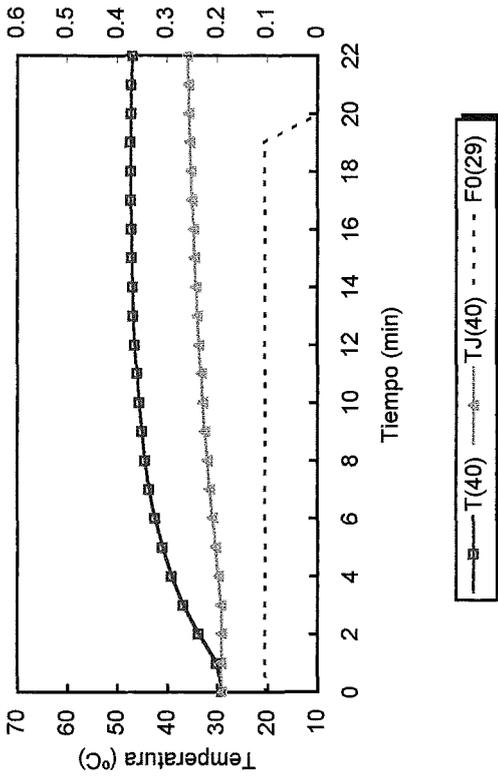
En este apartado se realizarán dos grupos de experimentos según la velocidad de adición del peróxido, tal como se indica en la Tabla 4.18. Para todos los casos las concentraciones iniciales serán 0.8 M para el tiosulfato y 1.2 M para el peróxido.

Tabla 4.18 Condiciones de operación de los Experimentos 39 a 42.

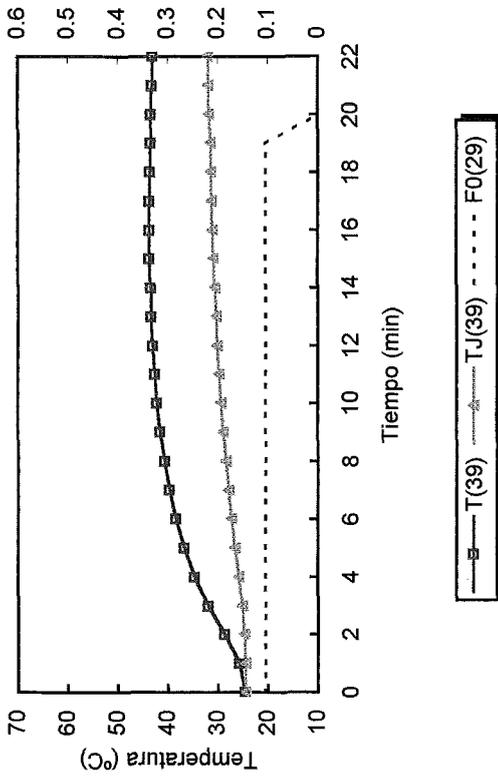
Experimento	$F_0$ (l / min)	$T$ (°C)	$T_j$ (°C)	$T_0$ (°C)
29	0.105	19.72	20.16	17
39		24.48	24.46	17
40		29.06	29.18	18
32	0.344	20.57	19.32	19
41		25.16	25.8	21
42		30.44	30.26	21

Los resultados obtenidos para los cuatro Experimentos (39 a 42) nuevos se hallan en la Fig. 4.51. Se observa un comportamiento parecido al comentado en los apartados anteriores. Sin embargo resultará interesante comparar entre ellos los Experimentos 29, 39 y 40 por un lado y los Experimentos 32, 41 y 42 por otro, tal como se indica en la Fig. 4.52. Se comprueba que las tres curvas tienen un comportamiento prácticamente paralelo, con unos aumentos de temperatura más o menos proporcionales, para poder comprobarlo se ha construido la Tabla 4.19. Para los experimentos con un flujo pequeño (0.105 l / min), el  $\Delta T$  disminuye cuando la temperatura inicial aumenta.

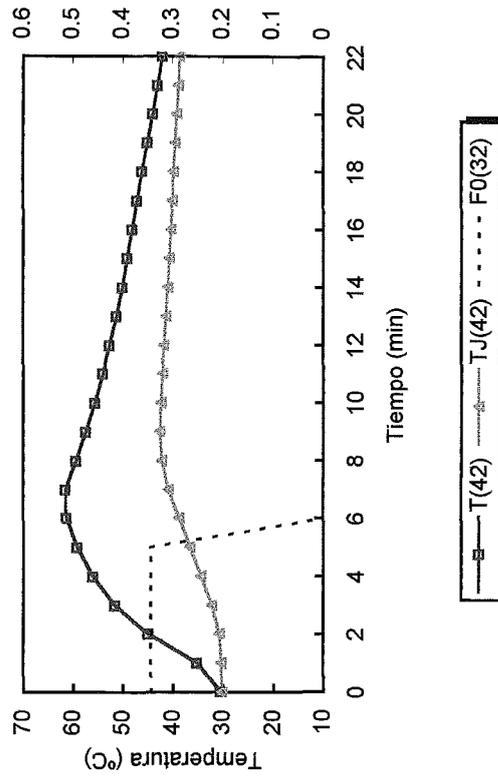
Experimento 40



Experimento 39



Experimento 42



Experimento 41

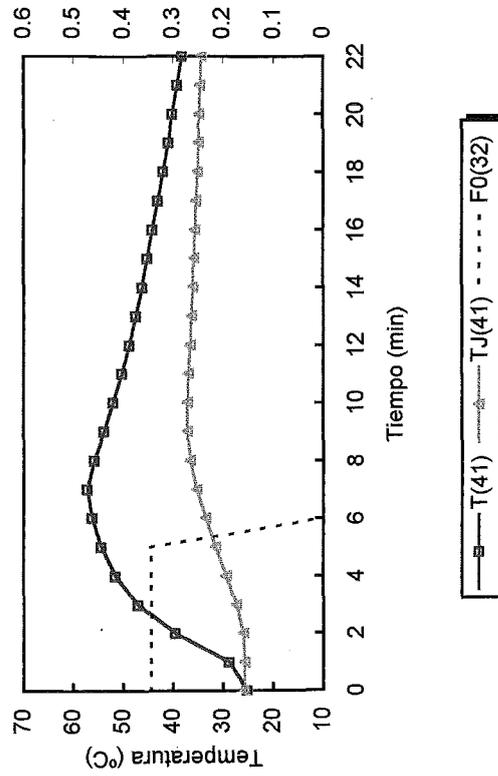


Fig. 4.51 Perfil de temperaturas y flujo para los Experimentos 39 a 42.

También se ha comprobado el tiempo necesario para aumentar la temperatura inicial en 10 °C para los tres experimentos, y se ha observado que para el *Experimento 29* son necesarios 3.5 minutos, para el *Experimento 39* son necesarios 4 minutos, y para el *Experimento 40* hacen falta 4.5 minutos.

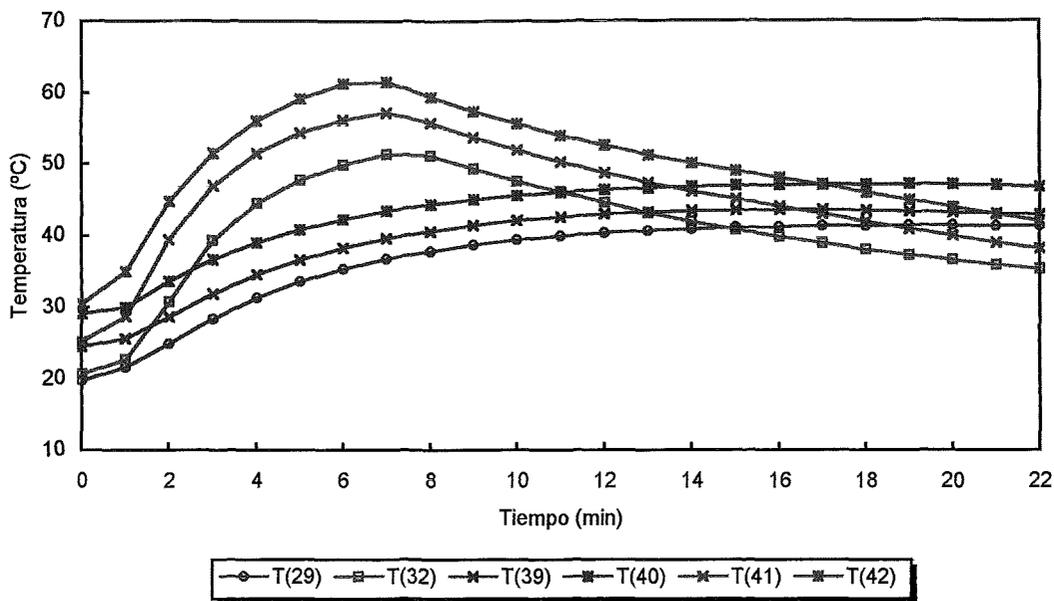


Fig. 4.52 Comparación de *Experimentos* llevados a cabo a distintas temperaturas iniciales y con dos flujos de adición diferentes.

Tabla 4.19 Comparación de los incrementos de temperatura partiendo de distintas temperaturas iniciales.

<i>Experimento</i>	$F_0$ (l / min)	$T_{inicial}$ (°C)	$T_{máxima}$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
29	0.105	19.72	41.38	21.66
39		24.48	43.59	19.11
40		29.06	47.17	18.11
32	0.344	20.57	51.37	30.8
41		25.16	57.18	32.02
42		30.44	61.45	31.01

Por último para el grupo de experimentos realizados con un flujo de adición mayor (0.344 l / min) se observa que el incremento de temperatura no muestra una tendencia decreciente como en el caso anterior. Parece que el aumento en la temperatura inicial de la reacción influye poco en el incremento de temperatura.

En cuanto al tiempo de reacción es inferior cuando la temperatura inicial es mayor, pero la influencia casi no se aprecia en la gráfica por tratarse de pocos segundos.

#### 4.2.4.4. Influencia de la temperatura de adición del reactivo en continuo

Otro parámetro que hasta ahora no se ha tenido en cuenta, y que puede tener una influencia significativa, es la temperatura de adición del peróxido de hidrógeno. A pesar de que los experimentos del apartado anterior se han llevado a cabo con distintas temperaturas iniciales, se trata de la temperatura del tiosulfato de sodio que se halla en el interior del reactor, la temperatura del peróxido se mantenía al valor de la temperatura ambiente. Para ello se han realizado tres experimentos nuevos a tres flujos de adición distintos, para poder compararlos con tres experimentos del primer apartado. Los datos de operación se hallan en la Tabla 4.20.

Tabla 4.20 Condiciones de operación para los Experimentos 43 a 45.

Experimento	$F_0$ (l/min)	$T$ (°C)	$T_j$ (°C)	$T_0$ (°C)
29	0.105	19.72	20.16	17.00
43		20.00	20.15	4.72
31	0.280	20.02	20.87	18.00
44		20.05	19.22	10.96
34	0.455	20.09	20.16	19.00
45		20.14	20.17	9.40

Los resultados obtenidos se hallan en la Fig. 4.53, en la que se efectúa la comparación de los tres tipos de experimentos. En la gráfica correspondiente a los Experimentos 29 y 43 en que el flujo de adición es bajo, se comprueba que el efecto de disminuir en 12 °C la temperatura de adición del peróxido tiene una influencia muy poco significativa en la evolución de la temperatura en el interior del reactor. Para los Experimentos 31 y 44 una diferencia de 7 °C entre las temperaturas de adición, muestra en cambio una influencia mayor. Por último, para los Experimentos 34 y 45 una diferencia de 9.5 °C en la temperatura de adición muestra a su vez una influencia considerable en la temperatura del interior del reactor. Por lo tanto, la influencia de la temperatura de adición del peróxido es mayor cuanto mayor es el flujo de adición. De todas formas, para que la influencia sea considerable, las temperaturas de adición deben ser bastante distantes, de lo contrario prácticamente no se aprecia su influencia.

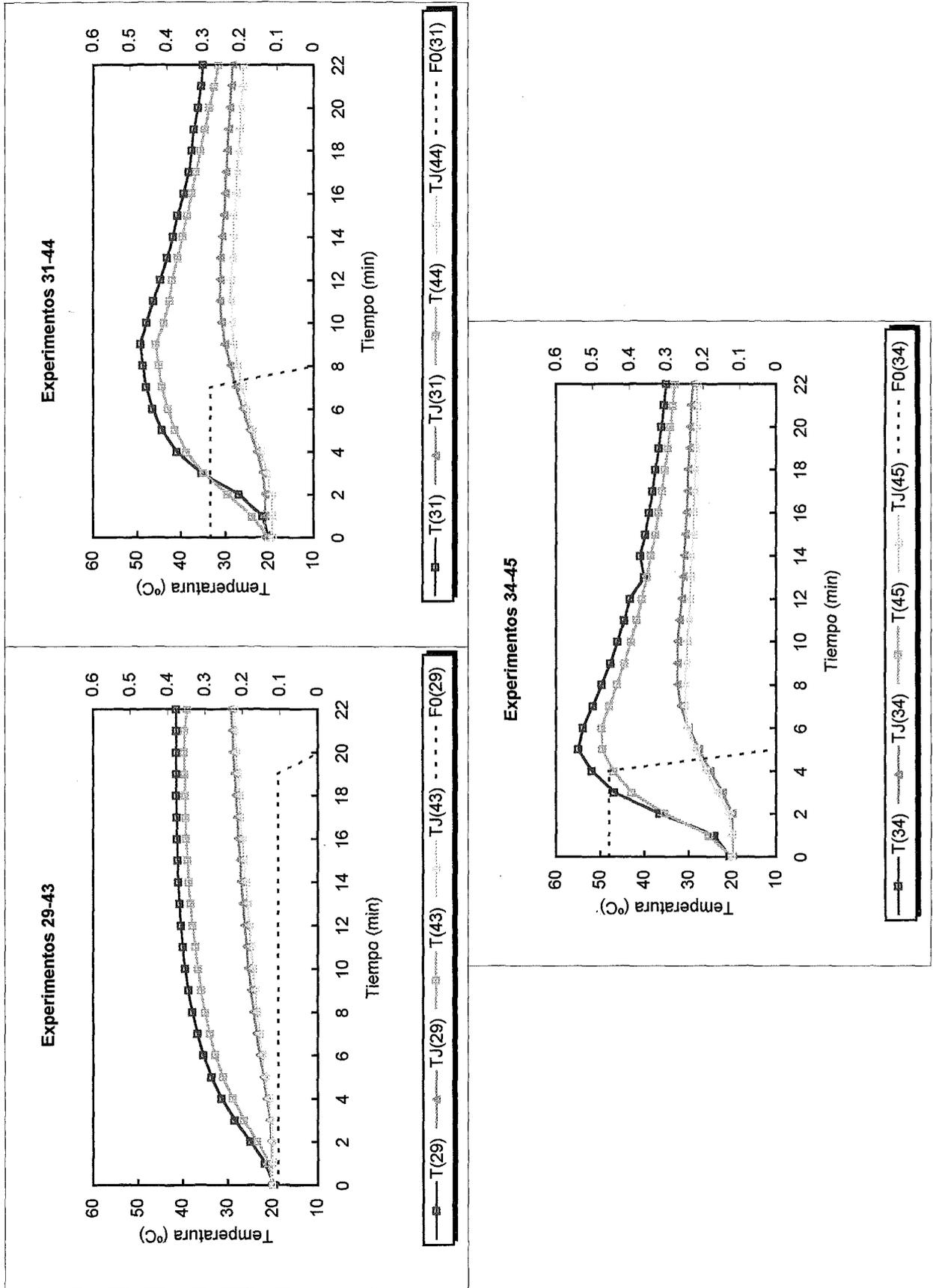


Fig. 4.53 Influencia de la temperatura de adición del peróxido.

#### 4.2.4.5. Influencia de la velocidad de agitación

Todos los experimentos realizados hasta aquí se han llevado a cabo con una velocidad de agitación de 450 rpm. Para comprobar la influencia de esta variable se han efectuado dos experimentos similares al *Experimento 30* ( $F_0 = 0.187$  l / min), pero con dos velocidades de agitación distintas. Por lo tanto la comparación se podrá efectuar entre tres experimentos, tal como se indica en la tabla 4.21.

Tabla 4.21 Condiciones de operación para los *Experimentos* con distinta velocidad de agitación.

<i>Experimento</i>	$F_0$ (l / min)	Agitación(rpm)	$T$ (°C)	$T_j$ (°C)	$T_o$ (°C)
30	0.187	450	20.14	20.49	22
46		300	19.44	20.98	21
47		150	19.77	21.31	22

Los resultados obtenidos se hallan en la Fig. 4.54.

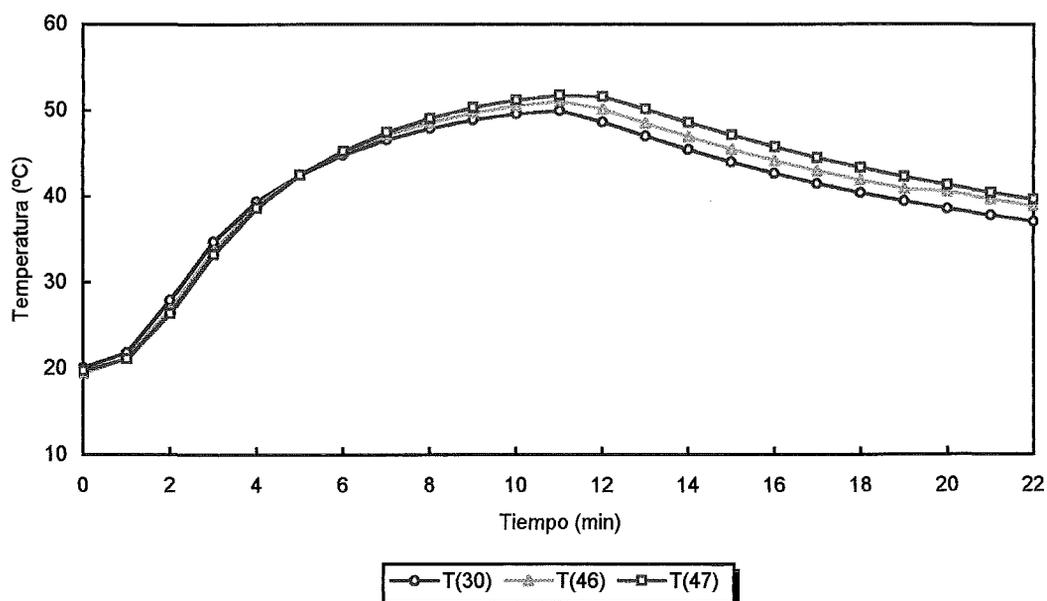


Fig. 4.54 Perfil de temperatura para tres *Experimentos* con distintas velocidades de agitación.

Se observa claramente la influencia de la velocidad de agitación, de manera que a medida que esta disminuye, la temperatura máxima alcanzada es superior. Esta temperatura se alcanza para los tres casos en el minuto 11 (la adición de peróxido finaliza unos pocos segundos antes), pero a partir de aquí es cuando más se acrecienta la

diferencia en el perfil de temperaturas. Al ser la velocidad de agitación menor, el descenso de temperatura es mucho más paulatino.

#### 4.2.4.6. Control de la reacción mediante el fluido de la camisa

En este apartado se llevarán a cabo un conjunto de experimentos fijando una temperatura de referencia, con el objetivo de poder controlar la temperatura del interior del reactor. Para ello se trabajará con distintas temperaturas en la camisa, que se conseguirán mediante los dos baños termostáticos de que dispone la planta. Cuando se utilizan estos baños el agua a la salida de la camisa se recirculará de nuevo al interior de los mismos (ver Fig. 2.7).

Un primer grupo de dos experimentos se ha realizado fijando la temperatura de referencia a 40 °C, momento en que se introduce en la camisa el agua del baño refrigerante a una temperatura cada vez inferior. Se han realizado los tres experimentos con unas condiciones de operación (concentraciones, temperatura inicial ...) parecidas a los experimentos de referencia del apartado 4.2.4.1., pero solamente para el flujo de adición de peróxido de 0.187 l /min. Las condiciones de operación para los experimentos se hallan en la Tabla 4.22.

Tabla 4.22 Condiciones de operación de los Experimentos 48 y 49.

Experimento	$T$ (°C)	$T_{JC}$ (°C)	$T_{JF}$ (°C)	$T_0$ (°C)
48	20.55	21.15	10.04	20.00
49	20.18	21.24	5.00	20.09

Los resultados obtenidos se encuentran en la Fig. 4.55. Se comprueba mejor la variación en la representación de los dos experimentos junto con el Experimento 30, efectuado sin ningún cambio de fluido en la camisa.

Se observa que en ningún caso se ha conseguido mantener la temperatura por debajo de la temperatura de referencia. De todas formas, el hecho de haber fijado ésta y de introducir agua fría en la camisa del reactor, influye disminuyendo la temperatura máxima alcanzada, y desplazando este máximo hacia la derecha, es decir, la reacción evoluciona más lentamente.

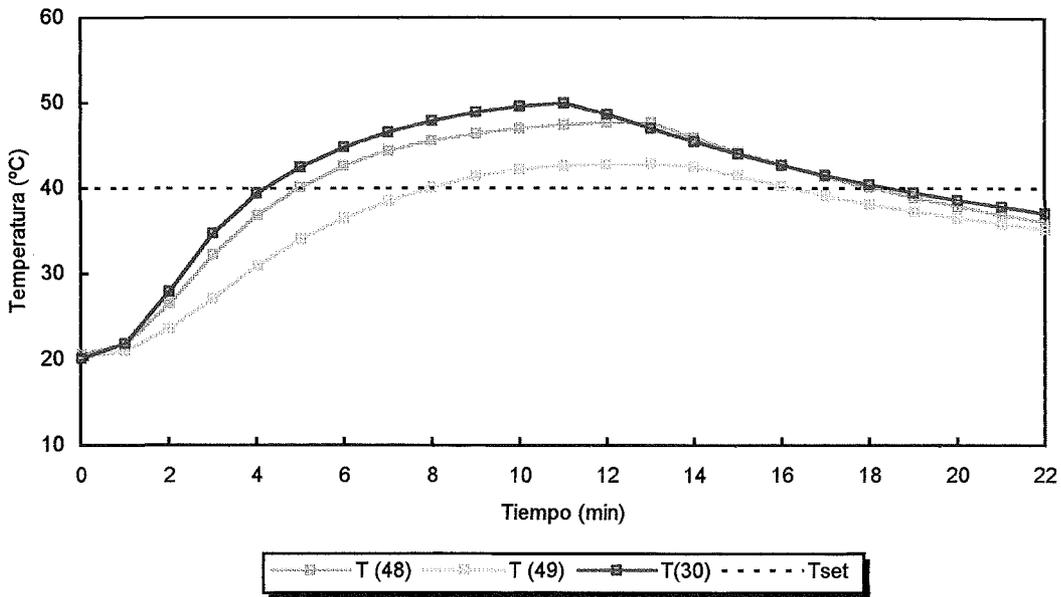


Fig. 4.55 Comparación de perfiles de temperatura según la temperatura del fluido de la camisa.

Teniendo en cuenta que en este caso el flujo de adición es relativamente pequeño, para el caso de un flujo mayor ( $F_0 = 0.455$  l / min) se han llevado a cabo dos experimentos, cambiando totalmente el sistema de refrigeración. En vez de utilizar los baños termostáticos que tienen un flujo de circulación relativamente pequeño ( $F_w = 0.82$  l / min), se ha recurrido a la utilización del agua de la red con caudales mucho mayores y sin recirculación del agua a través de la camisa. En este caso, el inconveniente es que la temperatura del agua no puede ser muy baja (alrededor de los 18 °C) y que no habrá cambio de fluido cuando se alcance la temperatura de referencia fijada (40 °C), desde el momento inicial circulará agua de la red por la camisa. En la Tabla 4.23 se indican las condiciones de operación de dichos experimentos.

Tabla 4.23 Condiciones de operación de los Experimentos 50 y 51.

Experimento	$T$ (°C)	$T_{j0}$ (°C)	$T_0$ (°C)	$F_0$ (l/min)
50	20.18	18.50	23.00	1.5
51	20.11	18.50	22.5	3.0

Los resultados se hallan en la Fig. 4.56 y se comparan con el Experimento 34 correspondiente al caso de la evolución de la reacción con un mismo flujo y utilizando un único fluido con un flujo de 0.82 l / min.

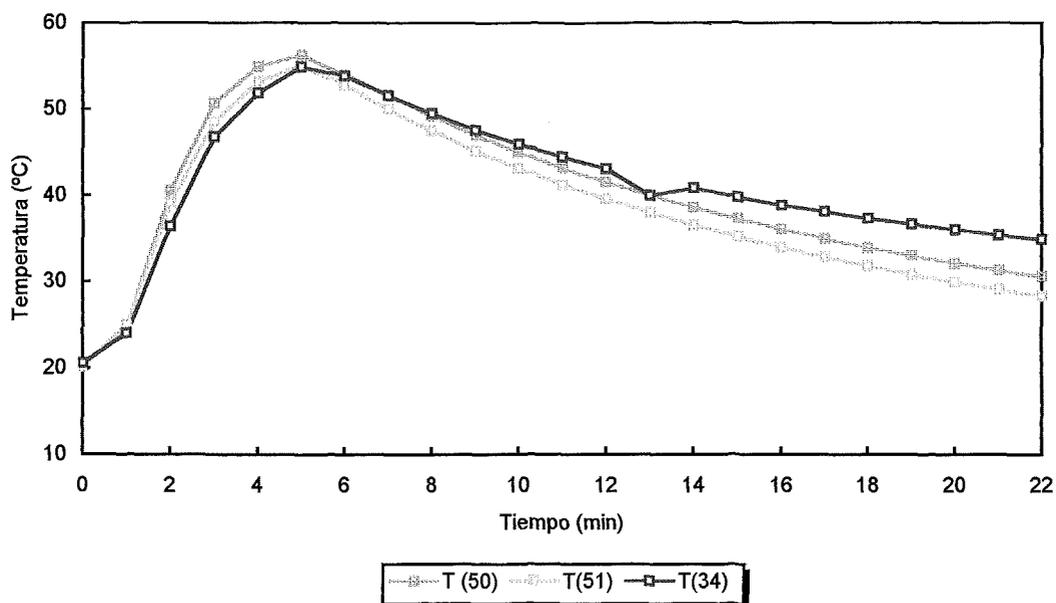


Fig. 4.56 Comparación de perfiles de temperatura según distintos sistemas de refrigeración.

Entre los dos experimentos con agua de la red, al doblar el flujo se consigue reducir la temperatura máxima en 1.23 °C, por tanto el efecto no es muy significativo.

A la vista de los resultados el mejor sistema resulta ser el de la propia planta puesto que consigue una temperatura parecida a la conseguida haciendo circular agua de la red con el caudal mayor. Para los tres casos, la principal diferencia se aprecia en la zona descendente de la curva, cuando la reacción ya ha terminado.

A partir de aquí se han tomado como referencia tres de los experimentos realizados en el apartado 4.2.4.1, con tres caudales distintos: *Experimentos 29, 31 y 34*. Para cada uno de ellos se han realizado dos pruebas fijando la temperatura de referencia a 35 °C y la temperatura del baño frío a 5 °C. En los *Experimentos 52, 54 y 56* se introducirá el agua a 5 °C en el momento en que el interior del reactor se hayan alcanzado los 35 °C. Para los *Experimentos 53, 55 y 57* se conectará el agua fría a 5 °C desde el comienzo del experimento. En la Tabla 4.24 se encuentran las condiciones de operación para los seis nuevos experimentos.

Los resultados obtenidos se hallan en la Fig. 4.57 en una gráfica comparativa para cada uno de los tres flujos de adición. Para los experimentos en que se ha establecido una temperatura de referencia a 35 °C (*52, 54 y 56*) se logra que la temperatura máxima sea ligeramente inferior.

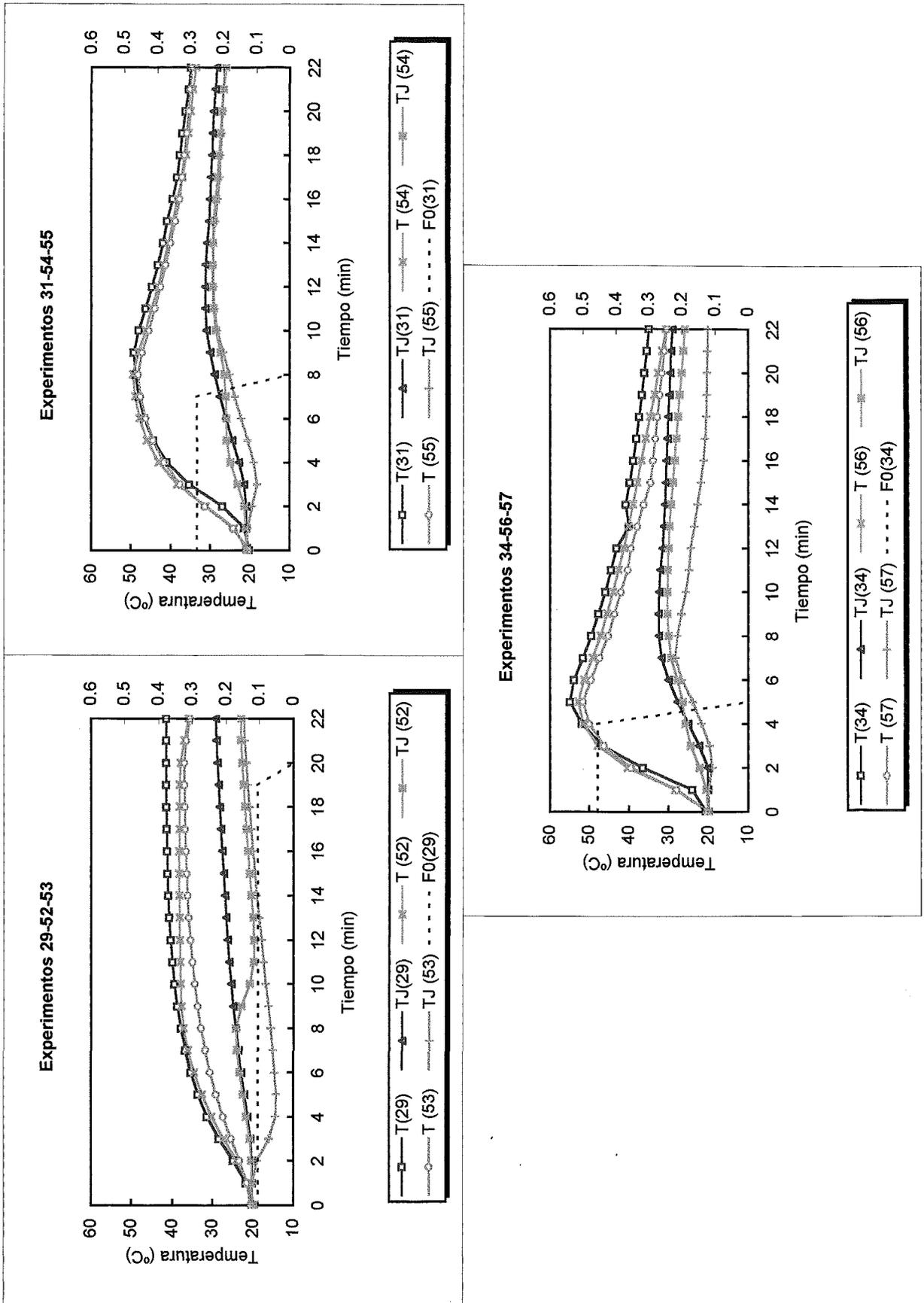


Fig. 4.57 Perfil de temperaturas para los Experimentos 52 a 57.

En ningún caso se consigue ajustar la temperatura a la de referencia. Para el caso de introducir el agua fría ya desde el principio (53,55 y 57), la diferencia en la temperatura máxima es más notable, pero también resulta imposible mantener la temperatura al valor prefijado.

Tabla 4.24 Condiciones de operación para los Experimentos 52 a 57.

Experimento	$F_0$ (l/min)	$T$ (°C)	$T_j$ (°C)	$T_0$ (°C)
52	0.105	19.46	20.18	20.88
53		20.50	20.15	20.16
54	0.280	20.50	20.82	20.10
55		20.27	20.50	20.25
56	0.455	20.18	19.90	19.50
57		20.23	20.16	19.98

Por lo tanto, se puede concluir que mediante la temperatura del fluido que circula por la camisa se hace difícil el control de la temperatura en el interior del reactor.

#### 4.2.4.7. Control de la reacción mediante la adición programada del peróxido de hidrógeno

Puesto que en los apartados anteriores se ha comprobado la dificultad de ajustar la temperatura del reactor a una temperatura de referencia prefijada, en este apartado se estudiará otra variable, aprovechando que la reacción se lleva a cabo en semicontinuo: el flujo de adición de peróxido de hidrógeno. Tomando como referencia los ocho Experimentos (del 29 al 35) efectuados en el apartado 4.2.4.1, se tratará de no superar excesivamente la temperatura del más desfavorable en cuanto a tiempo de adición (Experimento 29: en 20 minutos llega a 41.4 °C) Para ello se han efectuado varios experimentos utilizando los distintos dispositivos de que dispone la planta:

- Utilización del controlador PID.
- Flujo de adición fijo y tiempo de descanso entre adiciones.
- Adición programada con flujo variable.

En cada apartado se han efectuado uno o más experimentos que se analizarán seguidamente:

#### UTILIZACIÓN DE UN CONTROLADOR PID.

En primer lugar se ha llevado a cabo un experimento, teniendo en cuenta que la planta dispone de un controlador PID, para intentar que el peróxido de hidrógeno se adicione según lo que indique el controlador. Para determinar las constantes del controlador este experimento ha sido simulado previamente mediante el simulador ISIM, tal como se indica en el apartado 4.3.3.2. Las condiciones de operación del experimento son las que se indican y se corresponden con la simulación ISIM 3.

Condiciones de operación del *Experimento 58*:

$$T = 20.30 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{set} = 45.00 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_J = 19.55 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_0 = 21.60 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$V_B = 2.0 \text{ l}$$

$$V_A = 2.0 \text{ l}$$

$$c_B = 0.8 \text{ M}$$

$$c_A = 1.2 \text{ M}$$

$$K_p = 60 \text{ m}^3 / \text{min}$$

$$\tau_I = 5 \text{ min}$$

$$\tau_D = 2 \text{ min}$$

En este experimento solamente se ha utilizado la camisa con la circulación de un solo fluido. Los resultados obtenidos se encuentran en las Fig. 4.58 y 4.59.

La figura correspondiente al flujo se ha representado con todos los puntos tomados experimentalmente (cada 10 s), para que se pueda observar la gran fluctuación que experimenta el flujo según las órdenes que recibe del controlador. Respecto a la Fig. 4.58 se comprueba que a pesar que en la simulación (apartado 4.3.3.2, ISIM 3) se llegaba justo a la temperatura de referencia fijada ( $45 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), al llevar a cabo el experimento en la planta piloto, la temperatura alcanzada es de  $49.84 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Esta diferencia puede ser debida al efecto que produce el continuo cambio de flujo que se da en la planta piloto (ver Figura 4.82).

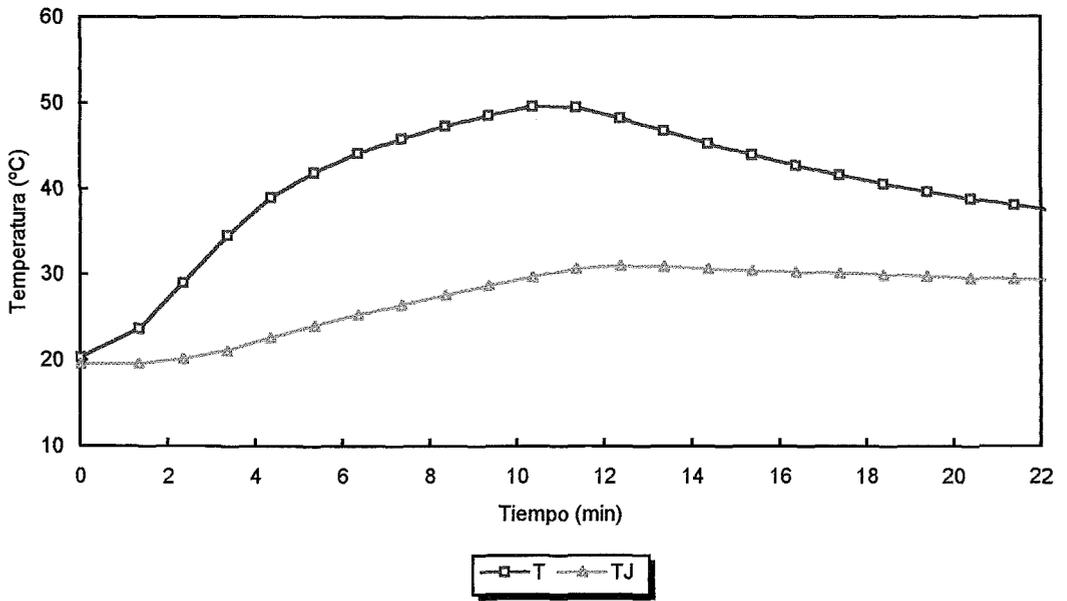


Fig. 4.58 Perfil de temperaturas para el *Experimento 58*.

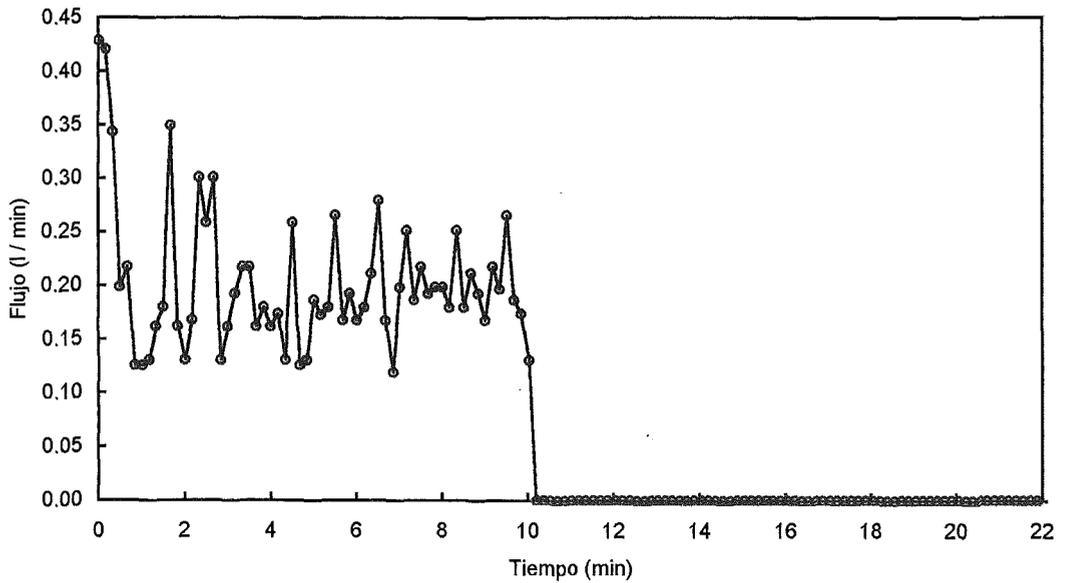


Fig. 4.59 Flujo de adición para el *Experimento 58*.

Por este motivo se ha hecho difícil la utilización de dicho controlador y en los experimentos que siguen se ha recurrido a la programación previa de los flujos de adición.

*FLUJO DE ADICIÓN FIJO Y TIEMPO DE DESCANSO ENTRE ADICIONES.*

En segundo lugar se han efectuado una serie de experimentos con una adición fija de peróxido de hidrógeno, y un tiempo de descanso entre cada adición. En todos los casos el flujo de adición será el mismo: 0.455 l / min (*Experimento 34*), y se fijará la temperatura de referencia a 45 °C. Se han elegido estas condiciones para intentar conseguir la adición en el mínimo tiempo y no superar excesivamente la temperatura que conseguía el experimento más desfavorable en 20 minutos (*Experimento 29*). Las condiciones de operación para cada experimento se hallan indicadas en la Tabla 4.25.

Tabla 4.25 Condiciones de operación para los *Experimentos 59 a 61*.

<i>Experimento</i>	$T$ (°C)	$T_f$ (°C)	$T_o$ (°C)
59	23.11	24.39	20.50
60	20.06	20.00	20.50
61	19.94	21.13	20.50

El *Experimento 59* se ha realizado añadiendo el flujo indicado durante 1 minuto, seguido de 1 minuto de descanso y sin la ayuda del baño de agua fría, es decir, durante todo el tiempo circula el agua a una misma temperatura. El *Experimento 60* es parecido, pero los tiempos de descanso son mayores de 2 y tres minutos. Por último en el *Experimento 61*, se ha utilizado además la introducción de agua fría cuando se alcanza una temperatura 10 °C inferior a la que se ha fijado de referencia. Por lo tanto, a 35 °C empieza a entrar en la camisa agua a 5 °C. En la Fig. 4.60 se encuentran los resultados obtenidos, en este caso se han representado todos los puntos obtenidos (cada 10 s) para poder observar mejor la evolución del flujo. Para los *Experimentos 59 y 60* el flujo fluctúa (no se mantiene en un valor perfectamente fijo), puesto que estos experimentos se han realizado con el modo de operación manual de la planta, para poder manipular el flujo de adición según fuera variando la temperatura. En cambio para el *Experimento 61*, se ha programado la planta para que automáticamente adicionara el flujo prefijado a los tiempos que se le han indicado. Para el *Experimento 59* no se logra mantener la temperatura por debajo de los 45 °C, aunque ésta no se supera hasta después de la tercera adición, llegando finalmente a una temperatura máxima de 52.13 °C. En el *Experimento 60* a pesar de haber aumentado los tiempos de descanso entre adiciones se sobrepasan también los 45 °C, llegando a una temperatura máxima de 52 °C.

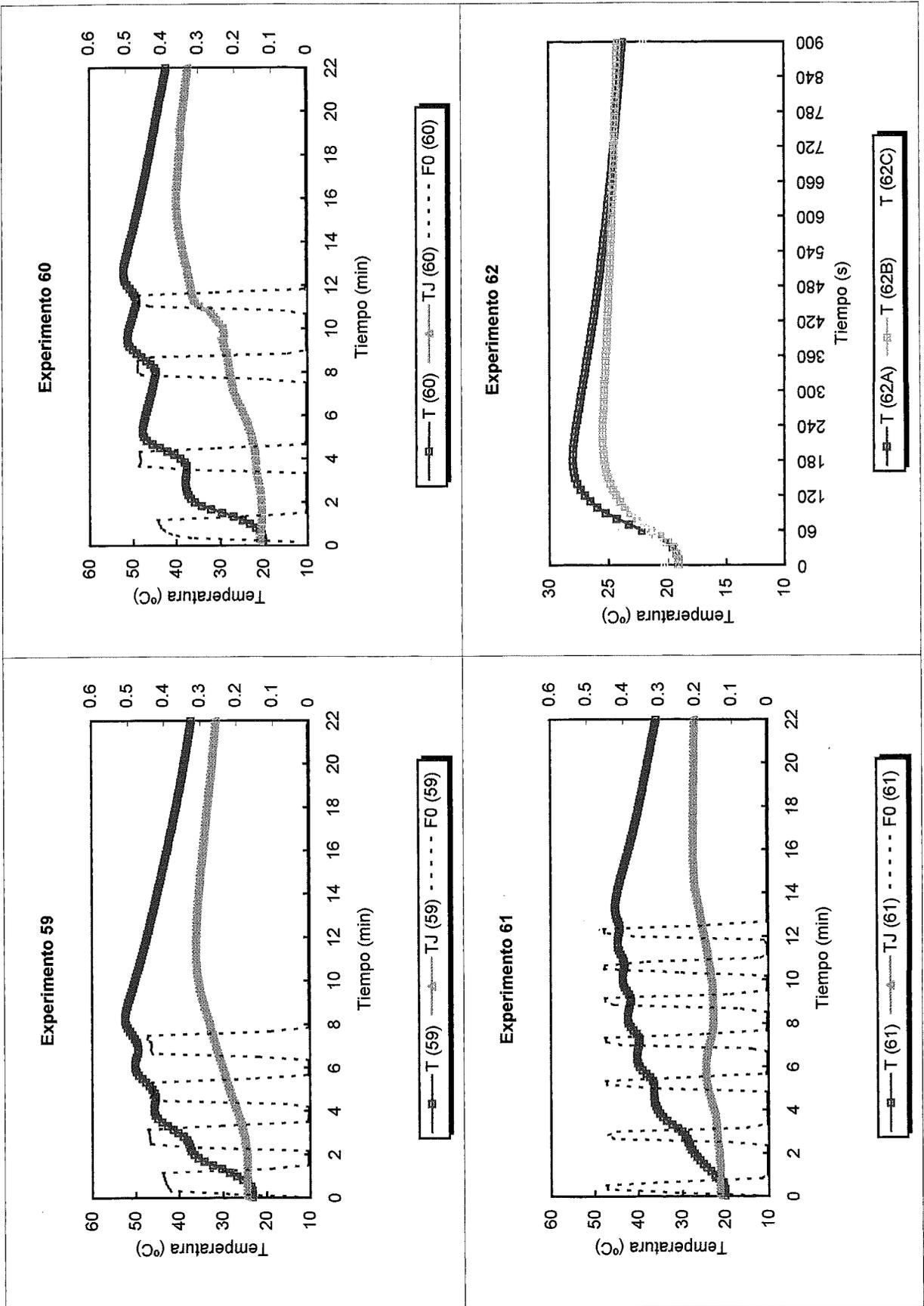


Fig. 4.60 Perfiles de temperatura y flujo para los Experimentos 59 a 62.

De la comparación de estos dos experimentos se puede deducir que el tiempo de descanso influye muy poco en la temperatura final. Por último en el caso del *Experimento 61*, añadiendo la posibilidad de introducción de agua fría antes de alcanzar la temperatura de referencia, se ha conseguido no sobrepasarla, consiguiendo la adición en un tiempo de 13.5 minutos.

De todos modos, parece que la clave consiste en los tiempos de adición más que en los tiempos de descanso, y especialmente en la adición durante los primeros minutos. Por este motivo se ha efectuado el *Experimento 62*, consistente en añadir peróxido de hidrógeno solo durante 30 segundos, para distintos flujos de adición, y ver como se comporta la evolución de la temperatura en estos primeros instantes de la reacción. Los resultados se hallan en la Fig. 4.60, y en la Tabla 4.26 se indican las condiciones y valores obtenidos para los tres casos estudiados:

Tabla 4.26 Condiciones del *Experimento 62*.

<i>Flujo (l/min)</i>	$T_{inicial}$ (°C)	$T_{máxima}$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	<i>Tiempo (s)</i>
0.455	19.03	27.99	8.96	180
0.344	19.05	25.42	6.37	220
0.187	20.27	23.78	3.51	190

Para el caso de la adición a mayor velocidad, la temperatura aumenta casi 9 °C en tres minutos, y debería pasar mucho tiempo para disminuirla y efectuar la siguiente adición, por este motivo se ha considerado que el sistema mediante tiempos de espera no es el idóneo.

#### ADICIÓN PROGRAMADA CON FLUJO VARIABLE.

Por último, se han llevado a cabo unos experimentos con una adición de peróxido previamente programada y variando los flujos de adición.

En primer lugar se han efectuado los *Experimentos 63 y 64* en las mismas condiciones, conectando el baño frío (a 6 °C) cuando se alcanzan los 35 °C, es decir 10 °C antes de la temperatura de referencia y con la combinación de flujos que se indica en la Tabla 4.27.

Tabla 4.27 Combinación de Flujos de adición para los *Experimentos 63 y 64*.

<i>Flujo (l/min)</i>	0.187	0.105	0.187	0.280	0.187	0.105
<i>Tiempo (min)</i>	1	3	2	1	1	4

Los resultados obtenidos se hallan en la Fig. 4.61. Para el *Experimento 63* se alcanza una temperatura máxima de 46.30 °C, pero cabe remarcar que la temperatura del interior del reactor empieza a descender antes de que finalice la adición de peróxido de hidrógeno. En este experimento, el fluido de la camisa se recircula a través del baño. Por este motivo se ha creído que podía resultar interesante repetir exactamente el mismo experimento, pero sin recirculación. De esta forma, la temperatura a la entrada de la camisa será siempre la del baño (6°C). Los resultados son los correspondientes al *Experimento 64*. En este caso la temperatura máxima alcanzada es de 46.13 °C. De la comparación de estos dos experimentos se puede deducir que durante la adición del peróxido, el efecto de la recirculación del fluido de la camisa es muy poco significativo. Cuando realmente se nota este efecto es al finalizar la reacción, en el experimento con recirculación la temperatura va disminuyendo paulatinamente, en cambio en el que el agua fría va entrando a temperatura constante, se produce un cambio brusco en la pendiente de la curva de temperatura. El tiempo de reacción es de alrededor de 13 minutos.

Por último se ha efectuado el *Experimento 65* con una combinación de flujos de adición más elevados y en unas condiciones de operación parecidas al *Experimento 64*.

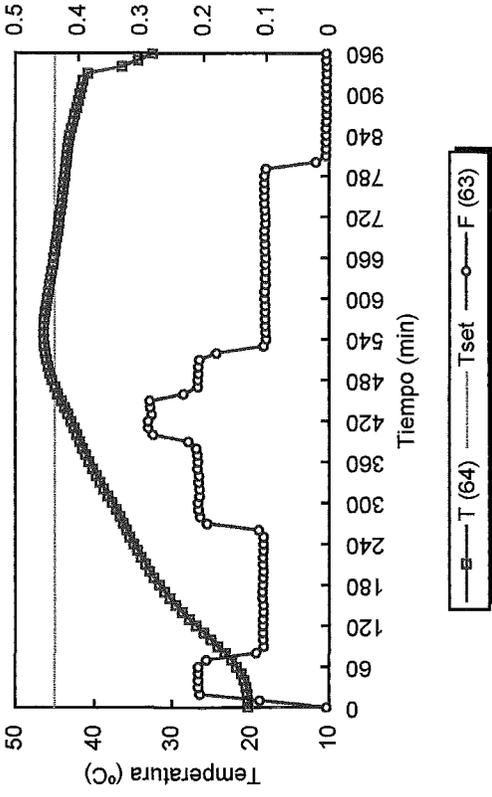
Tabla 4.28 Combinación de Flujos de adición para el *Experimento 65*.

<i>Flujo (l/min)</i>	0.395	0.105	0.395	0.105	0.455	0.344	0.280	0.187	0.105
<i>Tiempo (min)</i>	0.5	1	0.5	1	0.5	1	1	1	6

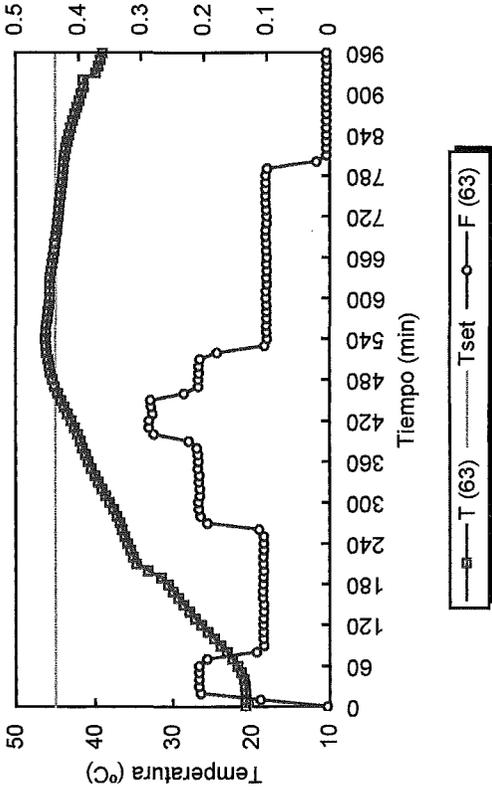
En este caso la temperatura máxima alcanzada es bastante superior a la prefijada (más de 5 °C), pero también en este caso la temperatura empieza a descender cuando aún se está en el periodo de adición. En cambio, en este caso el haber utilizado unos flujos mayores, ha permitido disminuir considerablemente el tiempo de reacción, que ha pasado a ser de unos 9.5 minutos.

Llegados a este punto, queda claro que para conseguir el objetivo de disminuir el tiempo de adición sin sobrepasar una temperatura de referencia prefijada, se deberá encontrar una combinación de flujos idónea.

Experimento 64



Experimento 63



Experimento 65

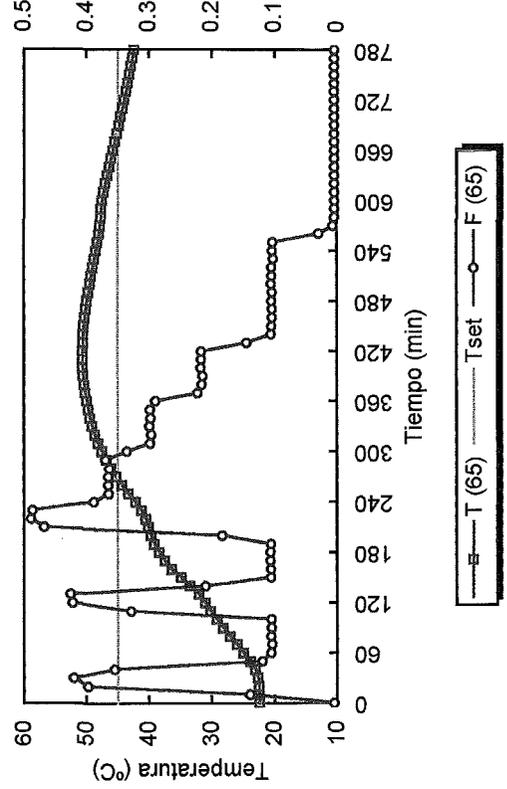


Fig. 4.61 Perfiles de temperatura y flujo para los Experimentos 63 a 65.

#### 4.2.4.8. Determinación de la combinación idónea de flujos de adición

Puesto que todas las variables que se han intentado manipular en los apartados anteriores no han dado resultados satisfactorios para controlar la temperatura del interior del reactor, en este apartado se prescindirá de todas ellas y se variará solamente el flujo de adición. Por lo tanto, a través de la camisa circulará un único fluido a temperatura ambiente, el peróxido de hidrógeno se adicionará a una temperatura parecida a la del interior del reactor, de forma que la única variable será la combinación de flujos de adición idónea.

En los experimentos realizados en el apartado anterior se ha comprobado que la posibilidad de combinaciones de flujo y tiempos de adición es infinita. Por este motivo, para decidir los experimentos a efectuar en este apartado, previamente se ha recurrido a la simulación. Por lo tanto solamente se efectuarán los experimentos que vía simulación permitan alcanzar los resultados deseados. Los experimentos simulados se encuentran en el apartado 4.3.3.3, de manera que se han introducido en el programa varias combinaciones de flujo consideradas como satisfactorias en la experimentación y simulación previa. De todas las simulaciones realizadas según este método, se han elegido tres experimentos cuyas condiciones de operación se encuentran en la Tabla 4.29.

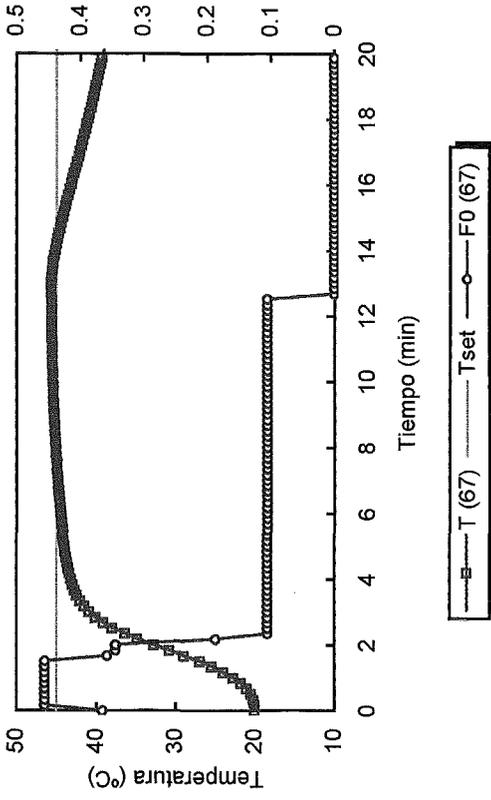
Tabla 4.29 Condiciones de operación de los Experimentos 66 a 68.

Experimento	$T$ (°C)	$T_J$ (°C)	$T_o$ (°C)	$F_o$ (l/min)	Tiempo (min)
66	19.50	19.95	20.35	0.455	1.5
				0.280	0.5
				0.105	11.36
67	20.00	20.28	20.40	0.455	1.5
				0.344	0.5
				0.105	10.85
68	20.09	20.05	19.92	0.455	2.10
				0.105	9.9

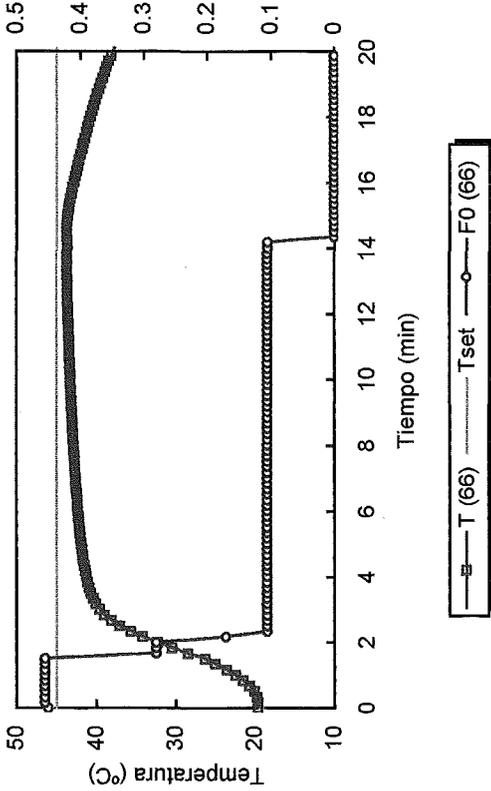
Los resultados para los tres experimentos se hallan en la Fig. 4.62. Para el Experimento 66, la temperatura máxima alcanzada es de 43.65 °C, mientras que la simulación había dado 44.8 °C (MATLAB 1), probablemente debido a la ganancia introducida.



Experimento 67



Experimento 66



Experimento 68

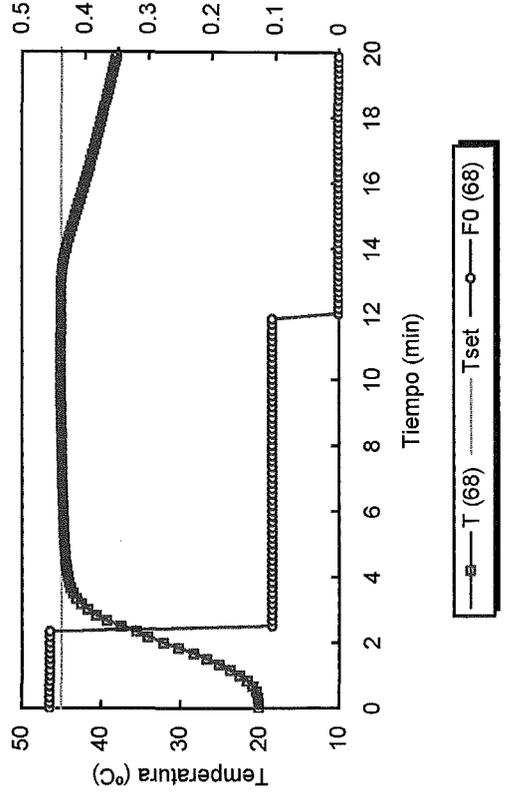


Fig. 4.62 Perfiles de temperatura y flujo para los Experimentos 66 a 68.

El tiempo de adición experimental ha sido de 13.46 minutos (si la toma de datos fuera exactamente cada 10 s el tiempo sería de 14.36 min., valor indicado en la Fig. 4.62). Puesto que no se ha alcanzado la temperatura de referencia, en el siguiente experimento se ha optado por utilizar un flujo intermedio mayor (ver Tabla 4.29), de forma que se reducirá el tiempo de adición. El resultado del *Experimento 67* se ajusta bastante bien al que se había previsto en la simulación (MATLAB 3). Se alcanza una temperatura máxima algo superior: 45.57 °C y el tiempo de adición experimental se reduce a 11.9 minutos (si la toma de datos fuera exactamente cada 10 s el tiempo sería de 12.69 min.). De todas formas se intenta mejorar el resultado alargando el tiempo de adición del flujo mayor y pasando a adicionar el flujo menor el resto del tiempo. El *Experimento 68* (MATLAB 8) llega a una temperatura máxima de 44.99 °C y el tiempo de adición disminuye hasta 12 minutos (valor coincidente con el correspondiente a la toma de datos cada 10 s). Las diferencias entre los tiempos reales obtenidos experimentalmente y los previstos en la programación de la Tabla 4.29 son debidas a que los cambios de flujo no son inmediatos, pasando por valores intermedios que no han sido previstos.

El *Experimento 68* prácticamente alcanza las expectativas puesto que comparado con el experimento tomado como más desfavorable (*Experimento 29*), en que el tiempo era de prácticamente 20 minutos se ha logrado disminuir considerablemente el tiempo de adición sin sobrepasar la temperatura de referencia prefijada.

De todas formas, el procedimiento seguido en los tres experimentos anteriores, a pesar de haberse basado en una simulación previa, las posibles combinaciones de flujo y tiempo de adición han sido introducidas manualmente gracias a la experiencia acumulada en los experimentos realizados anteriormente. Por este motivo se ha creído que sería conveniente utilizar algún sistema de optimización que dedujera la mejor combinación de flujos y tiempos de adición para conseguir el objetivo deseado. De esta forma se han utilizado programas de optimización basados en Algoritmos Genéticos para encontrar la mejor combinación posible. Se han realizado muchísimas ejecuciones (ver apartado 4.3.3.3) hasta encontrar las combinaciones correctas. De todas las simulaciones realizadas se han elegido cuatro experimentos que son los que cerrarán este trabajo. En todos los casos se ha programado la optimización de manera que el flujo pueda variar cada 30 segundos. Las condiciones de operación se hallan en la Tabla 4.30.

Los números que indican las combinaciones de flujo corresponden al voltaje de la bomba de adición, cada uno se corresponde con un valor de flujo (ver tabla 4.14).

Tabla 4.30 Condiciones de operación de los Experimentos 69 a 72.

Experimento	T (°C)	T <sub>r</sub> (°C)	T <sub>0</sub> (°C)	Flujos (V)
69	20.27	20.15	20.00	57573332222222222222222222222222
70	20.30	20.14	21.40	77273523222222222222222222222222
71	20.55	20.30	20.30	77273522222222222222222222222224
72	19.22	19.92	20.11	76744232222222222222222222222222

Los resultados obtenidos se encuentran en la Fig. 4.63. Los parámetros de interés como la temperatura máxima y el tiempo de adición se pueden comparar en la Tabla 4.31.

Tabla 4.31 Resultados para los Experimentos 69 a 72.

Experimento	T <sub>máxima</sub> (°C)	Tiempo de adición (min)
69	44.74	11.73 (12.27)
70	46.63	11.43 (12.13)
71	46.10	11.73 (11.68)
72	45.57	11.25 (12.27)

Los valores de tiempo de adición son los valores reales tomados en la planta experimentalmente, los valores entre paréntesis son los que deberían resultar según la combinación de flujos indicada en la Tabla 4.30 y, por lo tanto, los que se han programado en la planta experimental alargando la adición hasta conseguir introducir los 2 litros de peróxido. El desajuste es debido a que el cambio de flujo no es automático de un valor a otro pasando por valores intermedios, que no son contemplados al efectuar la programación. Por otra parte en la Fig. 4.62 los tiempos de adición corresponden a la suposición de que la toma de datos se ha efectuado cada 10 s, cuando en realidad en algunos casos se efectúa a los 9 s.

Los experimentos que dan mejores resultados son el 69 y el 72, puesto que se acercan bastante a la temperatura de referencia y logran disminuir el tiempo de adición. De esta forma se ha comprobado que sin tener en cuenta el sistema de refrigeración, solamente manipulando el flujo de adición de peróxido, la planta responde bien y se puede efectuar el control de la temperatura en el interior del reactor.

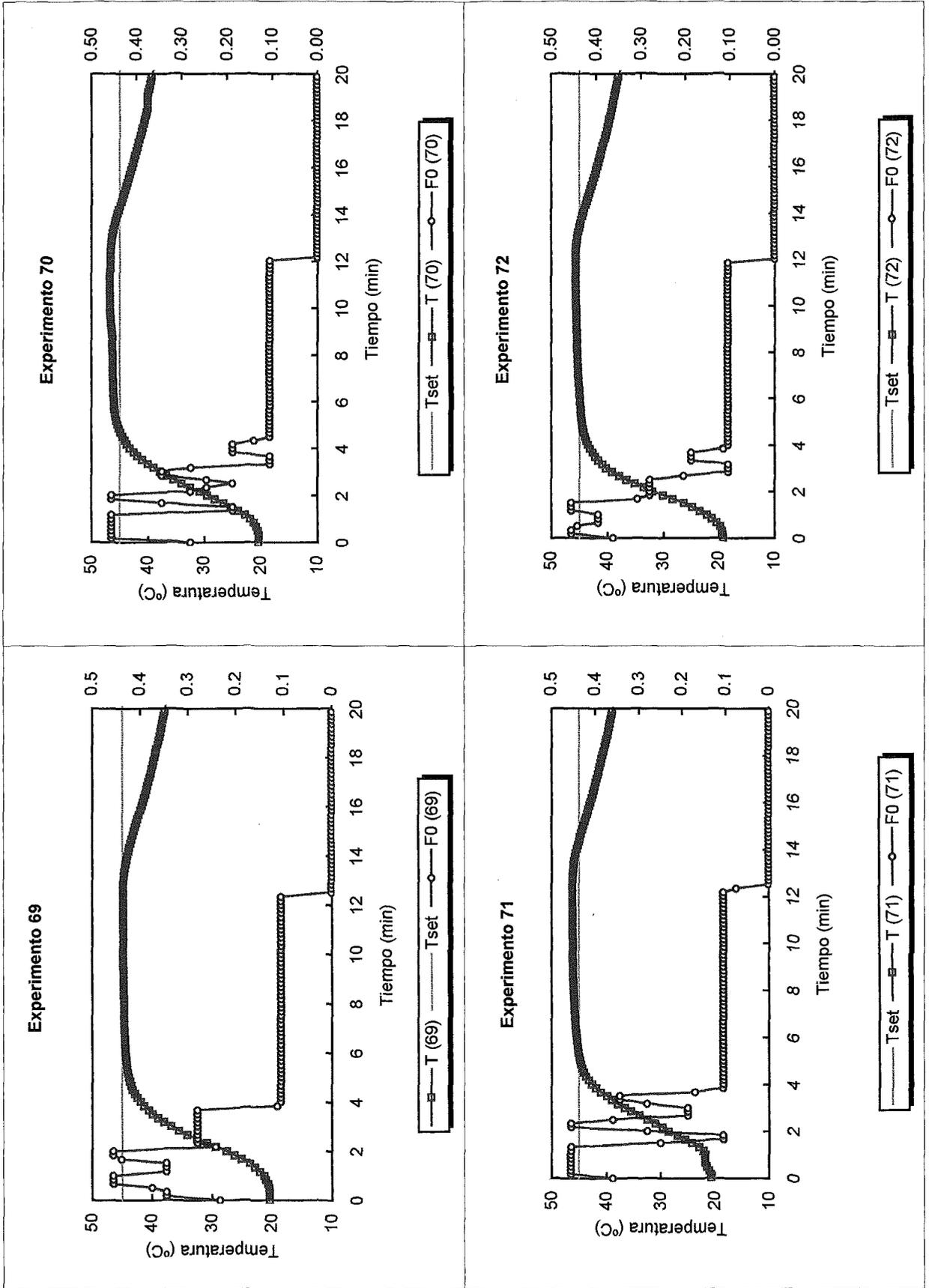


Fig. 4.63 Perfiles de temperatura y flujo para los Experimentos 69 a 72.

#### **4.2.5. Conclusiones**

En el apartado 4.2 se han presentado todos los experimentos realizados en este trabajo. Los experimentos sin reacción química (apartado 4.2.1) han permitido obtener los datos necesarios del comportamiento del reactor útiles, como se verá en el apartado 4.3, para llevar a cabo su simulación. Cabe remarcar que los experimentos se han ceñido a los dispositivos de que disponía la planta, sobretodo en cuanto al tema de control del fluido en la camisa, puesto que solo se disponía de válvulas todo/nada.

Respecto a los experimentos con reacción en los apartados 4.2.2 y 4.2.3 se han llevado a cabo experimentos con dos reacciones de comportamiento térmico muy distinto, intentando efectuar experimentos parecidos para los dos casos. Se comprueba que el control de la reacción poco exotérmica se consigue fácilmente, mientras que para la reacción muy exotérmica solamente se logra el control de la temperatura en el interior del reactor, cuando la planta opera de forma semicontinua. De igual forma el distinto comportamiento de los dos tipos de reacciones ha obligado a utilizar dos sistemas muy distintos (isotérmico y adiabático) para la determinación de la ecuación de Arrhenius. Esto ha permitido en el caso del estudio adiabático, llevar a cabo distintos tipos de ensayos, comprobando que el mejor funcionamiento se obtenía cuando la camisa se halla vacía (con aire) e introduciendo los dos reactivos simultáneamente.

Estas dos reacciones a su vez se pueden clasificar una como ácido-base y la otra como óxido-reducción. La primera se ha podido seguir mediante la variación de pH, obteniendo de esta forma simultáneamente a los perfiles de temperatura, los perfiles de concentración. En el segundo caso se ha efectuado el seguimiento mediante una sonda redox, pero el trabajo se ha basado mayormente en su estudio térmico.

Dado el interés de este estudio para la reacción exotérmica, se ha dedicado un apartado especial (4.2.4) a su funcionamiento en semicontinuo para poder determinar las mejores condiciones de operación (mínimo tiempo de adición de peróxido sin sobrepasar una temperatura prefijada). En este apartado una vez efectuado el estudio de la influencia de distintas variables se podría concluir, que en base a los experimentos que se han llevado a cabo:

- ♦ La influencia de la velocidad de agitación dentro de los márgenes estudiados no es significativa.

- ◆ La influencia de la temperatura de adición del reactivo en continuo no es relevante a no ser que exista una diferencia de temperatura muy elevada, y es más importante cuanto mayor es el flujo de adición.
- ◆ La influencia del resto de variables: velocidad de adición, concentración inicial de reactivos, temperatura inicial de reacción, es mucho más significativa.
- ◆ El control de la reacción mediante la temperatura del fluido de la camisa es prácticamente imposible.
- ◆ La única forma de controlar la reacción es mediante un flujo programado de adición.

### **4.3 Validación de los modelos matemáticos con datos experimentales**

En este apartado se han utilizado los datos obtenidos experimentalmente, y que han sido descritos con detalle en el apartado 4.2, para validar los modelos matemáticos elaborados.

Se omitirá relacionar los parámetros geométricos del reactor en cada experimento, puesto que para todos ellos son comunes, y han sido indicados en el apartado 3.1.1.1. De igual forma, los coeficientes de transmisión de calor que se utilizarán son los hallados en el apartado 4.2.1.1.

#### **4.3.1. Experimentos sin reacción**

Para la validación de los modelos matemáticos con datos experimentales se empezará con los experimentos más simples realizados calentando y enfriando agua, por tanto, sin tener en cuenta ninguna reacción química. Los experimentos corresponden a los apartados 4.2.1.1 y 4.2.1.2.

El primer caso (*Experimento 1*) consiste solamente en calentar agua (en el interior del reactor), mediante la circulación de agua caliente a través de la camisa. Las ecuaciones del modelo matemático quedarán reducidas a las del Balance de Energía. Para la masa reaccionante serán las ecuaciones (2.13) y (2.14), para la pared del reactor las ecuaciones (2.28) y (2.29), y para el fluido de la camisa (suponiendo comportamiento de mezcla perfecta) la ecuación (2.31). Respecto a los datos necesarios se utilizarán los mismos que en el experimento correspondiente (apartado 4.2.1.1).

*Datos para la simulación del Experimento 1:*

$$C_J = 1 \text{ kcal / kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$C_M = 0.2 \text{ kcal / kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$C_P = 1 \text{ kcal / kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$F_W = 0.00082 \text{ m}^3 / \text{min}$$

$$T = 31 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{J0} = 66.9 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_M = 31 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\rho = 1000 \text{ kg / m}^3$$

$$\rho_J = 1000 \text{ kg / m}^3$$

$$\rho_M = 2230 \text{ kg / m}^3$$

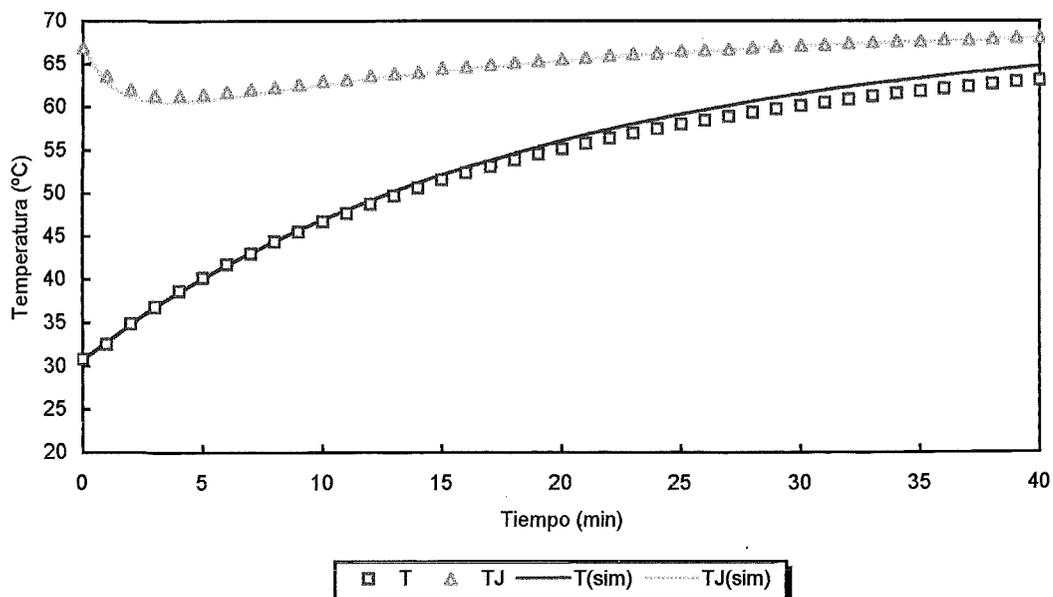


Fig. 4.64 Comparación del perfil de temperatura experimental y simulado (Exp. 1).

En la Figura 4.64 se indica los resultados obtenidos. Teniendo en cuenta la simplicidad del modelo matemático utilizado, los resultados simulados se ajustan bastante bien a los experimentales.

Respecto al *Experimento 2* los datos utilizados para la simulación son comunes al experimento anterior, excepto las temperaturas que son las indicadas en el apartado 4.2.1.2.

*Datos para la simulación del Experimento 2:*

$$T = 29 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{J0} = 70.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_M = 29 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

La simulación de este experimento ha resultado mucho más laboriosa, puesto que como ya se indicó en aquel apartado el comportamiento de la temperatura de la camisa, tanto a la entrada como a la salida no es el esperado. Por este motivo, las ecuaciones del modelo matemático son las mismas que para el *Experimento 1*, pero además se ha incorporado una ecuación de retardo para la temperatura de entrada de la camisa (ecuación 2.55) y también se ha introducido la ecuación del baño termostático correspondiente al agua fría (ecuación 2.54). Introduciendo estas dos ecuaciones se obtiene la representación de la Figura 4.65 (B), que se puede comparar con el resultado experimental (Fig. 4.65 (A)). Observando estas dos figuras se comprueba que la principal diferencia radica en las temperaturas de la camisa (la de entrada y la de salida), especialmente en el momento en que se produce el cambio de fluido caliente a fluido frío (zona de descenso de cada uno de los picos para la temperatura de entrada  $T_{J0}$ ). Para solucionar este problema se ha introducido en el programa de simulación un segundo retardo, en este caso a la salida de la camisa. El retardo para la temperatura de entrada del agua caliente y del agua fría es de 18 s. Respecto a los retardos de la temperatura a la salida de la camisa son de 12 s para la corriente de agua caliente y de 1 minuto para la del agua fría. Con esta modificación se ha obtenido la gráfica de la Fig. 4.65(C). Comparando esta figura con la Fig. 4.65(A) observamos que se ha mejorado el comportamiento de la temperatura de entrada de la camisa, pero el perfil no acaba de ser del mismo tipo, sobre todo en la zona en que se produce el cambio de fluidos.

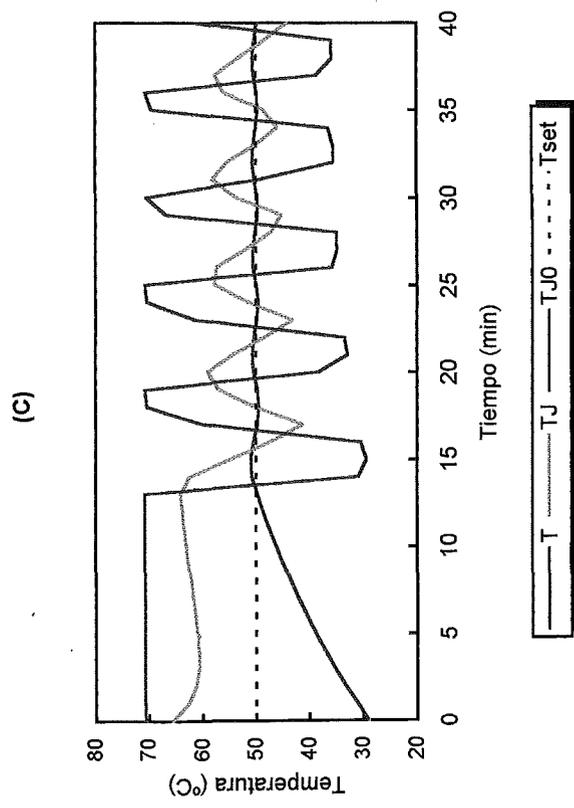
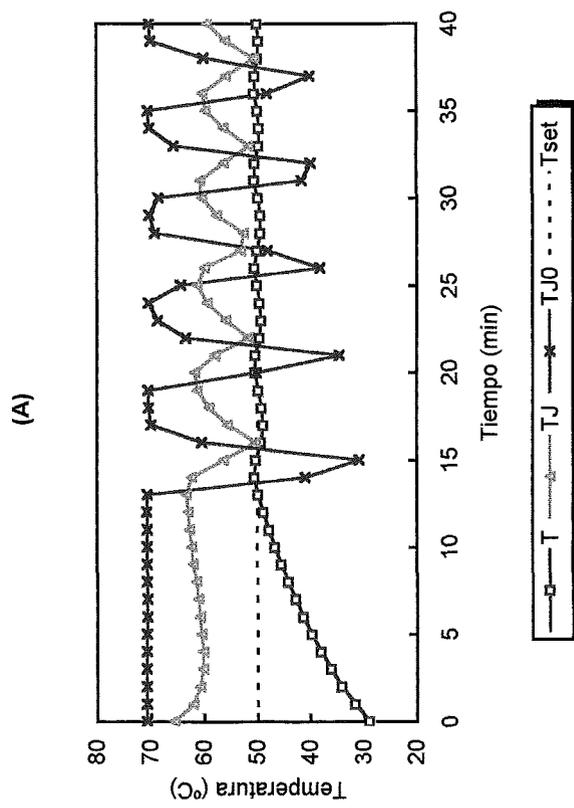
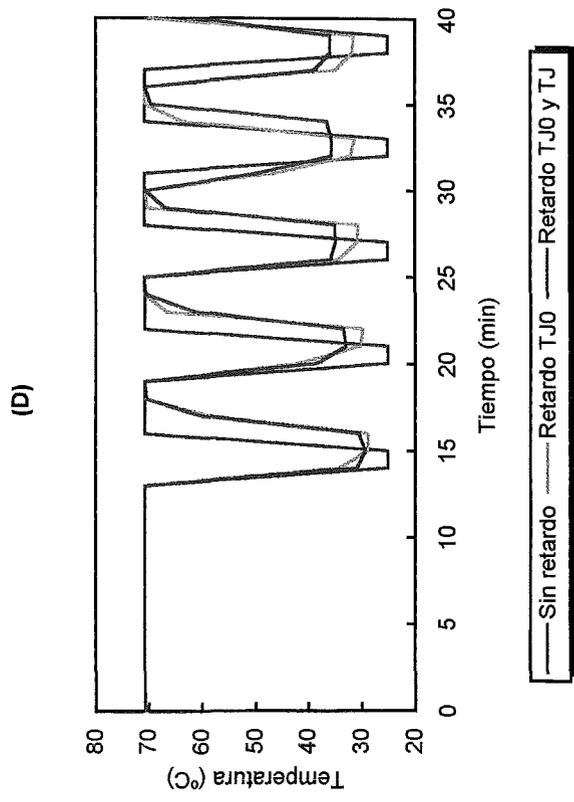
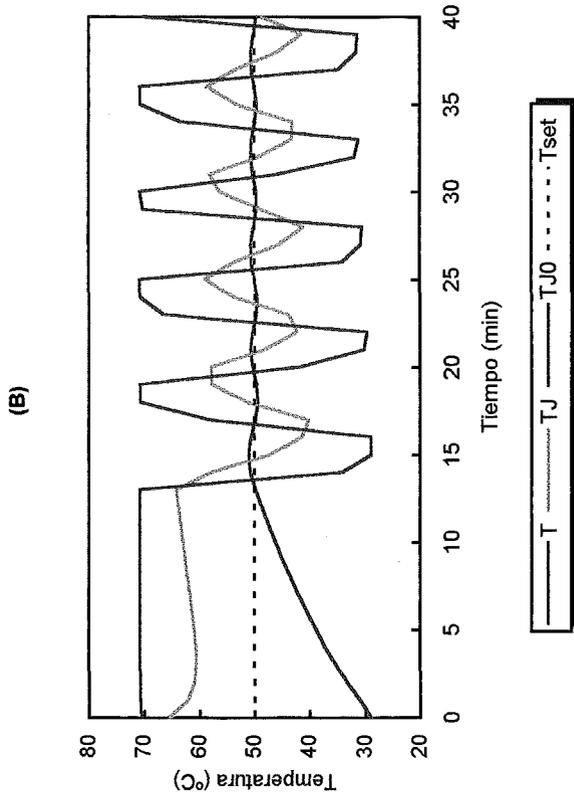


Fig. 4.65 Simulación del Experimento 2.

En la Fig. 4.65(D) se han comparado todos los casos simulados hasta aquí para la temperatura de entrada de la camisa ( $T_{J0}$ ). El perfil obtenido sin ningún retardo es el característico de un control todo-nada, la temperatura varía bruscamente de  $70.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  al cambiar el fluido de la camisa. Introduciendo el efecto de la recirculación a través del baño frío y los retardos en la temperatura de la camisa, se logra en cierta forma simular el efecto de la mezcla de fluidos caliente/frío, pero el perfil aún no se acaba de ajustar.

Llegados a este punto se ha optado por intentar utilizar otro modelo para el fluido de la camisa. Los programas utilizados hasta el momento consideraban que el fluido en el interior de la camisa tenía comportamiento de mezcla perfecta, por este motivo se ha intentado cambiar este modelo y combinarlo con el de flujo de pistón. Las ecuaciones correspondientes para el modelo de flujo de pistón se hallan descritas en el apartado 2.4.1.4. Durante el primer período en que la camisa esta llena únicamente con agua caliente el modelo utilizado sigue siendo el de mezcla perfecta.

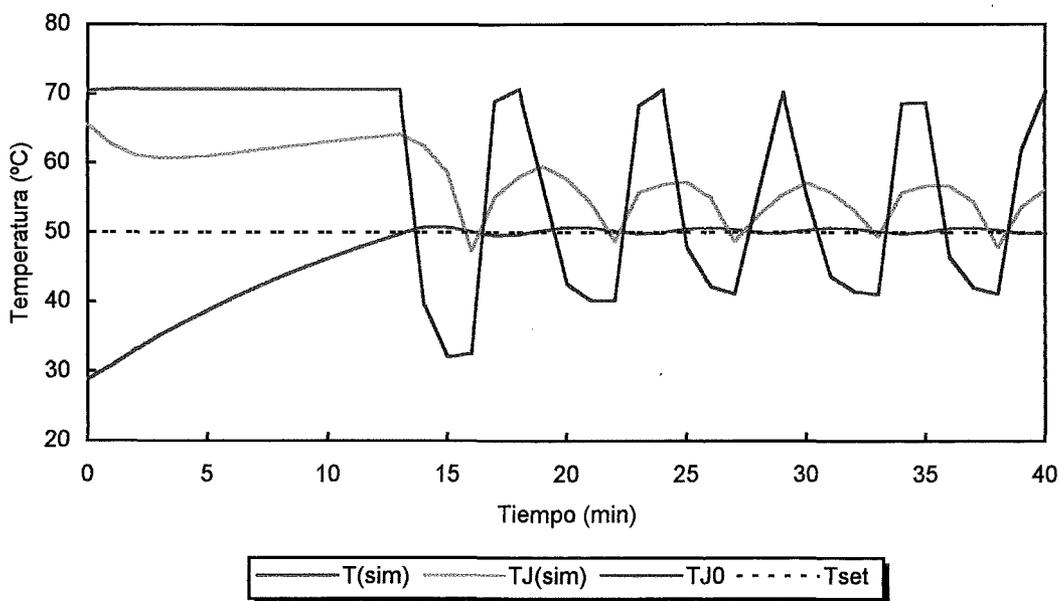


Fig. 4.66 Perfil de temperaturas simulado (Exp. 2).

Se utiliza la combinación de ambos modelos en el momento en que se introduce agua fría y, por tanto, se produce la mezcla de fluidos. En este instante, las ecuaciones (2.29) y (2.31) son sustituidas por las ecuaciones (2.42) a (2.44). Los resultados

obtenidos con esta simulación se encuentran representados en la Fig. 4.66. Puede observarse que ahora el comportamiento del modelo describe muy razonablemente el obtenido experimentalmente.

Para contrastar bien los resultados obtenidos, en la Fig. 4.67 se representan el perfil de temperaturas experimental y simulado para la temperatura del reactor y la de salida de la camisa.

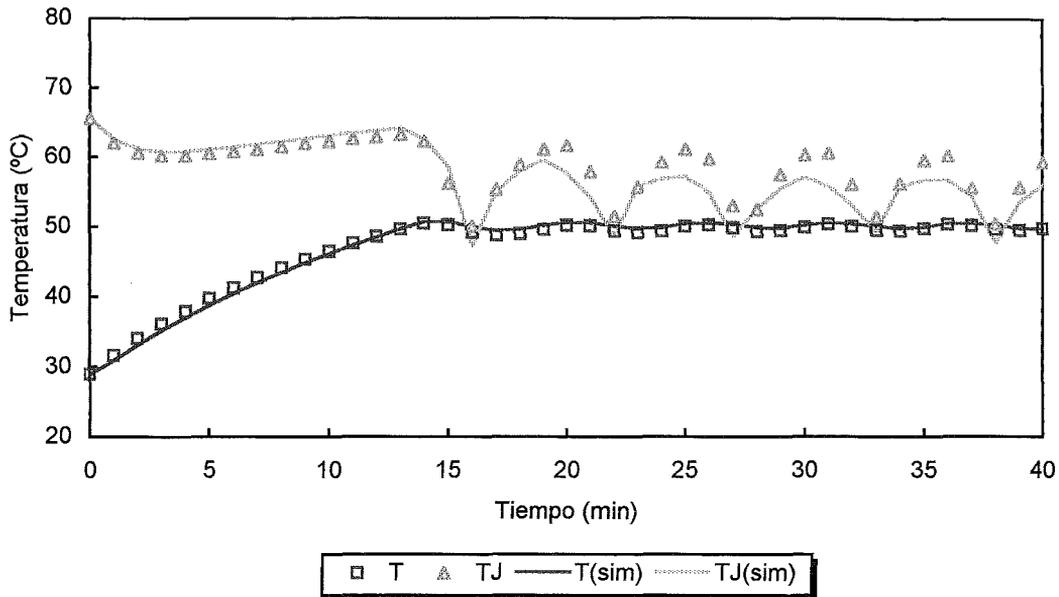


Fig. 4.67 Comparación del perfil de temperaturas experimental y simulado (Exp. 2).

Observando el gráfico se dan por satisfactorios los resultados obtenidos considerando comportamiento de mezcla perfecta para el agua caliente y de flujo de pistón para el agua fría. Se considera que cuando entra el agua caliente en la camisa se produce una mezcla prácticamente perfecta entre los dos fluidos. Si se observa la gráfica se comprueba un cambio brusco de pendiente cuando se produce el cambio de agua fría a agua caliente indicando que el cambio de fluido es prácticamente inmediato, tanto a la entrada como a la salida de la camisa (Fig. 4.67). En cambio, cuando se produce el cambio de agua caliente a agua fría el perfil tiene una forma redondeada, indicando un cambio de temperatura más lento (el comportamiento no se ajusta bien a un modelo de mezcla perfecta).

## Conclusiones

Habiendo realizado el calentamiento libre del agua y el calentamiento de agua bajo control y sus respectivas simulaciones, se ha llegado a la conclusión que cuando por la camisa circula un solo fluido (de calentamiento o de enfriamiento) como en el *Experimento 1*, su comportamiento se ajusta a un modelo de mezcla completa. En cambio cuando se produce un cambio de fluido como en el *Experimento 2*, la camisa tiene un comportamiento muy diferente debido a la mezcla de los dos fluidos. En este caso se utiliza una combinación de los modelos de mezcla perfecta y de flujo de pistón. En este caso además se han introducido las ecuaciones de retardo. Estas ecuaciones no son un retardo real de la sonda de temperatura, sino que vienen a englobar todas las desviaciones de la idealidad del comportamiento fluidodinámico del sistema. De todas formas estas anomalías afectan a los perfiles de temperatura de la camisa, pero el perfil de temperatura del interior del reactor se ve muy poco afectado por los cambios comentados.

En la Fig. 4.70 se ha representado la temperatura obtenida por simulación frente a los datos experimentales. Tanto para el *Experimento 1* como el *2* se comprueba que las rectas tienen un coeficiente de regresión muy próximo a 1, por lo que se puede dar el ajuste por satisfactorio.

### 4.3.2. Experimentos con la reacción de saponificación del acetato de etilo

En este punto se llevará a cabo la validación de los modelos matemáticos utilizando los datos correspondientes a los experimentos del apartado 4.2.2.

#### 4.3.2.1. Modo de operación discontinuo

En primer lugar se simularán los ensayos efectuados trabajando en modo de operación discontinuo (apartado 4.2.2.2). Para ello las ecuaciones del Balance de

Materia serán la (2.3), (2.5) y (2.7). Puesto que los experimentos se han llevado a cabo con transmisión de calor, las ecuaciones del Balance de Energía serán: (2.10), (2.13), (2.28), (2.29), y (2.31) cuando se considere modelo de mezcla perfecta en la camisa. Durante el periodo en que se considere comportamiento de flujo de pistón, las ecuaciones (2.29) y (2.31) serán sustituidas por las ecuaciones (2.42) a (2.44).

De los dos experimentos realizados en este modo de operación se presentará, como muestra del estudio realizado, solamente la simulación del *Experimento 8*, para que no resulte repetitivo.

*Datos para la simulación del Experimento 8:*

$c_{A0}$	=	0.67 M
$c_{B0}$	=	0.67 M
$C_J$	=	1 kcal / kg.°C
$C_M$	=	0.2 kcal / kg.°C
$C_P$	=	1 kcal / kg.°C
$F_W$	=	0.00082 m <sup>3</sup> / min
$T$	=	21.93 °C
$T_{set}$	=	35 °C
$T_{JC}$	=	62.07 °C
$T_{JF}$	=	15.39 °C
$T_{J0}$	=	61 °C
$T_J$	=	59.2 °C
$T_M$	=	21.93 °C
$\rho$	=	1000 kg / m <sup>3</sup>
$\rho_J$	=	1000 kg / m <sup>3</sup>
$\rho_M$	=	2230 kg / m <sup>3</sup>
$k_0$	=	1.03 x 10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> / kmol.s
$E_a$	=	9652.4 kcal / kmol
$R$	=	1.987 kcal / kmol.K
$\tau_{C0}$	=	24 s
$\tau_C$	=	48 s
$\tau_{F0}$	=	25.2 s
$\tau_F$	=	48 s

En la Figura 4.68 se comparan los resultados obtenidos por simulación con los resultados experimentales.

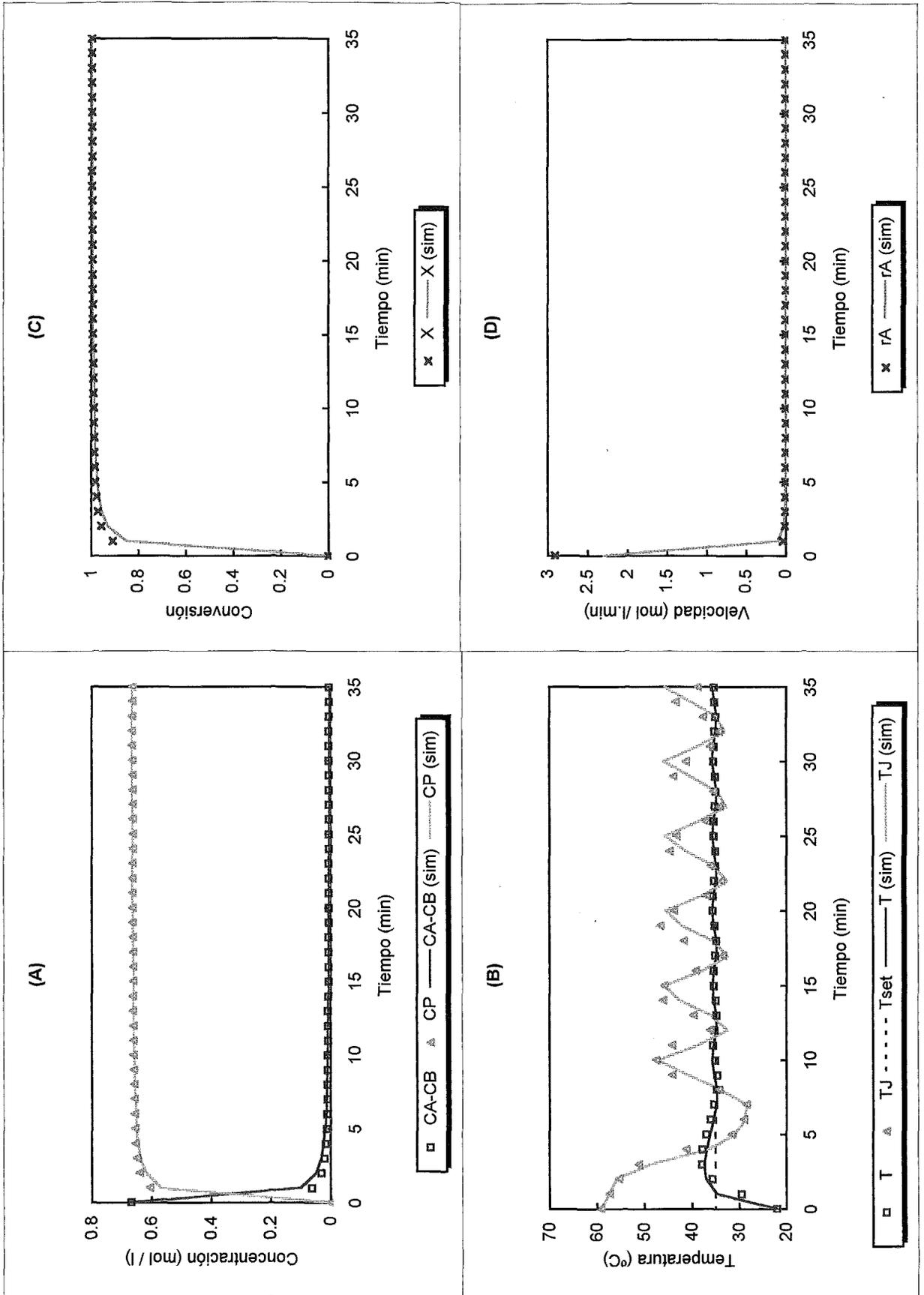


Fig. 4.68 Simulación del Experimento 8.

Las figuras (A) y (C) corresponden a la validación del Balance de Materia. Como puede observarse, tanto las concentraciones como la conversión se ajustan perfectamente, lo que demuestra que la medida experimental de pH ha permitido efectuar el seguimiento de la reacción. De igual forma se ajusta muy bien la figura (D) en la que se indica la evolución de la velocidad de reacción. Tal como se había indicado, se comprueba que la reacción es muy rápida.

En cuanto a la figura (B), correspondiente a la validación del Balance de Energía, se observa que se presentan ligeras desviaciones. La principal diferencia se presenta al comenzar el proceso, donde se aprecia diferencia en la rapidez con que aumenta la temperatura del reactor. Este problema podría ser debido a la dificultad en determinar la temperatura en el interior del reactor en el instante cero, puesto que aunque el proceso sea discontinuo, lleva un cierto tiempo la adición de los dos reactivos en el interior del reactor. Pasados los tres minutos iniciales, puesto que la reacción ha finalizado, el proceso pasa a ser similar al *Experimento 2*, ya discutido en el apartado anterior.

#### 4.3.2.2. Modo de operación semicontinuo

Los experimentos efectuados en este modo de operación se hallan descritos en el apartado 4.2.2.3. En este caso las ecuaciones para el Balance de Materia son la (2.4), (2.6) y (2.8). Respecto al Balance de Energía las ecuaciones son las mismas que las indicadas en el apartado anterior excepto la correspondiente a la masa reaccionante, es decir, se sustituye la ecuación (2. 10) por la (2. 12).

De los dos experimentos realizados en este modo de operación se presentará solamente la simulación del *Experimento 11*, para que no resulte repetitivo. En este caso, para la simulación muchos de los datos que se utilizan son los mismos del apartado anterior, por lo tanto, solo se indican aquellos que son distintos.

*Datos para la simulación del Experimento 11:*

$$c_{A0} = 2 \text{ M}$$

$$c_{B0} = 1 \text{ M}$$

$$c_{B1} = 1 \text{ M}$$

Las figuras (A) y (C) corresponden a la validación del Balance de Materia. Como puede observarse, tanto las concentraciones como la conversión se ajustan perfectamente, lo que demuestra que la medida experimental de pH ha permitido efectuar el seguimiento de la reacción. De igual forma se ajusta muy bien la figura (D) en la que se indica la evolución de la velocidad de reacción. Tal como se había indicado, se comprueba que la reacción es muy rápida.

En cuanto a la figura (B), correspondiente a la validación del Balance de Energía, se observa que se presentan ligeras desviaciones. La principal diferencia se presenta al comenzar el proceso, donde se aprecia diferencia en la rapidez con que aumenta la temperatura del reactor. Este problema podría ser debido a la dificultad en determinar la temperatura en el interior del reactor en el instante cero, puesto que aunque el proceso sea discontinuo, lleva un cierto tiempo la adición de los dos reactivos en el interior del reactor. Pasados los tres minutos iniciales, puesto que la reacción ha finalizado, el proceso pasa a ser similar al *Experimento 2*, ya discutido en el apartado anterior.

#### 4.3.2.2. Modo de operación semicontinuo

Los experimentos efectuados en este modo de operación se hallan descritos en el apartado 4.2.2.3. En este caso las ecuaciones para el Balance de Materia son la (2.4), (2.6) y (2.8). Respecto al Balance de Energía las ecuaciones son las mismas que las indicadas en el apartado anterior excepto la correspondiente a la masa reaccionante, es decir, se sustituye la ecuación (2. 10) por la (2. 12).

De los dos experimentos realizados en este modo de operación se presentará solamente la simulación del *Experimento 11*, para que no resulte repetitivo. En este caso, para la simulación muchos de los datos que se utilizan son los mismos del apartado anterior, por lo tanto, solo se indican aquellos que son distintos.

*Datos para la simulación del Experimento 11:*

$$c_{A0} = 2 \text{ M}$$

$$c_{B0} = 1 \text{ M}$$

$$c_{BI} = 1 \text{ M}$$

$$\begin{aligned}c_{A1} &= 0 \text{ M} \\F_0 &= 44.7 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{min} \\V_0 &= 2.68 \text{ l} \\T &= 26.03 \text{ }^\circ\text{C} \\T_{set} &= 35 \text{ }^\circ\text{C} \\T_{JC} &= 62.07 \text{ }^\circ\text{C} \\T_{JF} &= 15.39 \text{ }^\circ\text{C} \\T_{J0} &= 61 \text{ }^\circ\text{C} \\T_J &= 58.01 \text{ }^\circ\text{C} \\T_0 &= 21.83 \text{ }^\circ\text{C} \\T_M &= 26.03 \text{ }^\circ\text{C} \\\tau_{C0} &= 48 \text{ s} \\\tau_C &= 60 \text{ s} \\\tau_{F0} &= 18 \text{ s} \\\tau_F &= 60 \text{ s}\end{aligned}$$

Los resultados obtenidos al efectuar la simulación se hallan representados en la Figura 4.69. El perfil de temperaturas (A), con la incorporación de retardos se ajusta francamente bien, tal como se comprueba en la Fig. 4.70. En la figura (B) se representan los perfiles de concentración. En este caso el ajuste es muy bueno, dándose por validado el modelo matemático, y también la determinación de las concentraciones a partir de las medidas de pH, según las ecuaciones del apartado 3.2.2 (Grau y Puigjaner, 1999 ). La figura (D) indica la ampliación del perfil de concentración del NaOH, que se añade de forma continua. El ajuste es muy razonable si se tiene en cuenta que la escala está muy ampliada, tal como puede comprobarse en la Fig. 4.71. Durante los primeros y últimos 20 minutos, aparece mayor acumulación en el proceso experimental, y en la zona intermedia es a la inversa. El pico inicial, aproximadamente a los 2 minutos, también aparece en la simulación. Este punto coincide con el máximo de la velocidad de reacción (ver Figura 4.69(C)). En este caso, la velocidad simulada se mantiene hasta el minuto 25 por debajo de la experimental. Este comportamiento es lógico teniendo en cuenta la relación entre la concentración de reactivos y la velocidad, y comparando las gráficas (C) y (D). Precisamente, en el momento en que se acerca el final de la adición (alrededor del minuto 25), la velocidad simulada es superior a la experimental, puesto que la acumulación de NaOH también cambia de sentido.

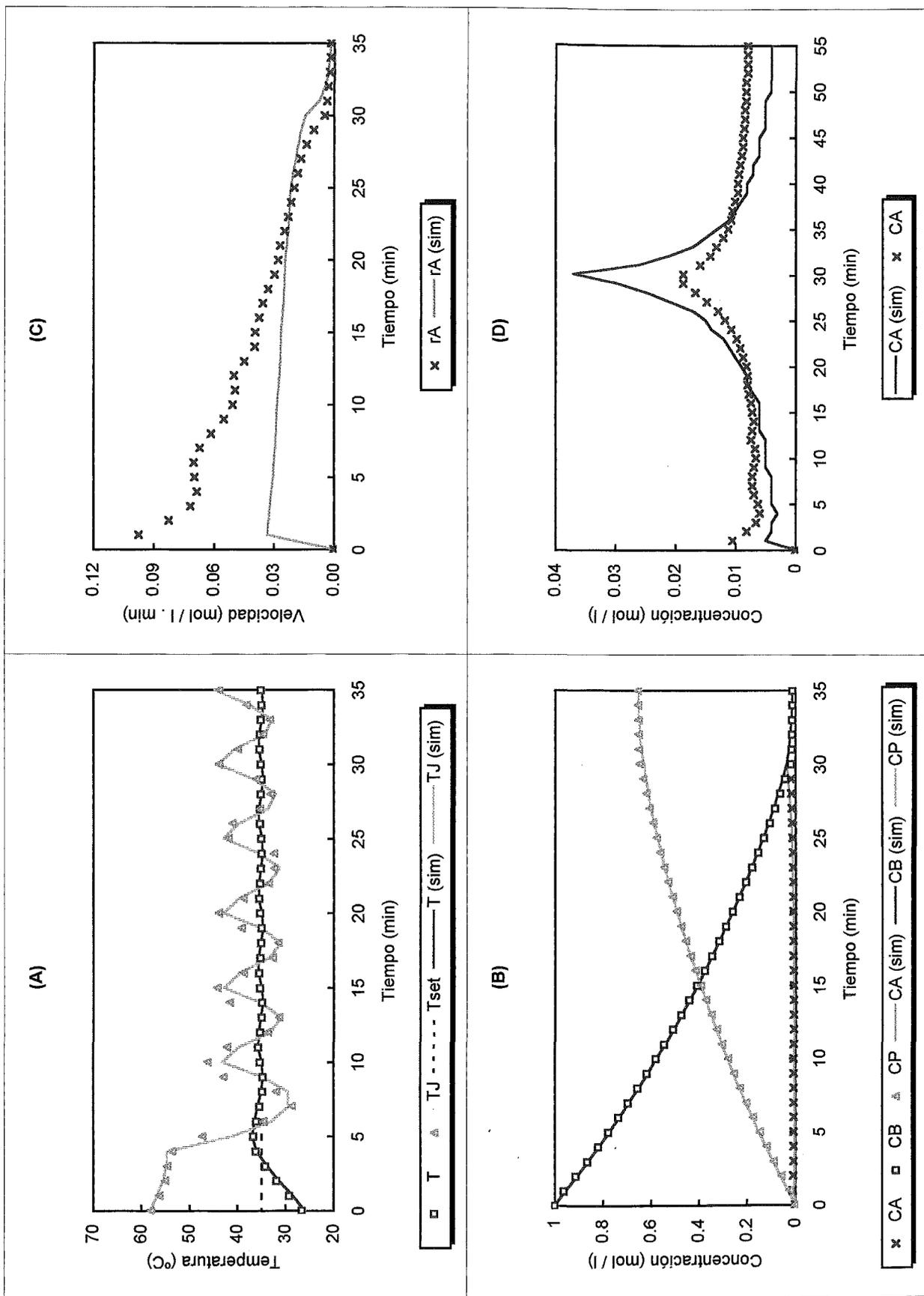


Fig. 4.69 Simulación del Experimento 11.

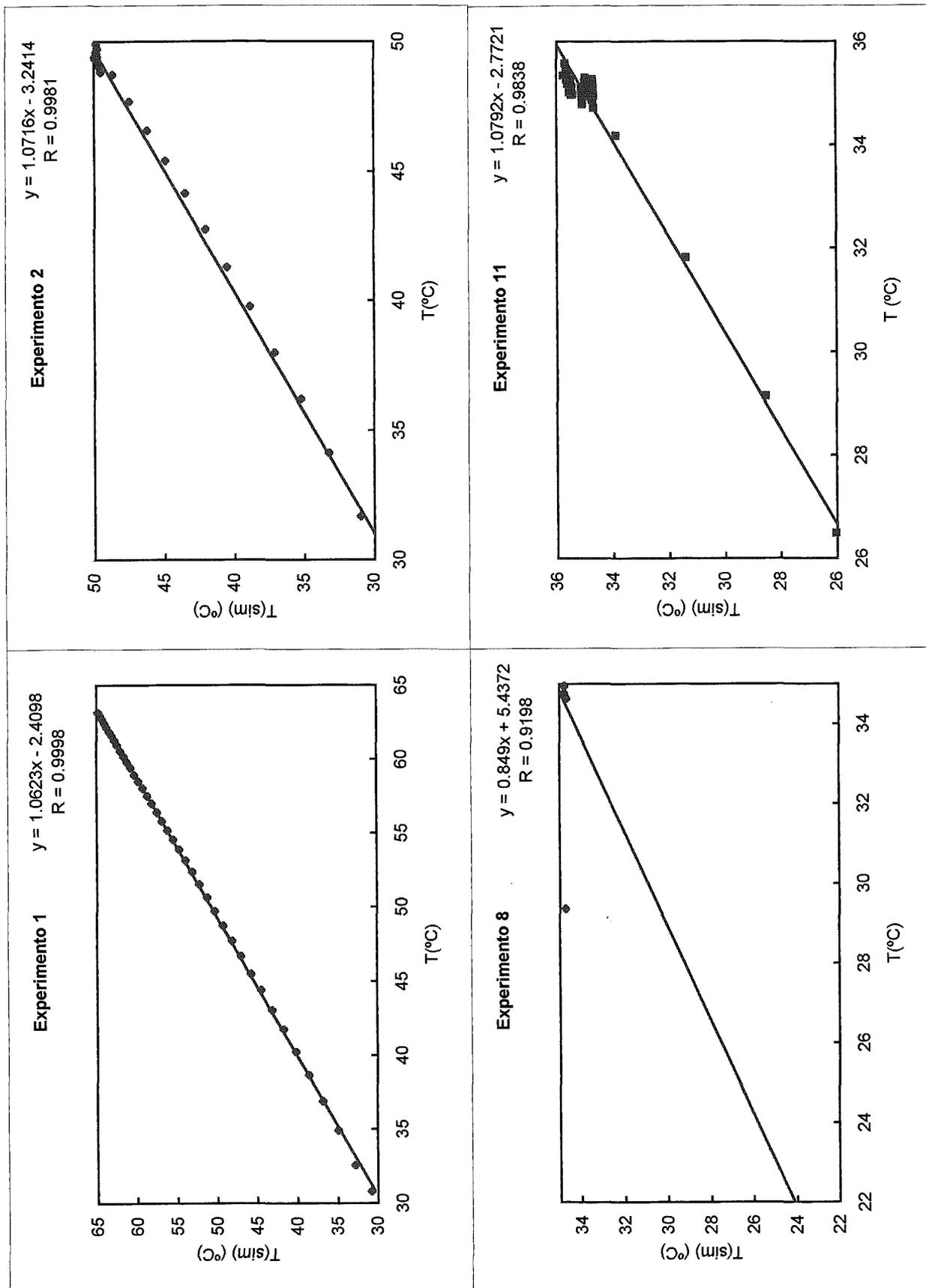


Fig. 4.70 Comprobación del ajuste de los modelos matemáticos para los Experimentos 1, 2, 8 y 11.

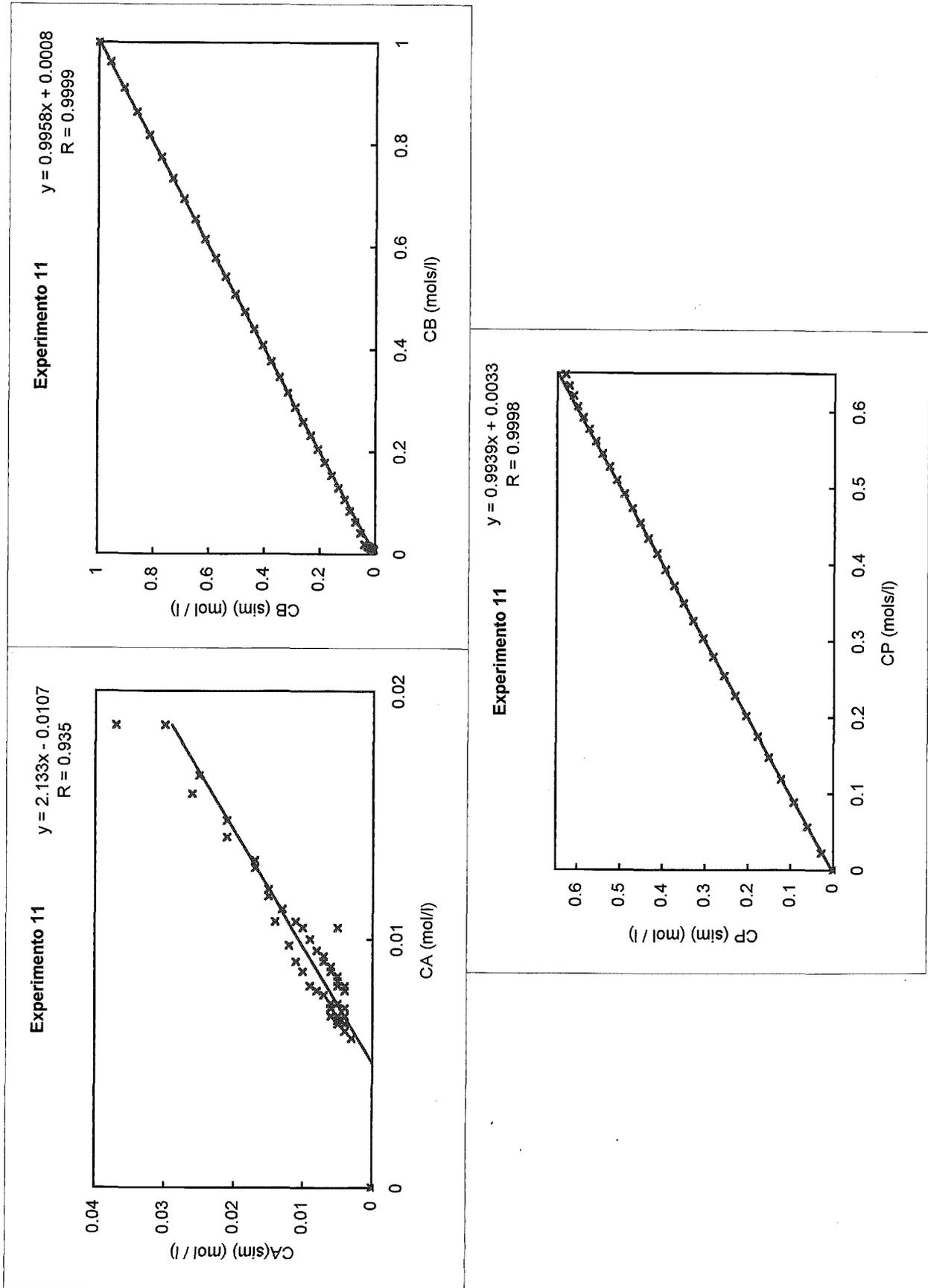


Fig. 4.71 Comprobación del ajuste entre las concentraciones experimental y simulada para el Experimento 11.

### 4.3.3. Experimentos con la reacción de oxidación del tiosulfato de sodio con peróxido de hidrógeno

En este apartado se utilizarán los datos experimentales obtenidos en el apartado 4.2.3 y 4.2.4 para llevar a cabo la validación de los modelos matemáticos.

#### 4.3.3.1. Modo de operación discontinuo

En primer lugar se utilizarán los datos experimentales obtenidos en el modo de operación discontinuo y operando adiabáticamente (apartado 4.2.3.1). Concretamente se llevará a cabo la simulación de los *Experimentos 21 a 24*. Las ecuaciones del Balance de Materia serán las correspondientes a un reactor discontinuo: (2.3), (2.5) y (2.7). Por tratarse de un sistema adiabático, las ecuaciones del Balance de Energía quedarán reducidas a la del interior del reactor (2.26). Se trata por tanto de un modelo matemático relativamente simple. Sin embargo, ha sido necesario para el buen ajuste de las curvas la introducción de una ecuación de retardo (2.55), que se aplica directamente sobre la evolución de la temperatura del reactor. Este retardo va siendo cada vez inferior a medida que la temperatura inicial del experimento aumenta.

*Datos para la simulación de los Experimentos 21 a 24:*

$$c_{A0} = 0.45 \text{ M}$$

$$c_{B0} = 0.3 \text{ M}$$

$$T = \text{Según el experimento (Tabla 4.7)}$$

$$\Delta H_r = -137000 \text{ kcal / kmol}$$

$$k_0 = 6.85 \times 10^{11} \text{ m}^3 / \text{kmol.s}$$

$$E_a = 9200 \text{ kcal / kmol}$$

$$R = 1.987 \text{ kcal / kmol.K}$$

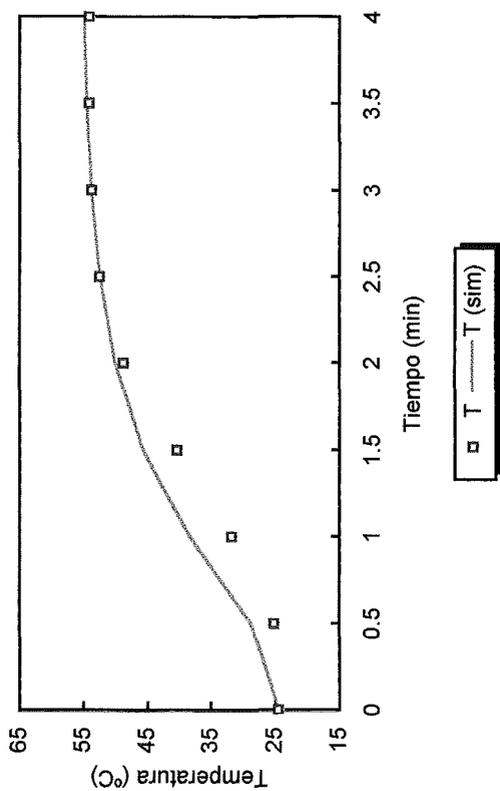
$$\tau_{21} = 66 \text{ s}$$

$$\tau_{22} = 48 \text{ s}$$

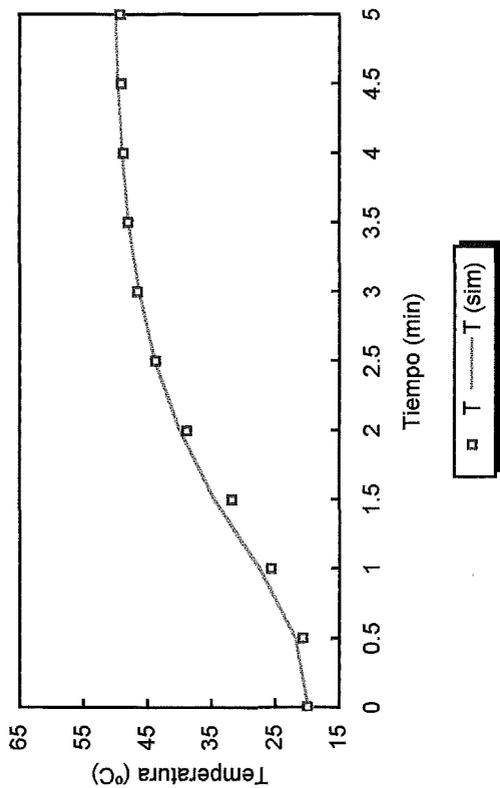
$$\tau_{23} = 41 \text{ s}$$

$$\tau_{24} = 36 \text{ s}$$

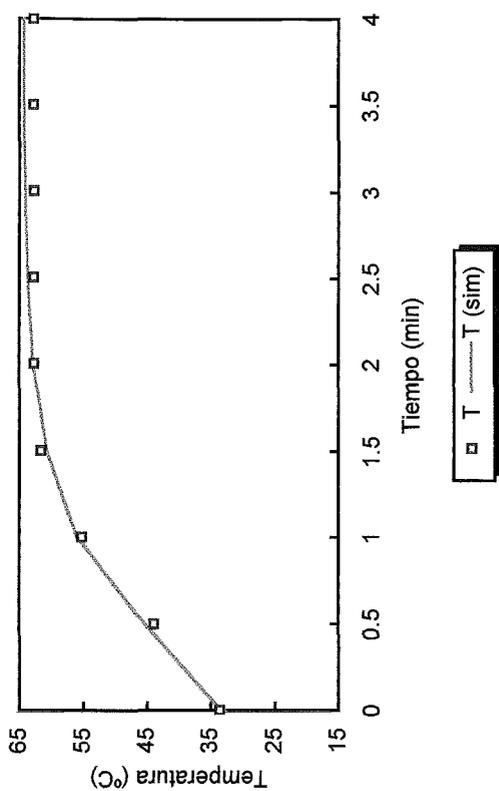
Experimento 22



Experimento 21



Experimento 24



Experimento 23

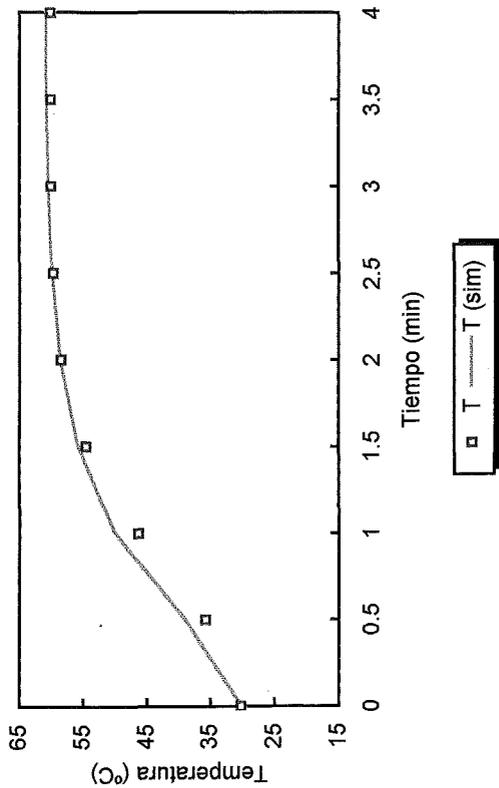


Fig. 4.72 Perfil de temperaturas experimental y simulado de los Experimentos 21 a 24.

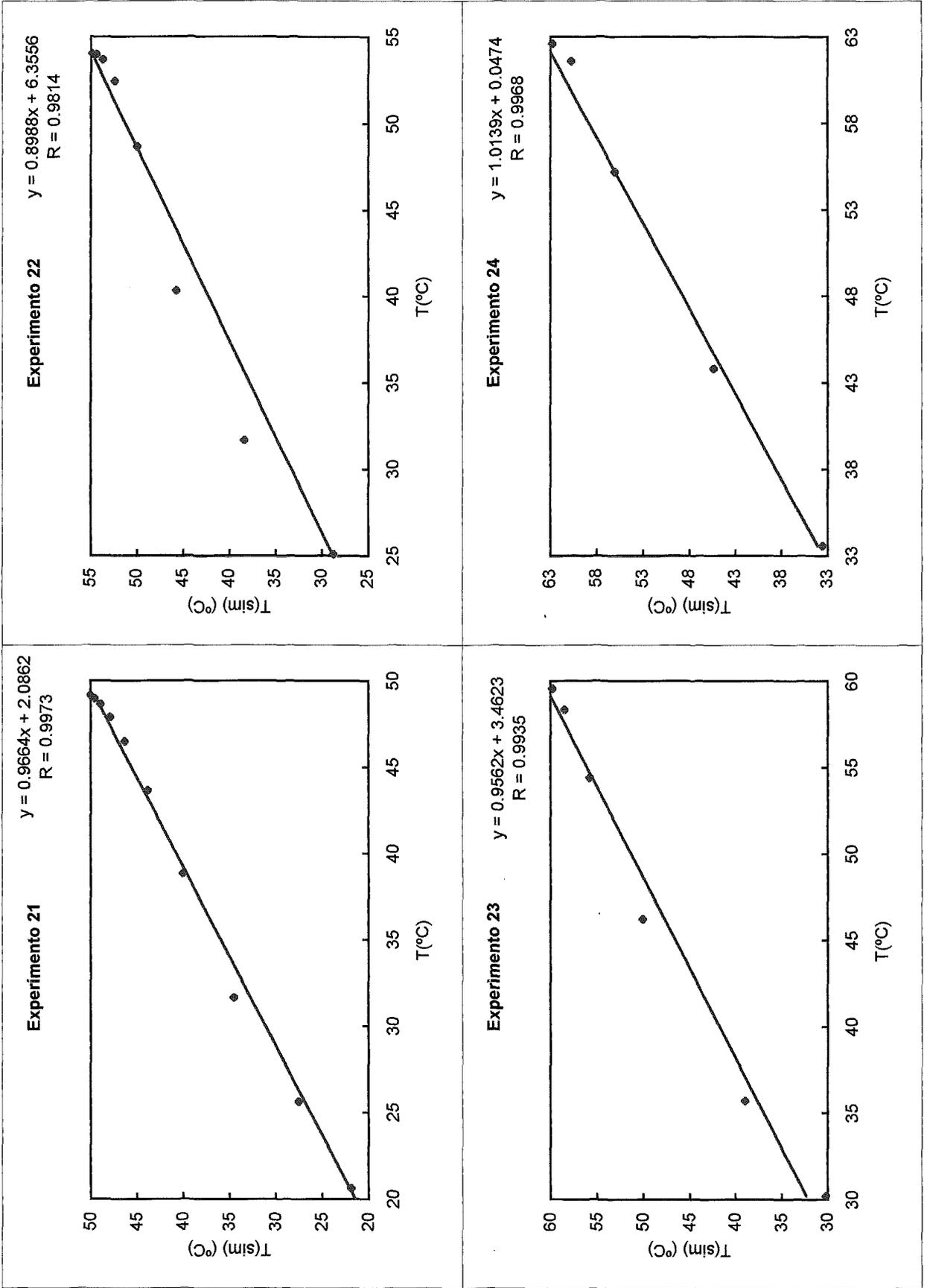


Fig. 4.73 Comprobación del ajuste entre la temperatura simulada y experimental para los Experimentos 21 a 24.

En la Fig. 4.72 se ha representado el perfil de temperatura experimental y simulado para los cuatro experimentos (del 21 al 24). Únicamente el *Experimento 22* muestra una zona de desviación apreciable, tal como se comprueba en la Fig. 4.73.

Respecto a los perfiles de concentración se hallan representados en la Fig. 4.74. Se comprueba que las desviaciones en este caso son muy importantes. Una posible explicación viene dada por el hecho de que los datos de concentración experimentales no se han determinado por medida experimental de alguna magnitud física, sino a partir de la medida de la temperatura utilizando las ecuaciones (3.25) a (3.28). En cambio las concentraciones obtenidas por simulación se han determinado a partir de las ecuaciones (2.3) a (2.7) y (3.38). Por ello se ha procedido a determinar las concentraciones simuladas del mismo modo que las experimentales (3.25 a 3.28), pero utilizando la temperatura hallada a partir del modelo matemático y utilizando el programa de simulación realizado. El resultado es el que se indica en la Fig. 4.75. En este caso los perfiles, tanto para reactivos como para productos son razonablemente satisfactorios.

Por otra parte en la Fig. 4.76 se ha representado la evolución de la velocidad y conversión (ya comentada en el apartado 4.2.3.1, Fig. 4.36) experimental y simulada.

#### 4.3.3.2. Modo de operación semicontinuo

En este punto se llevará a cabo la simulación de los experimentos efectuados en el apartado 4.2.4. En dicho apartado se ha efectuado un número elevado de experimentos, y por este motivo resultaría repetitivo simularlos todos. Tomando como referencia los experimentos efectuados en el punto 4.2.4.1, en los que se han estudiado siete posibles flujos de alimentación, se ha optado por llevar a cabo la simulación de tres de ellos con caudales representativos. Concretamente se tomarán como referencia los *Experimentos 29* (0.105 l/min), *31* (0.280 l/min) y *34* (0.455 l/min).

El objetivo de este apartado es utilizar la simulación para poder encontrar la mejor combinación de flujos posible. Por lo tanto no se tratará de simular todos los experimentos efectuados, sino simplemente de validar los tres indicados, para poder utilizar el modelo matemático en simulaciones que sirvan de orientación en la elección de los experimentos finales a realizar.

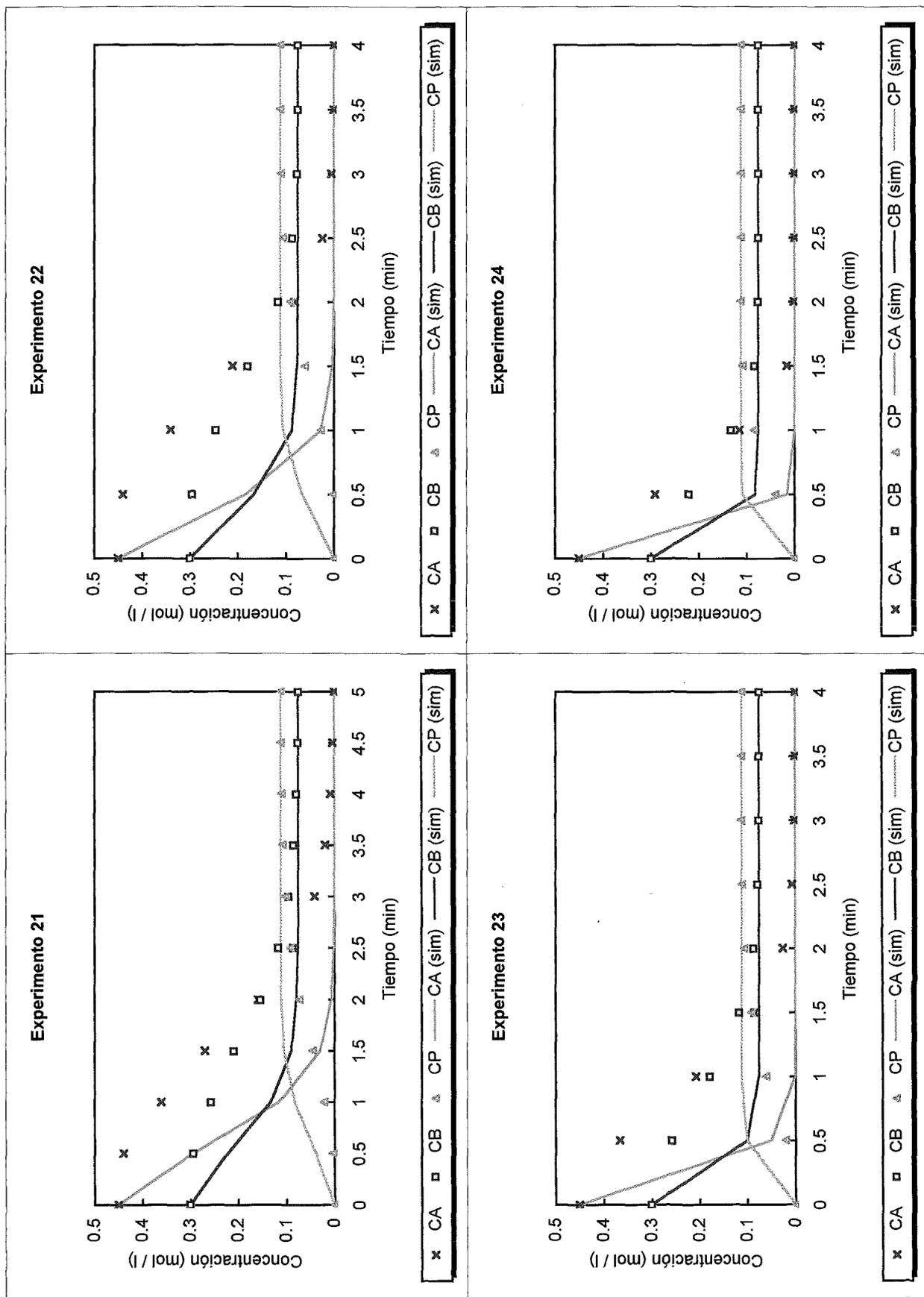
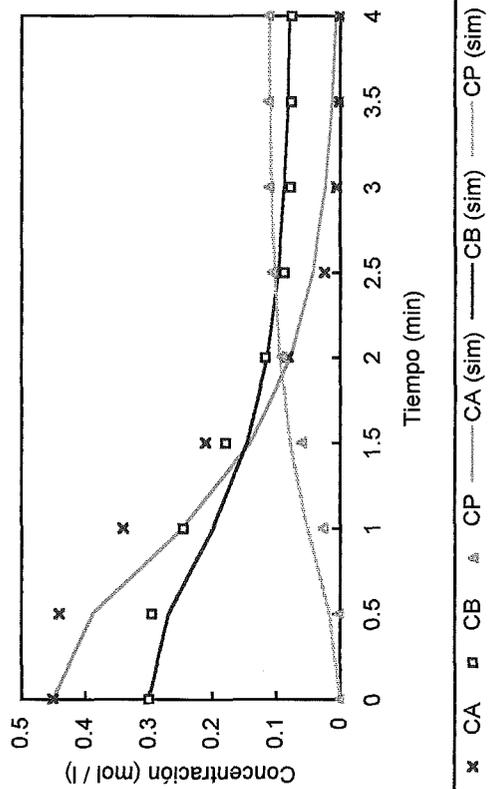
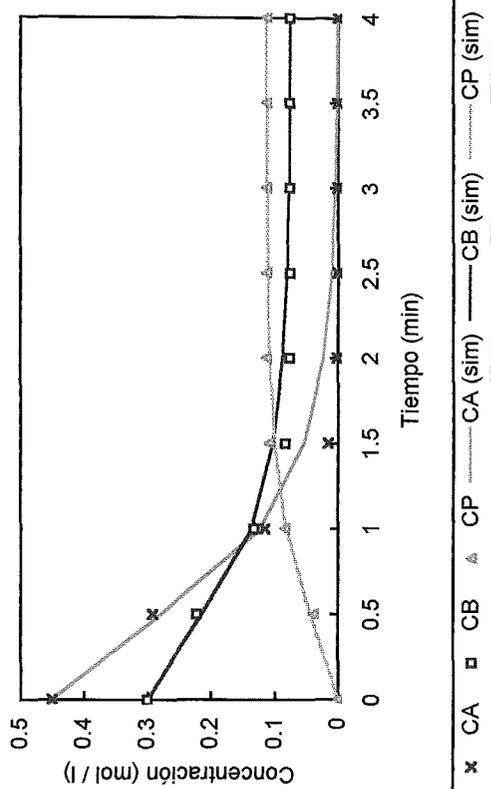


Fig. 4.74 Perfil de concentraciones experimental y simulado (via FORTRAN).

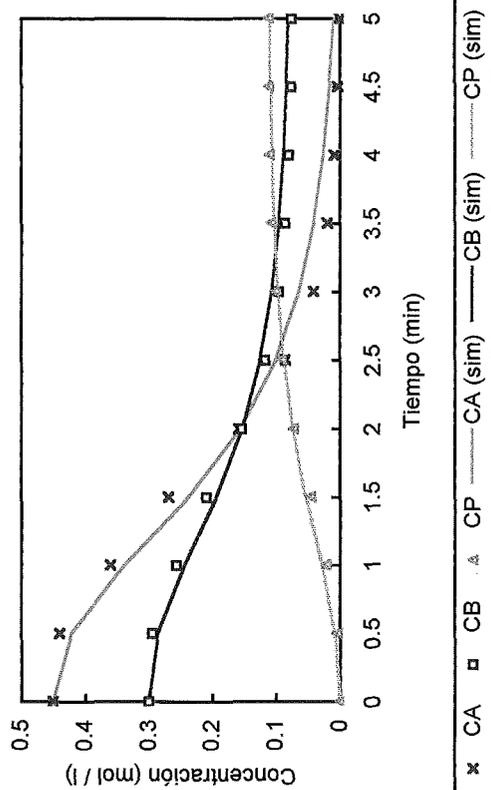
Experimento 22



Experimento 24



Experimento 21



Experimento 23

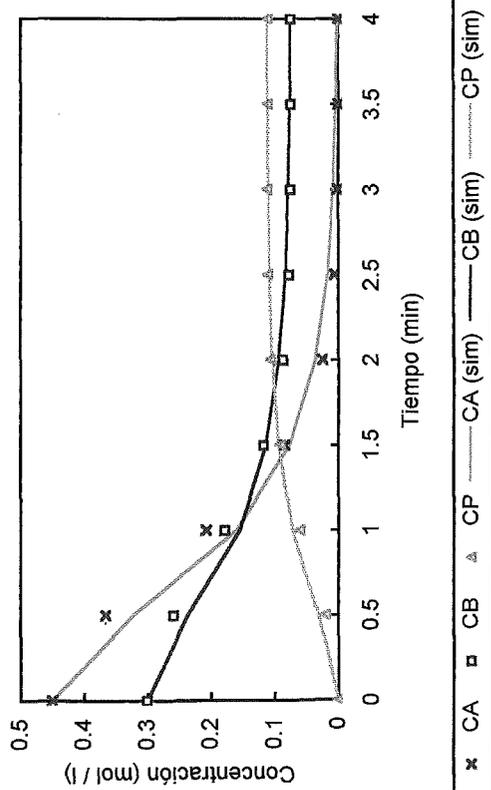


Fig. 4.75 Perfil de concentraciones experimental y simulado.

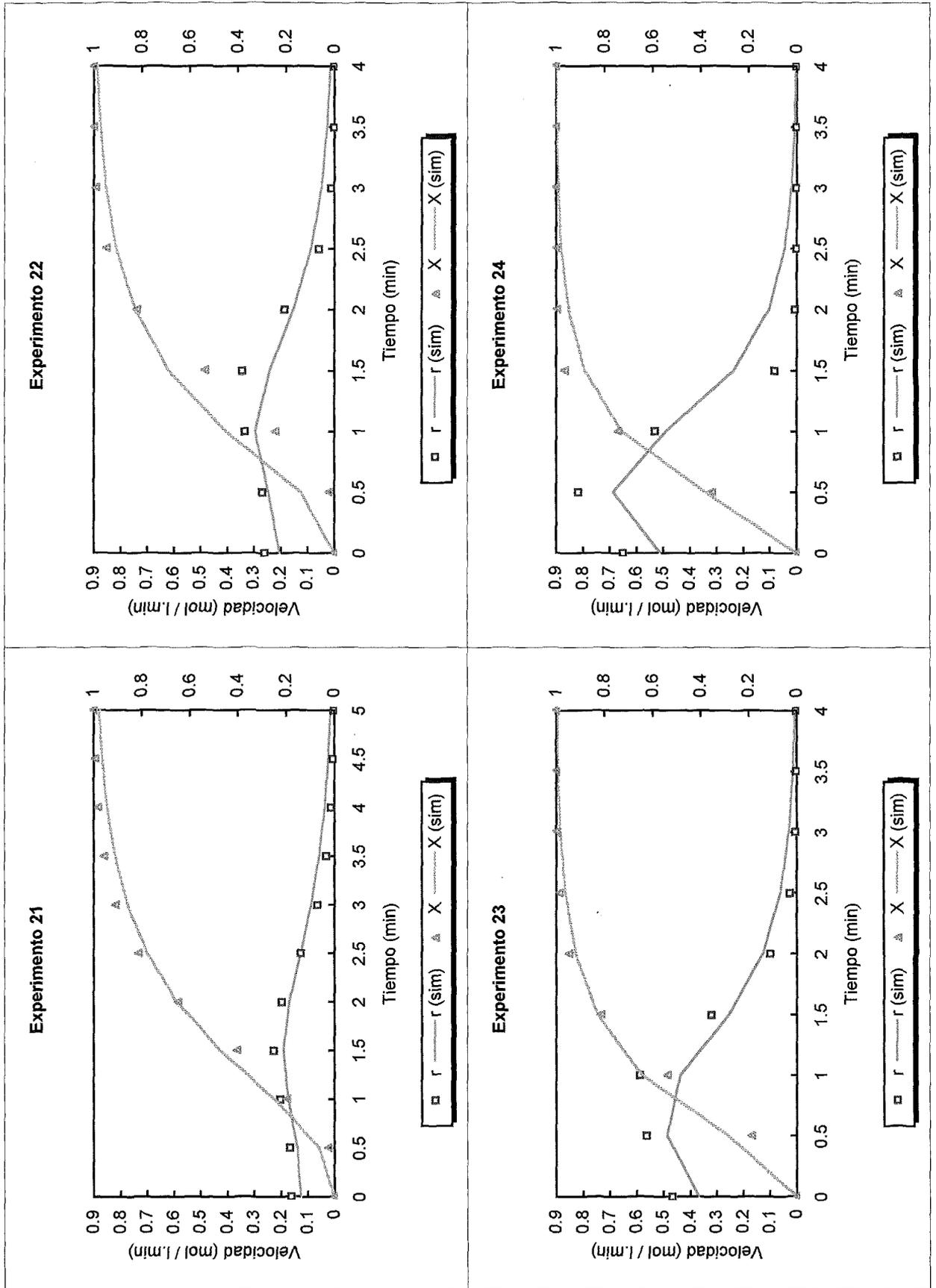


Fig. 4.76 Perfil de velocidad y conversión experimentales y simulados.



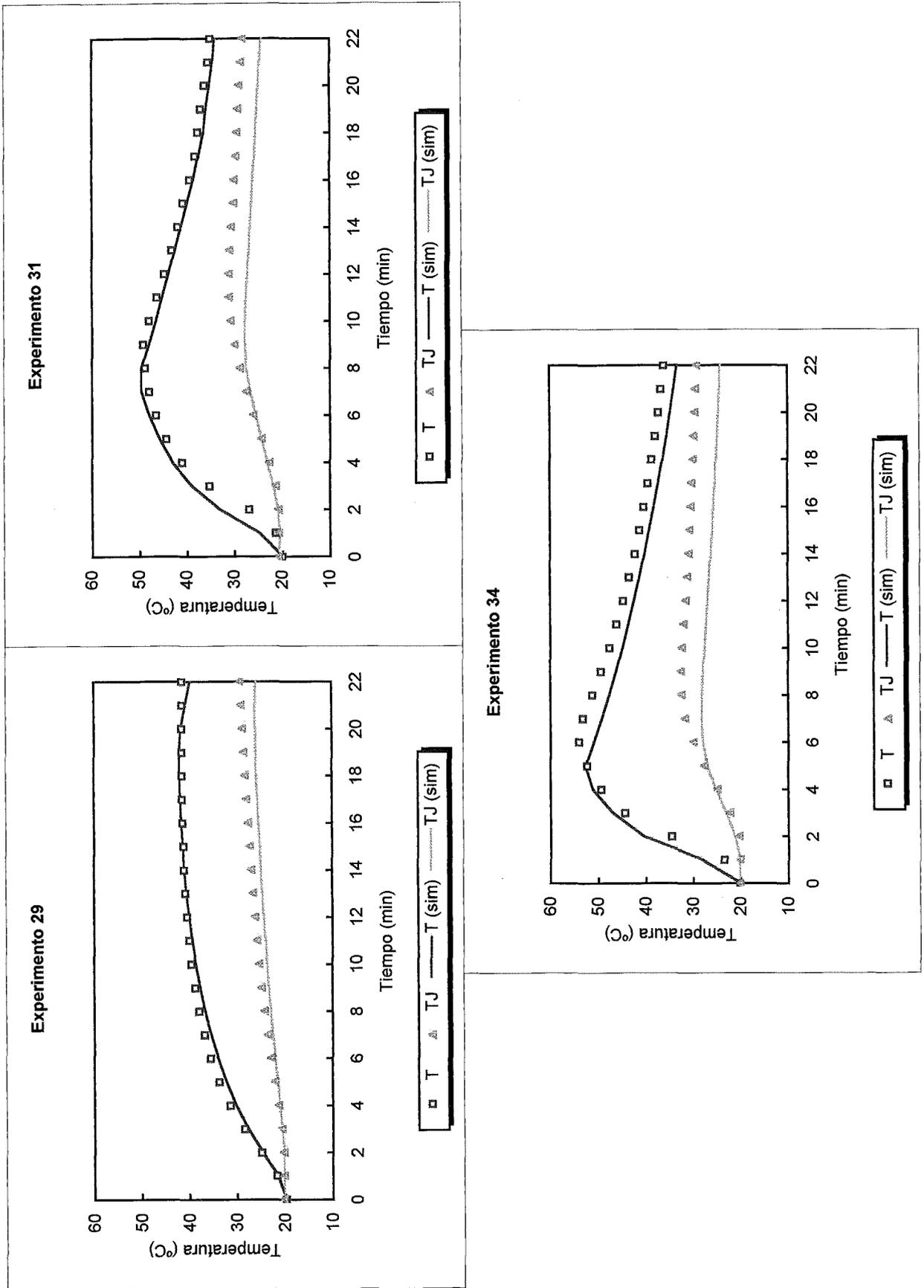


Fig. 4.77 Simulación de los Experimentos 29, 31 y 34.

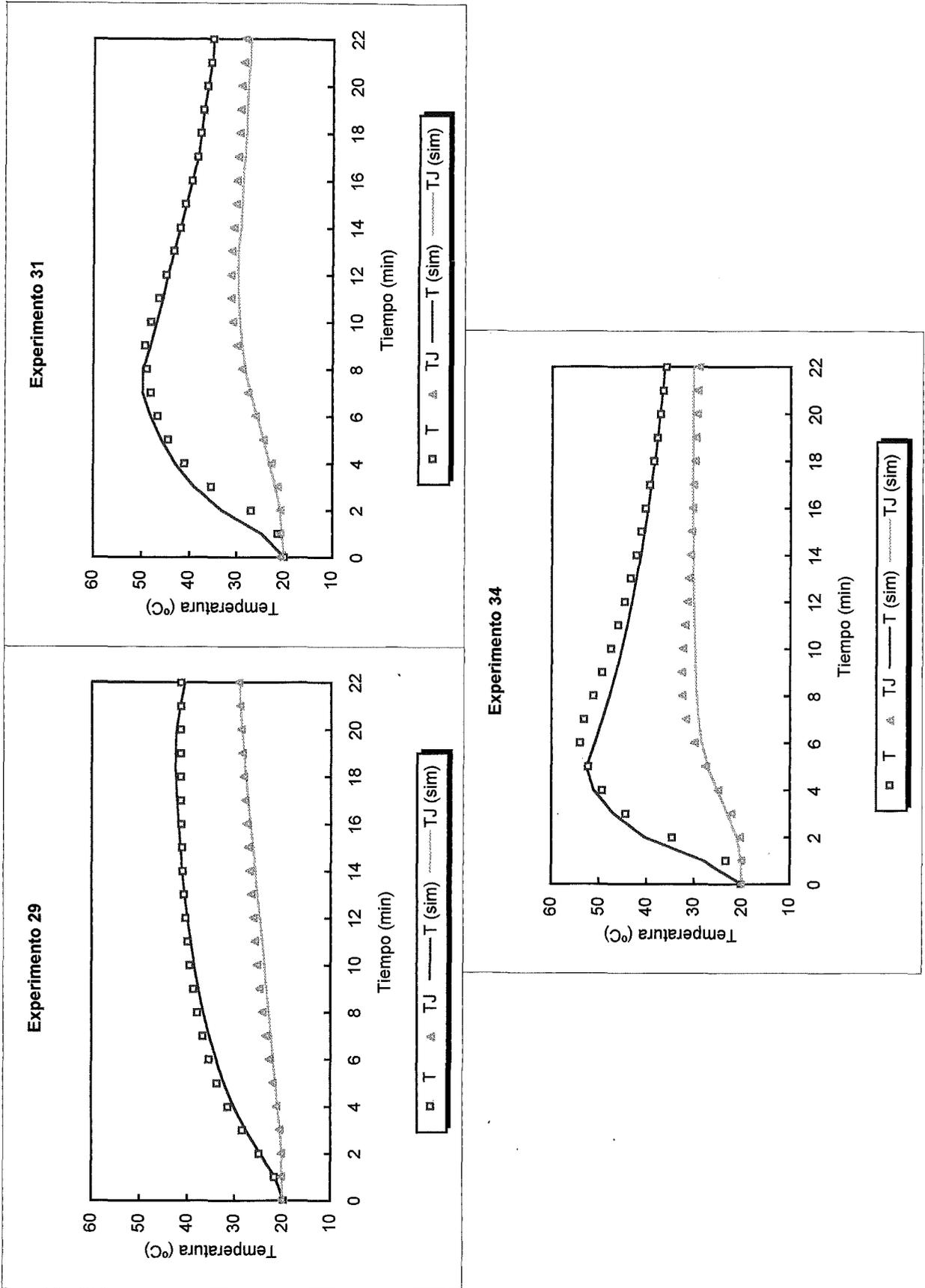


Fig. 4.78 Simulación de los Experimentos 29, 31 y 34 incorporando el baño termostático y retardos.

$T_0 =$	Según el experimento (ver Tabla 4.15)
$\rho =$	1000 kg / m <sup>3</sup>
$\rho_f =$	1000 kg / m <sup>3</sup>
$\rho_M =$	2230 kg / m <sup>3</sup>
$\Delta H_r =$	-136 897.7 kcal / kmol
$k_0 =$	8.13 x 10 <sup>11</sup> m <sup>3</sup> / kmol.s
$E_a =$	9180.6 kcal / kmol
$R =$	1.987 kcal / kmol.K

En primer lugar se efectuarán las simulaciones sin tener en cuenta los baños termostáticos ni incorporar ningún retardo. Las ecuaciones del Balance de materia serán las (2.4), (2.6) y (2.8). En cuanto al Balance de Energía, por tratarse de un proceso discontinuo, serán la (2.12), (2.13), (2.28), (2.29) y (2.31), puesto que se considerará comportamiento de mezcla perfecta en el interior de la camisa.

#### *PROGRAMAS PROPIOS (FORTRAN 77)*

Los resultados obtenidos mediante los programas propios, sin incorporar el baño termostático y sin introducir ningún tipo de retardo, se hallan en la Figura 4.77. Puede observarse que las diferencias más significativas se encuentran en la temperatura del fluido que circula por la camisa. Por este motivo se han corregido los programas incorporando el baño termostático ( 2.54 ) e introduciendo retardos en la temperatura de entrada de la camisa (0.4 min) y en la temperatura de salida de ésta (0.02 min), según la ecuación (2.55), los resultados obtenidos se encuentran en la Fig. 4.78. Se comprueba que la temperatura de la camisa se ajusta mucho mejor, pero la temperatura del reactor ha experimentado pocos cambios. Por este motivo en el resto de programas que se utilizarán con los simuladores ISIM y Simulink, no se introducirán las ecuaciones del baño, para disponer de un modelo más simple.

#### *SIMULADOR ISIM*

Los resultados obtenidos para los tres experimentos utilizando dicho simulador se encuentran en las Figuras 4.79 a 4.81. Se han representado las curvas de temperatura para comprobar su ajuste, y a su vez se ha obtenido por simulación el perfil de concentración y calor. Las curvas de tipo (A) permiten la validación del modelo matemático utilizando el simulador ISIM.

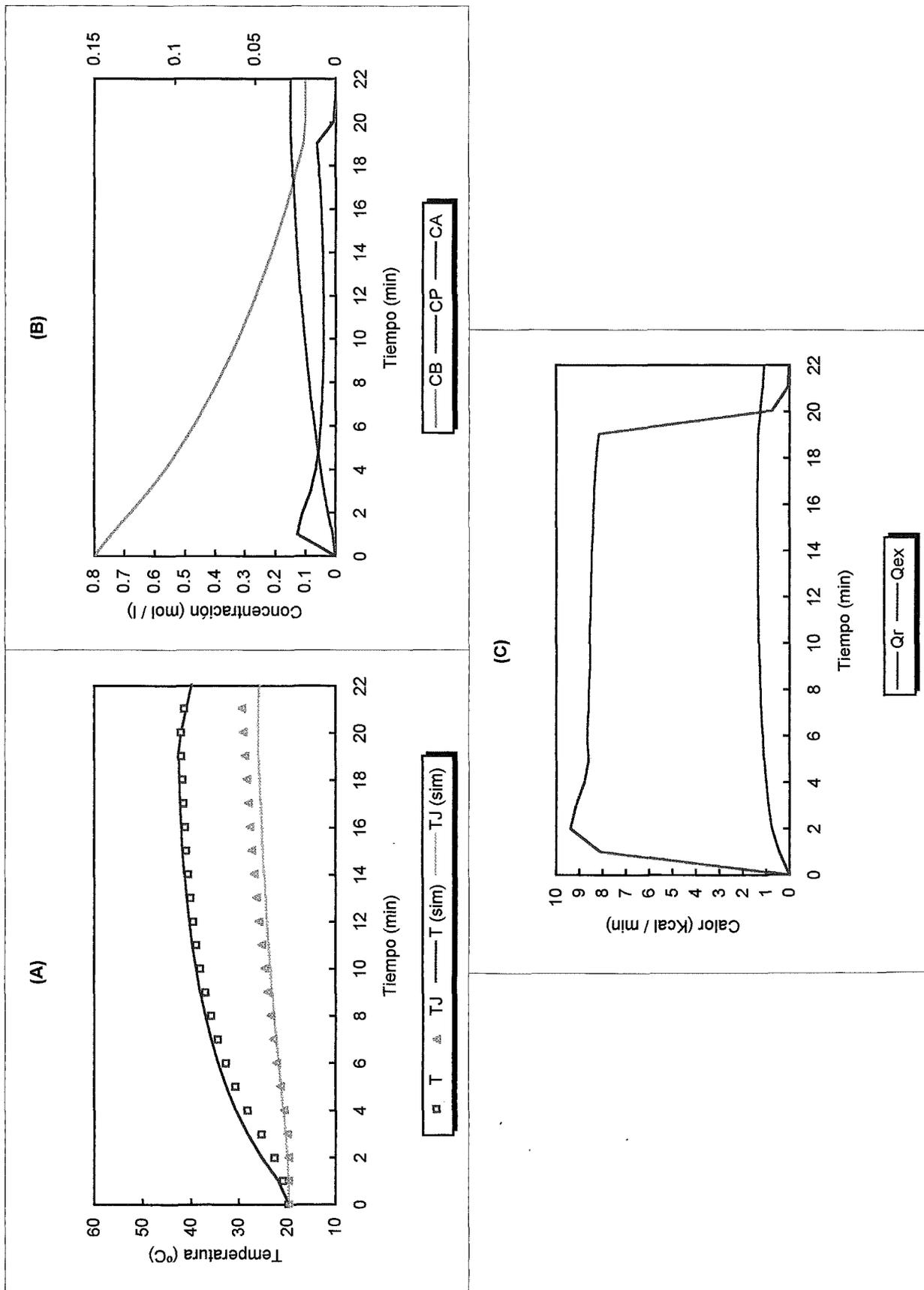


Fig. 4.79 Simulación mediante ISIM del Experimento 29.

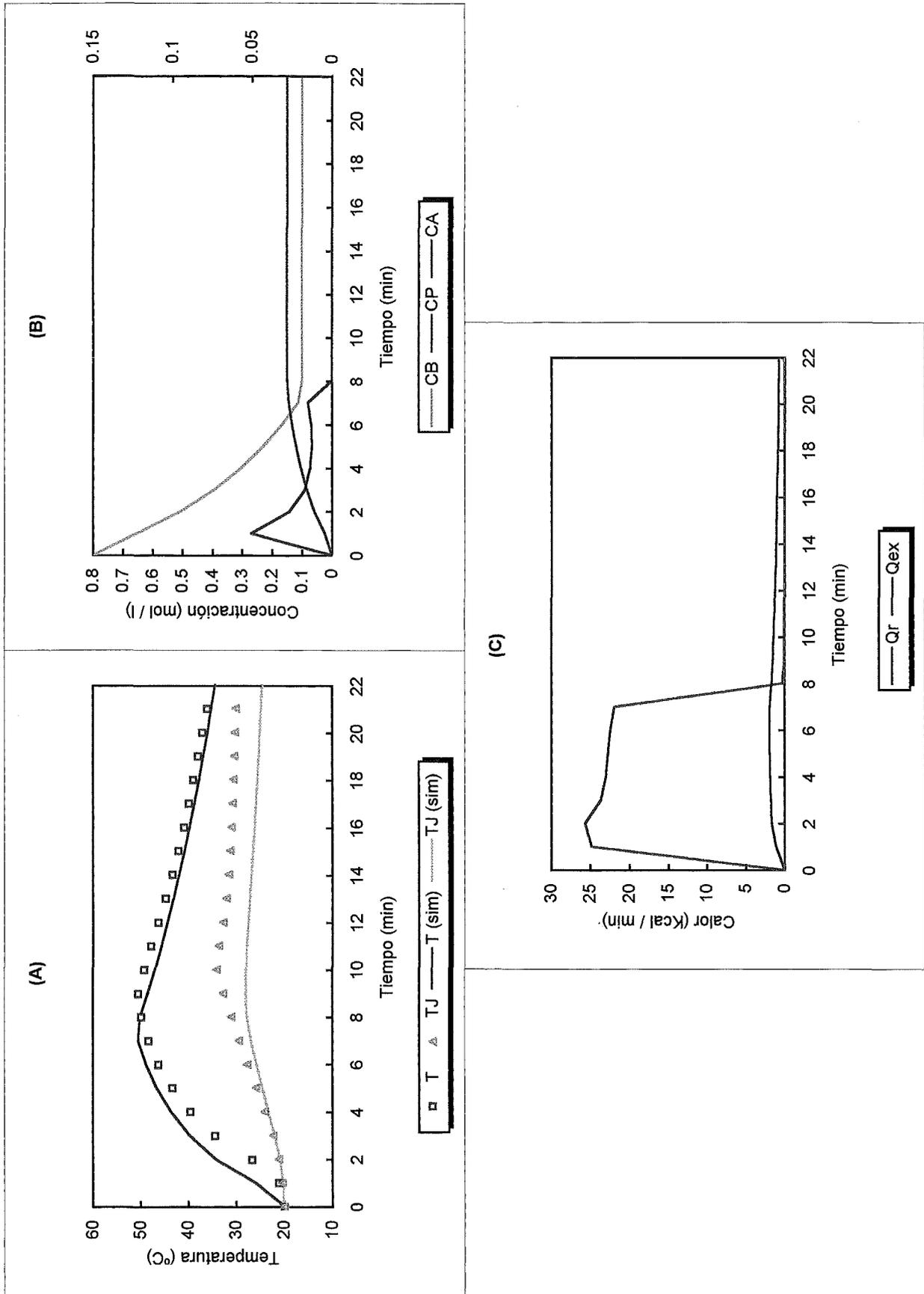


Fig. 4.80 Simulación mediante ISIM del Experimento 31.

Se comprueba que sin introducir ningún retardo ni el efecto del baño termostático, la simulación es bastante buena, igual que ocurría con los programas propios. En las curvas de tipo (B) se indica la evolución de las concentraciones. Para el tiosulfato (está en exceso) se llega a un valor final de 0.1 M y para los productos de 0.15 M, que son los esperados según las concentraciones iniciales. Respecto al peróxido de hidrógeno hay que remarcar que para apreciar bien el efecto de la acumulación se ha representado en el eje secundario de la derecha. Es interesante comparar los perfiles para los tres experimentos, para comprobar que a medida que aumenta el flujo la reacción es más rápida, pero la acumulación de peróxido es mayor. A su vez, en las figuras de tipo (C) se representa el calor generado por la reacción ( $Q_r$ ) y el extraído por la camisa ( $Q_{ex}$ ). Este último, para la Fig. 4.81 gradúa en el eje secundario de la derecha, puesto que toma valores muy inferiores. En todos los casos el calor generado es mucho mayor que el que puede extraer la camisa, pero este problema se acrecienta a medida que aumenta el flujo de adición. Por este motivo, no es de extrañar que sea imposible controlar la temperatura del reactor mediante el fluido de la camisa.

Una vez validados los tres experimentos de referencia mediante el simulador ISIM, se ha utilizado el mismo para simular tres situaciones utilizando distintos tipos de controladores de que dispone, con el objetivo de utilizar como variable a manipular el flujo de adición.

Para todas las simulaciones se ha supuesto que la temperatura inicial del reactor, de la camisa y la de adición del peróxido son igual a 20 °C, y se ha fijado como temperatura de referencia 45 °C. En todos los casos se ha inicializado el programa con un valor de caudal intermedio de 0.280 l/min. En la Tabla 4.32 se indican los valores para el controlador que se han introducido en el simulador según el tipo de control utilizado.

Tabla 4.32 Parámetros del controlador y resultados para cada simulación.

Simulación	$K_p$ (m <sup>3</sup> /min·°C)	$\tau_I$ (min)	$\tau_D$ (min)	$T_{m\acute{a}xima}$ (°C)	Tiempo ad. (min)
ISIM 1	60	5	5	46.95	12.7
ISIM 2	60	2	5	49.48	9.3
ISIM 3	60	5	2	45.08	12.5
ISIM 4	60	5	0	45.57	11.02

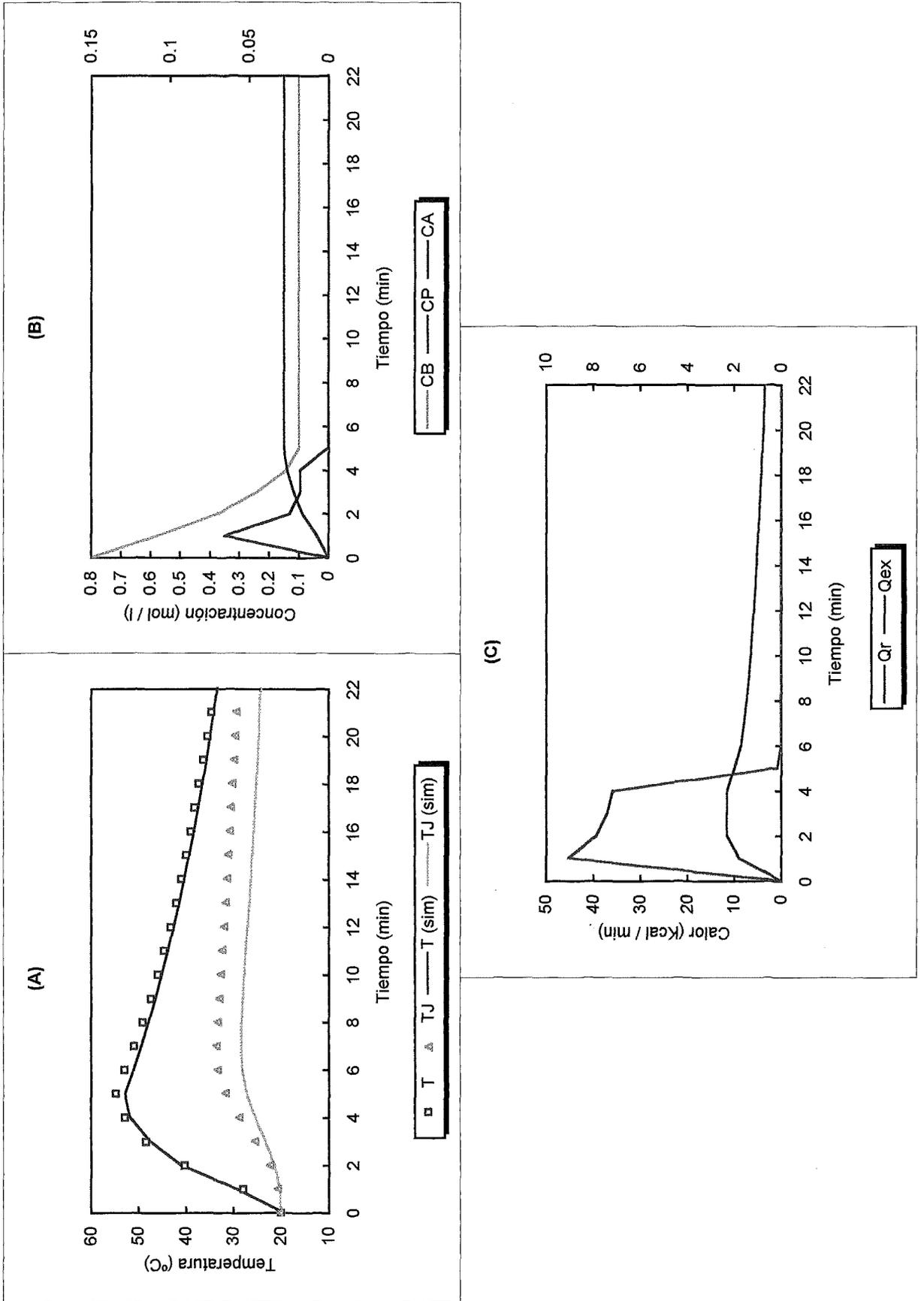


Fig. 4.81 Simulación mediante ISIM del Experimento 34.

Los resultados obtenidos para las cuatro simulaciones se encuentran en la Fig. 4.82. En todos los casos a pesar de haber introducido como flujo inicial 0.280 l / min, el controlador empieza inmediatamente con el flujo máximo de 0.455 l / min, debido a que la temperatura inicial (20°C) dista bastante de la de referencia. El valor de la constante proporcional se ha mantenido igual para todas las simulaciones, puesto que se ha comprobado que entre los valores que permite operar la planta experimental, prácticamente no se produce variación. En cuanto a los tiempos integral y derivativo se ha empezado con los valores máximos que se pueden introducir en la planta experimental (5 min) y se han ido variando. Se comprueba que los mejores resultados se alcanzan en la simulación ISIM 3 con un controlador PID y el tiempo derivativo más bajo, y en la simulación ISIM 4 con un controlador PI, por lo tanto anulando el tiempo derivativo. Algunas de estas simulaciones se han efectuado experimentalmente, concretamente en el *Experimento 58* se han utilizado los datos obtenidos en la simulación ISIM 3, que es la que parece ajustarse mejor a la temperatura de referencia. Sin embargo, los resultados no han sido muy satisfactorios (la temperatura experimental sobrepasa casi en 5 °C a la prevista), seguramente debido al continuo cambio de flujo que al efectuar el experimento provoca desviaciones de lo que estaba previsto según la simulación (ver Fig. 4.58 y 4.59 ).

En cambio la simulación ISIM 4, indica la utilización de solo dos flujos de alimentación, y será un buen punto de partida para efectuar posteriores simulaciones de alimentación repartida mediante MATLAB.

#### *SIMULINK (MATLAB)*

Los resultados obtenidos por simulación de los tres experimentos de referencia se hallan en la Fig. 4.83. En este caso se ha introducido un retardo y una ganancia en la ecuación de la temperatura del reactor de forma que con un modelo muy simple se ajuste el perfil de temperaturas en el interior del reactor casi a la perfección, para después poder utilizar dicho modelo en los programas de optimización. De esta forma se ha utilizado una función de transferencia del tipo:

$$\frac{K}{1 + \tau \cdot s} \quad (4.7)$$

Los valores de estos parámetros se encuentran en la Tabla 4.33.

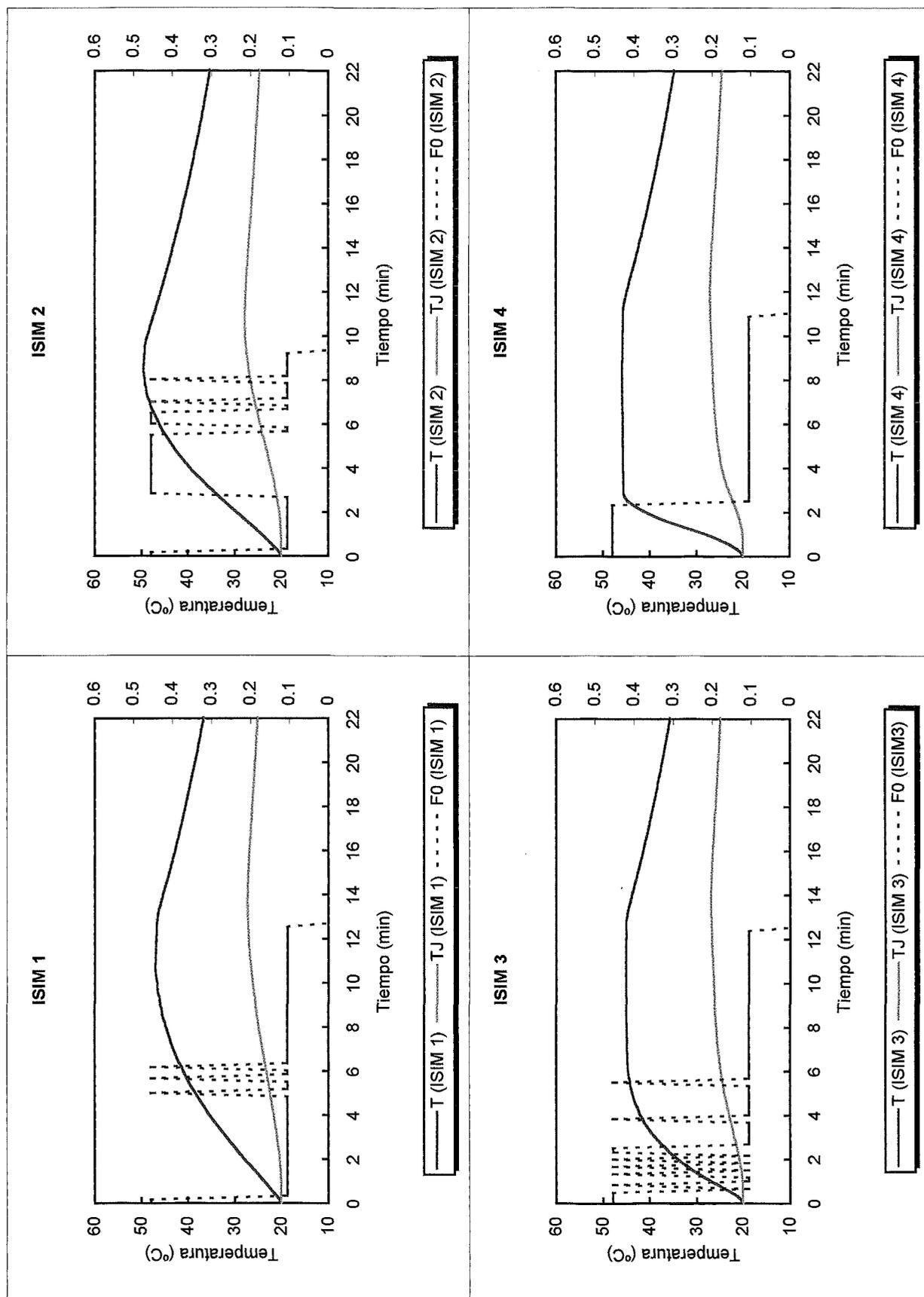


Fig. 4.82 Simulación mediante ISIM de control PID y PI.

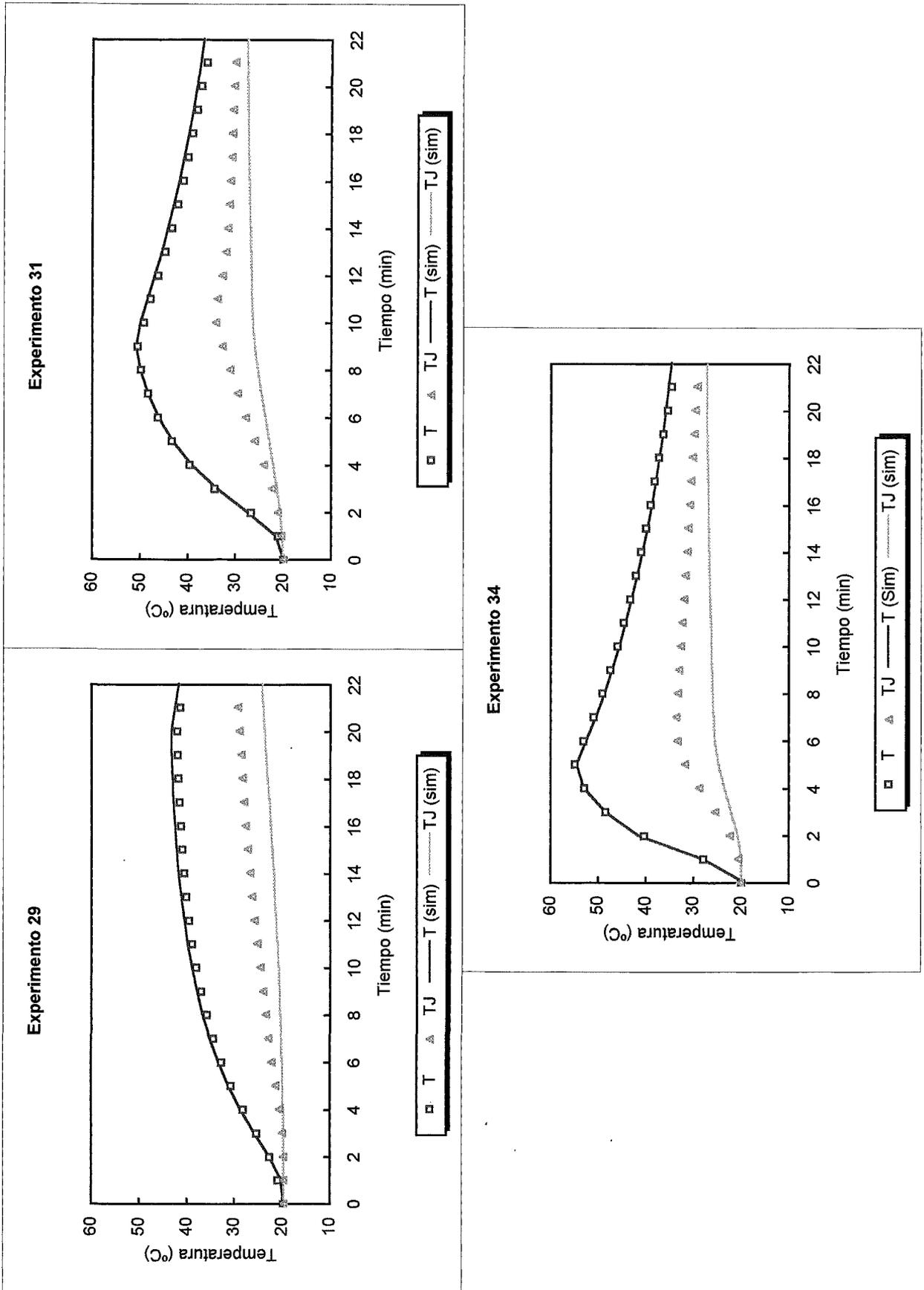


Fig. 4.83 Simulación mediante MATLAB de los Experimentos 29, 31 y 34.

Tabla 4.33 Valores de la función de transferencia para la simulación de los *Experimentos 29, 31 y 34*.

<i>Experimento</i>	<i>K</i>	$\tau$ (min)
29	1	0.8
31	1.05	0.8
34	1.05	0

Igual que ocurría en la simulación con el Simulador ISIM, para el *Experimento 34*, cuando el flujo de adición es mayor, no hace falta la introducción de retardo.

A partir de los resultados obtenidos en este apartado se dispone de suficiente información para poder programar mediante MATLAB una serie de simulaciones que permitan encontrar la mejor combinación de flujos y tiempos de adición.

#### 4.3.3.3. Optimización de la adición de peróxido de hidrógeno

En este apartado se han llevado a cabo una serie de simulaciones basadas en la experiencia acumulada hasta aquí gracias a los experimentos y a las simulaciones efectuadas en los apartados anteriores. Para todos los casos se ha considerado la temperatura del interior del reactor, de la camisa y de adición del peróxido iguales a 20 °C. Se ha utilizado como referencia el resultado obtenido en las simulaciones con ISIM, en las que en todos los casos los flujos iniciales eran elevados, y la adición acababa con el flujo menor (concretamente la simulación ISIM 4). Se han efectuado tres grupos de simulaciones según la ganancia y el retardo utilizados, introduciendo en el programa vectores según combinaciones de flujo y tiempo de adición, tal como se indica en las siguientes tablas.

En el primer grupo de simulaciones se han introducido una ganancia de 1.05 y un retardo de 0.8. Las condiciones de operación y la temperatura máxima alcanzada se encuentran en la Tabla 4.34. A la vista de los resultados indicados en la Tabla 4.34, se han elegido la simulación MATLAB 1 y la MATLAB 3, para efectuarlas experimentalmente. Se trata de los *Experimentos 66 y 67* (ver apartado 4.2.4.8) respectivamente. Los resultados comparativos entre la simulación y los experimentos se encuentran en la Fig. 4.84.

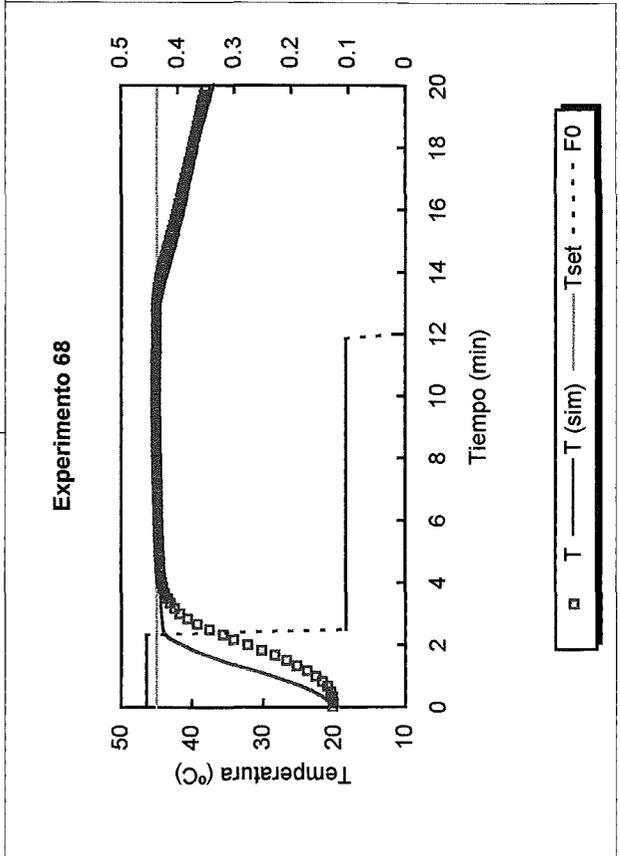
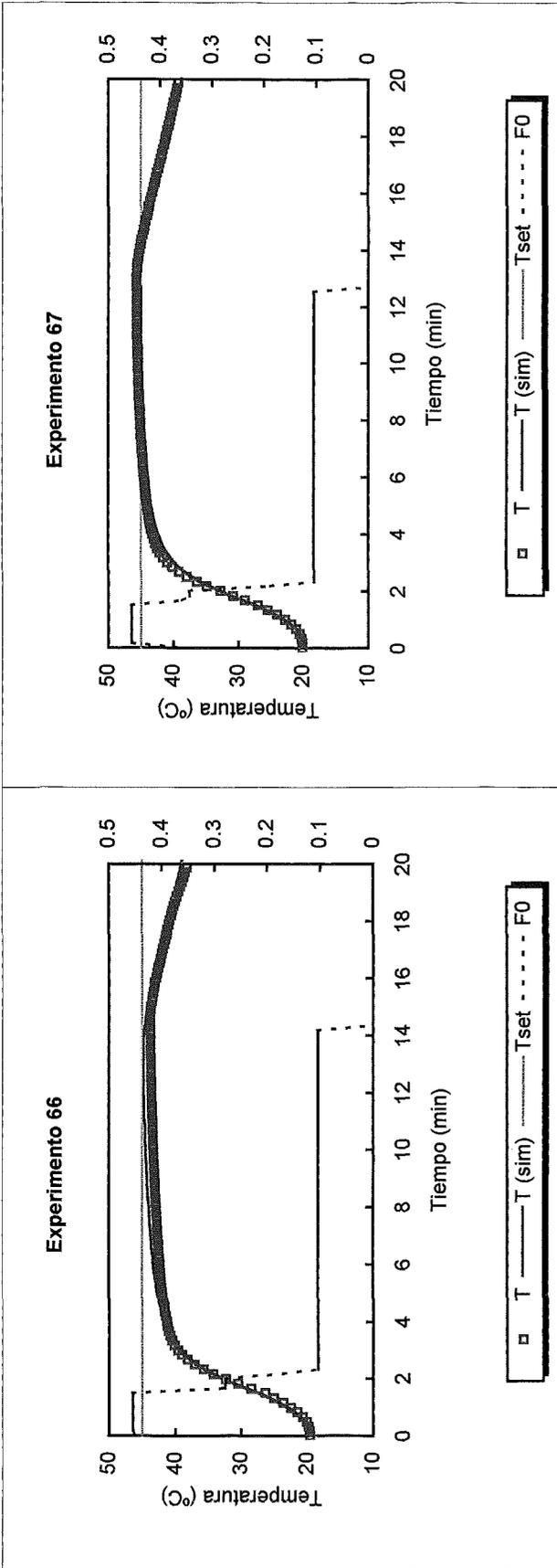


Fig. 4.84 Simulación de los Experimentos 66 a 68.

Tabla 4.34. Condiciones de operación para las simulaciones MATLAB 1 a MATLAB 4.

Simulación	$F_0$ (l/min)	Tiempo (min)	$T_{m\acute{a}xima}$ (°C)
MATLAB 1	0.455	0.0 – 1.5	44.8
	0.280	1.5 – 2.0	
	0.105	2.0 – 13.36	
MATLAB 2	0.455	0.0 – 1.5	45.0
	0.280	1.5 – 2.0	
	0.187	2.0 - 2.5	
	0.105	2.5 – 12.85	
MATLAB 3	0.455	0.0 – 1.5	45.0
	0.344	1.5 – 2.0	
	0.105	2.0 – 12.85	
MATLAB 4	0.455	0.0 – 1.5	45.7
	0.344	1.5 – 2.0	
	0.280	2.0 – 2.5	
	0.187	2.5 – 3.0	
	0.105	3.0 – 11.85	

En el segundo grupo de simulaciones se ha introducido solamente una ganancia de 1.05, sin retardo. Las condiciones de operación y la temperatura máxima alcanzada se encuentran en la Tabla 4.35.

Tabla 4.35. Condiciones de operación para las simulaciones MATLAB 5 y MATLAB 6.

Simulación	$F_0$ (l/min)	Tiempo (min)	$T_{m\acute{a}xima}$ (°C)
MATLAB 5	0.455	0.0 – 2.0	45.8
	0.280	2.0 – 2.5	
	0.105	2.0 – 11.69	
MATLAB 6	0.455	0.0 – 2.0	46.3
	0.344	2.0 – 2.5	
	0.105	2.0 – 11.18	

Los resultados obtenidos en estas simulaciones indican que el hecho de haber adicionado durante 30 segundos más un flujo elevado, hace que la temperatura máxima alcanzada sobrepase el valor de referencia.

De todas formas en el tercer grupo de simulaciones se ha intentado mantener este tiempo de adición con flujo elevado, pasando seguidamente al valor de flujo mínimo. En este caso se ha introducido una ganancia de 1.02.

Tabla 4.36. Condiciones de operación para las simulaciones MATLAB 7 y MATLAB 8.

Simulación	$F_0$ (l/min)	Tiempo (min)	$T_{m\acute{a}xima}$ (°C)
MATLAB 7	0.455	0.0 – 2.0	45.3
	0.105	2.0 – 12.3	
MATLAB 8	0.455	0.0 – 2.1	45.1
	0.105	2.1 – 12.0	

La simulación MATLAB 8 por obtener un valor muy próximo a los 45 °C se ha realizado experimentalmente, se trata del *Experimento 68* (ver apartado 4.2.4.8). La comparación se encuentra en la Fig. 4.84.

Las simulaciones MATLAB 1 y MATLAB 3 se ajustan muy bien a la curva experimental, excepto en el valor máximo alcanzado, la primera se diferencia en 1 °C y la segunda en 0.5 °C. En cambio en la simulación MATLAB 8 se ha disminuido la ganancia, y el valor máximo es prácticamente el mismo, sin embargo la primera zona de la curva es diferente debido a que en este caso no se ha introducido retardo. De esta forma se ve claramente el efecto que tiene la introducción de los términos de ganancia y de retardo.

Hasta aquí se ha intentado optimizar la adición de forma manual, introduciendo aleatoriamente un vector en el que se indican la combinación de flujos y tiempos de adición. Algunos de los resultados obtenidos son bastante buenos, pero la infinidad de combinaciones hace que se crea conveniente la utilización de un programa de optimización que proporcione las mejores combinaciones posibles. De esta forma, el simulador, mediante el modelo matemático de optimización, escogerá las combinaciones de flujo óptimas, de forma que no se supere la temperatura de referencia (45 °C) y se efectúe la adición en el mínimo tiempo posible.

Puesto que interesa encontrar combinaciones adecuadas de un vector (flujo, tiempo de adición), hay que tener en cuenta que este vector no es continuo, debido a que el flujo solo puede tomar valores discretos. Este inconveniente viene dado por el hecho de que los resultados obtenidos se quieren implementar experimentalmente en la planta

piloto, y en esta planta los valores de flujo que permite obtener la bomba según los distintos voltajes (de 2 a 9 v), son valores discretos.

Todo lo expuesto hasta aquí hace que el método de optimización elegido deba seguir los siguientes criterios:

- Que sea multivariable, y no utilice las derivadas (dificultad de obtenerlas).
- Que utilice diversos puntos de partida para evitar caer en un máximo local.
- Que sea eficiente (encuentre una solución aceptable en un tiempo razonable).
- Que sea fácil de implementar para realizar el control.

Los métodos clásicos multivariados utilizan las derivadas y algunos introducen nuevas ecuaciones con nuevos parámetros en el modelo, por lo que resulta difícil su utilización. Por este motivo se ha optado por la utilización de ALGORITMOS GENÉTICOS (apartado 3.3.5.2) para llevar a cabo la optimización (Grau et al., 1999). La función objetivo deberá ser del tipo:

$$F[f(x)] = Cte - f(x) \quad (4.8)$$

Donde  $x$  es el flujo de alimentación de peróxido, y  $f(x)$  el tiempo de adición. Además se deberá introducir una restricción del tipo  $g(x) \leq cte$  donde la constante es el valor de la temperatura máxima que se quiere alcanzar o temperatura de referencia:  $cte = T_{ref} = 45$  °C. Esta restricción se puede introducir en el programa de dos formas:

$$g(x) - cte \leq 0 \quad o \quad cte - g(x) \geq 0 \quad (4.9)$$

Esta restricción se integrará en la función objetivo. Sin embargo, no se dispone de una función explícita del tiempo de adición, es decir,  $f(x) = t_{max}$  para poder minimizar, maximizando de esta forma la función objetivo. Hay que tener en cuenta que los algoritmos genéticos solo maximizan.

La función objetivo que se ha utilizado, y a partir de la cual se han determinado los resultados definitivos, es la siguiente:

$$F = 100 - t_{max} + peso \cdot (T_{ref} - Temp_{max}) \quad (4.10)$$

Cuanto más pequeño sea  $t_{max}$  que representa el tiempo de adición, mayor será la función objetivo. Respecto al incremento de temperaturas, interesa que sea positivo ( $Temp_{max} < T_{ref}$ ) para que la función objetivo se maximice, un incremento negativo haría disminuir la función objetivo.

Se han introducido la ganancia y el retardo, según los valores indicados anteriormente, y se ha modificado el paso de integración a 30 segundos para que sea

coincidente con el tiempo de adición de cada flujo entre cambios. El programa integra hasta 20 minutos. Con estas condiciones se han efectuado distintas pruebas utilizando distintos valores para el peso, e inicializando automática o manualmente la población inicial.

Inicializar la población de forma aleatoria o definirla de manera que se empiecen a generar poblaciones a partir de unos datos ya óptimos tiene mucha importancia respecto a la evolución de las generaciones. En la siguiente figura se representan los promedios de los valores de la función objetivo respecto a las generaciones, la evolución varía mucho según la población inicial. La simulación Optim1 se ha realizado con una población inicial aleatoria, dada por el programa. Optim2 se ha inicializado con una población inicial definida por vectores, que mediante las simulaciones anteriores parecían buenas combinaciones. Por último en Optim3, además de definir la población inicial, se ha obligado a que las simulaciones empiecen siempre con un valor de flujo máximo, puesto que todas las pruebas realizadas con anterioridad demuestran que se obtienen mejores resultados.

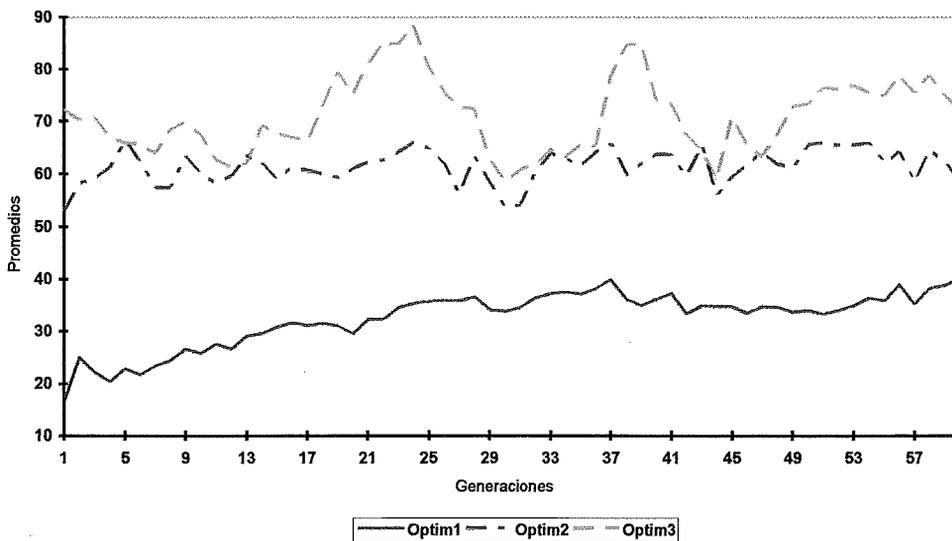


Fig. 4.85 Promedios de la función objetivo respecto a las generaciones (peso = 15).

De esta forma se comprueba que en las 60 generaciones representadas, Optim3 obtiene valores promedio muy superiores a Optim1, que necesitaría muchas más generaciones para llegar al mismo nivel. También se observa que cuando se inicializa aleatoriamente la curva de promedios es creciente, lo cual indica que en cada generación

se mejoran los resultados. En las otras dos pruebas al inicializar con poblaciones ya optimizadas, la mejora entre las generaciones no es tan apreciable.

Las pruebas definitivas se han realizado fijando la población inicial y obligando a iniciar la adición con valores de flujo elevado, con el objetivo de acelerar el proceso de búsqueda del óptimo.

Otra variable a tener en cuenta es el valor del peso, que se ha variado de 2 a 25 en las distintas ejecuciones. Esta variable representa la importancia que se da al incremento de la temperatura respecto al incremento del tiempo de adición. Un peso elevado implica que es más importante que las simulaciones mantengan la temperatura estrictamente por debajo de la temperatura de referencia, aunque esto provoque un aumento en el tiempo de adición. En la siguiente figura se indica la evolución de los promedios respecto a las generaciones al realizar pruebas con distinto valor del peso.

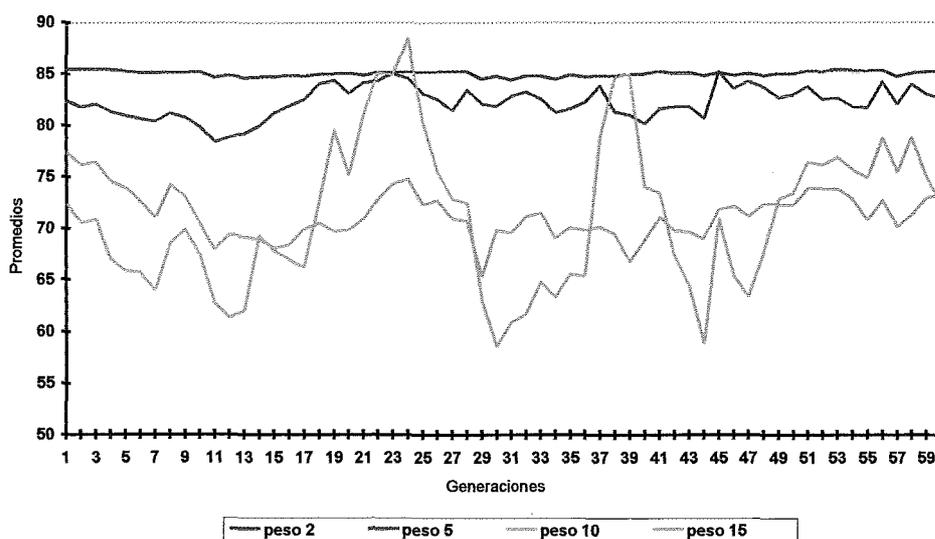


Fig. 4.86 Promedios obtenidos según distintos pesos.

Se puede observar que a medida que se aumenta el valor del peso de la restricción (equivalente a mantener la temperatura máxima por debajo de los 45 °C), las curvas de los promedios de la función objetivo disminuyen su valor, a excepción de algunos máximos, puesto que cada vez se debe aumentar más el tiempo de adición para mantener la temperatura por debajo de la de referencia.

En la elección de las combinaciones óptimas, éstas se han escogido en las generaciones que presentan un promedio alto dentro de las pruebas con distintos pesos.

El programa de optimización utilizado para cada prueba genera dos tipos de archivos o tablas de datos:

*Ga(mes,dia,hora).txt*

*Ga(mes,dia,hora).tx2*

<b>Archivo :ga042218 Data: 22-Abr-98</b>					
<b>Parámetros</b>					
<b>Número de Generaciones : 60 Población:10 Long. Crom: 24</b>					
<b>Prob. Cruzamiento: 0.600 Prob. Mutación : 0.0333</b>					
<b>Tiempo máx : 12.00 Delta t: 0.500</b>					
<b>Función objetivo: 100-tmax+pes(Tref-Tmax)</b>					
<b>Pes:5.00 Tref.:45.00 tef:35.00</b>					
<b>Gen.</b>	<b>Media</b>	<b>mínimo</b>	<b>máximo</b>	<b>S. Fit</b>	<b>S. Fit esc</b>
1	85.635	82.8783	88.7945	856.3496	856.3496
2	84.3084	79.0294	88.7945	843.0845	843.0845
3	83.0375	75.5854	89.8562	830.3751	830.3751
4	83.9352	74.0154	89.8562	839.3524	839.3524
5	82.6397	74.1737	89.6541	826.3966	826.3966
6	83.6453	78.5728	85.8821	836.4527	836.4527
7	81.846	78.4695	85.8323	818.4596	818.4596
8	82.259	78.4811	87.2165	822.5897	822.5897
9	81.0968	72.6162	87.2165	810.9684	810.9684
10	80.3912	71.5032	87.2165	803.9124	803.9124
11	79.8153	72.5044	87.2165	798.1526	798.1526
12	83.6867	78.1699	87.2165	836.8665	836.8665
13	84.7647	77.3645	87.2165	847.6467	847.6467
14	85.5202	81.4904	88.4499	855.2016	855.2016
15	85.0944	79.3806	90.6574	850.9441	850.9441
16	86.4829	80.7186	90.6574	864.8292	864.8292
17	87.2659	78.4597	90.6574	872.6588	872.6588
18	87.697	83.7064	90.6574	876.9699	876.9699
19	87.7575	82.0767	90.6574	877.575	877.575
20	86.5501	82.1073	90.6574	865.5005	865.5005

Fig. 4.87 Formato de archivo \*.txt.

En el archivo \*.txt aparece el número de generaciones realizadas junto con los promedios, máximos y mínimos de la función objetivo, media de los 10 individuos y media escalada obtenidos para cada una de las generaciones. Una muestra de este tipo de archivo se indica en la Figura 4.87.

Respecto al archivo \*.tx2 se describen de manera detallada las 10 combinaciones de flujo obtenidas (individuos) con sus tiempos de adición, temperatura máxima y función objetivo. En la Fig. 4.88 se indican los resultados para las dos primeras generaciones.

En todas las pruebas realizadas se han programado 60 generaciones, obteniendo cada vez 600 individuos.

De la multitud de pruebas realizadas, se han escogido cuatro combinaciones posibles de flujo, como óptimas para llevarlas a cabo experimentalmente. Son las indicadas en la Tabla 4.37.

Tabla 4.37 Simulaciones MATLAB 9 a MATLAB 12.

Simulación	Combinación de flujos (en V)	Peso	Generación	T <sub>máxima</sub> (°C)	Tiempo adición (min)
MATLAB 9	57573332222222222222222222222222	10	25	45.5	11.27
MATLAB 10	77273523222222222222222222222222	8	47	46.5	11.70
MATLAB 11	77273522222222222222222222222224	8	41	46.1	11.93
MATLAB 12	76744232222222222222222222222222	10	10	45.9	12.56

Estos cuatro casos se han realizado experimentalmente y en el apartado 4.2.4.8 se encuentran los resultados en los *Experimentos 69 a 72* respectivamente. En la Fig. 4.89 se encuentra la comparación entre las simulaciones y los resultados experimentales.

Puesto que el programa de simulación proporciona 24 valores de flujo equivalentes a un tiempo de adición de 12 minutos (cada adición dura 30 segundos), al efectuar los experimentos se ha alargado el tiempo de adición convenientemente para poder introducir los 2 litros de peróxido de hidrógeno a adicionar.

Al efectuar la experimentación, las simulaciones MATLAB 9 y MATLAB 12 disminuyen unas décimas la temperatura esperada, por lo que los *Experimentos 69 y 72* son los que dan mejores resultados.

Archivo: ga042220.tx2Data: 22-Abr-98

**Generación :0**

Individuo	Flujo de Alimentación (en V)	t.adición	T. màx	F. Obj.esc	F. Obj
1	77772222222222222222222222222222	12.38	45.919	60.324	83.025
2	77743222222222222222222222222222	12.97	45.713	101.535	83.466
3	77763222222222222222222222222222	12.27	45.97	46.594	82.878
4	76543222222222222222222222222222	13.78	45.412	166.542	84.162
5	67773222222222222222222222222222	12.28	45.99	36.559	82.771
6	77725222222222222222222222222222	12.91	45.751	89.456	83.337
7	77726222222222222222222222222222	12.67	45.844	68.185	83.109
8	77752222222222222222222222222222	12.90	45.723	102.242	83.474
9	77752222222222222222222222222222	12.91	45.723	102.242	83.474
10	77735222222222222222222222222222	12.52	45.894	59.029	83.011

Gen.	Promedios	mínimos	máximos	S.Fit	S.Fit esc
0	83.2708	82.7709	84.1619	832.7079	832.7079

**Generación 1**

Individuo	Flujo de Alimentación (en V)	t. adición	T. màx	F.Obj esc	F. Obj
1	77763232222222222222222222222222	11.88	46.167	74.774	82.284
2	77726222222222222222222222222222	12.67	45.844	124.874	83.109
3	67773222222222222222222222223222	11.89	46.338	22.364	81.421
4	77752222222222222222222222222222	12.91	45.723	147.003	83.474
5	27752222252222222222222222222222	13.45	45.83	81.946	82.402
6	67773422222222222222222222222222	11.59	46.33	42.882	81.759
7	77744222222222222222222222223222	12.27	46.163	52.45	81.917
8	76573222222222222222222222222222	12.81	45.795	131.264	83.215
9	27752222222222222222225222222222	13.45	46.099		81.053
10	77743222222222222222222222222222	12.97	45.713	146.544	83.466

Generación	promedios	mínimo	máximo	F. fit	F. fit esc
1	82.41	81.0528	83.4738	824.1002	824.1002

Fig. 4.88 Formato de archivo \*.tx2.

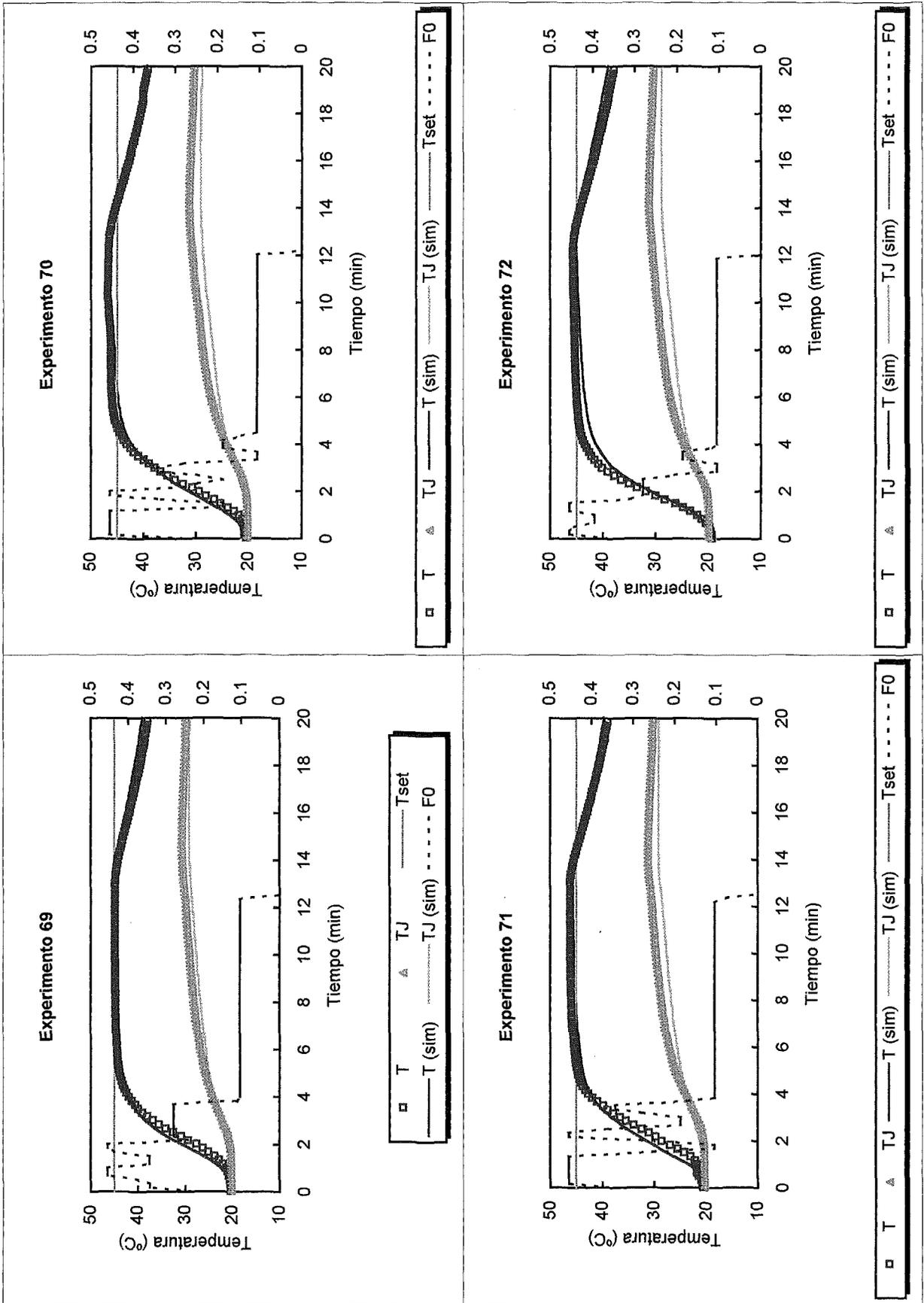


Fig. 4.89 Simulación de los Experimentos 69 a 72.

#### **4.3.4. Comparación de los distintos sistemas de simulación utilizados**

A lo largo de este trabajo se han utilizado tres sistemas para llevar a cabo la simulación (descritos en más detalle en el apartado 3.3.3):

- Desarrollo de programas en lenguaje FORTRAN 77
- Simulador ISIM
- MATLAB (Simulink)

Los programas propios han sido útiles para llevar a cabo el desarrollo del modelo matemático y conocer en profundidad el sistema en estudio, pero han resultado insuficientes a la hora de efectuar estudios más complejos. De todas formas han permitido su validación mediante los datos de la bibliografía y la experimentación en planta piloto, proporcionando de esta manera una excelente base para las simulaciones posteriores, e incluso para su utilización en aplicaciones industriales. Por este motivo se han utilizado básicamente en la simulación de los experimentos sin reacción (apartado 4.3.1) y para los experimentos con la reacción de saponificación. Para todos ellos ha sido necesaria la introducción de las ecuaciones de retardo en los modelos matemáticos. En los casos con reacción química, los retardos introducidos han sido ligeramente superiores para el caso de la operación semicontinua, probablemente debido a que la evolución de la reacción es más lenta. Respecto al modelo matemático ha sido mucho más compleja la simulación del proceso semicontinuo tanto en las ecuaciones del Balance de Materia como en las del Balance de Energía, debido a la variación continua del volumen en el interior del reactor. De todas formas en ambos casos se ha logrado un ajuste bastante bueno entre la experimentación y la simulación. También se ha utilizado este tipo de programas en el apartado 4.3.3.1 y 4.3.3.2 para la reacción entre el tiosulfato y el peróxido de hidrógeno, siendo en este último apartado cuando ha sido necesaria la introducción de otras herramientas de simulación más complejas.

El simulador ISIM se ha utilizado, por tratarse de un sistema que utiliza un lenguaje parecido por su carácter interactivo y simplicidad de manejo. Cabe remarcar que en este trabajo se han procurado utilizar herramientas simples y versátiles, para poder llevar a cabo la simulación de los experimentos de la mejor forma con el modelo

matemático más sencillo. De esta manera se ha podido comprobar que con un modelo simple y un simulador muy asequible se puede efectuar una simulación significativa de la realidad experimental. Por otra parte, el simulador incorpora una serie de herramientas para efectuar el control (controlador P, PI y PID), que han permitido modelar estos casos más ágilmente. Además permite variar con mucha facilidad los parámetros de diseño y la inicialización de las variables, sin necesidad de compilar y lincar cada vez que se ejecuta una variación, como ocurría en los programas propios.

Cuando se ha planteado la necesidad de optimizar la adición ha sido necesario recurrir a otro tipo de software como MATLAB. En primer lugar se ha utilizado Simulink para validar los modelos matemáticos elaborados en este nuevo sistema y a partir de aquí se ha recurrido a la optimización mediante Algoritmos Genéticos para poder determinar la mejor combinación de flujos y tiempos de adición. Dada la complejidad del tipo de función de optimización que se manipula este método ha parecido más idóneo que los propios sistemas de optimización de MATLAB.

En este caso la simulación, igual que con el simulador ISIM y el control PID, ha sido previa a la ejecución de los experimentos. Por lo tanto, se ha iniciado este trabajo utilizando el modelo del proceso para caracterizarlo, de manera que las predicciones del modelo se han comparado con los resultados obtenidos en la planta piloto experimental. De esta forma mediante la simulación se ha confirmado que el comportamiento de dicho modelo es el correcto. A partir de aquí se ha utilizado la simulación de forma predictiva, para estudiar el comportamiento de la planta bajo diversas condiciones de operación, llegando a la optimización de la misma.

El hecho de utilizar distintos sistemas de simulación ha permitido contrastar los programas propios con los del mercado, viendo que su comportamiento es parecido. Este aspecto es importante ya que ofrecen mayor versatilidad y por consiguiente una mayor utilidad en posibles aplicaciones industriales.