

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

Agradecimientos

Querría expresar mi reconocimiento y agradecimiento a todas aquellas personas que, con su soporte y colaboración, han contribuido a la realización de esta tesis:

En primer lugar, mi sincero agradecimiento al Dr. Lluís Puigjaner Corbella, director de esta tesis, por su constante ayuda y orientación durante el tiempo que ha durado este trabajo, así como por su capacidad de abrir caminos ante los distintos avances.

Un recuerdo especial al malogrado Dr. Francesc Travé por haberme enseñado el camino a seguir.

Un agradecimiento especial a José M^a, por la paciencia mostrada conmigo y sin cuya ayuda habría sido difícil acabar este trabajo.

Mi gratitud a Imma, Laura, Teresa, Sandra, Marta y Silvia cuya colaboración ha sido indispensable.

Al mismo tiempo recordar la ayuda recibida por Raimon en la elaboración de documentos y por Xavier en la elaboración de dibujos y figuras.

Agradecer a mi compañera de despacho Anna la paciencia mostrada durante estos años.

También agradecer al personal de secretaria Irene, Fransina i Llúcia la ayuda recibida en la tramitación de la documentación y su predisposición en todo momento.

No puedo olvidar el constante apoyo recibido por mis padres y mi hermana Laia que me han animado continuamente a seguir, y por supuesto la paciencia que han tenido Jaume y Sara.

Por último, expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas no mencionadas y que de una u otra forma han colaborado en la elaboración de este trabajo.

Índice general

Agradecimientos	i
Índice general	iii
Índice de tablas	viii
Índice de figuras	x
1. Introducción	1
1.1. Modelización y simulación dinámica	1
1.2. El reactor discontinuo y semicontinuo, aspectos diferenciales.....	4
1.2.1. Reactor discontinuo	6
1.2.2. Reactor semicontinuo	7
1.2.3. Estequiometría y cinética	9
1.2.4. Transferencia de calor	9
1.2.5. Automatización y control	11
1.2.6. Seguridad	13
1.3. Objetivos	15
2. Modelización matemática de un reactor discontinuo y semicontinuo	17
2.1. Balances de Materia	18
2.2. Balance de Energía de la masa reaccionante	19
2.2.1. Funcionamiento con transmisión de calor	19
2.2.2. Determinación de los coeficientes de transmisión de calor	20
2.2.2.1. Determinación del coeficiente de transmisión de calor medio-reaccionante- pared	21
2.2.2.2. Determinación del coeficiente de transmisión de calor fluido de la camisa-pared	22
2.2.3. Funcionamiento adiabático	23
2.3. Balance de Energía de la pared del reactor	23
2.4. Balance de Energía del fluido de la camisa	24
2.4.1. Según distintos modelos	25
2.4.1.1. Modelo de mezcla perfecta	25

2.4.1.2. Modelo de división de la camisa en zonas	25
2.4.1.3. Modelo de división de la camisa y la pared en zonas ...	26
2.4.1.4. Modelo de flujo de pistón	27
2.4.2. Según distintos fluidos en la camisa	28
2.4.2.1. Vapor / agua fría	28
2.4.2.2. Agua caliente / agua fría	29
2.4.2.3. Fluido único con tanque de mezcla externo	30
2.4.2.4. Incorporación de baños termostáticos	31
2.4.2.5. Incorporación de retardos	32
2.4.3. Según distintos sistemas de control	33
2.4.3.1. Control Todo/Nada (<i>On/Off</i>)	33
2.4.3.2. Control PID	34
2.5. Nomenclatura	36
3. Método experimental	41
3.1. Dispositivo experimental	41
3.1.1. El reactor y sus accesorios	42
3.1.1.1. El cuerpo del reactor	42
3.1.1.2. El agitador	44
3.1.1.3. Dispositivos de alimentación de reactivos (bomba y medidor de flujo)	45
3.1.1.4. Baños termostáticos	47
3.1.2. Dispositivos intermedios: Instrumentación	53
3.1.2.1. Sondas de temperatura	53
3.1.2.2. Sonda de pH	53
3.1.2.3. Sonda de conductividad	54
3.1.2.4. Sonda de potencial redox	54
3.1.2.5. Válvulas de control	54
3.1.3. Sistemas de adaptación de la señal	56
3.1.3.1. Módulo químico	56
3.1.3.2. Módulo universal	58
3.1.3.3. Amplificador de potencia	59
3.2. Metodología utilizada	63
3.2.1. Preparación de disoluciones	63

3.2.2. Determinación de las concentraciones a partir de medidas de pH	65
3.2.2.1. Modo de operación discontinuo	65
3.2.2.2. Modo de operación semicontinuo	66
3.2.3. Determinación de las concentraciones a partir de medidas de temperatura	67
3.2.3.1. Funcionamiento adiabático	67
3.2.3.2. Funcionamiento con transmisión de calor	69
3.2.4. Determinación de parámetros cinéticos	70
3.2.4.1. Método isotérmico	70
3.2.4.2. Método adiabático	71
3.3. Soporte informático	72
3.3.1. <i>Software</i> de la planta PHYWE	72
3.3.2. Representación gráfica de los resultados	74
3.3.3. Desarrollo de programas de simulación	74
3.3.4. Simulador ISIM	76
3.3.5. MATLAB	77
3.3.5.1. Simulación mediante SIMULINK	78
3.3.5.2. Optimización mediante Algoritmos Genéticos	78
3.3.6. Métodos de integración numérica de las ecuaciones del modelo	82
3.4. Nomenclatura	84
4. Resultados y discusión	87
4.1. Validación de los modelos matemáticos con datos de la bibliografía ..	87
4.1.1. Reacción irreversible de primer orden	87
4.1.2. Reacción consecutiva	89
4.1.2.1. Modelo de mezcla perfecta en la camisa - calentamiento / enfriamiento con agua caliente / agua fría	91
4.1.2.2. Modelo de división de la camisa en zonas - calentamiento / enfriamiento con agua caliente / agua fría	96
4.1.2.3. Modelo de división de la camisa y la pared en zonas - calentamiento/enfriamiento con agua caliente/agua fría	98
4.1.2.4. Modelo de mezcla perfecta en la camisa - calentamiento / enfriamiento con vapor / agua fría	100

4.1.2.5. Modelo de división de la camisa en zonas- calentamiento/enfriamiento con vapor/agua fría mediante tanque de mezcla exterior	102
4.1.3. Conclusiones	107
4.2. Sistemas experimentales	107
4.2.1. Ensayos térmicos preliminares sin reacción química	108
4.2.1.1. Calentamiento de agua sin control	109
4.2.1.2. Calentamiento / enfriamiento de agua con control todo / nada	111
4.2.2. Ensayos con una reacción poco exotérmica: Saponificación del acetato de etilo	112
4.2.2.1. Determinación de la ecuación de Arrhenius (método isotérmico).....	113
4.2.2.2. Reacción en un reactor discontinuo bajo distintas condiciones de operación	115
4.2.2.3. Reacción en un reactor semicontinuo bajo distintas condiciones de operación	119
4.2.2.4. Comparación del funcionamiento discontinuo y semicontinuo	126
4.2.3. Ensayos con una reacción muy exotérmica: Oxidación del tiosulfato de sodio con peróxido de hidrógeno	128
4.2.3.1. Estudios en un reactor discontinuo adiabático	129
4.2.3.2. Determinación de la ecuación de Arrhenius (método adiabático)	139
4.2.3.3. Estudios en un reactor discontinuo con transmisión de calor	140
4.2.3.4. Estudios en un reactor semicontinuo con transmisión de calor	144
4.2.3.5. Comparación del funcionamiento discontinuo y semicontinuo	147
4.2.4. Reacción de oxidación del tiosulfato de sodio con peróxido de hidrógeno en funcionamiento semicontinuo	149
4.2.4.1. Influencia de la velocidad de adición	151

4.2.4.2. Influencia de la concentración inicial de reactivos ...	155
4.2.4.3. Influencia de la temperatura inicial de reacción	158
4.2.4.4. Influencia de la temperatura de adición del reactivo en continuo	161
4.2.4.5. Influencia de la velocidad de agitación	163
4.2.4.6. Control de la reacción mediante el fluido de la camisa	164
4.2.4.7. Control de la reacción mediante la adición programada del peróxido de hidrógeno	168
4.2.4.8. Determinación de la combinación idónea de flujos de adición	176
4.2.5. Conclusiones	181
4.3. Validación de los modelos matemáticos con datos experimentales	182
4.3.1. Experimentos sin reacción	182
4.3.2. Experimentos con la reacción de saponificación del acetato de etilo	188
4.3.2.1. Modo de operación discontinuo	188
4.3.2.2. Modo de operación semicontinuo	191
4.3.3. Experimentos con la reacción de oxidación del tiosulfato de sodio con peróxido de hidrógeno	196
4.3.3.1. Modo de operación discontinuo	196
4.3.3.2. Modo de operación semicontinuo	199
4.3.3.3. Optimización de la adición del peróxido de hidrógeno	214
4.3.4. Comparación de los distintos sistemas de simulación utilizados	225
5. Conclusiones	227
6. Nomenclatura	233
7. Referencias	237
Anexo	245

Índice de Tablas

2.1.	Coeficientes de la ecuación (2.16) para distintos sistemas de agitación ...	21
2.2.	Estado de apertura de las válvulas	36
3.1.	Apertura de las válvulas según las operaciones	55
3.2.	Apartados de un programa en lenguaje FORTRAN	76
4.1.	Influencia de la temperatura de consigna	94
4.2.	Caudal que circula por la camisa para distintas potencias de la bomba ...	108
4.3.	Condiciones de operación de los experimentos isotérmicos	113
4.4.	Determinación de la constante de velocidad	114
4.5.	Comparación con diferentes estudios cinéticos	115
4.6.	Comparación entre la temperatura final experimental y teórica	130
4.7.	Experimentos realizados en el reactor discontinuo adiabático	131
4.8.	Entalpía de reacción según distintos autores	133
4.9.	Conversión alcanzada para cada experimento en el momento de velocidad máxima	135
4.10.	Temperatura y concentraciones de los <i>Experimentos 23 y 24</i>	138
4.11.	Valores de la ecuación de Arrhenius para los <i>Experimentos</i> de tipo <i>B</i> ...	139
4.12.	Comparación con diferentes estudios cinéticos	140
4.13.	Comparación entre los <i>Experimentos 25 y 26</i>	144
4.14.	Calibración de la bomba de adición de reactivo	150
4.15.	Condiciones de operación de los <i>Experimentos 29 a 35</i>	151
4.16.	Condiciones de operación de los <i>Experimentos 36 a 38</i>	155
4.17.	Comparación entre los <i>Experimentos 29 a 31 y 36 a 38</i>	158
4.18.	Condiciones de operación de los <i>Experimentos 39 a 42</i>	158
4.19.	Comparación de los incrementos de temperatura partiendo de distintas temperaturas iniciales	160
4.20.	Condiciones de operación de los <i>Experimentos 43 a 45</i>	161
4.21.	Condiciones de operación de los experimentos con distinta velocidad de agitación	163
4.22.	Condiciones de operación de los <i>Experimentos 48 y 49</i>	164
4.23.	Condiciones de operación de los <i>Experimentos 50 y 51</i>	165
4.24.	Condiciones de operación de los <i>Experimentos 52 a 57</i>	168

4.25.	Condiciones de operación de los <i>Experimentos 59 a 61</i>	171
4.26.	Condiciones del <i>Experimento 62</i>	173
4.27.	Combinación de flujos de adición para los <i>Experimentos 63 y 64</i>	173
4.28.	Combinación de flujos de adición para el <i>Experimento 65</i>	174
4.29.	Condiciones de operación de los <i>Experimentos 66 a 68</i>	176
4.30.	Condiciones de operación de los <i>Experimentos 69 a 72</i>	179
4.31.	Resultados para los <i>Experimentos 69 a 72</i>	179
4.32.	Parámetros del controlador y resultados para cada simulación	209
4.33.	Valores de la función de transferencia para la simulación de los <i>Experimentos 29, 31 y 34</i>	214
4.34.	Condiciones de operación para las simulaciones MATLAB 1 a MATLAB 4	216
4.35.	Condiciones de operación para las simulaciones MATLAB 5 y MATLAB 6	216
4.36.	Condiciones de operación para las simulaciones MATLAB 7 y MATLAB 8	217
4.37.	Simulaciones MATLAB 9 a MATLAB 12	222

Índice de Figuras

1.1.	Diagrama de flujo de información para la construcción de un modelo y su validación	3
1.2.	Distintas formas de operación de un reactor químico	5
1.3.	Comparación de la productividad entre un proceso discontinuo, semicontinuo y continuo	8
1.4.	Perfil de temperaturas del reactor y la camisa para un reactor discontinuo convencional	10
2.1.	Reactor discontinuo y semicontinuo	17
2.2.	Esquema de las paredes del reactor	22
2.3.	Flujo de calor a través de la pared del reactor, entre la masa reaccionante y el fluido de la camisa	24
2.4.	Modelo de división de la camisa en zonas	26
2.5.	Esquema del sistema de calent./enfriam. alternativo de la camisa	30
2.6.	Esquema del sistema de calent./enfriam. con fluido único en la camisa ...	31
2.7.	Esquema del reactor y baños termostáticos completo	32
2.8.	Esquema del baño termostático	32
2.9.	Diagrama de bloques de un sistema de control con retroalimentación	33
2.10.	Operación de las válvulas de control	35
3.1.	Esquema de la planta piloto	41
3.2.	Planta piloto PHYWE	43
3.3.	Dimensiones del reactor	44
3.4.	Bomba con medidor de flujo	45
3.5.	Parte anterior del cuadro de mando principal del termostato	51
3.6.	Posición de las válvulas en la planta piloto	55
3.7.	Módulo químico y unidad básica COMEX	57
3.8.	Módulo Universal y unidad básica COMEX	59
3.9.	Amplificador de potencia	60
3.10.	Procedimiento del Algoritmo Genético	80
3.11.	Esquema de funcionamiento del AG para el caso de estudio	82
4.1.	Perfil de concentraciones para una reacción irreversible de primer orden	88
4.2.	Perfil de temperaturas para una reacción irreversible de primer orden	89

4.3.	Perfil de concentraciones utilizando un controlador P	92
4.4.	Perfil de temperaturas utilizando un controlador P	94
4.5.	Perfil de temperaturas utilizando un controlador PID	95
4.6.	Comparación de temperaturas	95
4.7.	Comparación de flujo de agua fría	95
4.8.	Perfil de temperaturas utilizando un controlador P	96
4.9.	Perfil de temperaturas utilizando un controlador PID	97
4.10.	Comparación de temperaturas	97
4.11.	Perfil de temperaturas utilizando un controlador P	98
4.12.	Comparación de temperaturas según la zona de la camisa	99
4.13.	Comparación de la temperatura en el interior del reactor para los tres modelos	99
4.14.	Perfil de concentraciones según modelo de Luyben	101
4.15.	Perfil de temperaturas según modelo de Luyben	102
4.16.	Comparación entre los programas propios y el programa de Luyben	103
4.17.	Perfil de concentraciones utilizando un controlador P	104
4.18.	Perfil de temperaturas utilizando un controlador P	105
4.19.	Perfil de temperaturas utilizando un controlador PID	105
4.20.	Comparación para los dos tipos de control (A) y (B), y entre los distintos métodos de calefacción usados (C) y (D).....	106
4.21.	Perfil de temperaturas para el calentamiento de agua sin control	109
4.22.	Perfil de temperaturas para el calentamiento de agua con control	111
4.23.	Perfil de la evolución de la conductividad de la reacción a diferentes temperaturas	114
4.24.	Representación de la ecuación (4.3)	115
4.25.	Perfiles de temperatura y concentración para los <i>Experimentos 8 y 9</i>	118
4.26.	Evolución del caudal con el voltaje en sentido ascendente y descendente	119
4.27.	Perfil de T y conversión para el <i>Exper. 10</i> (A) y(B), y comparación de los <i>Exper. 11 y 12</i> (C) y(D).....	122
4.28.	Perfiles de temperatura, concentración y velocidad para el <i>Exper. 11</i> ...	123
4.29.	Perfiles de temperatura, concentración y velocidad para el <i>Exper. 12</i> ...	125
4.30.	Comparación entre los <i>Experimentos 8 y 11</i>	127
4.31.	Perfil de temperaturas para la mezcla de agua a distintas temperaturas ..	129
4.32.	Perfil de temperaturas para los experimentos adiabáticos del tipo A	132

4.33.	Perfil de temperaturas para los experimentos adiabáticos del tipo B	132
4.34.	Perfiles de concentración, conversión y temperatura para los <i>Experimentos 21 y 22</i>	134
4.35.	Perfiles de concentración, conversión y temperatura para los <i>Experimentos 23 y 24</i>	136
4.36.	Perfil de velocidad y conversión para los cuatro experimentos de tipo B	137
4.37.	Evolución de la conversión para los experimentos de tipo A	138
4.38.	Evolución de la conversión para los experimentos de tipo B	139
4.39.	Representación de la temperatura y su derivada para los cuatro experimentos de tipo B	141
4.40.	Perfil de temperaturas y potencial para los <i>Experimentos 25 y 26</i>	143
4.41.	Perfil de temperaturas y potencial para los <i>Experimentos 27 y 28</i>	146
4.42.	Perfil de temperatura y potencial para el <i>Experimento 27</i>	145
4.43.	Comparación de los perfiles de temperatura para los <i>Exp. 25 y 27</i>	148
4.44.	Comparación de los perfiles de potencial para los <i>Exp. 25 y 27</i>	149
4.45.	Calibración de la bomba	150
4.46a.	Perfil de temperaturas y flujo para los <i>Experimentos 29 a 32</i>	152
4.46b.	Perfil de temperaturas y flujo para los <i>Experimentos 33 a 35</i>	153
4.47.	Perfil de temperaturas comparativo de los <i>Experimentos 29 a 35</i>	154
4.48.	Perfil de flujo comparativo de los <i>Experimentos 29 a 35</i>	154
4.49.	Perfil de temperaturas y flujo para los <i>Experimentos 36 a 38</i>	156
4.50.	Comparación entre experimentos con distinta concentración inicial y distinto flujo de adición	157
4.51.	Perfil de temperaturas y flujo para los <i>Experimentos 39 a 42</i>	159
4.52.	Comparación de experimentos llevados a cabo a distintas temperaturas iniciales y con dos flujos de adición diferentes	160
4.53.	Influencia de la temperatura de adición del peróxido	162
4.54.	Perfil de temperatura para tres experimentos con distintas velocidades de agitación	163
4.55.	Comparación de perfiles de temperatura según la temperatura del fluido de la camisa	165
4.56.	Comparación de perfiles de temperatura según distintos sistemas de refrigeración	166
4.57.	Perfil de temperaturas para los <i>Experimentos 52 a 57</i>	167

4.58.	Perfil de temperaturas para el <i>Experimento 58</i>	170
4.59.	Flujo de adición para el <i>Experimento 58</i>	170
4.60.	Perfiles de temperatura y flujo para los <i>Experimentos 59 a 62</i>	172
4.61.	Perfiles de temperatura y flujo para los <i>Experimentos 63 a 65</i>	175
4.62.	Perfiles de temperatura y flujo para los <i>Experimentos 66 a 68</i>	177
4.63.	Perfiles de temperatura y flujo para los <i>Experimentos 69 a 72</i>	180
4.64.	Comparación del perfil de temperatura experimental y simulado (Exp.1)	183
4.65.	Simulación del <i>Experimento 2</i>	185
4.66.	Perfil de temperaturas simulado (Exp. 2)	186
4.67.	Comparación del perfil de temperaturas experimental y simulado (Exp.2)	187
4.68.	Simulación del <i>Experimento 8</i>	190
4.69.	Simulación del <i>Experimento 11</i>	193
4.70.	Comprobación del ajuste de los modelos matemáticos para los <i>Experimentos 1, 2, 8 y 11</i>	194
4.71.	Comprobación del ajuste entre las concentraciones experimental y simulada para el <i>Experimento 11</i>	195
4.72.	Perfil de temperaturas experimental y simulado de los <i>Exper. 21 a 24</i>	197
4.73.	Comprobación del ajuste entre la temperatura simulada y experimental para los <i>Experimentos 21 a 24</i>	198
4.74.	Perfil de concentraciones experimental y simulado (FORTRAN)	200
4.75.	Perfil de concentraciones experimental y simulado	201
4.76.	Perfil de velocidad y conversión experimentales y simulados	202
4.77.	Simulación de los <i>Experimentos 29, 31 y 34</i>	204
4.78.	Simulación de los <i>Experimentos 29, 31 y 34</i> incorporando el baño termostático y retardos	205
4.79.	Simulación mediante ISIM del <i>Experimento 29</i>	207
4.80.	Simulación mediante ISIM del <i>Experimento 31</i>	208
4.81.	Simulación mediante ISIM del <i>Experimento 34</i>	210
4.82.	Simulación mediante ISIM de control PID y PI	212
4.83.	Simulación mediante MATLAB de los <i>Experimentos 29, 31 y 34</i>	213
4.84.	Simulación de los <i>Experimentos 66 a 68</i>	215
4.85.	Promedios de la función objetivo respecto a las generaciones (peso=15)	219
4.86.	Promedios obtenidos según distintos pesos	220
4.87.	Formato de archivo *.txt	221

4.88. Formato de archivo *.tx2	223
4.89. Simulación de los <i>Experimentos 69 a 72</i>	224