

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

5. Conclusiones

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio de modelización y validación experimental de sistemas reaccionantes en modo de operación discontinuo y semicontinuo. Se ha realizado un conjunto amplio de experimentos de los cuales se han seleccionado un total de 72, considerados como los más representativos. A su vez, la mayoría de estos experimentos han sido simulados mediante programas propios y *software* ya existente, para validar los modelos matemáticos previamente desarrollados.

- En el desarrollo de los modelos matemáticos se ha empezado con el caso más simple de considerar la camisa, que envuelve al reactor, con comportamiento de mezcla perfecta para pasar a dividirla en zonas. En todos los casos se ha tenido en cuenta el efecto de la pared en la transmisión de calor, que a su vez, se ha dividido en zonas. La conclusión ha sido que los modelos mejoraban relativamente poco al añadir la complejidad de la división en zonas para la camisa y la pared, por lo tanto, el resto de modelos matemáticos se han planteado teniendo en cuenta comportamiento de mezcla perfecta.
- Para los fluidos de transmisión de calor a través de la camisa, de los tres sistemas analizados (agua caliente/agua fría, vapor/agua fría y vapor/agua fría con tanque de mezcla previo), se ha comprobado que el que presenta menor complejidad para un funcionamiento experimental, y por otra parte da unos resultados satisfactorios, es el sistema de agua caliente/agua fría.
- En los experimentos realizados sin reacción, para el calentamiento de agua sin control de la temperatura, los modelos matemáticos se ajustan muy bien a los resultados experimentales. Sin embargo, cuando se pretende controlar la temperatura del interior del reactor, cambiando el fluido de la camisa de caliente a frío, es necesario variar el modelo matemático incorporando una combinación de mezcla perfecta y flujo de pistón. En este caso además se deben incorporar ecuaciones de retardo, para representar el sistema experimental utilizado que ofrece una inercia bastante grande. Por otra parte, puesto que el volumen de los baños termostáticos que proporcionan los fluidos de transmisión de calor es reducido, la

temperatura sobre todo para el baño frío, va aumentando a medida que transcurre el tiempo, siendo imposible mantenerla a la temperatura de consigna prefijada. De todas formas, todos estos fenómenos afectan relativamente poco a la temperatura del interior del reactor, que es la que interesa controlar.

- La determinación de la ecuación de Arrhenius para experimentos con la reacción poco exotérmica (saponificación del acetato de etilo) se ha llevado a cabo isotérmicamente a partir de la determinación de un parámetro físico (la conductividad), sin ningún tipo de problemas. En cambio para la reacción muy exotérmica (oxidación con peróxido de hidrógeno del tiosulfato de sodio) se ha debido recurrir a la utilización de un método adiabático, que ha aumentado la complejidad de los experimentos. Aún así los resultados se ajustan bastante bien a los hallados en la bibliografía.
- Los experimentos para la reacción de saponificación han permitido obtener los perfiles de concentración a partir de medidas de pH *on-line*, habiendo podido relacionar la evolución de la temperatura (Balance de Energía) con la de la concentración (Balance de Materia).
- Los perfiles de temperatura para la reacción de saponificación en discontinuo y semicontinuo presentan para los dos casos *over-shoot*, sin embargo este es más pronunciado cuando el funcionamiento es en discontinuo. Este fenómeno es totalmente lógico teniendo en cuenta que el fluido que circula por la camisa de entrada es agua caliente, para cambiar a agua fría cuando se alcanza la temperatura de consigna, y que el sistema de control es todo-nada. Para el caso semicontinuo se logra controlar la temperatura de reacción antes de finalizar la adición de reactivo, pero la reacción como era de esperar es mucho más lenta.
- Para la simulación de la reacción de saponificación se han utilizado los mismos modelos matemáticos que para los experimentos sin reacción (añadiendo los parámetros de la reacción), puesto que el sistema de calentamiento/enfriamiento es el mismo.
- Los experimentos realizados con la reacción de oxidación del tiosulfato de sodio en el modo de funcionamiento discontinuo y adiabático han permitido obtener los perfiles de concentración a partir de las medidas de temperatura, comprobando que eran bastante coincidentes con los obtenidos a partir de los modelos matemáticos y

la simulación de la reacción. Por lo tanto, para los demás experimentos se podrá obtener el perfil de concentración a partir de la simulación con una cierta fiabilidad.

- Para la reacción del tiosulfato de sodio se ha efectuado una comparación análoga a la realizada para la reacción de saponificación, entre el funcionamiento discontinuo y semicontinuo, operando con concentraciones muy diluidas. En estas condiciones, es absolutamente imposible controlar la temperatura del reactor en modo de operación discontinuo, en cambio para la reacción semicontinua se logra controlar la temperatura mucho antes de que finalice la adición del peróxido.
- Trabajando con concentraciones más elevadas, es difícil controlar la temperatura de la reacción del tiosulfato, incluso en funcionamiento semicontinuo. En estas condiciones se ha estudiado la influencia de distintas variables:
 - ✓ Con un flujo de adición de peróxido unas 5 veces superior, la temperatura máxima es 15 °C más elevada y se consigue en aproximadamente una cuarta parte de tiempo. Cuando la adición de peróxido es más rápida, se comprueba que al finalizar ésta, la reacción continúa, puesto que la temperatura de reacción sigue subiendo.
 - ✓ Para dos experimentos con igual flujo de adición y distinta concentración inicial, se comprueba que la diferencia entre las temperaturas máximas alcanzadas es mucho menos pronunciada cuando la concentración inicial de los reactivos es menor. Cuando el flujo de adición es elevado, la temperatura máxima se alcanza en menos tiempo cuando la concentración inicial es mayor.
 - ✓ Para dos experimentos realizados con el mismo flujo de adición y distinta temperatura inicial, en principio el ΔT disminuye cuando la temperatura inicial aumenta. El aumento en la temperatura inicial de la reacción influye poco en el incremento de temperatura.
 - ✓ 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.
 - ✓ A medida que la velocidad de agitación disminuye, la temperatura máxima alcanzada es superior y el descenso de temperatura es mucho más paulatino.

- En los intentos de mantener la temperatura del interior del reactor en un valor de referencia prefijado cambiando el fluido de la camisa por uno a temperatura inferior, no se logran buenos resultados. Sin embargo, disminuye la temperatura máxima alcanzada, y se desplaza este máximo hacia la derecha, es decir, la reacción evoluciona más lentamente. Incluso introduciendo agua fría en la camisa desde un comienzo no se logra controlar la temperatura del reactor.
- La utilización de un controlador PID para la adición del peróxido provoca un continuo cambio en el flujo de adición y tampoco se logra el control de la temperatura.
- Cuando se lleva a cabo el control de la temperatura de reacción mediante un flujo de adición de peróxido y un tiempo de descanso entre adiciones, se llega a la conclusión de que el tiempo de descanso influye muy poco en la temperatura final, y en cambio alarga mucho el tiempo de reacción.
- El control de la temperatura de reacción con la adición programada con flujo variable se hace difícil dada la enorme posibilidad de combinaciones de tiempo de adición/flujo posibles. Por este motivo se debe recurrir a estudios de simulación previos.
- La simulación de los experimentos efectuada a partir de los programas propios, del simulador ISIM y del *software* de MATLAB proporciona resultados parecidos.
- Mediante la simulación a partir de MATLAB se consiguen combinaciones de tiempo de adición/flujo bastante buenas, logrando controlar la temperatura de reacción. Sin embargo estas combinaciones se deben introducir en el programa y si no se tuviera la experiencia previa de los resultados experimentales, resultaría difícil encontrar una buena combinación. Por lo tanto es necesario recurrir a un programa de optimización.
- La optimización mediante Algoritmos Genéticos permite obtener combinaciones diversas de tiempo de adición/flujo, que logran el control de la temperatura de reacción.
- Los resultados obtenidos experimentalmente en la planta piloto han aportado una cantidad de información enorme a la hora de llevar a cabo la programación de los experimentos de optimización realizados vía simulación.

Perspectivas de Futuro

Dada la gran cantidad de datos experimentales obtenida en este trabajo sería interesante efectuar una estimación de parámetros siguiendo los trabajos de Vallière y Bonvin (1989) y Park y Froment (1998), pero utilizando el método desarrollado en esta Tesis para la optimización, basada en Algoritmos Genéticos. En este sentido se hallan los trabajos de Nougués et al. (1999), que se llevan a cabo en el equipo investigador en que se ha realizado esta Tesis.

Respecto al tema de control del reactor, se podría ampliar el estudio considerando otras opciones y adecuando la planta piloto convenientemente para poder llevar a cabo las validaciones correspondientes. Para la reacción de saponificación, en particular, se podría aprovechar el hecho de poder efectuar su seguimiento mediante la sonda de pH para efectuar algún tipo de control basado en esta variable. Para la reacción de oxidación del peróxido de hidrógeno se podría efectuar algo parecido basándose en la sonda redox, cuyas lecturas se han registrado en este trabajo, pero no se han utilizado más que para comprobar su relación con el perfil de temperaturas.

Puesto que se ha estudiado una reacción muy exotérmica, se podría ampliar el trabajo en el sentido de estudiar las condiciones que la puedan llevar a una situación fuera de control, basándose en trabajos como los de Gyax (1988), Hugo y Steinbach (1986), y los trabajos de Velo et al. (1996).

Algunas de las perspectivas indicadas ya se están aplicando en algunas Tesis en curso por otros colaboradores del mismo equipo de investigación.

También sería interesante aprovechar los modelos desarrollados, para el estudio de reactores biológicos para el tratamiento de aguas residuales. En este sentido se han llevado a cabo algunos trabajos laterales (Grau et al., 1995 y 1997), que podrían entroncar con otros trabajos medioambientales.

Por último, dentro de un ámbito estrictamente de enseñanza universitaria, una aplicación que resultaría muy interesante sería la de diseñar una serie de ejemplos con carácter educativo, utilizando los modelos matemáticos elaborados, que permitirían simular situaciones verdaderamente interesantes y reales, y llevar a cabo un estudio comparativo bajo diversas condiciones de trabajo. Estos ejemplos sencillos se podrían contrastar con experimentos de laboratorio a pequeña escala (reactor de 2 litros)

pudiendo efectuar la validación de los modelos. Sin duda la ejecución de tales experimentos en el laboratorio y por simulación, permitiría a los estudiantes un mayor entendimiento de los fenómenos de la ingeniería de la reacción (Grau , 1997).

6. Nomenclatura

a	Coefficiente de la ecuación del número de Nusselt	
A	Reactivo	
A_0	Area externa de transmisión de calor	m^2
A_i	Area interna de transmisión de calor	m^2
A_W	Constante de presión de vapor para el agua	K
b	Coefficiente de la ecuación del número de Nusselt	
B	Reactivo	
B_W	Constante de presión de vapor para el agua	K
c	Coefficiente de la ecuación del número de Nusselt	
C	Producto	
c_A	Concentración del reactivo A	mol / l ($kmol / m^3$)
c_{A0}	Concentración inicial del reactivo A antes de añadirlo	mol / l
c_{A0}	Concentración inicial del reactivo A	mol / l
c_{A1}	Concentración inicial del reactivo A en el interior del reactor	mol / l
c_B	Concentración del reactivo B	mol / l
c_{B0}	Concentración del reactivo B en el momento inicial	mol / l
c_{B1}	Concentración inicial del reactivo B a medida que se añade A	mol / l
C_J	Capacidad calorífica del fluido que circula por la camisa	$kcal / kg \cdot ^\circ C$
C_M	Capacidad calorífica de la pared	$kcal / kg \cdot ^\circ C$
C_P	Capacidad calorífica de la masa reaccionante	$kcal / kg \cdot ^\circ C$
c_P	Concentración del producto	mol / l
c_{P0}	Concentración del producto cuando finaliza la adición de reactivo A	mol / l
C_{VS}	Coefficiente de calibración de la válvula para vapor	$gpm / psi^{0.5}$
C_{VW}	Coefficiente de calibración de la válvula para el agua	$gpm / psi^{0.5}$
d	Coefficiente de la ecuación del número de Nusselt	
D	Producto	
d_{agi}	Diámetro de la hélice del agitador	m
d_{eq}	Diámetro equivalente	m
d_{ext}	Diámetro exterior	m
d_{int}	Diámetro interior	m
E_a	Energía de activación	$kcal / kmol$
F_0	Caudal volumétrico de alimentación de reactivo	m^3 / min (l / min)
F_S	Caudal volumétrico de alimentación de vapor en la camisa	m^3 / min
F_W	Caudal volumétrico de alimentación de fluido en la camisa	m^3 / min
F_{WC}	Caudal volumétrico de alimentación de agua caliente en la camisa	m^3 / min

F_{WF}	Caudal volumétrico de alimentación de agua fría en la camisa	m^3 / min
g	Gravedad	m / s^2
Gr	Número de Grashof	
h_0	Coefficiente de transmisión de calor externo	$\text{kcal} / \text{min} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$
h_{0S}	Coefficiente de transmisión de calor externo para vapor	$\text{kcal} / \text{min} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$
h_C	Entalpía del líquido condensado	$\text{kcal} / \text{kg} \cdot \text{min}$
h_i	Coefficiente de transmisión de calor interno	$\text{kcal} / \text{min} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$
H_s	Entalpía del vapor alimentado	kcal / kg
j	Zona j-ésima de la camisa	
k	Constante de velocidad de la reacción	$m^3 / \text{kmol} \cdot s$
K_∞	Conductividad de la disolución a un tiempo infinito	mS / cm
k'	Factor de corrección	
K_0	Conductividad de la disolución a un tiempo cero	mS / cm
k_0	Factor preexponencial	$m^3 / \text{kmol} \cdot s$
K_h	Constante de hidrólisis	
K_M	Conductividad térmica de la pared	$\text{kcal} / \text{min} \cdot \text{m} \cdot ^\circ\text{C}$
K_p	Ganancia proporcional	
K_t	Conductividad de la disolución a un tiempo t	mS / cm
l	Longitud	m
M	Peso molecular	kg / kmol
n	Número de zonas en las que se divide la camisa	
Nu	Número de Nusselt	
P	Salida del controlador	psi
P_0	Salida del controlador para un error cero	psi
P_j	Presión de vapor	$\text{atm} (\text{psi})$
Pr	Número de Prandtl	
P_{TT}	Señal de salida del transmisor	$^\circ\text{C} (^\circ\text{F})$
Q	Potencia del baño termostático	kcal / min
q_{ex}	Calor intercam. entre la masa reaccionante y el fluido de la camisa	kcal / min
q_{fa}	Calor debido a la adición de reactivo	kcal / min
Q_J	Velocidad de transferencia de calor externa	kcal / min
Q_{Jj}	Velocidad de transferencia de calor externa en la zona j-ésima	kcal / min
Q_M	Velocidad de transferencia de calor interna	kcal / min
Q_{Mj}	Velocidad de transferencia de calor interna en la zona j-ésima	kcal / min
q_r	Calor generado por la reacción	kcal / min
R	Constante de los gases	$\text{kcal} / \text{kmol} \cdot \text{K}$
r	Velocidad de reacción	$\text{kmol} / m^3 \cdot \text{min}$
Re	Número de Reynolds	

r_M	Radio hasta la pared	m
T	Temperatura de la masa reaccionante	°C
t	Tiempo	min (s)
T_0	Temperatura a la que se adicionan los reactivos	°C
T_i	Cualquier temperatura medida	°C
T_{iH}	Cualquier temperatura medida retardada	°C
T_J	Temperatura del fluido que circula por la camisa	°C
T_{J0}	Temperatura de entrada del fluido en la camisa	°C
T_{JA}	Temperatura media del fluido de la camisa para el modelo de flujo de pistón	
T_{JC}	Temperatura de entrada de agua caliente en la camisa	°C
T_{JF}	Temperatura de entrada de agua fría en la camisa	°C
T_{Jj}	Temperatura del fluido en la camisa para la zona j-ésima	°C
T_{Jm}	Temp. media del fluido de la camisa para el modelo de división en zonas	°C
T_M	Temperatura de la pared	°C
T_{Mj}	Temperatura de la pared para la zona j-ésima	°C
T_{Mm}	Temperatura media de la pared para el modelo de división en zonas	°C
T_{set}	Temperatura de <i>set-point</i>	°C
U_i	Coefficiente global de transmisión de calor	kcal / min. m ² .°C
U_J	Energía interna del vapor en la camisa	kcal / kg
V	Volumen de la masa reaccionante	m ³ (l)
V_J	Volumen de la camisa	m ³
V_M	Volumen de la pared	m ³
W_C	Velocidad másica de condensación del vapor	kg / min
W_S	Velocidad másica de entrada del vapor	kg / min
X	Conversión	
X_S	Fracción de apertura de la válvula del vapor	
X_W	Fracción de apertura de la válvula del agua	
β	Coefficiente de expansión volumétrica	K ⁻¹
ρ	Densidad de la masa reaccionante	kg / m ³
ε	Factor de corrección de absorción de calor	
ω	Número de revoluciones por minuto del agitador del reactor	min ⁻¹
τ	Tiempo de retardo	min
$\varepsilon(t)$	Error o desviación respecto al valor deseado	
ν_A	Coefficiente estequiométrico respecto al reactivo A	
ν_B	Coefficiente estequiométrico respecto al reactivo B	
ν_C	Coefficiente estequiométrico respecto al reactivo C	
ν_D	Coefficiente estequiométrico respecto al reactivo D	

τ_D	Constante de tiempo derivativo	min
v_{fl}	Velocidad del fluido de la camisa	m / min
η_{fl}	Viscosidad dinámica del fluido de la camisa	kg / m.s
ΔH_r	Calor de reacción	kcal / kmol
ΔH_r	Calor de reacción	kcal / kmol
τ_I	Constante de tiempo integral	min
ρ_f	Densidad del fluido de la camisa	kg / m ³
ρ_M	Densidad de la pared	kg / m ³
ρ_M	Densidad de la pared	kg / m ³
ΔP	Caída de presión a través de la válvula	psi
η_p	Viscosidad dinámica del medio reaccionante a la temperatura T_M	kg / m.s
λ_r	Coefficiente de conductividad térmica del medio reaccionante	kcal / h.m.°C
η_r	Viscosidad dinámica del medio reaccionante a la temperatura T	kg / m.s
ρ_S	Densidad del vapor de entrada	kg / m ³
ΔT_{ad}	Incremento de temperatura adiabático	°C