

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

3. Método experimental

En este apartado se describirán todas las herramientas utilizadas para llevar a cabo la parte experimental del trabajo, así como la metodología utilizada para transformar y relacionar los datos experimentales obtenidos en las variables que interese estudiar.

3.1. Dispositivo experimental

Para llevar a cabo la obtención de los datos experimentales se ha utilizado una planta piloto de la casa PHYWE, que consiste en cuatro subsistemas (Fig. 3.1):

- *Ordenador o PC*: se ocupa del tratamiento de la información según el algoritmo y del propio controlador a través del software suministrado con la planta.
- *Planta o sistema*: Consta de un elemento básico que es el propio reactor, y de una serie de elementos auxiliares (depósitos adicionales, calefactor con baño termostático, aparato criogénico para bajas temperaturas, bomba y medidor de flujo, agitador ...).

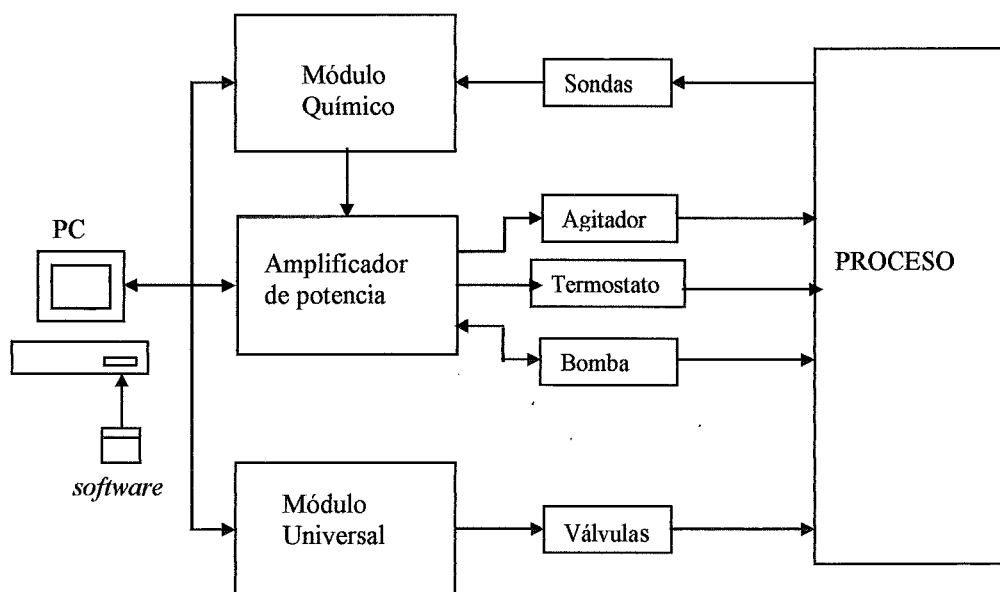


Fig. 3.1. Esquema de la planta piloto.

- *Dispositivos intermedios:* se encuentran entre el sistema y el PC. Pueden ser de dos tipos:
 - Dispositivos de adquisición de datos del sistema a través de captadores o sensores (sondas de temperatura, pH, medidor de flujo ...), y
 - Dispositivos que actúan directamente sobre el sistema controlándolo mediante el envío de datos al mismo a través de actuadores (bombas, válvulas ...).
- *Sistemas de adaptación de señal:* Son los elementos que organizan todas las informaciones de entrada procedentes del sistema, adaptando estas señales al ordenador, y organizan también las informaciones de salida de acuerdo a lo que indique el ordenador, adaptando estas señales a los requerimientos de los actuadores o controladores en sí. Estos elementos son dos convertidores A/D-D/A (módulos químico y universal) y un amplificador de potencia para adecuar los niveles de tensión entre las salidas de los convertidores y las entradas necesarias en los actuadores.

La Figura 3.2 indica el aspecto real de la planta piloto.

3.1.1. El reactor y sus accesorios

3.1.1.1. El cuerpo del reactor

Se trata de un reactor de 6 litros de capacidad de vidrio borosilicatado, con una válvula de salida sin volumen muerto.

La tapa está provista de 7 orificios, uno de los cuales es para la extracción de muestras durante el proceso y para la adición de sustancias sólidas. Cada orificio dispone de tapones y juntas de cierre en *PTFE*.

El reactor dispone de una doble camisa con dos orificios, uno para la entrada (inferior) del fluido de calentamiento/enfriamiento y otro (superior) para la salida (Fig. 2. 7).

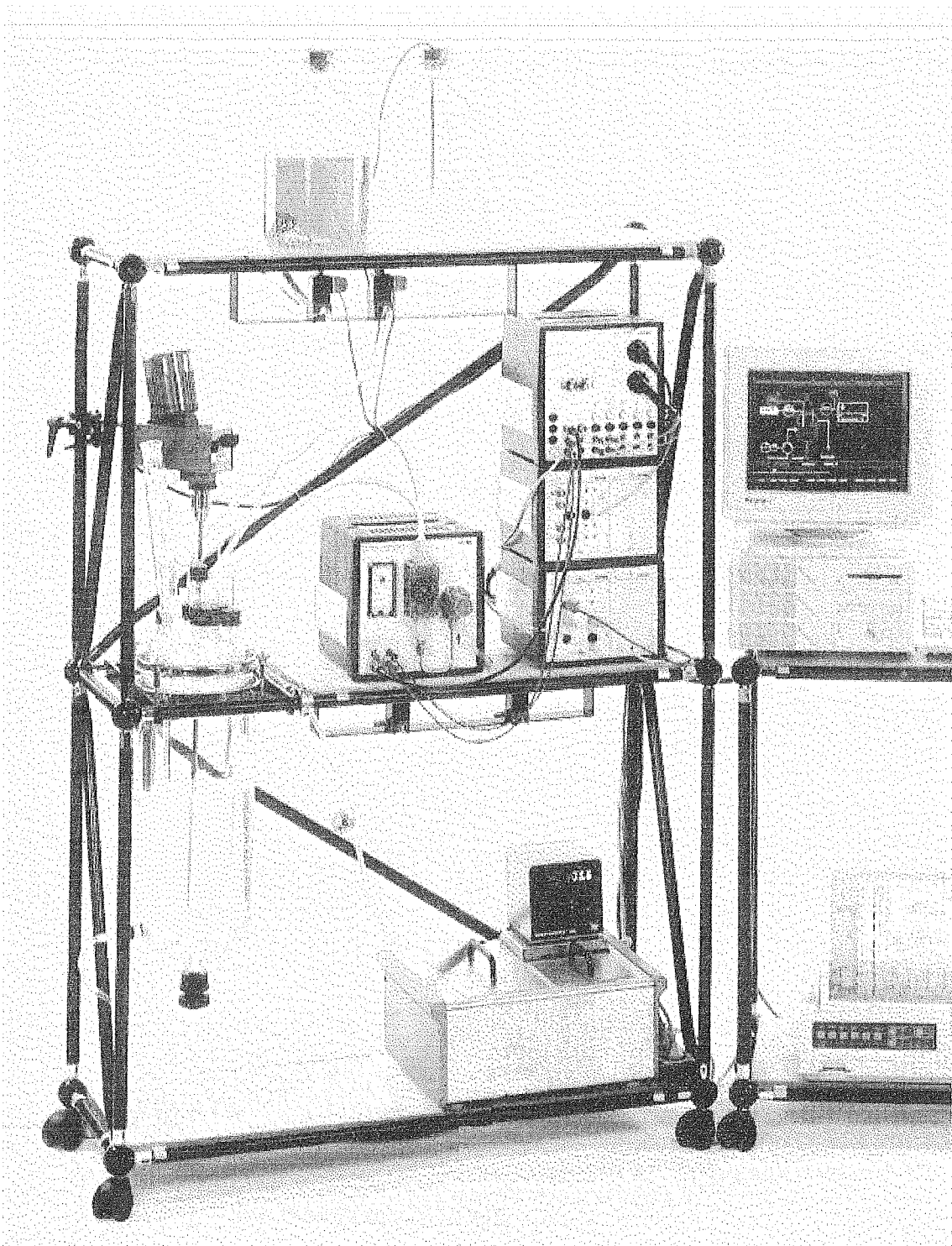


Fig. 3.2. Planta piloto PHYWE.

Para la determinación de los parámetros geométricos del reactor se ha considerado que se trata de un reactor de forma cilíndrica, de altura h , con el fondo en

forma de media esfera. Respecto a los radios interior, exterior y al espesor de pared se puede ver en el esquema de la Figura 3.3 el criterio utilizado:

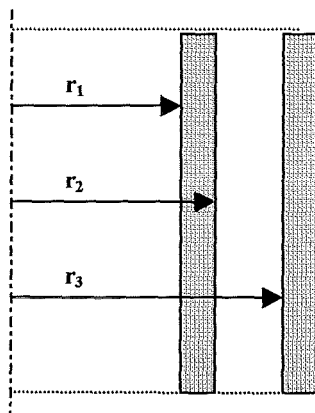


Fig. 3.3. Dimensiones del reactor

Según este criterio las dimensiones del aparato son las siguientes:

h	$= 0.295 \text{ m}$
r_1	$= 0.075 \text{ m}$
r_2	$= 0.0795 \text{ m}$
r_3	$= 0.088 \text{ m}$
V	$= 6.096 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
V_M	$= 8.132 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$
V_J	$= 1.694 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
A_i	$= 0.1744 \text{ m}^2$
A_0	$= 0.1871 \text{ m}^2$

3.1.1.2. El agitador

El reactor dispone de un sistema de agitación consistente en un motor con protección de sobrecarga y dos rangos de velocidad ajustable:

- I: 60 – 500 rpm
- II: 240 – 2000 rpm

Habitualmente se trabajará a 450 rpm.

El agitador propiamente dicho es de acero inoxidable, del tipo *impeller* ($l = 650$ mm) con un diámetro de hélice de 10 cm, apto para agitar y mezclar líquidos de viscosidad media.

3.1.1.3. Dispositivos de alimentación de reactivos (bomba y medidor de flujo)

En primer lugar la planta dispone de dos depósitos auxiliares de 5 litros, que disponen de un grifo de salida con control de flujo manual y de una válvula. Estos depósitos pueden alimentar directamente al reactor o pasar a través del módulo en el que se encuentran la bomba y el medidor de flujo. Estos elementos están fabricados en materiales de alta resistencia química (teflón, vitón), para poder entrar en contacto con los medios más variados. En la Figura 3.4 se visualiza un dibujo del dispositivo señalizando sus partes principales.

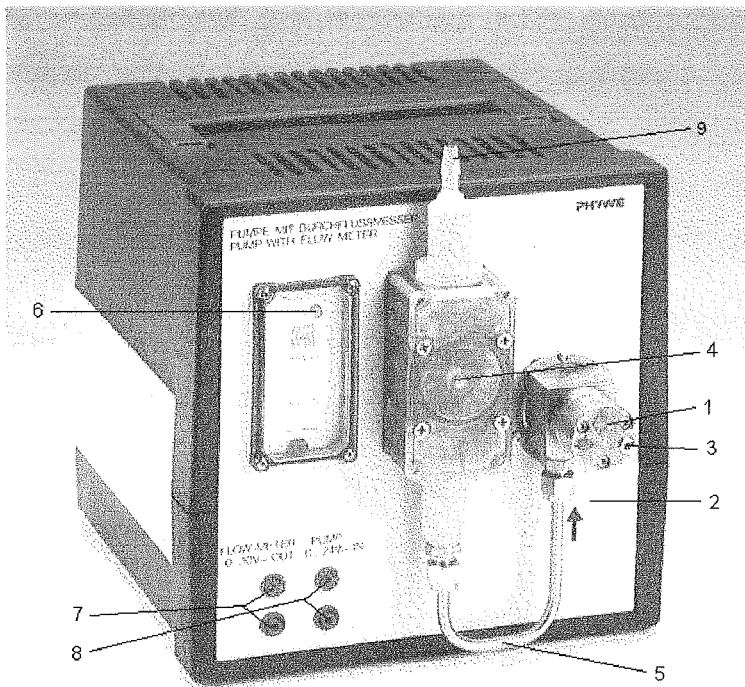


Fig. 3.4. Bomba con medidor de flujo.

- 1 Cabeza de la bomba.
- 2 Orificio de succión de la bomba, para tubos de diámetro interior de 7 mm.
- 3 Válvula de *by-pass* para la regulación de la presión máxima de trabajo por encima de 1 bar.
- 4 Medidor de flujo
- 5 Conexión entre la bomba y el medidor de flujo.

- 6 Piloto indicador del funcionamiento del aparato
- 7 Salida analógica del medidor de flujo, enchufe de 4mm para obtener la señal del transmisor de flujo 0-10 V
- 8 Entrada para el suministro eléctrico de la bomba, enchufe de 4 mm para la conexión de voltaje de la bomba 0-24 V DC
- 9 Orificio de salida, para tubos de diámetro interior de 7 mm.

La bomba es del tipo con mecanismo (engranaje) conducido magnéticamente, y el espacio de la bomba está sellado al ambiente. El voltaje de funcionamiento que hay que suministrar es de 0-24V / max. 1A y la velocidad de paso es de 0-500 ml/min para el agua. La cabeza y las partes internas mojadas están hechas de acero inoxidable, y los engranajes o mecanismos son de teflón. La temperatura máxima de trabajo es de 80°C y la presión máxima de trabajo es de 10 bar.

La bomba tiene una velocidad variable controlada por la señal de entrada analógica (8). Dado que la entrada de tensión debe ser conectada a un suministro de tensión variable 0-24V/1A para que la bomba pueda funcionar, esta señal de entrada se puede obtener de forma muy adecuada y con suficiente precisión a partir del interfase de potencia y de su salida 0-24V. De esta forma, se tendrá un flujo máximo por la bomba cuando tengamos señal alta (24V), y un flujo nulo cuando se aplican 0V. Así, se podrá controlar con gran exactitud la velocidad de la bomba de forma manual mediante los potenciómetros (modo manual en el amplificador de potencia), o de forma automática por *software* desde el ordenador (modo automático del amplificador de potencia). En la parte posterior del módulo se encuentran el interruptor principal de encendido (interruptor oscilante todo-nada), un fusible M 0.125A y la clavija del dispositivo para su conexión con la red eléctrica, suministrándose adicionalmente el cable de conexión.

Las bombas de engranaje también permiten que pase líquido cuando están apagadas. Esto puede ocurrir cuando el depósito de suministro está localizado por encima de la bomba. En este caso, deberíamos colocar un dispositivo de cierre entre la bomba y el depósito. Dado que la fuerza de autocebado en seco (*dry self-priming force*) de la bomba es muy baja, la bomba no debería estar localizada por encima del depósito de suministro. Si esto no es posible, la bomba y las mangueras deben ser rellenadas con el líquido antes de encenderla. Los largos períodos de funcionamiento en seco reducen la vida de servicio de la bomba.

En la bomba existe una pequeña histéresis, de tal forma que, suponiendo la bomba parada (0V) según se va aumentando la tensión, solo comienza a pasar líquido cuando ésta supera más o menos los 2V. Esto introducirá una no linealidad en el sistema, además de otras como son la saturación (el flujo está limitado por un máximo). La bomba se ajusta con una válvula de desviación (*by-pass*) (3) con la que la presión de trabajo de la bomba se puede poner desde 1 bar como máximo (por defecto con la válvula cerrada) hasta el punto de desacoplado de la transmisión magnética (*magnetic drive*).

El medidor de flujo es del tipo hélice, tiene un transductor de medida electrónico, y es insensible a la contaminación. Se utilizará para medir y visualizar flujos instantáneos de volumen por la bomba. El receptáculo es de polisulfona, las conexiones de polipropileno, la rueda y el eje de la hélice llevan teflón, y los anillos en O son de viton.

El medidor de flujo se conecta con el interruptor situado detrás del módulo, y suministra, mediante la señal analógica de salida (7), una tensión entre 0V y 10V, proporcional al flujo de fluido que está pasando en ese momento por la bomba. La señal de salida del medidor estará dentro del rango de 0-10V con un máximo de 10mA, correspondiendo los 0V cuando no hay flujo y los 10V cuando el flujo es máximo. El rango de medida es de 200 a 500 ml/min para el agua. La temperatura y presión máxima de trabajo es de 80°C y 10 bar respectivamente.

Se debe asegurar que por la rueda en hélice no pasen ni burbujas de aire ni partículas de sólido. Las burbujas de aire se acumulan en la parte superior del medidor de flujo poco después de que se apague la bomba, y éstas son expulsadas cuando la bomba se enciende de nuevo. Las partículas sólidas que no pueden ser expulsadas, pueden ser eliminadas cuidadosamente del medidor si se retira la placa frontal del medidor de flujo mediante los 4 tornillos.

3.1.1.4. Baños termostáticos

La planta dispone de dos baños termostáticos de distintas dimensiones y características: el calefactor y el criostato.

Calefactor

El aparato calefactor utilizado (LAUDA C 12 CS) tiene como características principales las siguientes:

- Rango de temperaturas de funcionamiento: entre 20°C y 300°C.
- Volumen y profundidad del baño: el baño tiene una superficie útil de líquido de 300x175 mm, una altura útil de líquido de 140 mm y una altura del baño de 160 mm. Esta diferencia de altura es debida a que el baño solo se puede rellenar hasta que llega a 2 cm de la cubierta superior. Estas dimensiones útiles del baño provocan que el calefactor tenga un volumen de llenado de entre 9 y 14 litros.
- Bomba: El calefactor dispone de una bomba para la posible circulación del líquido por el sistema externo que tengamos, pudiendo operar con baños abiertos externos y con sistemas externos cerrados (reactor químico). La bomba es del tipo de presión/succión centrífuga y opera perfectamente hasta una viscosidad de 70 mm²/s, disminuyendo rápidamente la salida de la bomba con un aumento de la viscosidad. La bomba es movida por un motor externo con un eje continuo. El flujo máximo que genera es 20/16 l/min, y la presión máxima de la bomba es de 0.32/0.25 bar.
- Potencia de calefacción: 2KW. Máxima carga sin accesorios: 2.2KW.
- Material de construcción: Todas las partes en contacto con el baño de líquido son de acero inoxidable de alto grado o de materiales con propiedades anti-corrosivas similares.
- Refrigeración: El calefactor dispone internamente en el baño de un serpentín de refrigeración que permite refrigerar, por ejemplo con agua, para que el baño pueda alcanzar temperaturas de trabajo en el rango de la temperatura ambiente e inferiores. La calefacción a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente solo puede comenzar utilizando el serpentín de refrigeración. La entrada y salida del serpentín se encuentran en la parte posterior del calefactor. El flujo de agua se debe mantener lo más bajo posible para ahorrar agua y mejorar el control de temperatura. El área de superficie efectiva del serpentín de refrigeración es de 350 cm².

- Control electrónico de la temperatura : Con el calefactor se incluye un controlador PID que produce un control electrónico completo del calentador tubular que se encuentra dentro del baño.
- Control externo: Un circuito de señal adicional permite la conexión, por la parte posterior de la unidad de control, de un termómetro de resistencia Pt-100 externo, cuya indicación puede ser mostrada en el monitor del PC. Así, el punto de medida para el parámetro de control está localizado fuera del termostato en un punto seleccionado por el usuario.
- Seguridad: El calefactor sigue la especificación DIN 12879 que describe los requerimientos de seguridad para los termostatos de laboratorio. En concreto, cumple con la clase de seguridad 2. Esto es, está protegido contra: sobretemperaturas debidas a fallos en el control de temperatura y sobretemperaturas por nivel bajo en el líquido del baño.

Como el intervalo normal de trabajo es de 5 a 90°C, se trabajará habitualmente con agua descalcificada, añadiendo una cubierta al baño para reducir las posibles pérdidas por evaporación a temperaturas elevadas.

Las tuberías utilizadas suelen ser de silicona que permiten un rango de temperaturas entre -30°C a 100°C, o de Perbunan con un rango de 0°C a 120°C. En el exterior del baño calefactor se distinguen los siguientes elementos:

1.- Mando de ajuste de la temperatura de referencia con dispositivo de bloqueo. Permite definir manualmente la temperatura de referencia para el baño, a través de un potenciómetro de precisión con una resolución de 0.1°C.

2.- Interruptor principal del calefactor.

3.- Piloto lámpara de calefacción: muestra el funcionamiento del calefactor, de tal forma que cuando la temperatura del baño está muy por debajo de la temperatura de referencia a alcanzar, el piloto está todo el tiempo encendido, y cuando la temperatura del baño se acerca a la de referencia (punto de control) esta lámpara empieza a parpadear de acuerdo con la potencia del calefactor.

4.- Ajuste de sobretemperatura: ranura en la que se indica manualmente la temperatura de protección o alarma superior, de manera que, si la temperatura del baño la supera, el calefactor se apaga, la bomba deja de funcionar, se enciende el piloto de

fallo, y empieza a parpadear un punto en el lado derecho del monitor. Estos efectos solo pueden ser eliminados pulsando el botón de *RESET*, previa corrección de la anomalía.

5.- Botón de *RESET*: sirve para reinicializar el calefactor después de paradas debidas a algún tipo de anomalía como son descenso del nivel de líquido en el baño por debajo del mínimo definido (flotador) o que la temperatura del baño supere la temperatura de alarma superior definida en la ranura. Para que la reinicialización surta efecto, se debe eliminar antes la causa que motivó la anomalía de funcionamiento.

6.- Potenciómetro de ajuste manual para el controlador externo: puede ser usado para seleccionar un valor entre el 50% y el 90% para la proporción de la sonda externa.

7.- Piloto lámpara de falta: se enciende cuando ocurre alguna anomalía detectada por los circuitos de seguridad, esto es, cuando la temperatura del baño supera la temperatura de alarma superior definida en la ranura o cuando el nivel del baño desciende de un nivel dado.

8.- Teclas para cambiar el modo de visualización y para visualizar en el monitor el valor de referencia con una segunda pulsación.

Usando las teclas ↓ de *Int* y ↓ de *Ext*, en el monitor se puede visualizar la temperatura actual del baño (*Int*), o la temperatura recogida por la sonda externa Pt-100 (*Ext*) (parpadea el monitor si no hay sonda conectada), cuya conexión se encuentra en la parte posterior del calefactor, independientemente del modo de control seleccionado (*Int-Ext*). La forma de indicar que temperatura se está visualizando es a través de las dos lámparas de señal o *LED Int* o *Ext*. Al mantener pulsada la tecla ↓ correspondiente al *LED* que se encuentre encendido en ese momento, se puede visualizar también la temperatura de referencia del controlador del calefactor.

9.- Monitor de visualización de temperaturas. Por defecto permite visualizar la temperatura actual del baño (*LED Int* encendido) o la temperatura medida por la sonda externa (*LED Ext* encendido). Tiene una resolución de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

10.- Conexiones de entrada y salida para la bomba. A través de ellas se llevará a cabo la circulación en circuito cerrado por la camisa del reactor. Cuando no existe ningún sistema de conexión externo conectado es aconsejable asegurar la circulación interna y conectar ambas conexiones.

Criostato

La estructura física general y el funcionamiento del criostato es totalmente análoga a la del calefactor, diferenciándose exclusivamente en los rangos de temperatura que permite ofrecer ($-35^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 150^{\circ}\text{C}$). En nuestro caso se dispone del termostato refrigerado compacto LAUDA modelo RC 6 CS, el cual permite obtener temperaturas en el líquido de hasta -35°C .

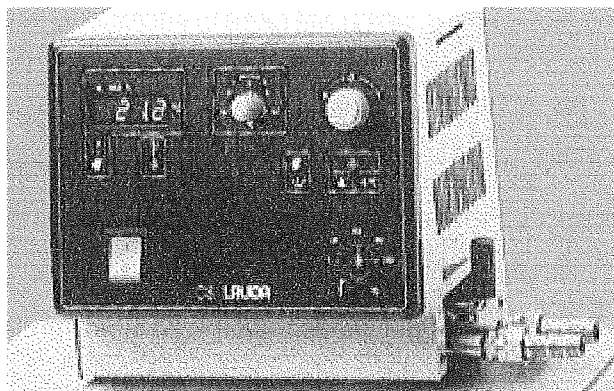


Fig. 3.5. Parte anterior del cuadro de mando principal del termostato.

Las características del criostato que difieren de las del calefactor son las siguientes:

- El rango de temperaturas de funcionamiento está entre -35°C y 150°C .
- El sistema de refrigeración se encuentra en la parte inferior del criostato y consiste esencialmente en un compresor sellado herméticamente. El circuito de refrigeración es relleno con una mezcla de refrigerantes. La condensación y el calor del motor es disipado a través de un condensador de tubos con un ventilador de refrigeración. El aire nuevo es succionado por la parte frontal, es calentado y posteriormente es arrojado hacia atrás y hacia los lados. Para asegurar que no hay problemas en la circulación del aire, las aperturas de ventilación no deben estar obturadas, lo cual se debe comprobar antes de poner en funcionamiento el aparato. El compresor dispone de un controlador de temperatura que responde a la temperatura del compresor y su subida. El sistema de refrigeración está protegido adicionalmente contra presiones excesivas mediante un controlador de presión. Para trabajar con temperaturas aproximadamente superiores a 40°C , el sistema de refrigeración está funcionando continuamente y elimina una cierta cantidad de calor del baño, por lo que el calentador

opera contra ésto mediante la potencia de calefacción que es automáticamente ajustada por el circuito de control.

- Dispone de un mando adicional en la parte delantera de la unidad de control (parte superior), que es el interruptor de refrigeración, y cuya finalidad es la de permitir el modo de funcionamiento de bajas temperaturas. Así, la refrigeración se conecta de forma manual con el interruptor disponible. Estando apagado se trabaja sin refrigeración y las temperaturas de operación estarán por encima de los 40°C aproximadamente. Estando encendido se trabaja con refrigeración y las temperaturas de operación que se podrán tener estarán por debajo de los 40°C. Al encender el sistema de refrigeración después de haber estado un largo tiempo apagado, pueden pasar hasta 20 minutos, dependiendo de la temperatura ambiente y del tipo de equipo, hasta que está disponible la función normal de refrigeración.

- Se elimina el circuito de refrigeración de que disponía el calefactor para obtener temperaturas próximas a la temperatura ambiente. Se elimina también la lámpara piloto que mostraba el funcionamiento de la válvula solenoide que controlaba el flujo de refrigeración.

- La altura del baño no varía con respecto al calefactor, pero sí la superficie útil de líquido que es de 150x130 mm, con lo que el baño del criostato tiene un volumen de llenado de entre 4 y 6 litros.

- La potencia de calefacción sigue siendo de 2KW, pero la carga máxima sin accesorios es de 2.4KW en el criostato.

- La precisión en la temperatura a -10°C en el baño es de 0.02.

- La máxima corriente que puede ser soportada por la salida de suministro de electricidad 34H es de 2A.

En el criostato también se debe tener cuidado al elegir el material de las tuberías y el líquido del baño, en función de la temperatura de funcionamiento que se necesite. Si se desean temperaturas muy bajas (por debajo de los 0°C) en el baño del criostato, hay que utilizar un líquido con un punto de fusión mucho más bajo que la temperatura de utilización, evitando así que se hiele el baño y que la bomba actúe en vacío. Normalmente se trabaja en el intervalo de 0 a 100°C, por lo que de forma habitual se trabajará con agua descalcificada para reducir sus efectos corrosivos. Las tuberías a

utilizar serán de silicona (características normales). Las demás consideraciones y recomendaciones hechas para el calefactor, también pueden ser utilizadas aquí.

3.1.2. Dispositivos intermedios: Instrumentación

En este apartado se incluyen todas las sondas utilizadas así como las válvulas de control.

3.1.2.1. Sondas de temperatura

La planta dispone de dos sondas de temperatura del tipo Pt-100, que son termómetros de resistencia eléctrica. Se basan en el hecho de la mayor o menor resistencia eléctrica que ofrecen determinados materiales al paso de la corriente eléctrica cuando varía la temperatura. El detector es un hilo de metal puro conectado mediante un soporte cerámico o de vidrio.

El intervalo de medida es de -50° a $+300^{\circ}\text{C}$, con una resolución de $1/100$ K.

3.1.2.2. Sonda de pH

Se basa en la medida del potencial de una pila con dos electrodos: el electrodo de vidrio (que es el indicador o de medida) sensible a la concentración de protones, y el electrodo de referencia de potencial constante (puede ser de calomelanos saturado o de Ag/AgCl). La mayoría de electrodos actuales son compactos, y en un mismo aparato tienen el electrodo de referencia externo y el de vidrio.

El rango de medidas de la sonda es de $0 - 14$ con una resolución de 0.01 , y el rango de temperaturas a las que es posible trabajar va de $0 - 130^{\circ}\text{C}$. La longitud efectiva (de inserción) del electrodo es de 450 mm. Esta sonda se debe calibrar, tal como se indica en el apartado 3.1.4.

3.1.2.3. Sonda de conductividad

El rango de medida para esta sonda es de 0.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 100 mS/cm , con una resolución del 1 %. Su calibración se realiza a través del *software* de la planta.

3.1.2.4. Sonda de potencial redox

Se trata de un electrodo de platino con sistema de referencia (relleno interior) de VISCOLYTTM. El rango de temperaturas de trabajo se encuentra entre 0 – 130 °C. La longitud efectiva del electrodo es de 325 mm. El rango de medida es de –3 a +3 V, con una resolución de 100 μV .

3.1.2.5. Válvulas de control

La planta dispone de varias válvulas todo/nada algunas de las cuales son de dos vías, y otras de tres (Fig. 3.6).

Válvulas solenoides de dos vías

Se utilizan para la dosificación de reactivos (v1,v2) y para la evacuación de productos (v5). El rango de presión es de 0 – 0.6 bar y el rango de temperatura de –10/ +150 °C, con un voltaje de suministro de 24 V DC.

Válvulas solenoides de tres vías

Se utilizan en el circuito de calentamiento/enfriamiento mediante la camisa del reactor, de manera que existen dos vías de entrada alternativas (para el fluido de calentamiento o el de enfriamiento, v3) o dos vías de salida (v4). El rango de presión es de 0 – 0.6 bar y el rango de temperatura de –10/ +90 °C, con un voltaje de suministro de 24 V DC.

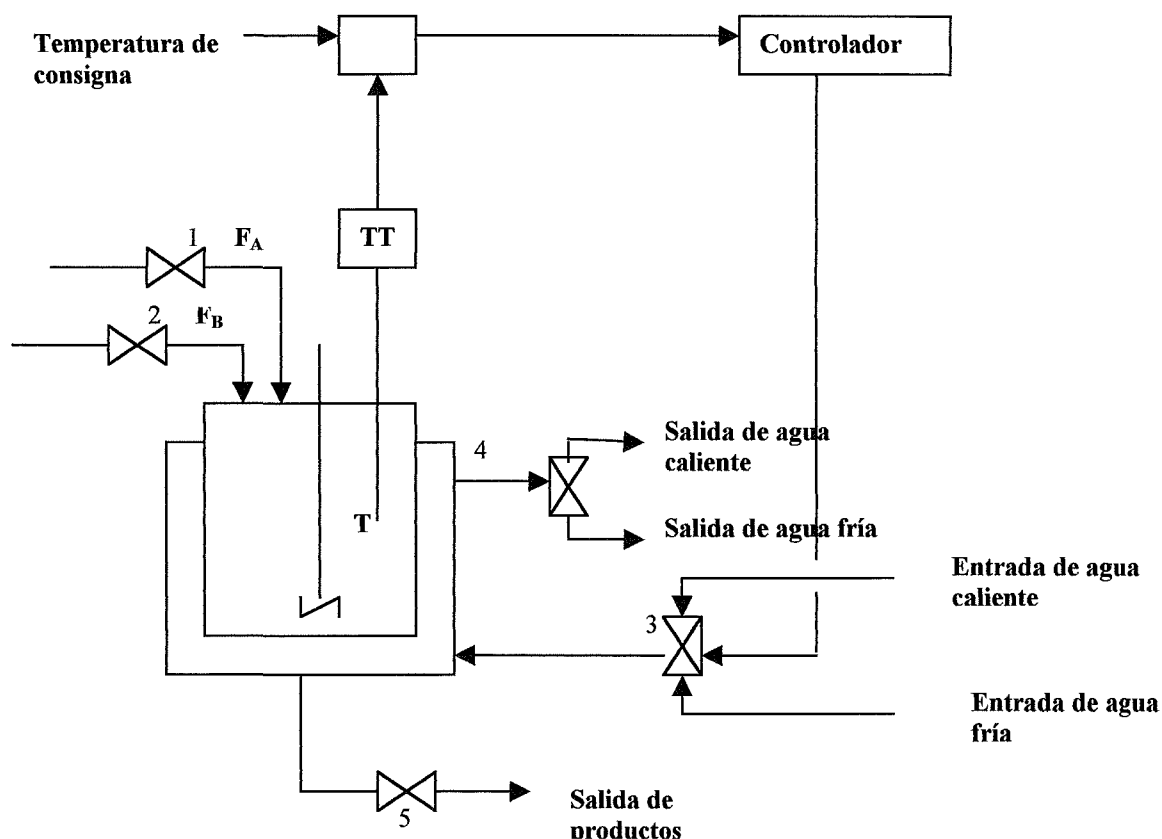


Fig. 3.6 Posición de las válvulas en la planta piloto.

En la siguiente tabla se indica el estado de las válvulas (abiertas-cerradas) según distintas operaciones que se dan durante la reacción.

Tabla 3.1. Apertura de las válvulas según las operaciones.

Válvulas	Acción	I	II	III	IV
v1	Entrada de reactivo A	X			
v2	Entrada de reactivo B	X	X (*)		
v3	Entrada de agua en la camisa	X	X		X
v4	Salida de agua de la camisa	X	X		X
v5	Salida de productos			X	

- I: carga del reactor
- II: desarrollo de la reacción (*) solo cuando funciona en discontinuo
- III: vaciado del reactor (cuando ha finalizado el experimento)
- IV: cuando la temperatura interior del reactor supera la de consigna o cuando desde un principio interesa enfriar

3.1.3. Sistemas de adaptación de la señal

Son los dispositivos encargados de la adecuación y emisión de datos e informaciones (medidas, señales del PC ...) de una manera bidireccional entre el sistema y el ordenador. La unidad de medida está formada por dos unidades de adquisición y medida de datos (módulo químico y universal) y por el amplificador de potencia. Estas unidades están conectadas al procesador de datos mediante la interfase IEEE-488 (IEC Bus).

3.1.3.1. Módulo químico

En la Figura 3.7 se visualiza el módulo químico, el cual está insertado y sujeto en la unidad básica COMEX, que se encuentra en la parte derecha del módulo. Ésta última es la que se encarga de las comunicaciones con el ordenador mediante una conexión de 24 contactos. El módulo químico solo se puede usar conjuntamente con la unidad básica COMEX y un ordenador. Este módulo realiza la medida de diferentes parámetros como:

- Temperatura
- pH / potencial
- Conductividad

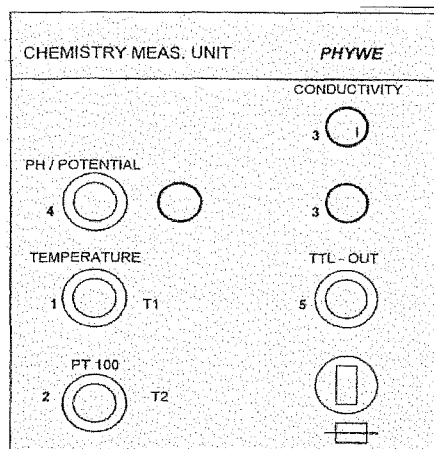


Fig. 3.7 Módulo químico y unidad básica COMEX

En la parte frontal del módulo se observan:

Entradas analógicas:

1. AE1: Temperatura T1.
2. AE2: Temperatura T2. Estas dos entradas conectan dos sensores de temperatura. Las conexiones son del tipo DIN de 5 contactos, 270 °, MAB 5, funcionando con señales del tipo TTL (0/5 V).

3. AE4: Conductividad eléctrica. Dos conexiones de 4 mm, con una frecuencia de medida de 40 Hz/4 KHz con intercambio automático.

4. AE3: pH / potencial . La conexión es coaxial correspondiente a la norma DIN 19626 con una conexión de tierra adicional de 4 mm.

Salida de control y un fusible de protección:

5. DA1-DA5: En esta salida existen siete líneas independientes de control, a las que se puede acceder mediante un conector TTL de 8 contactos (7 más el tierra). Estas líneas no están protegidas contra sobretensiones aplicadas externamente.

El fusible es del tipo *fusible-link* para la protección de la salida contra corrientes de cortocircuito.

El módulo en su interior contiene una tarjeta o convertidor A/D de 16 *bits*. El tiempo que necesita para realizar una medida es de 0.4 segundos. Se aconseja que solo se activen las entradas necesarias para cada experimento en concreto, de esta forma se agiliza y se da más rapidez a la secuencia de medida. El reloj integrado que proporciona el tiempo asociado a cada medida, se pone a cero en el momento que se desconectan las

entradas de medida y inicia su funcionamiento cuando se activan una o más funciones de medida.

3.1.3.2. Módulo universal

Sus propiedades y funciones son equivalentes a las del módulo químico, permitiendo disponer de un abanico más amplio de entradas y salidas analógicas y digitales. De esta forma se evitan problemas de insuficiencia de entradas (medidor de flujo de la bomba...) y salidas (control de la bomba ...) y se aumenta el número de E/S intermedias. La visualización del aparato se encuentra en la Figura 3.8. En su parte frontal, la unidad de acoplamiento universal solo dispone de conexiones de entrada y salida, aparte de un fusible.

Entradas analógicas:

1. AE1 (temperatura interior del reactor)
2. AE2 (temperatura de salida de la camisa). Estas medidas se realizan mediante conectores BCN, con un intervalo admisible de tensiones de -12.3 a $+12.3$ V, con una resolución de 13 *bits* (3 mV) y una resistencia de entrada de 500 K Ω .

Entradas digitales:

3. DE1-DE8. Cumplen con los requerimientos eléctricos del standard TTL.

Salidas analógicas:

4. AA1 (bomba)
5. AA2. Estos canales tienen un rango de tensión de -9.9 a $+9.9$ V y una resolución de 8 *bits*.

Salidas digitales:

6. DA1-DA8 (válvulas, motor agitador)

Las entradas y salidas no están protegidas contra sobretensiones y sobrecargas elevadas. Todas las conexiones TTL tienen tierra común. Como medida de seguridad se incluyen dos fusibles.

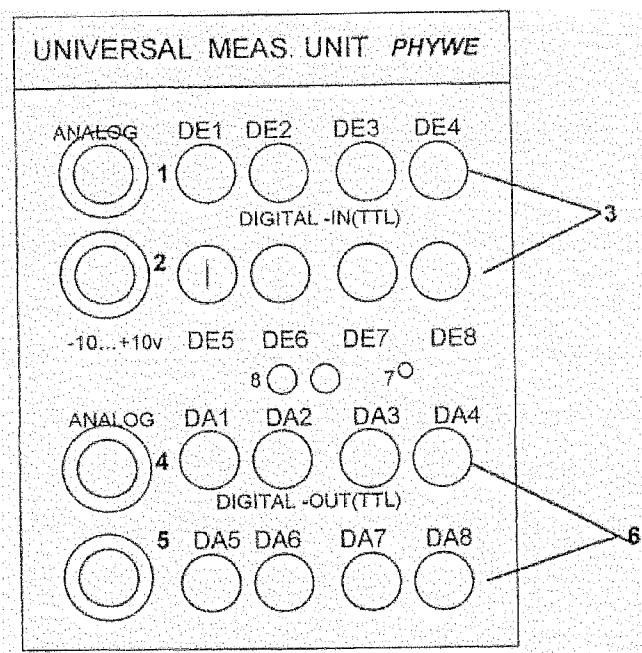


Fig. 3.8. Módulo Universal y unidad básica COMEX.

3.1.3.3. Amplificador de potencia

Este elemento realiza la amplificación de las señales digitales y analógicas que provienen de los instrumentos de medida o sensores, de los interfases del ordenador y, como es en este caso, de los sistemas modulares electrónicos.

Las válvulas, que son elementos de control todo/nada, necesitan una tensión de 24V para activarse (posición de descanso para 0V). Sin embargo, las salidas digitales de que se dispone solo nos proporcionan 5V. Se necesitará, pues, un amplificador de tensión de señales. Igual razonamiento se podría hacer con las señales analógicas. La bomba funciona con un rango de tensiones de 0V a 24V, pero solo se tienen salidas analógicas en el módulo universal, y éstas solo proporcionan un rango de tensiones de 0V a 10V.

Para lograr esta amplificación, el dispositivo dispone de cinco amplificadores interruptores (entradas TTL, salidas de 24V-230V) y dos amplificadores de potencia (salidas de 0-24V / 35W).

Las dos salidas de potencia se pueden poner a un valor determinado de forma manual con la ayuda de dos potenciómetros de 10 vueltas. Igualmente, los cinco

interruptores de salida pueden ser manejados manualmente a través de cinco simples botones. Esto hace que se simplifique sustancialmente la configuración y puesta en marcha de un sistema de medición y control. La visualización del aparato se encuentra en la Fig. 3.9.

A continuación se comentan las entradas, salidas y otros elementos que integran el amplificador de potencia:

1. Salidas digitales de 230V: dos conexiones para encender o apagar dos dispositivos externos con un voltaje de funcionamiento de 230V de continua y con un máximo de 5A, u 8A si solo están activas las salidas de 230V. Estas salidas no están protegidas por el fusible principal situado en la parte posterior del módulo, sino que están protegidas por fusibles internos. En este caso, se podrá controlar el funcionamiento del agitador, o también, mediante un transformador 230V/5V, se podrán obtener los 5V necesarios para el circuito eléctrico de la sonda de nivel, la cual funciona como un interruptor.

2. Salidas digitales (interruptor) de 24V: cinco salidas digitales que consisten en cinco pares de conexiones de 4 mm, para apagar o encender hasta cinco dispositivos periféricos (externos) con un voltaje de funcionamiento de 24V de continua y con un máximo permitido de 0.5A sin estabilizar. Se alimentarán así las cuatro válvulas. De estas cinco salidas, las salidas 3 y 5 están compartidas con las dos salidas digitales de 230V (1), de tal forma que activando una, se activa la correspondiente salida de 230V.

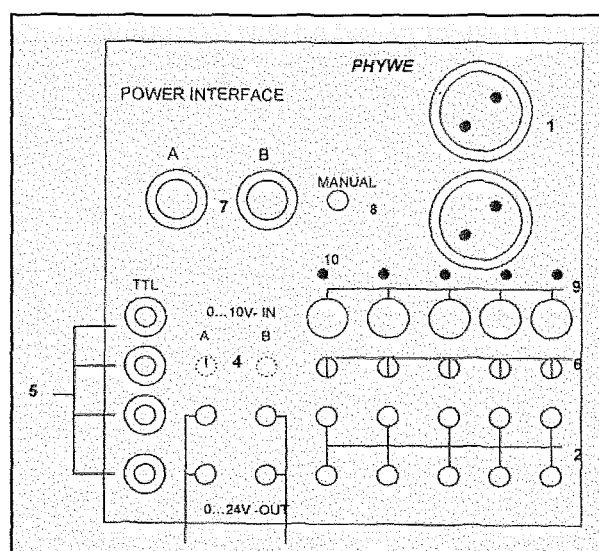


Fig. 3.9. Amplificador de potencia.

3. Dos salidas analógicas que consisten en dos pares de conexiones de 4 mm, para el suministro de dos dispositivos periféricos (externos) con voltajes de continua entre los 0 y los 24V, y un máximo de 1A (1.5A en periodos cortos). Mediante una de estas salidas se alimentará la bomba.

4. Entradas analógicas: Dos conectores de tipo BNC para la conexión de dos generadores de señal entre 0 y 10V (máximo de 100V en periodos cortos). Estas entradas tienen una impedancia de entrada de 100K Ω . Se conectarán con las dos salidas analógicas del módulo universal.

5. Entradas TTL: Cuatro conexiones de entrada, de tipo DIN de 8 contactos cada uno. A estas conexiones se podrán unir cables procedentes de las salidas digitales del módulo químico o módulo universal según convenga. Los contactos en las cuatro conexiones están conectados en paralelo.

Otros:

6. Cinco fusibles de tipo M 0.63 E para proteger las cinco salidas digitales de 24V.

7. Dos potenciómetros de 10 vueltas con dispositivo de bloqueo. Permiten controlar manualmente el voltaje de continua de las salidas analógicas entre 0 y 24V, estando el amplificador en modo manual (botón (8) pulsado). Los potenciómetros tienen una resolución de 20mV y una precisión del 2%.

8. Botón de pulsación para el modo de operación manual. Permite cambiar entre el modo de operación manual (*LED* encendido) y el modo de operación automático a través de las conexiones de entrada (4) y (5). Este botón activa los pulsadores (9) para las salidas digitales, así como los potenciómetros (7) para controlar las salidas analógicas.

9. Botones de pulsación para controlar las cinco salidas digitales de 24V (2) y las dos de 230V (1), estando el amplificador en posición manual (botón (8) pulsado). Permiten activar y desactivar estas salidas de forma manual.

10. Indicadores de estado: cinco *LED* (diodos de emisión de luz) para indicar el estado, activado o desactivado, de las salidas digitales de 24V y 230V.

Por detrás de la unidad se encuentran el interruptor principal de encendido, el cable de conexión del dispositivo a la red, y un fusible de protección del dispositivo.

Es recomendable que, inicialmente, el amplificador de potencia tenga solo salidas, es decir, que esté solo conectado a dispositivos que tengan que ser controlados, ya sea mediante señales analógicas o digitales. De esta forma se podrá testear el funcionamiento correcto de estos dispositivos externos, estando el amplificador en el modo de operación manual. Después de este ajuste preliminar de los dispositivos conectados a las salidas, se podrán conectar las entradas TTL y analógicas a los sensores, a la interfase del ordenador, o, como es este caso, a los sistemas modulares electrónicos (módulo químico y módulo universal). El sistema completo con todas las conexiones de entrada y salida puede ser testeado y operado en el modo de operación automático.

El amplificador no está conectado con el PC, sino que simplemente adecua las señales enviadas por el PC al módulo universal o químico para que se efectúe el control pertinente. Así, los resultados obtenidos por el programa de control en el ordenador son enviados a los interfases, y de éstos, son enviados al amplificador que adecua el nivel de tensión para que puedan ser enviados a los actuadores (válvulas). Los *LED* de las salidas digitales (10) estarán apagados o encendidos, según estén estas salidas a 0V (nivel bajo) o a 24V (nivel alto). Hay dos modos de trabajo seleccionables por el interruptor (8). Puede trabajar de forma manual, sin tener en cuenta las entradas al amplificador procedentes del módulo químico o universal, o de forma automática, teniéndolas en cuenta.

MODO MANUAL (*LED* (8) encendido)

Las dos salidas analógicas (3) varían entre 0 y 24V con los dos respectivos potenciómetros (7), y las cinco salidas digitales (2) se varían entre 0 ó 24V con los correspondientes interruptores (9).

MODO AUTOMÁTICO (*LED* (8) apagado)

Las señales analógicas de salida (3) proporcionan una tensión de 0V a 24 V según el valor, de 0 a 10V, de la entrada analógica correspondiente (4). Las salidas digitales (2) estarán activadas o no (24V ó 0V) según el valor (5V ó 0V) que tengan las entradas digitales (5).

3.2. Metodología utilizada

3.2.1. Preparación de disoluciones

En este trabajo se han utilizado cuatro tipos de disoluciones para llevar a cabo los experimentos con reacción:

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	1 M
NaOH	2 M
H_2O_2	1.2 M
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.8 M

Cada una de ellas se ha preparado en las proporciones y la concentración oportunas para la realización de los experimentos concretos. Puesto que las reacciones se llevarán a cabo en discontinuo y en semicontinuo, en este segundo caso habrá que calcular el volumen del reactivo que se introduce de una vez, de forma que las sondas de temperatura, pH, etc. puedan tomar medidas desde el comienzo. Por otra parte, el volumen de reactivo que se añade de forma continua interesa que sea lo más grande posible para que la adición sea lo suficientemente prolongada como para que se pueda realizar el control del proceso sin problemas y que la respuesta del sistema sea la adecuada. En todos los casos el máximo volumen total de líquido que se ha introducido en el reactor es de 4 litros, puesto que con la agitación el nivel sube hasta la capacidad máxima del aparato.

Para la reacción de saponificación del acetato de etilo se llena el reactor con 2.68 litros de disolución de acetato de etilo y se añaden 1.34 litros de disolución de NaOH 2 M. La concentración de ambos reactivos será de 0.67 M al iniciar el experimento en discontinuo, por efecto de la dilución. Estas disoluciones se han preparado a partir de:

* $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ de pureza 99 % y densidad 0.9 g/cm^3

Para obtener un volumen de $V \text{ l}$ de disolución 1 M los cálculos son los siguientes:

$$V \text{ l} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}{1 \text{ l}} \cdot \frac{88.1 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}{1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{99 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ disol.}}{0.9 \text{ g disol.}} \quad (3.1)$$

* Respecto al hidróxido sódico se ha partido en ocasiones de una disolución concentrada de NaOH 10 M, y en ocasiones de NaOH sólido. Para obtener un volumen de V l de disolución 2 M los cálculos son los siguientes:

$$Vl \cdot \frac{2 \text{ mols NaOH}}{l} = V' l \cdot \frac{10 \text{ mols NaOH}}{l} \quad (3.2)$$

o bien: $Vl \cdot \frac{2 \text{ mols NaOH}}{l} \cdot \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}}$

El acetato de etilo y el hidróxido de sodio también se utilizan en concentraciones más diluidas (0.01 M) para los experimentos cinéticos. Su preparación es similar a la indicada más arriba.

Para la reacción de oxido-reducción entre el peróxido de hidrógeno y el tiosulfato de sodio se llena el reactor con 2 l de disolución de tiosulfato de sodio 0.8 M y se añaden 2 l de disolución de peróxido de hidrógeno 1.2 M. La concentración al iniciar el experimento en discontinuo será justo la mitad de la indicada por efecto de la dilución, pero se seguirá manteniendo la proporción entre concentraciones de 2/3, de manera que el peróxido de hidrógeno se encuentra en defecto. Estas disoluciones se han preparado a partir de:

* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sólido con un 99 % de pureza

Para obtener un volumen de V l de disolución 0.8 M los cálculos son los siguientes:

$$Vl \cdot \frac{0.8 \text{ mols Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1l} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{248.2 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{100 \text{ g}}{99 \text{ g}} \quad (3.3)$$

* Respecto al peróxido de hidrógeno se ha partido de una disolución al 33 %. Para obtener un volumen de V l de disolución 1.2 M los cálculos son los siguientes:

$$Vl \cdot \frac{1.2 \text{ mols H}_2\text{O}_2}{l} \cdot \frac{34.01 \text{ g H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{100 \text{ ml H}_2\text{O}_2}{33 \text{ g H}_2\text{O}_2} \quad (3.4)$$

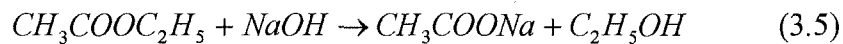
El tiosulfato de sodio y el peróxido de hidrógeno también se utilizan en concentraciones más diluidas (0.6 M y 0.9 M respectivamente) en los experimentos

adiabáticos, para la determinación de datos cinéticos. Su preparación es similar a la indicada más arriba.

3.2.2. Determinación de las concentraciones a partir de medidas de pH

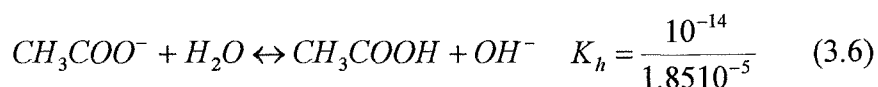
En la mayoría de procesos industriales la única forma de seguir la reacción consiste en la medida de la variación de la temperatura en el interior del reactor. Es muy difícil o prácticamente imposible conocer *on-line* la evolución de las concentraciones en el interior del reactor. Para el caso de reacciones ácido-base la medida del pH puede ser útil para hacer este seguimiento.

En el caso particular de la reacción de saponificación del acetato de etilo, que se estudiará en este trabajo (3.5), midiendo la variación de pH en intervalos de 10 s y convirtiendo estos valores a concentración, puede ser posible la validación de los balances de materia del modelo matemático. La conversión de los valores de pH medidos a perfiles de concentración requiere distintas expresiones para cada modo de operación estudiado (discontinuo y semicontinuo).



3.2.2.1. Modo de operación discontinuo

Si A representa el hidróxido de sodio, B el acetato de etilo y P los productos de la reacción, en el caso de la operación en discontinuo las ecuaciones son relativamente simples. Se considera que la única contribución al pH la proporciona el NaOH, por tratarse de una base fuerte. El ion acetato del acetato de sodio que se forma en la reacción experimenta hidrólisis (3.6) pero su influencia en el cálculo del pH es poco importante puesto que su constante de hidrólisis es muy pequeña.



Por lo tanto se puede escribir:

$$pOH = -\log c_A \quad (3.7)$$

$$c_A = c_{A0} \cdot (1 - x) \quad (3.8)$$

A partir de estas ecuaciones podemos determinar la conversión en función del pH, y a partir de aquí, la concentración de acetato de etilo y de productos:

$$x = \frac{c_{A0} - 10^{(pH-14)}}{c_{A0}} \quad (3.9)$$

$$c_B = c_{B0} - c_{A0} \cdot x \quad (3.10)$$

$$c_P = c_{A0} \cdot x \quad (3.11)$$

3.2.2.2. Modo de operación semicontinuo

En el caso de la operación en semicontinuo, las ecuaciones resultan más complicadas, puesto que el reactivo *A* (NaOH) se añade de forma continua durante la reacción y esto implica una variación de volumen de la masa reaccionante. La combinación de las ecuaciones (3.7) y (3.8) permite determinar c_A a cada instante:

$$c_A = 10^{(pH-14)} \quad (3.12)$$

Pero es necesario conocer el efecto de la dilución provocada por la adición del reactivo *A*, en las concentraciones iniciales de los reactivos una vez que están en el interior del reactor:

$$c_{A1} = \frac{c_{A0} \cdot F_0 \cdot t}{V + F_0 \cdot t} \quad (3.13)$$

$$c_{B1} = c_{B0} \cdot \left(\frac{V}{V + F_0 \cdot t} \right) \quad (3.14)$$

Ahora mediante las ecuaciones de balance de materia es posible obtener las concentraciones de todas las especies presentes.

Cuando termina la adición de reactivo *A*, la operación pasa a ser en discontinuo, de manera que las ecuaciones correspondientes a los productos se deberán modificar:

$$c_P = c_{P0} + (c_{A0} - c_A) \quad (3.15)$$

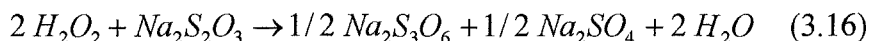
Donde c_{P0} es la concentración en el instante en que se acaba la adición de reactivo A , y c_{A0} la concentración de este último en ese mismo instante. El resto de ecuaciones no sufre ninguna alteración.

3.2.3. Determinación de las concentraciones a partir de medidas de temperatura

Como se ha comentado más arriba en la mayoría de procesos industriales el único método para seguir la evolución de la reacción es la medida de la temperatura en el interior del reactor. A partir de esta medida se puede determinar la concentración con más o menos facilidad según la forma de operación, en cuanto a transmisión de calor, del reactor.

3.2.3.1. Funcionamiento adiabático

Este tipo de funcionamiento se ha aplicado a la reacción de oxidación-reducción entre el tiosulfato de sodio y el peróxido de hidrógeno en modo de operación discontinuo:



Las ecuaciones del Balance de Materia son (2.3), (2.5) y (2.7), con $v_A = 2$ y $v_B = 1$. Para la obtención de productos la ecuación es:

$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot c_A \cdot c_B \quad (3.17)$$

Respecto al Balance de Energía la ecuación viene referida únicamente a la masa reaccionante puesto que no hay transmisión de calor (2.26). Es posible introducir un factor de corrección: $(1 + \varepsilon)$, en el denominador de la ecuación (2.26) para tener en cuenta el efecto de absorción de calor de las paredes del reactor y del agitador. Lin y Wu (1981) determinan ε a partir de la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{2 \cdot \rho_M \cdot C_M \cdot \Delta r_M}{\rho \cdot C_P \cdot r_M} \quad (3.18)$$

En este trabajo la relación de concentraciones de reactivos usada es $c_B / c_A = 2 / 3$, siendo A el peróxido de hidrogeno, y B el tiosulfato de sodio. Teniendo en cuenta que A es el reactivo limitante, a partir de las ecuaciones (2.5) y (2.26) se obtiene:

$$dT = \frac{\Delta H_r}{2 \cdot \rho \cdot C_P} \cdot dc_A \quad (3.19)$$

Integrando esta ecuación se obtiene la siguiente expresión:

$$T - T_0 = \frac{\Delta H_r}{2 \cdot \rho \cdot C_P} \cdot (c_A - c_{A0}) \quad (3.20)$$

Teniendo en cuenta la relación entre c_A y la conversión:

$$c_A = c_{A0} \cdot (1 - x) \quad (3.21)$$

De manera que la ecuación (3.20) se puede escribir:

$$T - T_0 = - \frac{\Delta H_r \cdot c_{A0}}{2 \cdot \rho \cdot C_P} \cdot x \quad (3.22)$$

Donde la diferencia entre las temperaturas inicial y final cuando la conversión, $x = 1$, se define como el incremento de temperatura adiabática (ΔT_{ad}):

$$\Delta T_{ad} = - \frac{\Delta H_r \cdot c_{A0}}{2 \cdot \rho \cdot C_P} \quad (3.23)$$

Y la ecuación (3.22) se puede escribir como:

$$T = T_0 + \Delta T_{ad} \cdot x \quad (3.24)$$

El parámetro ΔT_{ad} es muy útil para determinar el MTSR (*Maximal Temperture attainable by runaway of the desired Synthetic Reaction*). El conocimiento de ΔT_{ad} también se utiliza para la determinación de la entalpía de reacción (ΔH_r) a partir de la ecuación (3.23).

Si a partir de la ecuación (3.24) se obtiene la conversión:

$$x = \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}} \quad (3.25)$$

podemos conocer la conversión a cada instante usando exclusivamente una medida de temperatura. A partir de aquí, las concentraciones de reactivos y productos se pueden determinar según:

$$c_A = c_{A0} \cdot (1 - x) \quad (3.26)$$

$$c_B = c_{B0} - c_{A0} \cdot x \cdot \frac{1}{2} \quad (3.27)$$

$$c_P = c_{A0} \cdot x \cdot \frac{1/2}{2} \quad (3.28)$$

De esta forma se ha comprobado que midiendo únicamente la temperatura en el interior del reactor se pueden obtener los perfiles de concentración de todas las especies presentes en la reacción.

3.2.3.2. Funcionamiento con transmisión de calor

El caso más complejo sería el de un reactor semicontinuo con transmisión de calor. Las ecuaciones del Balance de Materia (2.4), (2.6) y (2.8) y la del Balance de Energía de la masa reaccionante (2.11) son bastante más complejas que las utilizadas en el apartado anterior. En esta última ecuación se van a realizar algunas modificaciones:

$$\rho \cdot C_p \cdot V \cdot \frac{dT}{dt} = \rho \cdot C_p \cdot F_0 \cdot (T_0 - T) - \Delta H_r \cdot V \cdot r - U \cdot A \cdot (T - T_j) \quad (3.29)$$

El primer término a la derecha de la igualdad es debido a la distinta temperatura a la que se encuentra el reactivo añadido (T_0) respecto al medio de reacción (T):

$$q_{fd} = \rho \cdot C_p \cdot F_0 \cdot (T_0 - T) \quad (3.30)$$

El segundo término corresponde a la cantidad de calor generado por la reacción:

$$q_r = -\Delta H_r \cdot V \cdot r \quad (3.31)$$

Por último, el tercer término corresponde a la cantidad de calor intercambiado con el medio:

$$q_{ex} = U_i \cdot A_i \cdot (T - T_j) \quad (3.32)$$

Donde U es el coeficiente global de transmisión de calor que viene dado por:

$$U_i = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{A_i}{K_M \cdot 2 \cdot \pi \cdot l} \cdot \ln \frac{A_0}{A_i} + \frac{A_i}{A_0 \cdot h_0}} \quad (3.33)$$

De esta forma la ecuación (3.29) se puede expresar como:

$$\rho \cdot C_p \cdot V \cdot \frac{dT}{dt} = q_{fd} + q_r - q_{ex} \quad (3.34)$$

Según Szeifert et al (1995), conocido el producto $U_i \cdot A_i$ a cada instante, se puede también estimar *on-line* q_r despejándolo de la ecuación (3.34). A partir de aquí, se puede determinar la velocidad de reacción a cada instante despejándola de la ecuación (3.31):

$$r = q_r / (-\Delta H_r \cdot V) \quad (3.35)$$

Teniendo en cuenta que la velocidad de reacción para una reacción de segundo orden viene dada por:

$$r = k \cdot c_A \cdot c_B \quad (3.36)$$

Se puede usar la ecuación (3.35) para estimar la concentración de los reactivos integrando las expresiones (2.6) y (2.8).

3.2.4. Determinación de parámetros cinéticos

Para las dos reacciones que se han estudiado en este trabajo se han determinado las correspondientes ecuaciones de Arrhenius. En el caso de la reacción de saponificación del acetato de etilo, puesto que es una reacción poco exotérmica, se ha podido utilizar un método isotérmico. Para la reacción entre el peróxido de hidrogeno y el tiosulfato ha sido necesario recurrir a un método adiabático, por tratarse de una reacción muy exotérmica y ser imposible mantener la temperatura constante.

3.2.4.1. Método isotérmico

Este método se ha utilizado para la determinación de la ecuación de Arrhenius de la reacción de saponificación del acetato de etilo. Esta reacción ha sido ampliamente estudiada y Ortiz et al. (1989) citan diversos métodos y hacen referencia a distintos autores que han determinado su cinética, concretamente David y Villermaux (1980) y Brown y Robinson (1986) también utilizan métodos isotérmicos.

En nuestro caso se ha utilizado la medida de una propiedad física, la conductividad, a distintas temperaturas que se han mantenido constantes durante el

proceso. La conductividad se relaciona con la constante de velocidad según la expresión:

$$K_t = K_\infty + \frac{K_0 - K_t}{t} \cdot \frac{1}{c_{A0} \cdot k} \quad (3.37)$$

Se dispondrá de valores de la conductividad en función del tiempo para distintas temperaturas que se han mantenido fijas. Si se realiza una representación de la conductividad medida (K_t) frente a $(K_0 - K_t) / t$, se obtendrá una recta cuya pendiente permitirá determinar la constante de velocidad (k) a cada temperatura.

Considerando que la reacción se ajusta a la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a / R \cdot T_{abs}} \quad (3.38)$$

Si se sacan logaritmos neperianos en ambos miembros se obtiene:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R \cdot T_{abs}} \quad (3.39)$$

Puesto que se dispone del valor de la constante de velocidad (k) a distintas temperaturas, según la ecuación anterior, representando $\ln k$ frente a $1/T_{abs}$ es posible obtener una recta que permitirá determinar el factor preexponencial (k_0) y la energía de activación (E_a).

3.2.4.2. Método adiabático

Ortiz et al. (1989) clasifican los métodos no isotérmicos según consideraciones del Balance de Energía en métodos adiabáticos (AM) y métodos no isotérmicos y no adiabáticos (NINAM). Los experimentos adiabáticos realizados en discontinuo proporcionan valores de temperatura a cada instante, a partir de los cuales se pueden obtener los parámetros cinéticos utilizando el Balance de Energía para relacionar la temperatura con la conversión (ver apartado 3.2.3.1). Hugo y colaboradores (1988) utilizan este tipo de método.

Se ha utilizado este sistema para la reacción entre el peróxido de hidrogeno y el tiosulfato de sodio, que como se ha comentado, es fuertemente exotérmica. A partir de la ecuación del Balance de Energía (2.26) se puede obtener la constante de velocidad a

cada instante, teniendo en cuenta que disponemos de medidas de temperatura en función del tiempo, y que por lo tanto la derivada dT/dt se puede conocer en cada momento:

$$k = \frac{(dT/dt) \cdot \rho \cdot C_p}{(-\Delta H_r) \cdot c_A \cdot c_B} \quad (3.40)$$

Igual que en el apartado anterior, teniendo en cuenta la ecuación de Arrhenius (3.38 y 3.39) será posible obtener el factor preexponencial y la energía de activación. En este caso estos valores se pueden obtener a partir de un único experimento, de todas formas, se realizarán varios experimentos para contrastar los valores, partiendo de distintas temperaturas iniciales.

3.3. Soporte informático

La planta piloto experimental en la que se llevarán a cabo los experimentos es un sistema del tipo *RTSB (Real Time Sensor-Based)*, como los descritos en el trabajo de Badmus et al. (1996), y es gobernada mediante el *software* incorporado a partir de un PC, tal como se describe en el siguiente apartado.

3.3.1. Software de la planta PHYWE

La planta piloto PHYWE dispone de dos paquetes informáticos de aplicación que se encuentran en los directorios:

C:\PROCES

C:\CHEMIE

* El paquete CHEMIE solo utiliza el módulo químico y la bureta automática. Se utiliza para:

- Efectuar medidas de temperatura, conductividad, pH, potencial ...
- Obtener gráficas de las medidas efectuadas en función del tiempo, guardarlas en disquet, e imprimirlas en forma de tablas.
- Calibrar la sonda de pH y obtener la recta pH-potencial.

- Los programas a disposición del usuario son:

LANGUAGE.BAT: cambia el idioma de alemán a inglés.

IEC.EXE: reconoce la mochila. Se ejecuta una sola vez al conectar el PC.

CHEMIE.EXE: entra en el programa de aplicación.

COMEX.BAT: entra en el programa de aplicación.

* El paquete PROCES puede utilizar todos los módulos y periféricos. Ofrece las siguientes posibilidades:

- Leer valores mediante canales analógicos (temperatura, caudal, pH y conductividad) o canales digitales (estado del flotador).

- Controlar periféricos mediante canales analógicos (caudal de la bomba) o canales digitales (válvulas, agitador, termostatos).

- Ver los valores de varias variables en pantalla (diagramas GROUP).

- Presentar diagramas de flujo en pantalla, incluyendo elementos dinámicos (visualización de elementos reales y de diferentes representaciones según una variable, por ejemplo, dos dibujos de una válvula según su estado).

- Programar las operaciones en un proceso discontinuo (secuenciación).

- Ver los valores de varias variables en forma de gráfica temporal (diagramas TREND).

- Guardar los valores leídos a lo largo del tiempo en un fichero (HISTORIE) en el disco duro o en un disquet. Los datos guardados pueden convertirse a DBASE mediante un programa incluido.

- Fijar alarmas, hasta cuatro por canal, para las variables leídas (temperatura, conductividad, etc.). Estas alarmas pueden controlar salidas digitales.

- Realizar el control del proceso: Todo/Nada (mediante alarmas programables) o PID (con los reguladores RE).

- Los programas para el usuario son:

LANGUAGE.BAT: cambia el idioma de alemán a inglés.

IEC.EXE: reconoce la mochila. Se ejecuta una sola vez al conectar el PC.

PROCES.COM: entra en el programa de aplicación.

COMEX.COM: entra en el programa de aplicación.

GR.COM: entra en el programa de realización de diagramas de flujo.

DBCOPY.COM: convierte los ficheros HISTORIE a DBASE.

Para la inicialización del equipo, el *bus* IEEE debe estar conectado al PC y a las unidades que se vayan a utilizar, excepto a la unidad de potencia y a la bomba-medidor de flujo, a los que no se conecta el *bus*. La mochila debe estar conectada al puerto de la impresora, aunque es posible conectar la impresora a continuación. Para activar una de las aplicaciones comentadas más arriba, estando en el directorio correspondiente a cada una, se debe teclear:

IEC ↵

COMEX ↵

Para la utilización metódica del equipo experimental, se han elaborado los manuales de usuario de los paquetes informáticos.

3.3.2. Representación gráfica de los resultados

Como se ha comentado en el apartado anterior el *Software* de la planta permite la visualización gráfica *on-line* de las variables tomadas en cada experimento. Estos gráficos se pueden extraer e imprimir. Por otra parte, los archivos de las variables medidas en función del tiempo se obtienen en DBASE. Para la representación uniforme de las distintas gráficas y su posterior elaboración, comparación y estudio, en este trabajo se ha preferido transformar los archivos DBASE en archivos de EXCEL, de manera, que este ha sido el entorno que se ha utilizado. Este es uno de los posibles métodos a utilizar en el sistema de adquisición y tratamiento de datos, tal como indica House (1995).

3.3.3. Desarrollo de programas de simulación

Mediante los programas de simulación se pretende a partir de las ecuaciones de balance (modelo matemático) ajustarse al máximo a los resultados obtenidos

experimentalmente en la planta piloto, con el objetivo de poder predecir su comportamiento a priori. Para tal efecto, en el apartado 1.1 de este trabajo se muestran los pasos a seguir en la modelización (ver Fig. 1.1).

En muchos casos el sistema puede presentar incertidumbres por no ser bien conocido, y se hace necesaria la realización de suposiciones. Por otra parte hay algunos parámetros a los que el modelo es muy sensible y que, por tanto, deben elegirse o ser determinados de forma segura. A menudo no se exige un comportamiento exacto al modelo, sino simplemente que coincida cualitativamente con el proceso.

Existen en el mercado muchos paquetes informáticos para llevar a cabo la simulación. En este trabajo se han utilizado programas propios que se detallarán en este apartado y también el simulador ISIM y el *software* matemático MATLAB que se detallarán en los dos apartados siguientes.

Para la elaboración de los programas de simulación, que podríamos llamar propios de este trabajo, se ha utilizado el lenguaje de alto nivel FORTRAN 77. Se ha elegido este lenguaje dada su orientación específica a la formulación de problemas científicos que lo ha convertido en uno de los mejores instrumentos de cálculo en el ámbito de la ciencia e ingeniería para usuarios no informáticos.

FORTRAN (FORmula TRANslator) fue desarrollado el 1957 por J. Backus (IBM) y desde entonces ha cambiado y evolucionado mucho. Han existido varias versiones de complejidad creciente: FORTRAN II, FORTRAN IV, FORTRAN standard (1966), FORTRAN 77 y recientemente FORTRAN 90. Este último presenta mejoras respecto al anterior en cuanto al tratamiento de datos y la ayuda frente a mensajes de error. El hecho de que se sigan desarrollando y mejorando versiones de FORTRAN indica su gran utilidad y aplicación en distintos campos de la ingeniería.

Todos los programas elaborados estarán estructurados en los apartados que se indican en la Tabla 3.4.

Puesto que los modelos matemáticos utilizados constan de varias ecuaciones diferenciales, para su integración se han realizado subrutinas (INT, INTI) con esta finalidad. A su vez se han utilizado subrutinas para crear los archivos de resultados y para su posterior impresión (PRNTF).

Los pasos a seguir para la elaboración de un programa son los siguientes:

Entrada de las proposiciones del programa al ordenador: una vez escrito el programa se crea el fichero de la forma: NOMBRE.FOR.

Compilación y depuración: se incluye un comando para compilar. Si existen errores estos se imprimen o se muestran por pantalla, identificando cada error con el número de línea de la proposición FORTRAN y el tipo de error. Se corrigen los errores mediante el editor y se vuelve a compilar. Si la compilación es correcta, el compilador creará dos ficheros: NOMBRE.OBJ y un ejecutable NOMBRE.EXE.

Ejecución: el programa se ejecutará mediante el archivo NOMBRE.EXE y los datos creados (resultados) se grabarán en el archivo de datos creado para tal efecto.

Tabla 3.2. Apartados de un programa en lenguaje FORTRAN.

APARTADO	DESCRIPCIÓN
Inicialización	Da valores iniciales a algunas variables.
Entrada	Realiza la entrada de los datos necesarios
Validación de datos de entrada	Realiza la validación de los datos de entrada para detectar errores o omisiones
Procesamiento	Realiza cálculos/operaciones con los datos
Salida	Realiza la salida de los datos que hay que dar al programa
Gestión de errores	Realiza el análisis de errores y da salida al mensaje de error (puede estar incluida en otros módulos)
Finalización	Finaliza la ejecución del programa

3.3.4. Simulador ISIM

ISIM es un lenguaje de simulación desarrollado por el Departamento de Ingeniería Eléctrica de la Universidad de Salford (Ingham et al. 1994). Se trata de un simulador interactivo basado en el lenguaje FORTRAN, que funciona en un PC utilizando MS-DOS. Su estructura corresponde a la de un lenguaje de Simulación de Sistema Continuo (CSSL). Todos sus programas disponen de tres regiones: INITIAL, DYNAMIC y TERMINAL, junto con una región opcional de CONTROL. La región INITIAL se utiliza para introducir y calcular los valores iniciales de las constantes. La

región DYNAMIC contiene las ecuaciones del modelo matemático, y la región TERMINAL es usada para finalizar los cálculos. Durante la ejecución, se generan los resultados en forma tabular mediante el comando OUTPUT, así como una salida gráfica para cada variable mediante el comando PLOT. Los gráficos de todas las variables pueden ser almacenados mediante el comando PREPARE, y pueden mostrarse utilizando el comando GRAPH.

El sistema interactivo de ISIM resulta muy útil puesto que las simulaciones pueden ser interrumpidas durante la ejecución, simplemente pulsando cualquier tecla, los valores de las constantes o parámetros se pueden cambiar, y continuar la simulación. Esto significa que se pueden efectuar cambios en las condiciones de operación de forma fácil, sin necesidad de recurrir a la programación. Por otra parte el usuario puede programar sus propios ejemplos, formulando nuevas ecuaciones o modificando un ejemplo existente. Las ejecuciones se pueden repetir para nuevos parámetros, y los resultados de múltiples ejecuciones se pueden representar de forma conjunta para su comparación.

Las ventajas del simulador ISIM consisten en la claridad de los modelos, sencillez de nomenclatura, y tratamiento de las operaciones independientemente. Como inconvenientes hay que tener en cuenta que para problemas complejos con más de 50 ecuaciones el cálculo resulta lento. El simulador puede tener utilización industrial, pero es especialmente apto para la enseñanza y la investigación, en cuanto a la forma de presentar los ejemplos.

Este simulador se ha utilizado en este trabajo básicamente para poder contrastar los resultados obtenidos con los programas propios, y puesto que como se ha dicho permite de forma rápida e interactiva el cambio de las variables.

3.3.5. MATLAB

El *software* matemático MATLAB (MATrix LABoratory) se ha utilizado básicamente para la elaboración de los programas de optimización. De todas formas, en primer lugar se han programado algunos de los ejemplos realizados mediante programas

propios, para contrastar los experimentos y comprobar que la simulación mediante MATLAB y SIMULINK coincidía con los resultados obtenidos previamente.

MATLAB permite la resolución de problemas numéricos expresados tal como son escritos matemáticamente, sin necesidad de la programación tradicional. Inicialmente fue escrito en FORTRAN y la versión actual es en C. Por otra parte, dispone de una serie de aplicaciones específicas llamadas *toolboxes* (de control, de optimización ...). También ofrece la posibilidad de incorporar el sistema de simulación dinámica SIMULINK.

3.3.5.1. Simulación mediante SIMULINK

El sistema de simulación dinámica SIMULINK permite la modelización mediante la representación de diagramas de bloques en la pantalla, pudiendo manipularlos interactivamente. Los modelos de SIMULINK pueden incorporar bloques que contengan comandos y funciones de MATLAB, y las herramientas numéricas y de visualización de MATLAB se pueden utilizar para analizar y representar los resultados de las simulaciones efectuadas con SIMULINK.

Como se ha comentado más arriba en este trabajo se ha utilizado SIMULINK para comprobar los resultados obtenidos con otros métodos de simulación, y posteriormente poder utilizar el *software* de MATLAB para la resolución de la optimización del proceso.

3.3.5.2. Optimización mediante Algoritmos Genéticos

Los ejemplos de optimización se tratan con detalle en el apartado 4.3.3.3 y aquí solo se comentará el tipo de programas utilizado.

Existen muchos algoritmos de optimización, pero la elección de uno u otro depende del tipo de problema a resolver. En nuestro caso se trata de optimizar la adición de un reactivo (sistema semicontinuo) de manera que el tiempo de adición sea mínimo y

no se supere una temperatura máxima predeterminada, por tanto, interesará conocer las combinaciones de flujo y tiempo necesarias para conseguirlo.

Después de analizar las distintas posibilidades se ha optado por la utilización de Algoritmos Genéticos (AG), utilizando como método de programación MATLAB.

Los algoritmos genéticos, desarrollados por J. Holland (1992) y su grupo en la Universidad de Michigan, presentan unas características que los hacen idóneos para el tipo de problemas que se tratan en este trabajo:

- No trabajan optimizando a partir de un único punto, sino con todo un grupo, una población.

- Lo único que se necesita es una función para evaluar a los individuos de la población y saber cuan buenos son.

Su forma de buscar el máximo es en cierta forma *aleatoria condicionada*. *Aleatoria*, porque se mezclan (reproducen) los individuos al azar, y la búsqueda de nuevas soluciones se realiza de forma aleatoria. *Condicionada*, porque los individuos que tienen mayor probabilidad de reproducirse son los mejores, los que cumplen mejor las características pedidas. Löhl et al. (1998) comparan la utilización de los algoritmos genéticos frente a sistemas de optimización mediante programación matemática.

Según la definición dada por Goldberg et al. (1992), los algoritmos genéticos son algoritmos de búsqueda que se basan en los mecanismos de selección y genética natural. Imitan la naturaleza de manera que al principio se dispone de una población de individuos iniciados de manera aleatoria o no. Entre ellos habrá individuos que responderán mejor a las características deseadas, es decir, estarán mejor adaptados, y como a individuos mejor adaptados que son, tendrán mayores probabilidades de madurar y reproducirse. En la reproducción se da una mezcla de cromosomas, que son las entidades que codifican toda la información relevante del individuo. La estructura básica de un algoritmo genético se indica en la Figura 3.10.

De vez en cuando, se produce una “mutación”, es decir, un cambio aleatorio en la composición del cromosoma. Dicha mutación provocará que el individuo se adapte mejor o peor al entorno. Si se adapta peor, tendrá pocas posibilidades de reproducirse, en cambio, si está bien adaptado tendrá mejores oportunidades de ser seleccionado para engendrar una nueva generación y perpetuarse.

De este modo, generación tras generación se obtendrán individuos que estarán “mejor adaptados al medio”.

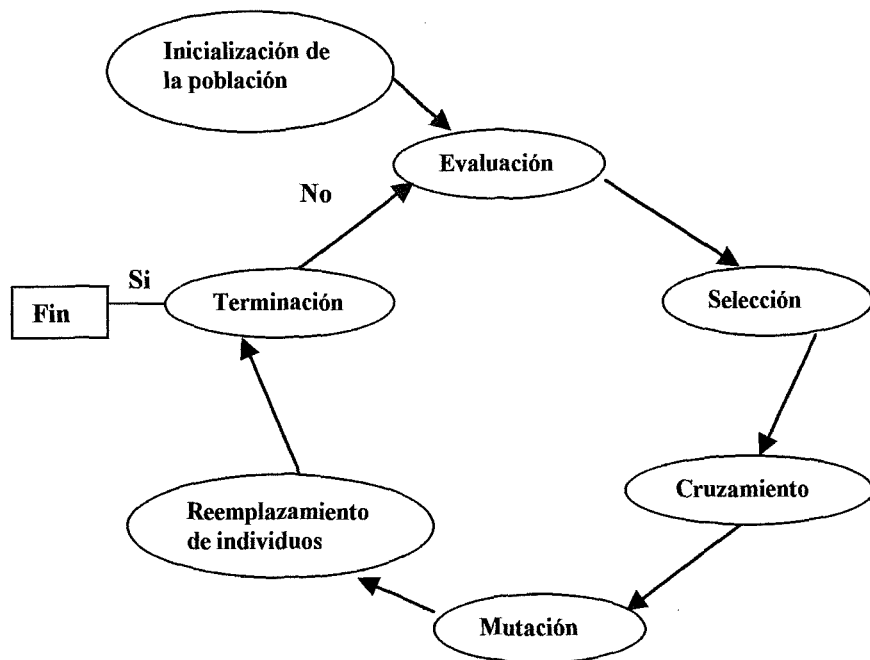


Fig. 3.10. Procedimiento del Algoritmo Genético.

Así, los algoritmos genéticos permiten la exploración de un abanico mucho más amplio de posibles soluciones que los programas tradicionales debido a su gran versatilidad.

La estructura básica de un A.G. es sencilla y bastante simple.

- Iniciación de la población inicial:

La población inicial se puede iniciar de dos formas:

- De manera aleatoria y evaluando cada individuo para obtener su índice y saber su grado de adaptación.
- Definiéndola mediante un archivo anteriormente analizado, del cual ya se conoce la buena adaptación de sus individuos, para no alargar tanto el proceso.

(El número de cromosomas de los individuos presentes en el archivo ha de ser el mismo que el definido en el modelo).

- Generación de una nueva generación (población):

Los elementos básicos para generar una nueva generación son:

- El encargado de la reproducción.
- El elemento que cruza los cromosomas de los individuos seleccionados.
- La Mutación.

En nuestro caso, se genera una población inicial de 10 individuos (vectores de caudales). Cada uno de ellos compuesto por una matriz de 1×24 cromosomas (combinación de caudales de adición).

Se define un índice de clasificación de calidad del vector (parecido a la función objetivo), se calcula para cada vector de la población inicial su índice (encargado de evaluar la adaptación del individuo al medio: condiciones).

Para generar a partir de la población actual la próxima generación los pasos son los siguientes:

Se seleccionan dos individuos de la población inicial (*padre 1* y *padre 2*) y se cruzan estos dos dentro de la matriz

cruza (*padre 1*, *padre 2*, *pcross*, *pmuta*);

El cruce forma parte de la reproducción. Una vez se han seleccionado los dos individuos, si hay cruce o no, lo determina un factor de probabilidad llamado *pcross*. Si sale que sí, se da paso a la mezcla de cromosomas (al azar se busca un punto por donde partir los cromosomas). Con el cruce se obtendrán los nuevos miembros de la población, el vector *hijo 1*, seguidamente se calcula el índice y se integra al modelo. Después se cruzan la matriz a la inversa

cruza (*padre 2*, *padre 1*, *pcruza*, *pmuta*)

de donde sale el vector *hijo 2*, se le calcula el índice y se integra en el modelo.

La mutación (*pmuta*) no se produce siempre que se copian los cromosomas, sino de manera aleatoria, con una probabilidad de $1/N$ (donde N es el número total de individuos de la población). Ésta consiste en cambiar el conjunto del consiguiente (el de salida) por uno elegido al azar.

El *hijo 1* y el *hijo 2* formarán parte de la nueva población, correspondiente a la siguiente generación.

Este proceso se hace tantas veces como individuos hay en la población inicial. Si la población actual tuviese un número impar de individuos en la última combinación de ellos sólo nacería un hijo.

Realizado esto la nueva población (población de *hijos*) sustituye completamente a la población actual (inicial en la generación 0, *padres*) y la generación (*gen*) pasa a ser la generación siguiente (*gen+1*). De esta forma la población se mantiene siempre constante. Esquemáticamente el proceso sigue el diagrama de la Fig. 3.11.

Los resultados obtenidos por el sistema no mejoran necesariamente generación tras generación, como se podría pensar. Esto es debido a la multitud de generaciones diferentes que se mezclan. Un buen control puede ser el resultado de una buena combinación de reglas, que a priori no tienen ningún sentido, pero se compensan. Naturalmente se puede conseguir otro buen control fruto de otra combinación de reglas, que aún siendo básicamente iguales en cuanto a la filosofía, son diferentes en conjunto.

Y así cuando se mezclan estas dos matrices, se puede obtener un individuo peor dotado porque ya no se compensan las unas a las otras.

De todas formas, en conjunto generación a generación la función objetivo tiende a mejorar.

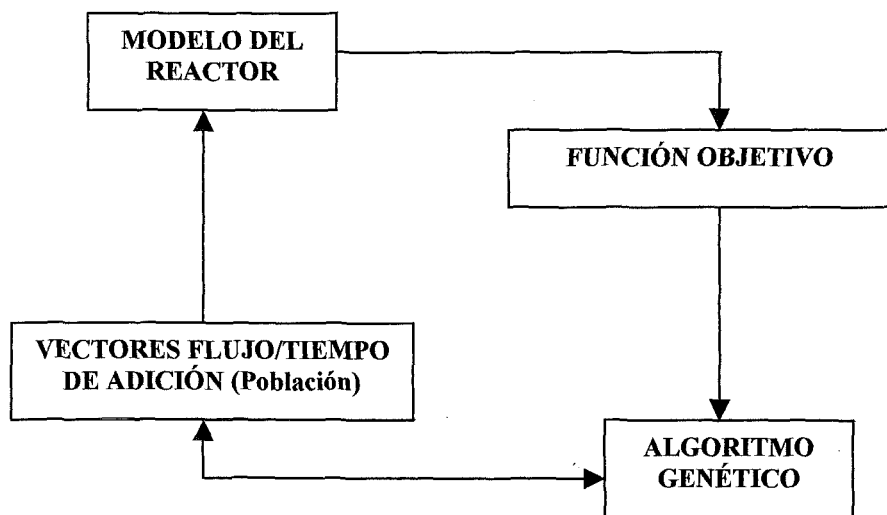


Fig. 3. 11 Esquema de funcionamiento del AG para el caso de estudio.

3.3.6. Métodos de integración numérica de las ecuaciones del modelo

La resolución de las Ecuaciones Diferenciales Ordinarias (ODE) del modelo matemático, implica la utilización de rutinas de integración numérica. Estas ecuaciones

son a menudo no lineales y sus variables se hallan fuertemente interrelacionadas (Gear y Petzold, 1984). La variable independiente en nuestro caso será siempre el tiempo, y se inicializará la rutina de integración especificando los valores de todas las variables dependientes en el tiempo inicial $t = 0$. La solución se consigue por un método de integración paso a paso. Este sistema se ilustra para un caso particular en el diagrama de flujo de información del apartado 4.1.2.1.

Mediante este sistema, la solución se aproxima como una serie de puntos discretos a lo largo del eje de la variable independiente t . La solución se obtiene paso a paso desde un paso de tiempo discreto al siguiente. En el caso más simple, los pasos de tiempo pueden ser espaciados a intervalos uniformes, pero el espaciado también puede variarse durante el curso de la solución.

Actualmente existen técnicas rápidas y eficientes de integración numérica. La eficiencia de una rutina de integración depende del número de evaluaciones de la función que se requieren para conseguir un cierto grado de precisión. El número de evaluaciones depende de la complejidad de las ecuaciones y del número y longitud de pasos de integración. El número de pasos depende de la naturaleza y complejidad del problema y del grado de precisión requerido para la solución. En la práctica es importante utilizar distintos métodos de integración para elegir el más conveniente para una simulación determinada. De todos modos en la mayoría de casos, cuando una simulación presenta un comportamiento no adecuado, los errores acostumbran a ser debidos al mal planteamiento del modelo o a la mala elección de algunos parámetros, más que a imprecisiones de la integración numérica.

Para el caso de los programas propios realizados en FORTRAN77 se han comparado los métodos de Euler y de Runge-Kutta de cuarto orden. Existen muchas modificaciones de éste último (Cameron y Gani, 1988), pero sin embargo se ha optado por utilizar el método de Runge-Kutta de cuarto orden mediante las subrutinas INT e INTI (Franks, 1972) debido a que aunque el tiempo de computación es parecido, la complejidad es inferior.

Respecto a los programas de simulación realizados con el simulador ISIM, el usuario puede seleccionar cuatro métodos de integración distintos asignando a la variable ALGO el valor correspondiente:

Método explícito de Runge-Kutta de 5º orden de paso variable ALGO = 0

Método explícito de Runge-Kutta de 4° orden de paso fijo	ALGO = 1
Método explícito de Runge-Kutta de 2° orden de paso fijo	ALGO = 2
Método implícito de 2° orden de paso fijo (sistemas <i>stiff</i>)	ALGO = 3

Este último método se utiliza cuando aparecen problemas *stiff*, debidos a combinaciones de procesos muy rápidos y procesos muy lentos, o a la presencia de ecuaciones diferenciales con constantes de tiempo de muy distinta magnitud.

Otras variables asociadas con el sistema de integración que se pueden elegir son las siguientes:

ALGO	Elección del método de integración.
CINT	Longitud del paso de integración, en los métodos de paso fijo.
NOCI	Especificación del intervalo de comunicación: NOCI*CINT.
TFIN	Valor de la variable independiente en el que se acaba la ejecución.
AERR	Error absoluto permitido por unidad de tiempo.
RERR	Error relativo permitido por longitud de paso de integración.

Respecto a los programas efectuados con MATLAB el método de integración utilizado también ha sido el de Runge-Kutta de cuarto orden.

3.4. Nomenclatura

A	Reactivo	
A_i	Area interna de transmisión de calor	m^2
A_o	Area externa de transmisión de calor	m^2
B	Reactivo	
c_A	Concentración del reactivo A	mol/l ($kmol/m^3$)
c_{A0}	Concentración inicial del reactivo A antes de añadirlo	mol/l
c_{AI}	Concentración inicial del reactivo A en el interior del reactor	mol/l
c_B	Concentración del reactivo B	mol/l
c_{BI}	Concentración inicial del reactivo B a medida que se añade A	mol/l
c_{B0}	Concentración del reactivo B	mol/l
c_P	Concentración del producto	mol/l
c_{P0}	Concentración del producto cuando finaliza la adición de reactivo A	mol/l

C_M	Capacidad calorífica de la pared	kcal / kg.°C
C_P	Capacidad calorífica de la masa reaccionante	kcal / kg.°C
E_a	Energía de activación	kcal / kmol
F_0	Caudal volumétrico de alimentación de reactivo	m ³ / min (l / min)
ΔH_r	Calor de reacción	kcal / kmol
h_i	Coefficiente de transmisión de calor interno	kcal / min.m ² .°C
h_o	Coefficiente de transmisión de calor externo	kcal / min.m ² .°C
K_h	Constante de hidrólisis	
K_M	Conductividad térmica de la pared	kcal / min.m.°C
K_t	Conductividad de la disolución a un tiempo t	mS / cm
K_0	Conductividad de la disolución a un tiempo cero	mS / cm
K_∞	Conductividad de la disolución a un tiempo infinito	mS / cm
k_0	Factor preexponencial	m ³ / kmol.s
k	Constante de velocidad	m ³ / kmol.s
l	Longitud	m
q_{ex}	Calor intercam. entre la masa reaccionante y el fluido de la camisa	kcal / min
q_{fd}	Calor debido a la adición de reactivo	kcal / min
q_r	Calor generado por la reacción	kcal / min
R	Constante de los gases	kcal / kmol.K
r	Velocidad de reacción	kmol / m ³ .min
r_M	Radio hasta la pared	m
t	Tiempo	min (s)
T	Temperatura de la masa reaccionante	°C
T_0	Temperatura a la que se adicionan los reactivos	°C
T_J	Temperatura del fluido que circula por la camisa	°C
ΔT_{ad}	Incremento de temperatura adiabático	°C
U_i	Coefficiente global de transmisión de calor	kcal / min. m ² .°C
V	Volumen de la masa reaccionante	m ³ (l)
X	Conversión	
ε	Factor de corrección de absorción de calor	
v_A	Coefficiente estequiométrico respecto al reactivo A	
v_B	Coefficiente estequiométrico respecto al reactivo B	
ρ	Densidad de la masa reaccionante	kg / m ³
ρ_M	Densidad de la pared	kg / m ³