



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE REACTORES
TIPO TANQUE AGITADO EN SERIE COMO APOYO AL CURSO DE
LABORATORIO DE INGENIERÍA QUÍMICA IV**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

JOSÉ ALBERTO PAULÍN MÉRIDA



CDMX

2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: MARIA RAFAELA GUTIERREZ LARA**

VOCAL: **Profesor: AIDA GUTIERREZ ALEJANDRE**

SECRETARIO: **Profesor: JOSE FERNANDO BARRAGAN AROCHE**

1er. SUPLENTE: **Profesor: OSCAR HERNANDEZ MELENDEZ**

2° SUPLENTE: **Profesor: JOSE MANUEL GARCIA ANAYA**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE INGENIERÍA QUÍMICA,
FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. JOSE FERNANDO BARRAGAN AROCHE _____

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. OSCAR HERNANDEZ MELENDEZ _____

SUSTENTANTE:

JOSE ALBERTO PAULIN MERIDA _____

Índice general

Índice de figuras	6
Índice de tablas	9
Nomenclatura	11
Introducción	17
1 Marco teórico	19
1.1 Antecedentes	19
1.2 La reacción de saponificación de acetato de etilo	23
1.3 El reactor continuo de tanque agitado	27
1.4 Modelo matemático de un CSTR	28
1.4.1 Balance de materia total	29
1.4.2 Balance de materia del componente B	30
1.4.3 Balance de energía	32
1.5 Cascada de reactores tipo tanque agitado en serie	36
1.6 La función de distribución de tiempos de residencia	42
1.7 Distribución de tiempos de residencia a partir de mediciones de respuesta	45
1.7.1 Perturbación con una función escalón	45
1.8 Distribución de tiempos de residencia para reactores ideales	47
1.9 Modelo linealizado para una cascada de reactores en serie	48
1.9.1 Perturbación del flujo volumétrico de alimentación	50
1.9.2 Perturbación de la temperatura de alimentación	54
1.9.3 Perturbación de la concentración de alimentación del reactivo B	60
1.10 Método de la curva de respuesta	66
2 Desarrollo experimental	70
2.1 Determinación de los parámetros cinéticos de la reacción de saponificación del acetato de etilo	70

2.2	Medición de la curva de respuesta de un sistema de reactores CSTR en serie	73
2.3	Perturbación del flujo volumétrico de entrada	77
2.4	Perturbación en la temperatura de entrada	77
2.5	Perturbación de la concentración de hidróxido de sodio en la entrada	79
2.6	Distribución de tiempos de residencia	79
2.7	Calibración del flujo suministrado por las bombas	81
3	Análisis de resultados	82
3.1	Cálculo de los parámetros de la ecuación de Arrhenius	82
3.1.1	Parámetros de la ecuación de Arrhenius	86
3.2	Distribución de tiempos de residencia	89
3.3	Arranque y desarrollo del estado estacionario de un sistema de cuatro CSTR's en serie	90
3.4	Curvas de respuesta	94
3.4.1	Perturbación del flujo de alimentación	94
3.4.2	Perturbación de la temperatura de alimentación	96
3.4.3	Perturbación en la composición de alimentación	97
3.4.4	Análisis de la sensibilidad del sistema a las diferentes perturbaciones efectuadas	99
3.5	Simulación numérica de las curvas de respuesta del sistema de reactores en serie	100
3.5.1	Respuesta a un cambio escalón en el flujo de entrada	100
3.5.2	Respuesta a un cambio escalón en la temperatura de entrada	102
3.5.3	Respuesta a un cambio escalón en la composición de alimentación	103
3.6	Implementación del sistema de control	105
3.6.1	Eliminación del efecto de perturbaciones externas	108
4	Propuesta de guion experimental	114
	Conclusiones	125

Apéndice A. Características de las bombas peristálticas	126
Apéndice B. Deducción de las expresiones condensadas de los modelos linealizados empleadas para describir la dinámica de 4 reactores en serie	126
Apéndice C. Cálculo de los parámetros de los modelos linealizados	135
Bibliografía	145

Índice de figuras

1.1	Mecanismo B_{AC2} .	23
1.2	Mecanismo general de adición-eliminación para la saponificación de un éster.	23
1.3	Mecanismo de hidrólisis básica de acetato de etilo propuesto por Day e Ingold. [27]	26
1.4	Mecanismo planteado para el ataque nucleofílico de un ion hidróxido sobre el carbono del grupo carbonilo del éster.	27
1.5	Reactor ideal de tanque agitado de flujo continuo.	29
1.6	Cascada de N reactores de mezclado perfecto en serie. Adaptado de Levenspiel (1999) [48].	36
1.7	Comparación del rendimiento de N reactores de tanque agitado de igual tamaño en serie frente a un reactor de flujo pistón para reacciones elementales de segundo orden. Adaptado de Levenspiel (1999) [48].	43
1.8	Función de distribución de tiempos de residencia. Basada en Smith (1970) [50].	44
1.9	Diagrama de un aparato utilizado para estudios de entrada-respuesta. Basada en Smith (1970) [50].	45
1.10	(a) Función escalón en la entrada del reactor (b) Respuesta en el efluente del reactor. Basado en Smith (1970) [50].	47
1.11	Curvas de respuesta de reactores ideales ante una perturbación tipo escalón. Adaptado de Smith (1970) [50]	48
1.12	Lazo de control abierto. Basado en Stephanopoulos (1984) [55].	67
1.13	Curva de respuesta del proceso modelada como un sistema de primer orden más tiempo muerto. Basado en Stephanopoulos (1984) [55].	68
2.1	Montaje experimental para determinar los parámetros cinéticos de la saponificación del acetato de etilo.	71
2.2	Arreglo de cuatro reactores de tanque agitado conectados en serie con alimentaciones de hidróxido de sodio y acetato de etilo.	75

3.1	Resultados de las mediciones cinéticas a 20 °C.	83
3.2	Ajuste lineal de los datos experimentales a 20 °C.	83
3.3	Resultados cinéticos a 30 °C.	84
3.4	Ajuste lineal de los datos experimentales a 30 °C.	84
3.5	Resultados cinéticos a 40 °C.	85
3.6	Ajuste lineal de los datos experimentales a 40 °C.	85
3.7	Ajuste lineal del logaritmo de los coeficientes cinéticos contra el inverso de la temperatura absoluta.	87
3.8	Curva de respuesta experimental del reactor empleado y la distribución esperada para dos reactores ideales.	90
3.9	Operación de arranque y en estado estacionario del cuarto reactor.	91
3.10	Curvas teóricas de concentración para el efluente de los cuatro reactores CSTR conectados en serie.	93
3.11	Curvas de respuesta experimentales y ajuste con un modelo de POMTM ante una perturbación escalón en el flujo de alimentación del primer reactor.	95
3.12	Curvas de respuesta experimentales y ajuste con un modelo de POMTM ante una perturbación escalón en la temperatura de alimentación del pri- mer reactor.	96
3.13	Curvas de respuesta experimentales y ajuste con un modelo de POMTM ante una perturbación escalón en la composición de alimentación del pri- mer reactor.	98
3.14	Diagrama de bloques del modelo linealizado para describir la respuesta a una perturbación en el flujo de alimentación.	101
3.15	Comparación de la respuesta experimental con la solución del modelo linealizado para una perturbación en el flujo de alimentación.	101
3.16	Diagrama de bloques del modelo linealizado para describir la respuesta a una perturbación en la temperatura de alimentación.	103
3.17	Comparación de la respuesta real con la solución del modelo linealizado para una perturbación en la temperatura de la alimentación.	103

3.18 Diagrama de bloques del modelo linealizado para describir la respuesta a una perturbación en la composición de alimentación.	104
3.19 Comparación de la respuesta real con la solución del modelo linealizado para una perturbación en la composición de la alimentación.	105
3.20 Lazo de control hacia atrás. Adaptado de Stephanopoulos (1984) [55]. . .	106
3.21 Cuadro de diálogo de Simulink® en el que se introducen los parámetros del controlador PID y desde donde se habilita la sintonización automatizada.	108
3.22 Diagrama de bloques de un lazo de control con controlador proporcional puro.	109
3.23 Respuesta de un control proporcional puro y de un PID a un escalón en la temperatura de la alimentación de +1.5. °C	110
3.24 Diagrama de bloques de un lazo de control con un controlador PID.	111
3.25 Respuesta de un control proporcional puro y de un PID a un escalón en la concentración de alimentación de +1 mM.	111
3.26 Respuesta del controlador PID a un cambio en el <i>set-point</i> de +0.5 mM. .	113
4.1 Montaje del arreglo de reactores en serie.	119
4.2 Curvas de las bombas peristálticas.	126
4.3 Diagrama de bloques para una perturbación en el flujo volumétrico de entrada del primer reactor.	139
4.4 Diagrama de bloques para una perturbación en la temperatura de entrada del primer reactor.	142
4.5 Diagrama de bloques para una perturbación en la composición de entrada del primer reactor.	144

Índice de tablas

1.1	Tabla estequiométrica para la saponificación del etanoato de etilo.	24
3.1	Constantes de rapidez de reacción a distinta temperatura	86
3.2	Comparación de los parámetros calculados con los resultados obtenidos en trabajos precedentes.	87
3.3	Datos experimentales de concentración, conversión fraccional y productividad de acetato de sodio del cuarto reactor en estado estacionario.	92
3.4	Concentración y porcentaje de conversión en estado estacionario.	93
3.5	Valores de los parámetros del modelo de POMTM.	95
3.6	Valores de los parámetros del modelo de POMTM para describir la respuesta del sistema a una perturbación de temperatura.	97
3.7	Valores de los parámetros del modelo de POMTM para describir la respuesta del sistema a una perturbación de la composición de entrada del primer reactor.	98
3.8	Valores encontrados de los parámetros de un modelo de POMTM para reproducir la respuesta de una perturbación en la alimentación.	99
3.9	Valores de sintonización del controlador PID estimados de forma automática.	107
4.1	Por grupo	114
4.2	Por equipo	115
4.3	Registro de datos y resultados de la operación de arranque.	119
4.4	Condiciones de operación en estado estacionario.	120
4.5	Registro de datos y resultados de la respuesta dinámica.	121
4.6	Condiciones de operación en el nuevo estado estacionario inducido a raíz de una perturbación en la composición de alimentación.	122
4.7	Valor de las constantes físicas introducidas en los modelos linealizados.	135
4.8	Valores de concentración y de los parámetros cinéticos requeridos para la construcción del modelo linealizado.	136

4.9	Entalpías molares de formación estándar a 298 K [72].	137
4.10	Valor de los parámetros introducidos al modelo linealizado para describir una perturbación en el flujo de alimentación.	138
4.11	Valor de los parámetros introducidos al modelo linealizado para describir una perturbación en la temperatura de alimentación.	141
4.12	Valor de los parámetros introducidos al modelo linealizado para describir una perturbación en la composición de alimentación.	143

Nomenclatura

A	Acetato de etilo	—
B	Hidróxido de sodio (Base)	—
\bar{c}	Señal de una entrada tipo escalón	
c_p	Capacidad térmica específica de la mezcla de reacción	$J/g/K$
$c_{p,0}$	Capacidad térmica específica de la corriente de entrada	$J/g/K$
C	Acetato sodio	—
C	Concentración de marcador en la corriente de salida	$1/tiempo$
C_0	Concentración de marcador en la alimentación	$1/tiempo$
C_A	Concentración de acetato de etilo	mol/L
C_B	Concentración de hidróxido de sodio	mol/L
C_C	Concentración de acetato de sodio	mol/L
C_D	Concentración de etanol	mol/L
$C_{A,0}$	Concentración inicial de acetato de etilo	mol/L
$C_{B,0}$	Concentración inicial de hidróxido de sodio	mol/L
$C_{A,j}$	Concentración de A en el reactor j	mol/L
$C_{A,j,s}$	Concentración de A en el reactor j en estado estacionario	mol/L
$C'_{A,j}$	Concentración de desviación de A en el reactor j	mol/L
$\bar{C}_{A,j}$	Señal de la concentración de desviación de A en el reactor j	mol/L
$C_{A,j-1}$	Concentración de A en la entrada del reactor j	mol/L
$C_{A,j-1,s}$	Concentración de A en la entrada del reactor j en estado estacionario	mol/L
$C'_{A,j-1}$	Concentración de desviación de A en la entrada del reactor j	mol/L
$\bar{C}_{A,j-1}$	Señal de la concentración de desviación de A en la entrada del reactor j	mol/L
$C_{B,j}$	Concentración de B en el reactor j	mol/L
$C_{B,j,s}$	Concentración de B en el reactor j en estado estacionario	mol/L
$C'_{B,j}$	Concentración de desviación de B en la salida del reactor j	mol/L

$\bar{C}_{B,j}$	Señal de la concentración de desviación de B en la salida del reactor j	mol/L
$C_{B,j-1}$	Concentración de B en la entrada del reactor j	mol/L
$C_{B,j-1,s}$	Concentración de B de entrada al reactor j en estado estacionario	mol/L
$C'_{B,j-1}$	Concentración de desviación de B en la entrada del reactor j	mol/L
$\bar{C}_{B,j-1}$	Señal de la concentración de desviación de B en la entrada del reactor j	mol/L
$C_{B,p}$	Concentración de B a la salida de un reactor de flujo pistón	mol/L
CRP	Curva de reacción del proceso	—
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor	—
\bar{d}	Señal de la variable de perturbación o carga del proceso	
D	Etanol	—
D	Ganancia derivativa de un PID con filtro en la derivada	
E	Energía de activación	J/mol
E_K	Energía cinética	J
E_P	Energía potencial	J
E_T	Energía total	J
F_B	Flujo molar de hidróxido de sodio	$mmol/min$
G_{CRP}	Función de transferencia de la curva de reacción	
G_d	Función de transferencia de la perturbación	
G_f	Función de transferencia del elemento final de control	
G_F	Función de transferencia global asociada a una perturbación en el flujo de alimentación	$mol\ min/L/mL$
G_m	Función de transferencia del aparato de medición	
G_p	Función de transferencia del proceso	
G_T	Función de transferencia global asociada a una perturbación en la temperatura de alimentación	$mol/L/^\circ C$
G_X	Función de transferencia global asociada a una perturbación en la composición de alimentación	—

$G_{\alpha,X,j}$	Función de transferencia del reactor j asociada a los cambios de concentración de B	—
$G_{\alpha,\Psi,j}$	Función de transferencia del reactor j asociada a los cambios de concentración de A	—
$G_{\beta,X,j}$	Función de transferencia del reactor j asociada a los cambios de concentración de B	—
$G_{\beta,\Psi,j}$	Función de transferencia del reactor j asociada a los cambios de concentración de A	—
$G_{\varepsilon,X,j}$	Función de transferencia del reactor j asociada a los cambios de concentración de B	$^{\circ}C L/mol$
$G_{\varepsilon,\Omega,j}$	Función de transferencia del reactor j asociada a los cambios de temperatura	—
$G_{\mu,X,j}$	Función de transferencia del reactor j asociada a los cambios de concentración de B	—
$G_{\mu,\Phi,j}$	Función de transferencia del reactor j asociada a los cambios de flujo	$mol\ min/L/mL$
$G_{\mu,\Omega,j}$	Función de transferencia del reactor j asociada a los cambios de temperatura	$mol/L/^{\circ}C$
h_0	Entalpía específica de la corriente de entrada	J/g
h	Entalpía específica de la corriente de salida	J/g
H	Entalpía de la mezcla de reacción	J
\tilde{H}_A	Entalpía molar parcial del acetato de etilo	J/mol
\tilde{H}_B	Entalpía molar parcial del hidróxido de sodio	J/mol
\tilde{H}_C	Entalpía molar parcial del acetato de sodio	J/mol
\tilde{H}_D	Entalpía molar parcial del etanol	J/mol
I	Ganancia integral de un PID con filtro en la derivada	
$J(\theta)$	Función de distribución de tiempos de residencia	—
k	Constante de rapidez de reacción	$L/mol/min$
k_0	Factor preexponencial	$L/mol/min$
K	Ganancia de un modelo de POMTM	

K_c	Ganancia proporcional	
$K_{\alpha,X,j}$	Ganancia del reactor j asociada a los cambios de concentración de B	—
$K_{\alpha,\Psi,j}$	Ganancia del reactor j asociada a los cambios de concentración de A	—
$K_{\beta,X,j}$	Ganancia del reactor j asociada a los cambios de concentración de B	—
$K_{\beta,\Psi,j}$	Ganancia del reactor j asociada a los cambios de concentración de A	—
$K_{\varepsilon,X,j}$	Ganancia del reactor j asociada a los cambios de concentración de B	$^{\circ}C L/mol$
$K_{\varepsilon,\Omega,j}$	Ganancia del reactor j asociada a los cambios de temperatura	—
$K_{\mu,X,j}$	Ganancia del reactor j asociada a los cambios de concentración de B	—
$K_{\mu,\Phi,j}$	Ganancia del reactor j asociada a los cambios de flujo	$mol\ min/L/mL$
$K_{\mu,\Omega,j}$	Ganancia del reactor j asociada a los cambios de temperatura	$mol/L/^{\circ}C$
L	Respuesta última	
M	Magnitud de la función escalón de la perturbación	
N	Coeficiente filtrante de un PID con filtro en la derivada	
P	Ganancia proporcional de un PID con filtro en la derivada	
PFR	Plug Flow Reactor	—
PID	Controlador Proporcional-Integral-Derivativo	—
POMTM	Primer orden más tiempo muerto	—
q	Flujo volumétrico de salida	mL/min
q_0	Flujo volumétrico de entrada	mL/min
q_j	Flujo volumétrico de salida del reactor j	mL/min
q_{j-1}	Flujo volumétrico de entrada del reactor j	mL/min
$q_{j-1,s}$	Flujo de entrada al reactor j en estado estacionario	mL/min
q'_{j-1}	Flujo de desviación de entrada al reactor j	mL/min
\bar{q}_{j-1}	Señal del flujo de desviación de entrada al reactor j	mL/min

\dot{Q}	Carga térmica	J/min
\dot{Q}_j	Carga térmica suministrada o extraída del reactor j	J/min
r^2	Coeficiente de determinación	—
r_B	Rapidez de reacción del hidróxido de sodio	$mol/L/min$
$r_{B,j}$	Rapidez de reacción de B en el interior del reactor j	$mol/L/min$
R	Constante universal de los gases	$J/mol/K$
S	Pendiente de la curva de reacción en el punto de inflexión	—
t	Tiempo	min
t_D	Tiempo muerto de un modelo de POMTM	min
T	Temperatura de operación del reactor	$^{\circ}C$
T_j	Temperatura de operación del reactor j	$^{\circ}C$
$T_{j,s}$	Temperatura de operación del reactor j en estado estacionario	$^{\circ}C$
T'_j	Temperatura de desviación del reactor j	$^{\circ}C$
\bar{T}_j	Señal de la temperatura de desviación del reactor j	$^{\circ}C$
T_{j-1}	Temperatura de la corriente de entrada del reactor j	$^{\circ}C$
$T_{j-1,s}$	Temperatura de entrada del reactor j en estado estacionario	$^{\circ}C$
T'_{j-1}	Temperatura desviación de la entrada del reactor j	$^{\circ}C$
\bar{T}_{j-1}	Señal de la temperatura de desviación de la entrada del reactor j	$^{\circ}C$
T_0	Temperatura de la corriente de alimentación	$^{\circ}C$
V	Volumen de líquido	mL
V_g	Volumen total de líquido en N reactores conectados en serie	mL
V_j	Volumen de líquido en el interior del reactor j	mL
V_p	Volumen de líquido dentro de un reactor de flujo pistón	mL
U	Energía interna de la mezcla de reacción	J
X	Conversión fraccional	—
X_j	Conversión fraccional alcanzada hasta el reactor j	—
$X_{4,s}$	Conversión fraccional a la salida del reactor 4 en estado estacionario	—

$\% X_{4,s}$	Conversión porcentual a la salida del reactor 4 en estado estacionario	—
\bar{y}_m	Señal de respuesta del objetivo de control	
\bar{Y}	Señal de variable medida	
\bar{Y}_{SP}	Señal del objetivo de control o <i>set-point</i>	
ΔC_B	Magnitud del escalón impuesto a la concentración de B en la entrada	<i>mol/L</i>
Δh_r	Entalpía de reacción	<i>J/mol</i>
Δq	Magnitud del escalón impuesto al flujo de alimentación	<i>mL/min</i>
ΔT	Magnitud del escalón impuesto a la temperatura de entrada	$^{\circ}C$
θ	Tiempo de residencia	<i>min</i>
$\bar{\theta}$	Tiempo de residencia promedio	<i>min</i>
θ_g	Tiempo de residencia de N reactores conectados en serie	<i>min</i>
$\bar{\theta}_j$	Tiempo de residencia promedio del reactor j	<i>min</i>
θ_p	Tiempo de residencia de un reactor de flujo pistón	<i>min</i>
η_A	Moles de acetato de etilo	<i>mol</i>
η_B	Moles de hidróxido de sodio	<i>mol</i>
η_C	Moles de acetato de sodio	<i>mol</i>
η_D	Moles de etanol	<i>mol</i>
ρ	Densidad de la mezcla de reacción	<i>g/mL</i>
ρ_0	Densidad de la corriente de entrada	<i>g/mL</i>
τ	Constante tiempo de un modelo de POMTM	<i>min</i>
τ_D	Constante tiempo derivativa	<i>min</i>
τ_I	Constante tiempo intergral o tiempo de reajuste	<i>min</i>
$\tau_{\varepsilon,j}$	Constante tiempo del reactor j derivada del balance de energía	<i>min</i>
$\tau_{\mu,j}$	Constante tiempo del reactor j derivada del balance de materia de B	<i>min</i>
$\tau_{\nu,j}$	Constante tiempo del reactor j derivada del balance de materia de A	<i>min</i>

Introducción

Dentro del campo de la ingeniería de procesos existe un interés por determinar el comportamiento dinámico de los procesos químicos así como de los sistemas de control incorporados a éstos. Es por ello que resulta imprescindible considerar los estudios de dinámica y control para el diseño curricular de la carrera de Ingeniería Química. En particular, los planes de estudio de la licenciatura de Ingeniería Química que se imparte en la Facultad de Química de la UNAM incluyen un curso de Dinámica y Control de Procesos, a través del cual los estudiantes adquieren conceptos y herramientas a un nivel teórico que les permite analizar la respuesta dinámica de un proceso químico y construir un diseño preliminar de los esquemas de control. Este conjunto de conocimientos es verificado por los mismos estudiantes al reproducir el procedimiento establecido en el guion experimental de dinámica de la asignatura del Laboratorio de Ingeniería Química IV, la cual también forma parte del plan de estudios de la carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Química UNAM.

El presente trabajo tiene la finalidad de ampliar la oferta de guiones experimentales de dinámica para ser implementados en el Laboratorio de Ingeniería Química IV. La propuesta consiste en establecer una secuencia de actividades para armar un dispositivo experimental que permita reproducir un proceso con reacción química conformado por capacitancias múltiples y en el que sea posible distinguir entre la operación del sistema en estado estacionario y en estado transitorio.

Adicionalmente se plantean los modelos matemáticos más simples que permiten describir la respuesta dinámica del sistema estudiado y a partir de los cuales se deriva información útil para planear estrategias de control acordes al proceso analizado. Los productos de este trabajo permiten establecer que tan exitoso, confiable y conveniente puede ser un modelo teórico para correlacionar y predecir los resultados experimentales de procesos químicos transitorios.

Objetivo general

- Establecer una secuencia experimental con la que se pueda determinar el comportamiento dinámico de un proceso con reacción química compuesto por múltiples capacitancias por medio del desarrollo de un modelo matemático basado en los conceptos fundamentales de ingeniería de reactores y dinámica y control de procesos.

Objetivos particulares

- Realizar una investigación bibliográfica de los trabajos dirigidos al estudio de la saponificación de acetato de etilo en reactores continuos.
- Hacer uso de herramientas computacionales para construir simulaciones que permitan reproducir el proceso estudiado con base en modelos matemáticos.
- Introducir las nociones básicas requeridas para planear un sistema de control apropiado para el proceso químico de interés.
- Elaborar un guion experimental para dinámica que pueda ser considerado como parte de las prácticas que se realizan en el Laboratorio de Ingeniería Química IV.

1. Marco teórico

1.1 Antecedentes

El estudio del desempeño de los reactores de tanque agitado tiene una historia que se ha consolidado desde los albores del S. XIX, la cual se sustenta a través de numerosos artículos y trabajos de grado y posgrado que vinculan al reactor de tanque agitado con la hidrólisis en medio alcalino del acetato de etilo, un fenómeno que se puede reconocer dentro del léxico popular con el término de saponificación [1].

Sonawala planteó en 1934 [2] uno de los primeros trabajos dedicados al estudio del comportamiento de un reactor continuo de tanque y de dos reactores continuos de tanque en serie, con y sin agitación, así como al efecto del mezclado en la rapidez de una reacción química de segundo orden como lo es la saponificación del acetato de etilo, la cual fue elegida por las siguientes características: la simplicidad de las técnicas analíticas que se emplean para monitorear el proceso, la propiedad de que la reacción acontece en un medio homogéneo en fase líquida y que se trata de una mecanismo químico esencialmente irreversible. Sonawala propuso experimentos para los cuales recurrió a las curvas de distribución de tiempos de residencia y del proceso de saponificación equimolar de acetato de etilo por hidróxido de sodio en estado estacionario y en condiciones inestables para comprender la naturaleza del mezclado, así como el comportamiento en el nivel microscópico y macroscópico del fenómeno de reacción química.

En 1967 Javinsky [3] compartió una disertación encaminada a establecer la filosofía de control óptima para la operación de un reactor químico continuo de tanque agitado en el que se lleva a cabo la reacción de saponificación de acetato de etilo. En su estudio, Javinsky designó como la variable de control al flujo de agua de enfriamiento, esto con la finalidad de encontrar la ley de control que permita trasladar la concentración y la temperatura del contenido del reactor desde una condición inicial hasta un estado final de operación especificado en un lapso de tiempo mínimo. Javinsky describió matemáticamente los procesos a partir de un modelo linealizado con el cual emprendió un análisis de sensibilidad del sistema dinámico conducido por una computadora analógica.

Del mismo modo, el autor mostró convicción en acompañar el desarrollo de la teoría con la verificación experimental.

Uno de los primeros retos que debe confrontar un ingeniero químico durante su formación básica es la comprensión del concepto de estado estacionario. Lo anterior motivó a algunos académicos a desarrollar experimentos diseñados para que los estudiantes de ingeniería química pudieran visualizar de primera mano la estabilización de un proceso continuo después de un período determinado de operación. Este fue precisamente uno de los objetivos de Lindfors [4] al plantear un experimento que le permitiera a los alumnos apreciar por medio de un solo aparato las características funcionales de los tres diseños de reactores industriales que se estudian tradicionalmente en los cursos de ingeniería de reactores homogéneos: el reactor por lotes, el reactor CSTR (*Reactor continuo de tanque agitado*, por sus siglas en inglés) y el reactor de flujo pistón. Esto se logró mediante la determinación de la rapidez de la reacción entre el acetato de etilo y el hidróxido de sodio en disolución acuosa.

En 1977, Sundberg et al. [5] integraron una secuencia experimental como parte de los cursos de ingeniería química de la Universidad de Idaho que favorecieron la apreciación del concepto de estado estacionario en el marco de un curso de especialización en ingeniería de las reacciones químicas. La propuesta radica en que los estudiantes determinen el método más rentable para conseguir el arranque de dos CSTR en serie, así como el monitoreo de la respuesta transitoria de este sistema a causa de un cambio repentino en el flujo después de lograr la operación en estado estacionario. Estos trabajos experimentales dan pauta para que los educandos efectúen balances de materia en estado no-estacionario para un proceso que envuelve reactores de flujo, lo que a su vez conlleva la comprensión de procesos químicos elementales y el diseño experimental a partir de la consideración de las predicciones derivadas de modelos matemáticos simulados por computadora, dando lugar a la interpretación y comparación entre los datos generados *in silico* y el comportamiento real.

Desde otra perspectiva y con la idea de cooperar al cumplimiento de los objetivos de los programas de estudio de las materias de Dinámica y control de procesos y del Laboratorio de Ingeniería Química IV (LIQ IV), asignaturas que forman parte del plan

de estudios de la carrera de ingeniería química en la Facultad de Química de la UNAM, algunos autores han desarrollado trabajos de grado en beneficio de los estudiantes con la finalidad de que puedan apuntalar el análisis del comportamiento dinámico de un proceso u operación unitaria en un entorno práctico.

Así es el caso de la aportación realizada por García [6], ya que consagró su proyecto al desarrollo de un prototipo a nivel laboratorio que permite estudiar procesos SISO (*Single input - Single output*) y MIMO (*Multi input - Multi output*). El diseño permite al estudiante identificar la importancia de los modelos y los conceptos que se abordan en la materia de Dinámica y control de procesos, haciendo especial énfasis en las estrategias que se utilizan para controlar los procesos.

Obregón en el año de 2012 [7] publicó un trabajo en el que se establece un protocolo experimental dirigido al Laboratorio de Ingeniería Química IV con el fin de que los estudiantes puedan cumplir con los objetivos de aprendizaje marcados en el temario de la asignatura en cuanto a dinámica y control de procesos se refiere. La propuesta de Obregón hace referencia a la absorción reactiva de CO_2 en monoetanolamina en una columna empacada y se fundamenta en emplear los módulos de medición instalados en el equipo, con los cuales se efectuó un análisis de sensibilidad con el afán de identificar aquella variable que tiene un mayor impacto en el proceso. Además, propuso aislar la columna con un material plástico para aminorar el intercambio de calor entre la columna y el medio externo, lo que favoreció el modelado del conjunto como un sistema adiabático. De este modo, la práctica solicita a los estudiantes monitorear la curva de respuesta del proceso ante la perturbación del flujo de alimentación y modelar la respuesta dinámica con un modelo empírico.

El trabajo de Obregón dio forma a un guion experimental que actualmente forma parte del calendario de prácticas del Laboratorio de Ingeniería Química IV y que lleva por título "Determinación de parámetros dinámicos para un proceso de absorción de dióxido de carbono", en el que el objetivo académico es identificar las implicaciones físicas y la importancia de los términos de constante tiempo y de ganancia del proceso mediante un análisis del comportamiento dinámico y que finalmente les permita a los alumnos proponer un modelo para describir el comportamiento transitorio.

Una propuesta más reciente dada a conocer por Ramírez [8] está orientada a reforzar la comprensión de los fenómenos dinámicos y del control en el Laboratorio de Ingeniería Química IV a través de la presentación de la ingeniería básica de un proceso de descarga de un tanque en el que se implementan sistemas electrónicos que le permiten al alumno garantizar la obtención de datos confiables que hagan asequible a sus sentidos el análisis del fenómeno y que pueda ser descrito fácilmente con un modelo simplificado. El trabajo anterior ha permitido la creación de dos guiones experimentales: “Análisis de la dinámica de un sistema de primer orden” e “Identificación de parámetros en un sistema dinámico de primer orden”, los cuales integrarán en un futuro cercano la oferta de prácticas experimentales del LIQ IV.

Por otro lado, desde principios de este siglo, la importancia industrial del producto de la hidrólisis alcalina del acetato de etilo, el acetato de sodio, ha impulsado múltiples estudios encaminados a la optimización del rendimiento de la reacción en reactores batch, reactores continuos de tanque agitado y reactores de flujo pistón, implementando métodos de diseño estadístico de experimentos en términos de máxima conversión y un empleo económico de las materias primas, conjugando el análisis de diversos parámetros como la temperatura de reacción, el volumen de reacción, la rapidez de agitación, la concentración inicial de los reactivos e incluso el tipo de reactor [9–18].

Lo anterior se encuentra perfectamente justificado por el hecho de que el acetato de sodio es una sal de interés comercial, la cual es empleada en una vasta variedad de industrias, como en los sectores gasolinero, cosmético, textil, de galvanoplastia, y de la fotografía, por citar sólo algunos. Para ejemplificar la versatilidad del acetato de sodio, se puede señalar que se emplea como preservativo cárnico, se aplica en la remoción de sales de calcio insolubles en textiles, se utiliza para intensificar el color de la pintura, se ha incorporado en la industria de alimentos fungiendo como solución amortiguadora y protector en la industria del cuero, siendo también usado como *buffer* en hemodiálisis, y se ocupa para la neutralización de ácidos minerales [9]. Conjuntamente, el etanol, un subproducto de la reacción de saponificación, puede ser empleado como biocombustible [10, 17] y es ampliamente requerido como disolvente.

1.2 La reacción de saponificación de acetato de etilo

En el pasado, cuando la cinética fue aplicada con vehemencia al estudio de las reacciones orgánicas, el fenómeno privilegiado por los investigadores fue la saponificación de un éster [19]. Existe consenso general en que la hidrólisis básica de ésteres se lleva a cabo mediante un mecanismo de dos pasos en el que el ion hidróxido ataca al grupo carbonilo para formar un intermediario tetraédrico (Figura 1.1), a lo que se le denomina como mecanismo B_{AC2} . La formación del intermediario tetraédrico es el paso determinante de la rapidez de reacción [20].

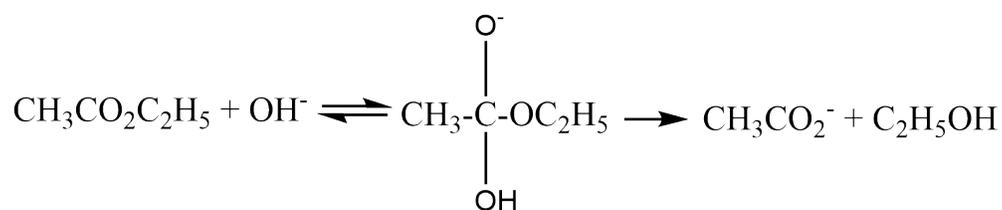


Figura 1.1: Mecanismo B_{AC2} .

En la saponificación de un éster [21] el ion hidróxido ataca el grupo carbonilo para formar un intermediario tetraédrico. En seguida tiene lugar la eliminación del ion alcóxido, así como una transferencia inmediata de un protón, lo que produce un ion carboxilato y un alcohol (Figura 1.2).

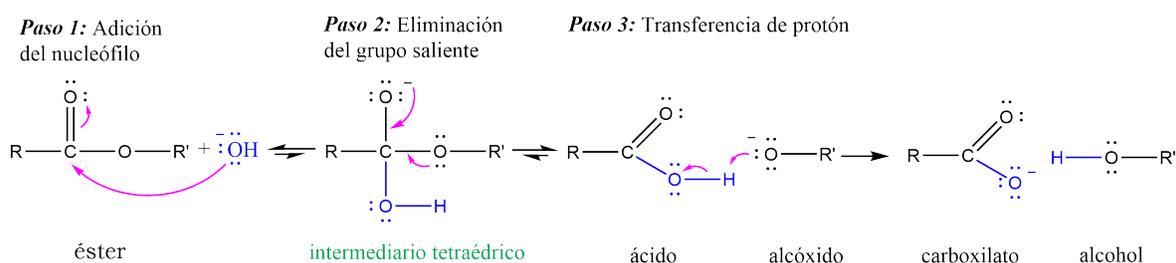
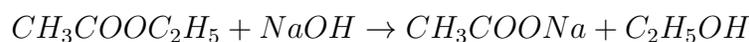


Figura 1.2: Mecanismo general de adición-eliminación para la saponificación de un éster.

La reacción con fórmulas moleculares se puede expresar de la siguiente manera:



Con el afán de simplificar el tratamiento matemático, se va a simbolizar esta reacción a partir de la denominación de cada especie química con las letras A (Acetato de etilo),

B (Hidróxido de sodio), C (Acetato de sodio), y D (Etanol), tal y como se indica en la ecuación 1.1.



Fue Warder quién por vez primera propuso que la saponificación de acetato de etilo por hidróxido de sodio es una reacción de segundo orden [22]. Designando al hidróxido de sodio (B) como la base de cálculo para desarrollar los cálculos estequiométricos, entonces la rapidez de desaparición de este reactivo, dC_B/dt , es proporcional a la concentración del ion hidróxido y a la del acetato de etilo, considerando que el ion sodio es tan sólo una especie incidental [23], esto de acuerdo con la ecuación 1.2.

$$-\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B \quad (1.2)$$

En la ecuación 1.2 C_A se refiere a la concentración del acetato de etilo, y C_B a la concentración de iones hidróxido, ambas con unidades de mol/L. Adicionalmente k es la constante de rapidez de reacción, con unidades de L/mol/min, por lo que la rapidez de reacción tiene unidades de mol/L/min.

Especie	Símbolo	Inicialmente	Reacciona	Concentración restante
$CH_3COOC_2H_5$	A	$C_{A,0}$	$-XC_{B,0}$	$C_{A,0} - XC_{B,0}$
^-OH	B	$C_{B,0}$	$-XC_{B,0}$	$C_{B,0}(1 - X)$
CH_3COO^-	C	0	$XC_{B,0}$	$XC_{B,0}$
C_2H_5OH	D	0	$XC_{B,0}$	$XC_{B,0}$

Tabla 1.1: Tabla estequiométrica para la saponificación del etanoato de etilo.

La Tabla 1.1 ha sido construida a partir de la relación estequiométrica que guarda el acetato de etilo y los productos de la reacción con la base de cálculo, el hidróxido de sodio, y en la cual se expone la concentración instantánea de cada especie involucrada a partir del parámetro X , que resulta ser la conversión de la reacción y que corresponde a los moles de B que han reaccionado hasta el instante t por los moles de B alimentados al reactor [24], lo cual queda expresado en la ecuación 1.3.

$$X = \frac{\text{moles de } B \text{ que reaccionaron}}{\text{moles de } B \text{ alimentados}} \quad (1.3)$$

Sustituyendo las concentraciones instantáneas en la ecuación 1.2 se obtiene la expresión 1.4 para la rapidez de reacción en términos de la conversión fraccional.

$$\frac{dX}{dt} = k (C_{A,0} - XC_{B,0})(1 - X) \quad (1.4)$$

Para resolver la ecuación diferencial 1.4 es necesario tomar en cuenta la condición inicial en la que la conversión al tiempo cero es nula, que está indicada por la ecuación 1.5.

$$X(0) = 0 \quad (1.5)$$

Resolviendo la ecuación 1.5 por el método de separación de variables se obtiene la expresión 1.6, la cual muestra la dependencia de la conversión con respecto al tiempo de reacción:

$$\frac{1}{C_{A,0} - C_{B,0}} \ln \left[\frac{C_{A,0} - XC_{B,0}}{C_{A,0}(1 - X)} \right] = kt \quad (1.6)$$

Para el caso en el que las concentraciones de ambos reactivos son iguales (concentraciones equimolares) es posible aproximar la rapidez de saponificación con la ecuación 1.7, la cual corresponde a una cinética de segundo orden con respecto a la concentración de iones hidróxido, ya que los métodos experimentales para seguir el progreso de esta reacción se basan precisamente en la detección de estos iones [25].

$$-\frac{dC_B}{dt} = kC_B^2 \quad (1.7)$$

Resolviendo esta ecuación con la condición inicial de que la concentración de B es igual a $C_{B,0}$ en el tiempo cero, se llega al resultado indicado por la ecuación 1.8.

$$\frac{1}{C_B} = kt + \frac{1}{C_{B,0}} \quad (1.8)$$

A partir de la expresión 1.8 se infiere que al graficar el inverso de la concentración de B en unidades de mol/L, contra el tiempo en minutos se genera una línea recta, cuyo valor de pendiente es igual al del coeficiente cinético k con unidades de L/mol/min.

Es importante subrayar que los modelos descritos son los más difundidos en la literatura para describir la rapidez de saponificación del acetato de etilo. Sin embargo, en 1966 Tsujikawa e Inoue [26] encontraron que la constante de rapidez de reacción decrece a

medida que la reacción avanza, siendo más evidente cuando las concentraciones iniciales del éster y de la base son equivalentes. Los autores midieron la constante inicial de rapidez de reacción con la adición de diferentes concentraciones de éster y comprobaron que la constante de rapidez es independiente de la concentración de acetato de etilo. Adicionalmente, Tsujikawa e Inoue analizaron la desviación de esta reacción del comportamiento típico de una cinética de segundo orden a partir del mecanismo de hidrólisis básica de ésteres planteado por Day e Ingold [27].

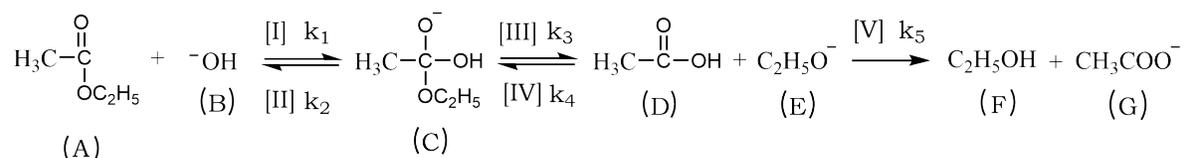


Figura 1.3: Mecanismo de hidrólisis básica de acetato de etilo propuesto por Day e Ingold. [27]

De acuerdo al mecanismo mostrado en la figura 1.3, la ecuación de rapidez de segundo orden sólo es aplicable cuando la concentración del intermediario tetraédrico (C) es muy pequeña y cuando la rapidez de reacción hacia atrás (III) es insignificante en comparación con la rapidez de reacción hacia adelante (IV).

La desviación de un modelo de rapidez de segundo orden cobra sentido al examinar el mecanismo de reacción, pues conforme procede la reacción, la concentración de éster y de los iones hidróxido se reducen. En consecuencia, el efecto de la rapidez de reacción inversa a la formación del complejo tetraédrico (II) pasará a tener un efecto relevante sobre la rapidez global de reacción. Por añadidura, las evidencias experimentales permitieron a los investigadores constatar que a bajas temperaturas ($\leq 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) la rapidez de reacción global se puede estimar como una reacción de segundo orden.

Más adelante, Mata-Segreda [28] condujo un experimento de inventario de protones para la hidrólisis alcalina del etanoato de etilo que tenía como propósito corroborar que la molécula de agua actúa como nucleófilo atacante durante la formación del complejo de estado de transición, y que cuenta con la asistencia básica general del ión hidróxido (Figura 1.4), refrendando así las interpretaciones expuestas por Marlier [29] sobre el mecanismo de hidrólisis alcalina de ésteres carboxílicos.

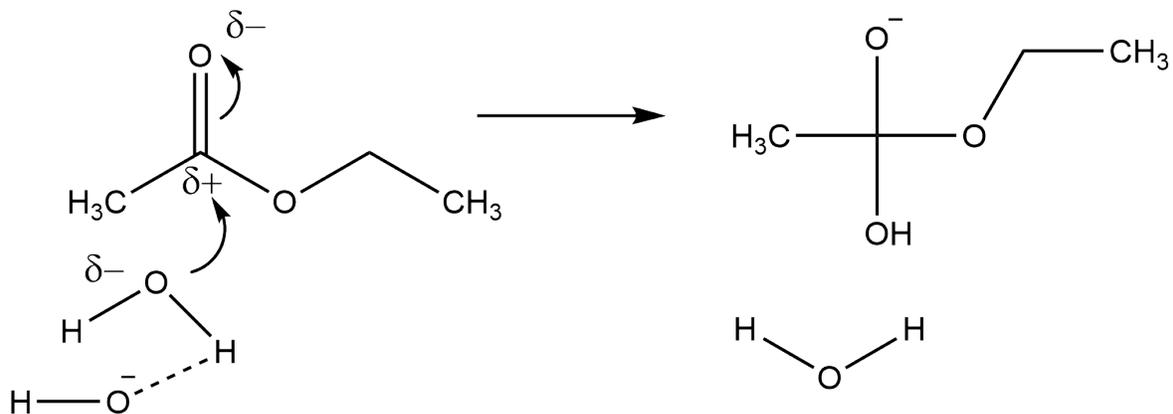


Figura 1.4: Mecanismo planteado para el ataque nucleofílico de un ion hidróxido sobre el carbono del grupo carbonilo del éster.

Aunque el hidróxido es un mejor nucleófilo que el agua, este anión se encuentra hidratado por tres moléculas de agua en una disolución acuosa, por lo que está impedido estéricamente para atacar al carbono del carbonilo del éster. Cuando el ion hidróxido se asienta de tal modo que una molécula de agua se ubica entre el anión y el éster, el agua puede fungir como el verdadero nucleófilo, siendo ésta muy probablemente una de aquellas moléculas que están hidratando al hidróxido. Esto induce que uno de los protones que pertenecen al agua sea labializado. Así, el ion hidróxido actúa como una base general y remueve el protón lábil al acoplarlo a lo largo de un enlace de hidrógeno para producir agua. Posteriormente, el recién formado nucleófilo hidróxido ataca al carbono electrófilo del éster. Estos eventos ocurren como un proceso concertado [30]

1.3 El reactor continuo de tanque agitado

El reactor continuo de tanque agitado es un modelo que describe un recipiente en el que tiene lugar una transformación química y en el que las propiedades físicas de la mezcla de reacción permanecen uniformes en las coordenadas espacial y temporal debido a que se halla sometida a agitación mecánica permanentemente y en virtud de que existen flujos intermitentes de entrada y de salida. Por ende, en este sistema los reactivos alcanzan instantáneamente las condiciones de proceso del interior del sistema. En un reactor continuo perfectamente agitado, la corriente de salida posee los mismos atributos físicos

que la mezcla reaccionante (composición, temperatura, densidad, viscosidad) [31].

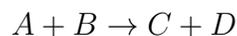
Aunque sólo en algunos casos las consideraciones mencionadas resultan ser realistas, lo cierto es que el reactor continuo de mezcla perfecta resulta ser un concepto muy útil para el diseño de procesos con reacción química. Los tanques agitados son empleados habitualmente en procesos industriales y en instalaciones de plantas piloto, predominando su aplicación para reacciones en fase líquida.

En la industria, se prefiere utilizar un reactor de flujo agitado cuando el aspecto crítico de operación del proceso reside en el control de la temperatura (Nitración de compuestos aromáticos o glicerina), cuando la transformación química debe acaecer en condiciones de composición constante (Copolimerización de butadieno y estireno), cuando la reacción debe llevarse a cabo entre dos fases, o cuando un catalizador debe permanecer en suspensión (Polimerización de etileno fomentada con un catalizador Ziegler-Natta, hidrogenación de α -metilestireno hacia cumeno, obtención de acetona y fenol a partir de la oxidación de cumeno) [32].

En la vasta literatura que existe en ingeniería química, el reactor continuo de tanque agitado suele ser abreviado como CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*). También se estila designarlo como mezclador ideal, mezclador perfecto de flujo continuo o reactor de flujo mezclado [33].

1.4 Modelo matemático de un CSTR

Considérese el reactor de la Figura 1.5 en el cual se lleva a cabo la reacción 1.1:



Las cantidades fundamentales que se deben tomar en cuenta son:

- La masa total de la mezcla de reacción en el interior del tanque
- La masa del reactivo B en la mezcla de reacción
- La energía total de la mezcla en el reactor

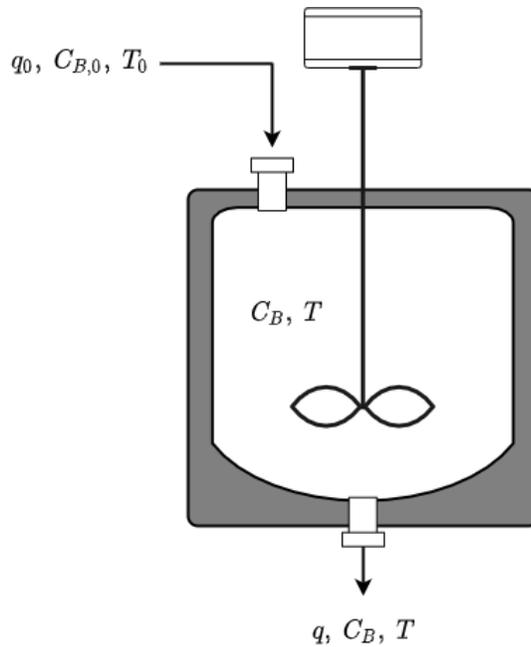


Figura 1.5: Reactor ideal de tanque agitado de flujo continuo.

Consideraciones del problema

- La cantidad de materia de los componentes A, C, y D pueden ser encontradas a partir de las relaciones estequiométricas y el grado de conversión del reactivo B, por lo que las primeras son cantidades dependientes de la concentración de B.
- El balance de momentum no juega un papel significativo en el modelado del reactor, pues se tiene en consideración que se trata de un CSTR ideal.

1.4.1 Balance de materia total

A partir del principio de conservación de masa se puede establecer el siguiente balance de materia ¹:

¹Con excepción de los procesos nucleares, la masa no puede ser generada ni consumida; en el caso de que se lleve a cabo una reacción química, entonces especies químicas particulares pueden ser formadas o consumidas en el proceso [34]. No obstante, la masa también se conserva en las reacciones químicas. En general, la masa total de los reactivos debe ser igual a la masa total de los productos en una reacción química, en concordancia con la ley de conservación de la masa [35].

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Acumulación total de} \\ \text{materia dentro del} \\ \text{elemento de volumen} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad total de} \\ \text{materia alimentada al} \\ \text{elemento de volumen} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad total de} \\ \text{materia saliendo del} \\ \text{elemento de volumen} \end{array} \right\}$$

Contemplando al reactor de la figura 1.5 como el volumen de control, la cantidad de materia que entra al sistema es equivalente al producto de la densidad de la corriente de entrada, ρ_0 en g/mL, y el flujo volumétrico de entrada, q_0 en mL/min. Por el otro lado, la materia que sale del sistema es igual a ρq , donde ρ es la densidad de la mezcla (Recordando que en un CSTR las condiciones del efluente son idénticas a las del interior del tanque) y q es el flujo volumétrico de salida. Además, la masa acumulada en el interior del tanque es exactamente igual el producto de la densidad de la mezcla ρ (en g/mL) y el volumen que ocupa el fluido en el interior del tanque V , éste último medido en mL. Sumando estos términos de acuerdo al principio de conservación, se llega a la ecuación 1.9.

$$\frac{d}{dt}(\rho V) = \rho_0 q_0 - \rho q \quad (1.9)$$

La densidad de la mezcla depende de cómo varía la composición dentro del tanque agitado. Sin embargo, para un reactor en el que los reactivos y los productos se encuentran sumamente diluidos en agua y en el que no existe una variación significativa de la temperatura entre las corrientes de entrada y salida, entonces puede suponerse que la densidad de la alimentación y del efluente son semejantes, lo cual permite plantear la igualdad de la ecuación 1.10.

$$\rho_0 \simeq \rho \quad (1.10)$$

Bajo la conjetura de la expresión 1.10, es posible expresar el balance de masa total en los términos que se muestran en la ecuación 1.11.

$$\frac{dV}{dt} = q_0 - q \quad (1.11)$$

1.4.2 Balance de materia del componente B

Cuando ocurre una reacción química, es necesario considerar la cantidad de materia que se consume o produce de cada uno de los componentes que participan en la reacción, para lo cual es preciso plantear un balance de materia en moles [36]. En el caso

particular del tanque de la figura 1.5, en el cual tiene lugar la reacción 1.1, el balance de materia del **reactivo B** sobre el volumen del reactor se escribe de la siguiente forma

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Rapidez de} \\ \text{entrada de} \\ \text{materia de B} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Rapidez de} \\ \text{salida de} \\ \text{materia de B} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Rapidez de consumo} \\ \text{de materia de B por} \\ \text{reacción homogénea} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Acumulación} \\ \text{de materia} \\ \text{de B} \end{array} \right\}$$

Esta ecuación señala que la masa del componente B acumulada en el sistema es la masa de B entrando, menos aquella que está dejando el sistema y que es consumida en la reacción química [37].

De acuerdo con el esquema de la figura 1.5, al reactor está ingresando un flujo volumétrico q_0 (mL/min) con una concentración inicial de B igual a $C_{B,0}$ (mmol/mL). El reactivo se consume en el interior del tanque de acuerdo con la cinética de reacción 1.2, medida en unidades de concentración por unidad de tiempo. El volumen de reacción es el mismo que el que ocupa el fluido dentro del reactor, V , expresado en mL. Los moles de B que no reaccionan son removidos junto con los productos de la reacción mediante el flujo q con una concentración de B denotada por C_B . Estos procesos de rapidez se definen de la siguiente manera:

- (i) rapidez de entrada de B en la alimentación $= q_0 C_{B,0}$
- (ii) rapidez de salida de B en el efluente $= q C_B$
- (iii) rapidez de desaparición de B por reacción homogénea $r_B = -dC_b/dt$

A partir de estas consideraciones se puede plantear la ecuación 1.12.

$$q_0 C_{B,0} - q C_B + r_B V = \frac{d}{dt} (V C_B) \quad (1.12)$$

Finalmente, se supondrá que el volumen de la mezcla de reacción permanece constante, por lo que el balance de materia para el componente B se expresa como está indicado en la ecuación 1.13.

$$V \frac{dC_B}{dt} = q_0 C_{B,0} - q C_B + r_B V \quad (1.13)$$

Los primeros dos miembros del lado derecho de la ecuación 1.13 están asociados a la advección de materia y el último término representa el fenómeno de reacción química [38].

1.4.3 Balance de energía

La primera ley de la termodinámica expresada para un elemento de volumen [39] está compuesta por los términos citados en la ecuación 1.14.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energía en las corrientes} \\ \text{de entrada abastecida hacia} \\ \text{al elemento de volumen} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Energía en las corrientes} \\ \text{de salida emanadas del} \\ \text{elemento de volumen} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Energía transferida desde} \\ \text{los alrededores hacia} \\ \text{el elemento de volumen} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Acumulación de} \\ \text{energía dentro del} \\ \text{elemento de volumen} \end{array} \right\} \quad (1.14)$$

La importancia de efectuar un balance de energía para un reactor continuo de tanque agitado estriba en que la interconversión de energía en sus diferentes formas dentro de un sistema reaccionante influye en la celeridad con la que se lleva a cabo la reacción química.

En el balance energético no se considerará el trabajo de flecha suministrado por el agitador del mecanismo de mezclado. La energía total de la mezcla reaccionante E_T en J Joules viene dada por la ecuación 1.15.

$$E_T = U + E_K + E_P \quad (1.15)$$

En la ecuación 1.15 U es la energía interna, E_K es la energía cinética y E_P la energía potencial de la mezcla reaccionante. Tomando en consideración que el reactor se encuentra en una posición fija, es razonable pensar que los cambios en la energía total del sistema se pueden describir a partir de las transformaciones en la energía interna del sistema, esto debido a que las modificaciones de energía cinética y potencial son mínimas, lo que da lugar a la expresión 1.16.

$$\frac{dE_T}{dt} = \frac{d(U + E_K + E_P)}{dt} = \frac{dU}{dt} \quad (1.16)$$

Ya que se tratará con un sistema en fase líquida, se puede realizar la aproximación

de la ecuación 1.17.

$$\left[\begin{array}{l} \text{Acumulación de energía} \\ \text{total del material} \\ \text{dentro del CSTR} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right] = \frac{dU}{dt} \simeq \frac{dH}{dt} = \left[\begin{array}{l} \text{Acumulación de entalpía} \\ \text{total del material} \\ \text{dentro del CSTR} \\ \text{por unidad de tiempo} \end{array} \right] \quad (1.17)$$

Asimismo,

$$(I) \text{ rapidez de afluencia de energía en la alimentación} = \rho_0 q_0 h_0(T_0)$$

$$(II) \text{ rapidez de flujo de energía en la salida} = \rho q h(T)$$

Donde h_0 es la entalpía específica (entalpía por unidad de masa) de la corriente de alimentación y h es la entalpía específica de la salida, ambas con unidades de J/g. Así, el balance de energía total conduce a la ecuación 1.18.

$$\frac{dH}{dt} = \rho_0 q_0 h_0(T_0) - \rho q h(T) + \dot{Q} \quad (1.18)$$

En la ecuación 1.18, \dot{Q} (en unidades de J/min) es la carga térmica que se extrae o que se suministra con el propósito de mantener la temperatura constante dentro del reactor por medio de un medio de enfriamiento o de calentamiento, dependiendo de la acción que sea precisa para incrementar la utilidad del proceso con reacción química.

$$(III) \text{ rapidez de transferencia de calor con un medio externo} = \dot{Q}$$

La ecuación 1.18 no está expresada en su forma final y tampoco es la configuración más conveniente para diseñar estudios de control de procesos. Para alcanzar tal forma es necesario identificar las variables de proceso más apropiadas, lo que se logra con la ayuda de la caracterización de la energía total.

Partiendo de principios termodinámicos se sabe que la entalpía de un sistema líquido es función de su temperatura y de su composición [40], como se indica en la ecuación 1.19.

$$H = H(T, \eta_A, \eta_B, \eta_C, \eta_D) \quad (1.19)$$

En la ecuación 1.19, η_A , η_B , η_C y η_D son los moles de A, B, C y D en el CSTR. Diferenciando la expresión de la ecuación 1.19 se obtiene la ecuación 1.20.

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \frac{\partial H}{\partial \eta_A} \frac{d\eta_A}{dt} + \frac{\partial H}{\partial \eta_B} \frac{d\eta_B}{dt} + \frac{\partial H}{\partial \eta_C} \frac{d\eta_C}{dt} + \frac{\partial H}{\partial \eta_D} \frac{d\eta_D}{dt} \quad (1.20)$$

Algunos de las derivadas que aparecen aquí se pueden definir de acuerdo a lo citado en las ecuaciones 1.21-1.25 [41].

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \rho V c_p \quad (1.21)$$

$$\frac{\partial H}{\partial \eta_A} = \tilde{H}_A(T) \quad (1.22)$$

$$\frac{\partial H}{\partial \eta_B} = \tilde{H}_B(T) \quad (1.23)$$

$$\frac{\partial H}{\partial \eta_C} = \tilde{H}_C(T) \quad (1.24)$$

$$\frac{\partial H}{\partial \eta_D} = \tilde{H}_D(T) \quad (1.25)$$

En este conjunto de ecuaciones, c_p es la capacidad térmica específica de la mezcla reaccionante, expresada en J/g/K, y \tilde{H}_A , \tilde{H}_B , \tilde{H}_C y \tilde{H}_D son las entalpías molares parciales de A, B, C y D, todas ellas en unidades de J/mol. Tomando en cuenta que $\eta_B = VC_B$, y partiendo de la ecuación 1.13 se puede escribir la ecuación 1.26.

$$\frac{d\eta_B}{dt} = V \frac{dC_B}{dt} = q_0 C_{B,0} - q C_B + r_B V \quad (1.26)$$

Realizando un balance similar para los componentes A, C y D, se constituyen las ecuaciones 1.27, 1.28 y 1.29.

$$\frac{d\eta_A}{dt} = V \frac{dC_A}{dt} = q_0 C_{A,0} - q C_A + r_B V \quad (1.27)$$

$$\frac{d\eta_C}{dt} = V \frac{dC_C}{dt} = 0 - q C_C - r_B V \quad (1.28)$$

$$\frac{d\eta_D}{dt} = V \frac{dC_D}{dt} = 0 - q C_D - r_B V \quad (1.29)$$

Al sustituir las expresiones de arriba en la ecuación 1.20 se obtiene la ecuación 1.30.

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \rho V c_p \frac{dT}{dt} + \tilde{H}_A [q_0 C_{A,0} - q C_A + r_B V] + \tilde{H}_B [q_0 C_{B,0} - q C_B + r_B V] \\ + \tilde{H}_C [-q C_C - r_B V] + \tilde{H}_D [-q C_D - r_B V] \end{aligned} \quad (1.30)$$

Al sustituir la expresión 1.30 en la ecuación 1.18 se infiere la ecuación 1.31.

$$\begin{aligned} \rho V c_p \frac{dT}{dt} = -\tilde{H}_A [q_0 C_{A,0} - q C_A + r_B V] - \tilde{H}_B [q_0 C_{B,0} - q C_B + r_B V] \\ - \tilde{H}_C [-q C_C - r_B V] - \tilde{H}_D [-q C_D - r_B V] + \rho_0 q_0 h_0(T_0) - \rho q h(T) + \dot{Q} \end{aligned} \quad (1.31)$$

En la ecuación 1.31 puede ser simplificada a partir de los términos citados en las ecuaciones 1.32 y 1.33.

$$\begin{aligned} \rho_0 h_0(T_0) = q_0 \{ \rho_0 h_0(T) + \rho_0 c_{p,0} [T_0 - T] \} \\ = q_i \{ C_{A,0} \tilde{H}_A(T) + C_{B,0} \tilde{H}_B(T) + \rho_0 c_{p,0} [T_0 - T] \} \end{aligned} \quad (1.32)$$

$$\rho h(T) = q [C_A \tilde{H}_A(T) + C_B \tilde{H}_B(T) + C_C \tilde{H}_C(T) + C_D \tilde{H}_D(T)] \quad (1.33)$$

Con base en lo anterior, es posible inferir la ecuación 1.34

$$\begin{aligned} \rho V c_p \frac{dT}{dt} = \\ - \cancel{\tilde{H}_A C_{A,0} q_0} + \cancel{\tilde{H}_A C_A q} - \tilde{H}_A r_B V - \cancel{\tilde{H}_B C_{B,0} q_0} + \cancel{\tilde{H}_B C_B q} - \tilde{H}_B r_B V \\ + \tilde{H}_C C_C q + \tilde{H}_C r_B V + \cancel{\tilde{H}_D C_D q} + \tilde{H}_D r_B V \\ + \cancel{q_0 C_{A,0} \tilde{H}_A} + \cancel{q_0 C_{B,0} \tilde{H}_B} + q_0 \rho_0 c_{p,0} [T_0 - T] \\ - \cancel{q C_A \tilde{H}_A} - \cancel{q C_B \tilde{H}_B} - \cancel{q C_C \tilde{H}_C} - \cancel{q C_D \tilde{H}_D} + \dot{Q} \end{aligned} \quad (1.34)$$

La ecuación 1.34 también puede ser expresada como se muestra en la ecuación 1.35.

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = q_0 \rho_0 c_{p,0} [T_0 - T] - \left\{ \tilde{H}_A + \tilde{H}_B - [\tilde{H}_C + \tilde{H}_D] \right\} r_B V + \dot{Q} \quad (1.35)$$

Finalmente, y tomando en consideración que $[\tilde{H}_A + \tilde{H}_B - \tilde{H}_C - \tilde{H}_D] = [-\Delta h_r] =$ Calor de reacción a la temperatura T , y que $\rho = \rho_0$, $c_p = c_{p,0}$, la ecuación 1.35 da lugar a la ecuación 1.36.

$$\rho V c_p \frac{dT}{dt} = q_0 \rho c_p [T_0 - T] - r_B V [-\Delta h_r] + \dot{Q} \quad (1.36)$$

Al analizar la expresión 1.36 es posible apreciar que la acumulación de energía dentro del sistema depende de los efectos advectivos, del calor liberado por la reacción y de la carga térmica asociada, lo que implica que para este balance se han desestimado los calores de mezclado de los reactivos y los productos porque se supone que dicha contribución no modifica el balance de forma significativa [42].

1.5 Cascada de reactores tipo tanque agitado en serie

Una cascada de reactores CSTR consiste en un arreglo de N reactores en serie en el que la salida del primer tanque funciona como la alimentación del segundo y así sucesivamente, desde $j = 1$ hasta $j = N$, tal como se muestra en la figura 1.6.

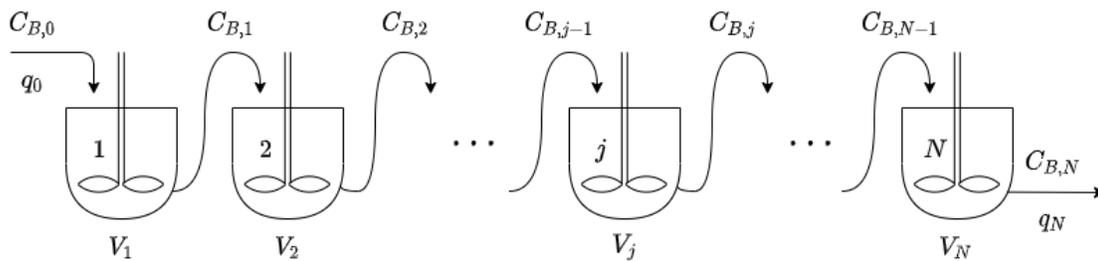


Figura 1.6: Cascada de N reactores de mezclado perfecto en serie. Adaptado de Levenspiel (1999) [48].

Las virtudes de este tipo de configuraciones se resumen en que el rendimiento de la reacción es superior al que se obtiene en un solo tanque agitado con un volumen equivalente al volumen total de los reactores en serie. Esto se explica porque en un reactor de mezclado perfecto la conversión alcanza un valor concreto, que es igual al de la corriente de salida del tanque, mientras que en una cascada de reactores la conversión aumenta cada vez que la corriente pasa de un tanque al siguiente.

Con base en la explicación previa, se puede prever que entre mayor sea el número de reactores conectados en serie, el funcionamiento del sistema será cada vez más semejante al de un reactor tubular de flujo pistón con un volumen igual al de la suma de los volúmenes de los reactores CSTR acoplados en serie. Este tipo de configuración es particularmente útil cuando se desea llevar a cabo una reacción relativamente lenta en

un reactor continuo y con un alto grado de conversión [43].

Aunque es cierto que en un reactor tubular es factible alcanzar una conversión superior a la que podría obtenerse dentro de un reactor de tanque agitado o al pasar por una serie de éstos, hay que tener en consideración que existen reacciones en las que es necesario mantener un control estricto de la temperatura por motivos de calidad y de seguridad, por lo que resulta conveniente hacer uso de uno o varios CSTRs en los que se puede implementar un sistema de enfriamiento para operar en condiciones isotérmicas, ya que si se llega a emplear un reactor tubular, el problema radicaría precisamente en mantener una temperatura constante en la coordenada radial, pues ahí se generan puntos calientes que resultan contraproducentes para lograr una operación adecuada del reactor.

En la práctica, un sistema reaccionante en serie está conformado típicamente por reactores del mismo tamaño o de un número específico de CSTRs, en cuyo caso se selecciona el volumen de cada unidad de tal modo que el volumen total del sistema sea suficiente para lograr satisfacer una conversión requerida [44].

Para calcular la concentración de salida de cada uno de los tanques de mezclado perfecto que constituyen la configuración en serie, es necesario resolver de forma secuencial los balances de materia con reacción química para cada unidad en estado estacionario [45]. Para un sistema con densidad constante y en el que el flujo volumétrico de entrada es igual al de salida, la ecuación 1.13 en estado estacionario corresponde a lo expresado en la ecuación 1.37.

$$\frac{V}{q} = \frac{(C_{B,0} - C_B)}{-r_B} \quad (1.37)$$

El cociente V/q se define como el tiempo de residencia promedio, abreviado en este trabajo por el símbolo $\bar{\theta}$ con una línea horizontal superior (De acuerdo con la nomenclatura utilizada por Smith, 1970, p. 246 [50]), y que posee unidades de tiempo. Este término hace alusión al tiempo promedio que pasa una molécula dentro del tanque, desde que ingresa al sistema hasta que escapa por la salida.

Para conocer la conversión que se alcanza en cada uno de los tanques y así determinar el desempeño global del sistema, se requiere calcular la concentración de salida

de cada reactor a partir de la ecuación 1.37, por lo que resulta propicio implementar una notación indicial en la que el subíndice que acompaña a cada variable j hace referencia al j -ésimo tanque del arreglo en serie, lo cual da lugar a la ecuación 1.38.

$$\bar{\theta}_j = \frac{(C_{B,j-1} - C_{B,j})}{-r_{B,j}} \quad (1.38)$$

Si se desea evaluar el rendimiento que puede dar una cascada de CSTRs cuando se lleva a cabo una reacción bimolecular de segundo orden con concentraciones estequiométricas de los reactivos, se puede tomar como ejemplo a la reacción de saponificación de acetato de etilo con concentraciones equimolares de ambos reactivos. La rapidez de esta reacción puede ser descrita satisfactoriamente por la ecuación 1.2, de modo que la ecuación 1.38 se puede reescribir de acuerdo a lo citado en la ecuación 1.39.

$$\bar{\theta}_j = \frac{(C_{B,j-1} - C_{B,j})}{kC_{B,j}^2} \quad (1.39)$$

Al igualar la expresión 1.39 a cero se llega a la ecuación 1.40.

$$k\bar{\theta}_j C_{B,j}^2 + C_{B,j} - C_{B,i-j} = 0 \quad (1.40)$$

Si se presume que todos los reactores del arreglo son del mismo volumen V_j , entonces el tiempo de residencia promedio $\bar{\theta}_j$ es igual para cada uno de los tanques. Teniendo esto presente, se puede plantear una expresión para el primer reactor a partir de la ecuación 1.40, lo cual es expresado en la ecuación 1.41.

$$k\bar{\theta}_j C_{B,1}^2 + C_{B,1} - C_{B,0} = 0 \quad (1.41)$$

Considerando que se conocen los valores del coeficiente cinético, del tiempo de residencia promedio y de la concentración inicial del reactivo B, es posible calcular la concentración a la salida del primer reactor $C_{B,1}$ a través de la fórmula general para una ecuación cuadrática, lo cual se muestra en la ecuación 1.42.

$$C_{B,1} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4C_{B,0}k\bar{\theta}_j}}{2k\bar{\theta}_j} \quad (1.42)$$

Es posible identificar que la ecuación 1.42 posee dos soluciones para $C_{B,1}$, una positiva y la otra negativa. Sin embargo, también resulta evidente que únicamente las

concentraciones con valor positivo tienen significado físico, por lo que sólo se debe de considerar la solución mayor a cero, la cual viene dada por la ecuación 1.43.

$$C_{B,1} = \frac{1}{2k\bar{\theta}_j} \left(-1 + \sqrt{1 + 4C_{B,0}k\bar{\theta}_j} \right) \quad (1.43)$$

Aplicando un procedimiento similar para determinar la concentración de salida del segundo reactor, se pueden inferir las expresiones 1.44 y 1.45.

$$k\bar{\theta}_j C_{B,2}^2 + C_{B,2} - C_{B,1} = 0 \quad (1.44)$$

$$C_{B,2} = \frac{1}{2k\bar{\theta}_j} \left(-1 + \sqrt{1 + 4C_{B,1}k\bar{\theta}_j} \right) \quad (1.45)$$

Puesto que el tiempo de residencia promedio es el mismo para todos los tanques, se puede sustituir la expresión para la concentración de salida del primer tanque (Ecuación 1.43) dentro de la igualdad 1.45, lo cual deriva en la expresión mostrada en la ecuación 1.46.

$$C_{B,2} = \frac{1}{2k\bar{\theta}_j} \left\{ -1 + \sqrt{1 + 4k\bar{\theta}_j \left[\frac{1}{2k\bar{\theta}_j} \left(-1 + \sqrt{1 + 4C_{B,0}k\bar{\theta}_j} \right) \right]} \right\} \quad (1.46)$$

La ecuación 1.46 puede simplificarse para dar lugar a la ecuación 1.47.

$$C_{B,2} = \frac{1}{2k\bar{\theta}_j} \left(-1 + \sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4C_{B,0}k\bar{\theta}_j}} \right) \quad (1.47)$$

Consecutivamente, se efectúa un procedimiento semejante para calcular la concentración a la salida del tercer reactor, lo cual deriva en la constitución de la ecuación 1.48.

$$C_{B,3} = \frac{1}{2k\bar{\theta}_j} \left(-1 + \sqrt{-1 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4C_{B,0}k\bar{\theta}_j}}} \right) \quad (1.48)$$

Al analizar las ecuaciones 1.43, 1.47 y 1.48, se puede identificar un patrón en la forma en la que se relaciona la concentración de salida del tanque N con la concentración de alimentación del primer reactor en serie, por lo que es posible expresar la concentración de salida de cada tanque en términos de la expresión 1.49.

$$C_{B,N} = \frac{1}{2k\bar{\theta}_j} \left[-1 + f^{N-1} \left(\sqrt{1 + 4C_{B,0}k\bar{\theta}_j} \right) \right] \quad (1.49)$$

En la ecuación 1.49, el término $f(x)$ corresponde a la expresión 1.50.

$$f(x) = \sqrt{-1 + 2x} \quad (1.50)$$

Por lo que f^{N-1} en la ecuación 1.49 se refiere al resultado de iterar $N - 1$ veces la función $f(x)$ a partir de $\sqrt{1 + 4C_{B,0}k\bar{\theta}_j}$ como valor inicial [46]. A la sucesión que agrupa los valores resultantes de cada iteración se le llama órbita de $\sqrt{1 + 4C_{B,0}k\bar{\theta}_j}$ bajo la función $f(x)$ [47], la cual queda expresada por el conjunto indicado en la ecuación 1.51.

$$\left\{ \sqrt{1 + 4C_{B,0}k\bar{\theta}_j}, \sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4C_{B,0}k\bar{\theta}_j}}, \sqrt{-1 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4C_{B,0}k\bar{\theta}_j}}}, \right. \\ \left. \sqrt{-1 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4C_{B,0}k\bar{\theta}_j}}}, \dots \right\} \quad (1.51)$$

Para ejemplificar el uso de la generalización 1.49, se procede a calcular la concentración de salida del cuarto reactor. Esto conlleva iterar tres veces la función $f(x)$ con valor inicial $\sqrt{1 + 4C_{B,0}k\bar{\theta}_j}$, generando el resultado mostrado en la ecuación 1.52.

$$C_{B,4} = \frac{1}{2k\bar{\theta}_j} \left(-1 + \sqrt{-1 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4C_{B,0}k\bar{\theta}_j}}}} \right) \quad (1.52)$$

Si se desea comparar el desempeño de N reactores CSTR conectados en serie con el rendimiento de un reactor tubular de flujo pistón, es necesario plantear la ecuación de diseño de un PFR (*Reactor de flujo tapón* por sus siglas en inglés) [24], la cual viene dada por la expresión 1.53.

$$dV = \frac{dF_B}{r_B} \quad (1.53)$$

Donde dV corresponde a la diferencial del volumen del reactor, y dF_B es la diferencial del flujo molar del reactivo B (en unidades de mmol/min). El flujo molar de B es equivalente al producto del flujo volumétrico, q , y la concentración de B, C_B . Considerando que el flujo volumétrico es constante, éste puede salir de la diferencial, dando lugar a la ecuación 1.54.

$$dF_B = d(q \cdot C_B) = q dC_B \quad (1.54)$$

La consideración previa permite expresar la ecuación 1.53 en términos de lo citado en la ecuación 1.55.

$$dV = q \frac{dC_B}{r_B} \quad (1.55)$$

Para conocer cómo disminuye la concentración de un reactivo con una rapidez de reacción de segundo orden al transitar por un reactor tubular, se requiere integrar ambos lados de la ecuación 1.55 con límites en $V = 0$, donde $C_B = C_{B,0}$ (la concentración inicial del reactivo), y en $V = V_p$ (el volumen de reacción del reactor tubular), en donde $C_B = C_{B,p}$ (la concentración de B a la salida del PFR), tal y como se indica en la ecuación 1.56.

$$\int_0^{V_p} dV = q \int_{C_{B,0}}^{C_{B,p}} \frac{dC_B}{-kC_B^2} \quad (1.56)$$

La expresión 1.56 puede ser expresada en términos de lo que se muestra en la ecuación 1.57.

$$\frac{V_p}{q} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{C_{B,p}} - \frac{1}{C_{B,0}} \right) \quad (1.57)$$

En este punto, vale la pena recordar que las características de un reactor de flujo pistón orbitan en torno a una distribución de velocidades uniforme, así como a la ausencia de mezclado axial [50]. Estos atributos condicionan que el tiempo de residencia de todos los elementos de fluido dentro del reactor tubular sea el mismo y con un valor constante igual al cociente V_p/q , al cual se denotará de ahora en adelante con la letra θ_p . Teniendo esta definición en consideración, es posible establecer una ecuación que relaciona la concentración del reactivo B para la entrada y la salida, la cual corresponde a los términos citados en la expresión 1.58.

$$\frac{C_{B,0}}{C_{B,p}} = 1 + C_{B,0}k\theta_p \quad (1.58)$$

Basándose en la discusión para sistemas de reactores múltiples brindada por Levenspiel en el capítulo 6 del libro *Chemical Reaction Engineering* [48] y a partir de las ecuaciones 1.49 y 1.58, es posible construir una relación entre los volúmenes de N CSTRs en serie y el de un sólo reactor de flujo pistón, esto en función de la conversión fraccional de B. La figura 1.7 muestra una gráfica en la que se compara el desempeño de uno o más reactores CSTR con el de un sólo PFR para diferentes grados de conversión y variando el producto $kC_{B,0}\theta_p$, el cual corresponde a una forma adimensional del

tiempo de reacción comúnmente denominada como número de Damköhler [43]. En este número, θ_g es el tiempo de residencia **global** del sistema, que puede ser igual a $N\bar{\theta}_j$ para un arreglo de N CSTRs en serie o a θ_p en el caso de un sólo reactor tubular de flujo tapón.

La figura 1.7 permite corroborar que el volumen total de un sistema de reactores en cascada, necesario para lograr un porcentaje determinado de conversión, se aproxima al volumen empleado por un sólo reactor tubular de flujo pistón a medida que el número de CSTRs dispuestos en serie aumenta. Esto permite afirmar que es más rentable disponer de dos tanques agitados con un volumen total V_g que utilizar un sólo reactor CSTR con la misma capacidad [48]. Así, al conectar varios reactores de tanque agitado en serie se pueden reproducir algunas de las cualidades de un CSTR (costo barato de adquisición y mantenimiento sencillo), a la par de que el sistema produce un rendimiento semejante al de un PFR, sin que haya necesidad de adquirir recipientes con grandes volúmenes [49].

1.6 La función de distribución de tiempos de residencia

El concepto de *tiempo de residencia* θ se refiere al período que le toma a una molécula recorrer el reactor desde la entrada hasta la salida [50]. Si se considera que las moléculas de los reactivos se transforman para dar lugar a los productos, entonces la noción de tiempo de residencia es válida exclusivamente para las moléculas de reactivo que surgen del reactor sin haber tomado parte en la reacción. En la práctica, el tiempo de residencia se ha arraigado como un indicador que revela cual es la viabilidad de que una molécula de reactivo reaccione dentro del recipiente, pues entre más tiempo pasen los reactivos dentro del reactor en las condiciones apropiadas para reaccionar, mayor será la probabilidad de que éstas tomen parte en la reacción química.

En relación a la idea de tiempo de residencia, es posible identificar dos intervalos que son de particular interés para analizar la evolución de los reactivos [50]:

- **Edad.** Es el tiempo que ha pasado la molécula dentro del reactor.
- **Tiempo de vida restante.** El tiempo que le queda a la molécula dentro del recipiente.

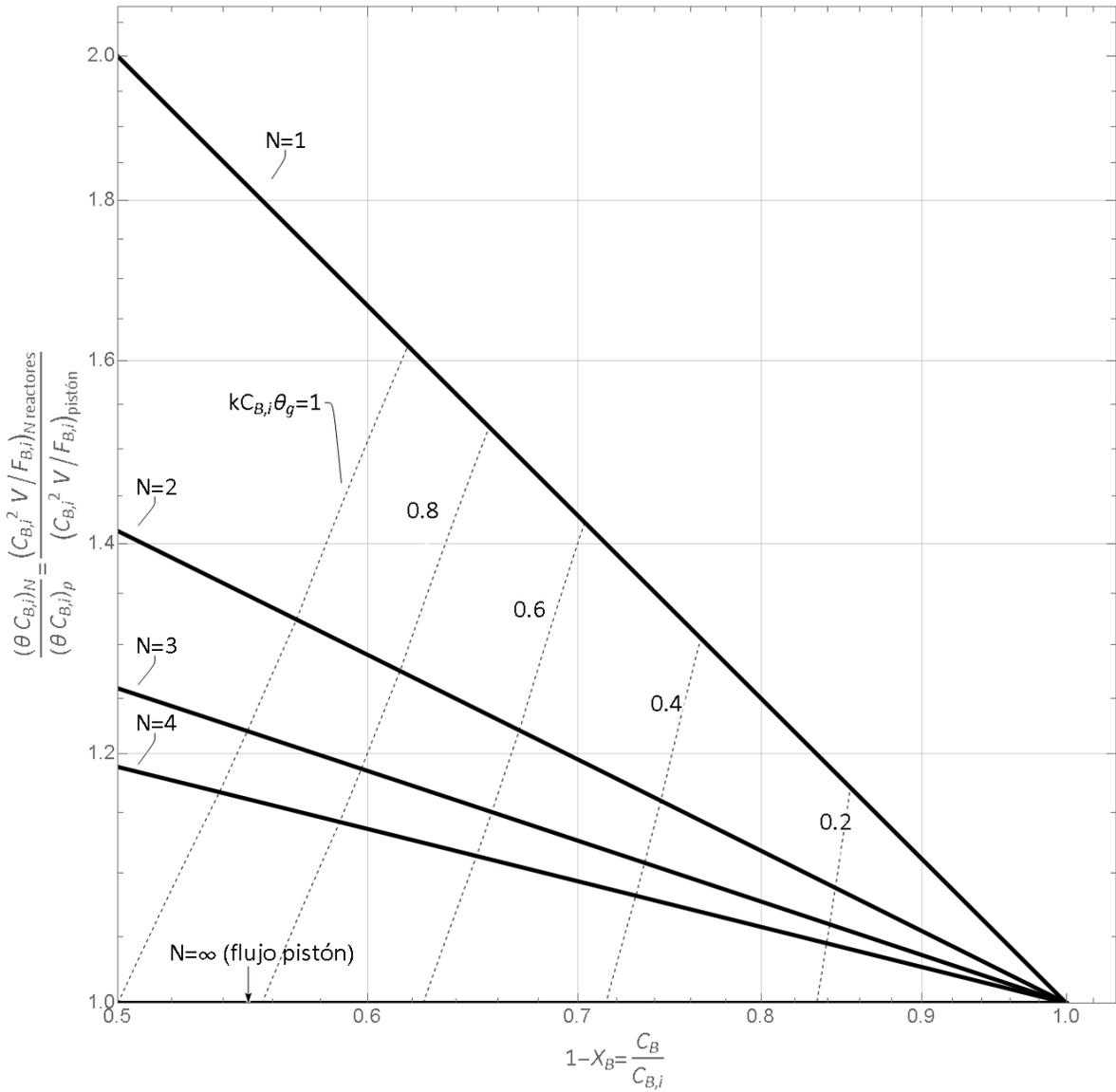


Figura 1.7: Comparación del rendimiento de N reactores de tanque agitado de igual tamaño en serie frente a un reactor de flujo pistón para reacciones elementales de segundo orden. Adaptado de Levenspiel (1999) [48].

La suma de estos dos períodos es igual al tiempo de residencia. Además, se puede inferir que cada molécula seguirá una trayectoria particular desde la entrada hasta la salida del reactor, por lo que algunas de ellas tardan poco tiempo en entrar y salir, mientras que otras alargan su estancia en el interior del recipiente. De este modo, se puede definir una distribución de tiempos de residencia $J(\theta)$ como la fracción del efluente que ha pasado un tiempo inferior a θ dentro del reactor [50]. Tomando en cuenta que no es posible que una molécula que ingresa al reactor en el tiempo cero salga inmediatamente, es válido afirmar que $J = 0$ cuando $t = 0$. Además, resultaría improbable que una molécula permanezca hospedada de forma indefinida dentro del recipiente, por lo que J se aproxima a la unidad a medida que θ se va incrementando. El perfil característico de la distribución de tiempos de residencia se exhibe en la figura 1.8

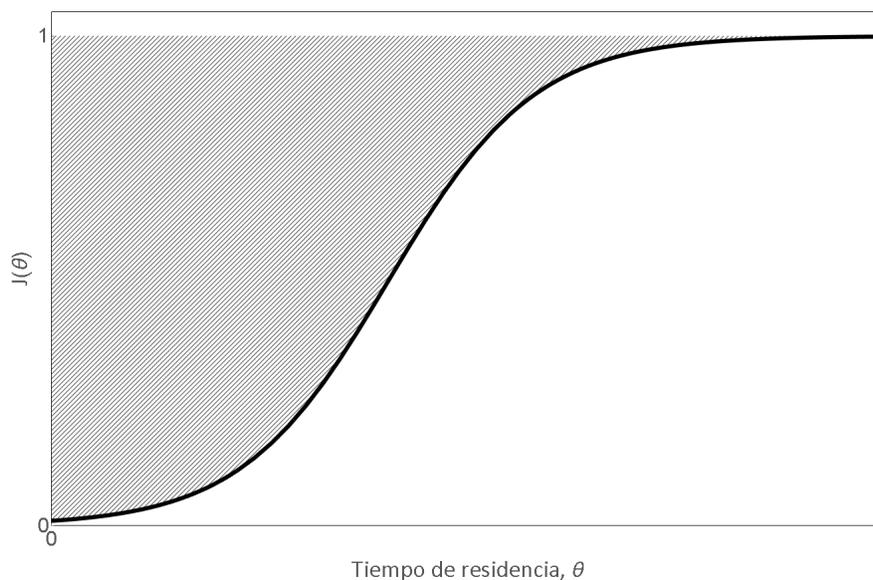


Figura 1.8: Función de distribución de tiempos de residencia. Basada en Smith (1970) [50].

En el presente trabajo existe un interés por estudiar un reactor continuo de tanque agitado en el que ocurre una reacción química homogénea en condiciones isotérmicas y a densidad constante. Bajo estas condiciones, el tiempo de residencia promedio, que es el período ponderado que pasa cada elemento de fluido dentro del reactor puede ser

expresado por la ecuación 1.59.

$$\bar{\theta} = \frac{V}{q} \quad (1.59)$$

En la figura 1.8, el área sombreada corresponde al valor del tiempo de residencia promedio $\bar{\theta}$.

1.7 Distribución de tiempos de residencia a partir de mediciones de respuesta

Los modelos para reactores de flujo pistón y de mezclado perfecto no describen el comportamiento de los sistemas continuos reales de forma exacta. Para resolver este problema, se analiza la distribución de tiempos de residencia del reactor con el fin de determinar en qué grado se aleja del rendimiento predicho por los modelos de reactores idealizados. La medición experimental de la distribución de tiempos de residencia se basa en la inducción de una perturbación en la entrada del sistema, que a su vez consiste en introducir un marcador inerte en la entrada del reactor con una concentración conocida. Luego se monitorea cómo cambia la concentración de esta sustancia a la salida del sistema por medio de un detector, tal como se muestra en la figura 1.9

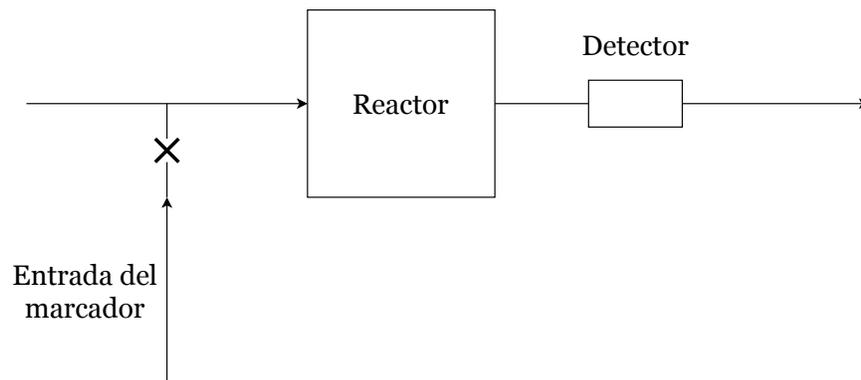


Figura 1.9: Diagrama de un aparato utilizado para estudios de entrada-respuesta. Basada en Smith (1970) [50].

1.7.1 Perturbación con una función escalón

Para un reactor con un volumen V y en el que el flujo volumétrico de la entrada y de la salida permanecen constantes y son iguales a q , suponiendo que una de las

propiedades del fluido alimentado experimenta un cambio repentino con respecto a su valor en estado estacionario [51]. Ahora imagínese que en el tiempo $\theta = 0$ se comienza a alimentar una disolución con una concentración C_0 de una sustancia químicamente inerte y miscible en el medio almacenado dentro del reactor. Entonces se puede esperar que la concentración del marcador, C , comience a aumentar gradualmente en función de θ , dependiendo del tiempo que pase cada molécula dentro del recipiente.

En el tiempo θ , cuando la concentración del marcador en la salida es C , el flujo de moléculas de esta sustancia viene dado por el producto qC . Considerando que todas las moléculas detectadas en la salida ingresaron al reactor en un tiempo menor o igual a θ , lo cual corresponde a la definición de la función de distribución de tiempos de residencia, $J(\theta)$, y que el flujo molecular del marcador en la entrada es igual a qC_0 , entonces se puede calcular el número de moléculas marcadas saliendo del reactor a partir del producto $qC_0J(\theta)$. Suponiendo que el sistema se encuentra en estado estacionario, se puede igualar el flujo de entrada con el flujo de salida, a partir de lo cual se deriva la relación 1.60, la cual permite determinar el valor de la función de distribución de tiempos de residencia.

$$J(\theta) = \left(\frac{C}{C_0} \right)_{\text{escalón}} \quad (1.60)$$

La ecuación 1.60 expresa que la respuesta C/C_0 a la salida del reactor ante una perturbación tipo escalón en la entrada, es igual al valor de la función de distribución de tiempos de residencia para un reactor real. Para visualizar esta respuesta, es necesario plantear un experimento en el que el reactor continuo a estudiar se encuentre en estado permanente y en el que únicamente esté fluyendo agua. Posteriormente, se realiza una perturbación escalón en la alimentación al sustituir el flujo de entrada de agua por una disolución de un trazador con concentración conocida. En seguida, se utiliza una técnica de detección para determinar cómo circula el marcador a la salida del sistema. El experimento termina cuando en el flujo de salida se tiene la misma concentración que en el flujo de entrada.

La relación de concentraciones de la entrada y de la salida que se obtienen para la prueba descrita aparecen en la figura 1.10.

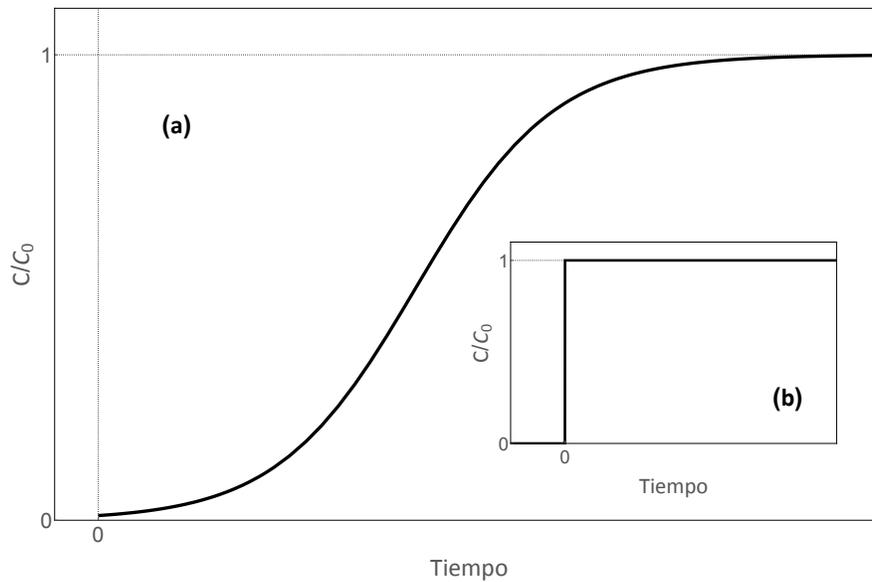


Figura 1.10: **(a)** Función escalón en la entrada del reactor **(b)** Respuesta en el efluente del reactor. Basado en Smith (1970) [50].

1.8 Distribución de tiempos de residencia para reactores ideales

Es posible bosquejar el perfil de distribución de tiempos de residencia para los reactores continuos ideales a partir de las ecuaciones de diseño de un CSTR y un PFR.

Las características de un reactor de flujo pistón, tales como la formación de un perfil de velocidades uniforme y la ausencia de mezclado axial, determinan que el tiempo de residencia $\theta = V/q$ sea constante para todos los elementos de fluido que ingresan al reactor [50], por lo que al estimular una perturbación tipo función escalón en la entrada del reactor, se puede aseverar que en el lapso $\theta < V/q$, $J(\theta) = 0$, y que en el período $\theta \geq V/q$, $J(\theta) = 1$. La respuesta del reactor de flujo pistón se encuentra representada por una línea continua en la figura 1.11

Para trazar el perfil de distribución de tiempos de residencia de un reactor tipo tanque agitado, es necesario plantear un balance de materia para un marcador inerte que ingresa como una perturbación tipo escalón en el tiempo cero [50], lo que permite llegar

a la ecuación 1.61 sobre la distribución de tiempos de residencia.

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)_{\text{escalón}} = J(\theta) = 1 - e^{-(\theta/\bar{\theta})} \quad (1.61)$$

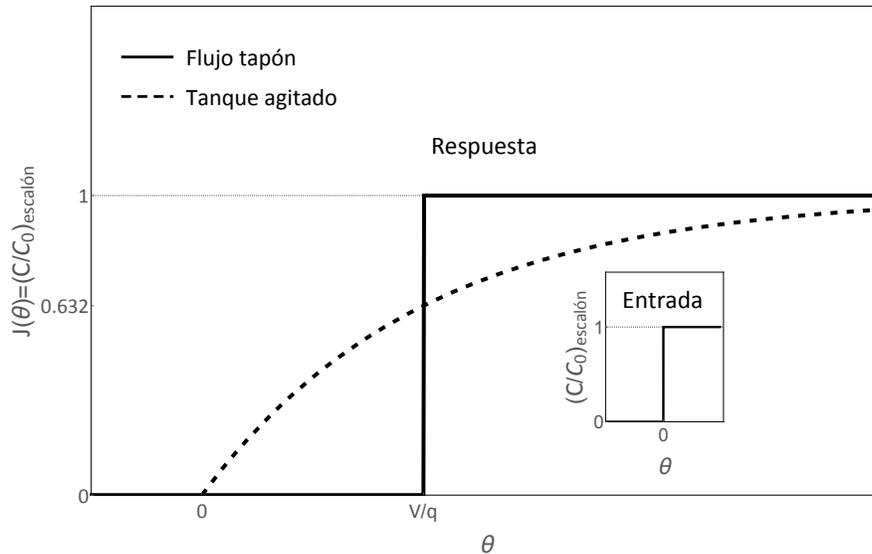


Figura 1.11: Curvas de respuesta de reactores ideales ante una perturbación tipo escalón. Adaptado de Smith (1970) [50]

Como se observa en la figura 1.11, un reactor de mezcla perfecta manifiesta una mayor dispersión de tiempos de residencia. Además, se puede notar que $J(\theta) = 0,632$ cuando $\theta = V/q$, lo que quiere decir que el 63.2% de las moléculas que ingresan al reactor tienen un tiempo de residencia menor a $\bar{\theta}$.

1.9 Modelo linealizado para una cascada de reactores en serie

En las secciones previas se han discutido las características del modelo de una cascada de reactores en serie que presenta un estado estacionario. Sin embargo, se sabe que los procesos también exhiben un comportamiento dinámico, por ejemplo, durante las etapas de arranque y paro, o como una respuesta ante la alteración de una de las variables de entrada o de los controles de temperatura o presión del sistema. Es muy importante comprender la forma en que los procesos varían con el tiempo y así predecir

de que manera puede llegar a operar un proceso fuera de las especificaciones de diseño [58]. En las secciones subsecuentes se deducirán las ecuaciones que describen la dinámica de varios reactores de tanque agitado conectados en serie como respuesta a una perturbación de las variables de entrada del sistema.

El primer paso consiste reescribir la ecuación 1.13 incorporando un subíndice j para precisar que ésta hace referencia al balance de materia del componente B en cada uno de los tanques conectados en serie. Adicionalmente, se considerará que el volumen V es el mismo para todos los reactores incluidos en el arreglo. De este modo, el balance característico de cada reactor queda expresado por la ecuación 1.62.

$$V \frac{dC_{B,j}}{dt} = q_{j-1}C_{B,j-1} - q_j C_{B,j} - r_B V \quad (1.62)$$

En esta ecuación, $C_{B,j-1}$ representa la concentración de entrada de B en el reactor j , donde $j = \{1, 2, 3, 4\}$ y $C_{B,j}$ alude a la concentración de B en la salida. Se ha respetado la notación original de la rapidez r_B porque se infiere que los parámetros cinéticos de esta ecuación son válidos para el espectro completo de concentraciones de B que se alcanza en cada uno de los reactores dispuestos en cascada. Del mismo modo, se mantendrá la hipótesis de que los reactivos y los productos se encuentran diluidos en agua, en concentraciones del orden de los milimoles. Por consiguiente, resulta factible considerar que la densidad de la mezcla de reacción permanece constante cuando los reactores operan isotérmicamente, lo que a su vez implica que el flujo volumétrico de entrada y de salida de cada tanque es esencialmente el mismo. Las suposiciones expuestas previamente, permiten transformar la ecuación 1.62 en términos de lo que se muestra en la ecuación 1.63.

$$V \frac{dC_{B,j}}{dt} = q_{j-1} [C_{B,j-1} - C_{B,j}] - r_B V \quad (1.63)$$

Al sustituir r_B por la ecuación de rapidez de segundo orden con respecto a la concentración del reactivo B (Ecuación 1.2), dejando el coeficiente cinético expresado como función de la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, se deriva la expresión exhibida en la ecuación 1.64.

$$V \frac{dC_{B,j}}{dt} = q_{j-1} [C_{B,j-1} - C_{B,j}] - V k_0 e^{-\frac{E}{RT_j}} C_{B,j}^2 \quad (1.64)$$

Donde k_0 es el factor preexponencial o factor de frecuencia, E es la energía de activación de la reacción, R es la constante universal de los gases y T_j es la temperatura local del reactor j .

Recordando que el objetivo del modelo es describir la respuesta dinámica del sistema de reactores en serie, generada a raíz de la alteración de una de las variables de proceso, resulta propicio definir aquellas variables que dependen del tiempo, ya sea que se trate de una variable de perturbación o de un indicador de respuesta del sistema. Por otro lado, los parámetros que no están supeditados al tiempo son considerados como constantes, lo cual permite inferir la expresión de la ecuación 1.65.

$$V \frac{dC_{B,j}(t)}{dt} = q_{j-1}(t) [C_{B,j-1}(t) - C_{B,j}(t)] - V k_0 e^{-\frac{E}{RT_j(t)}} [C_{B,j}(t)]^2 \quad (1.65)$$

La ecuación 1.65 pone de manifiesto que la concentración del reactivo B puede variar en el tiempo como consecuencia de las variaciones en el flujo de entrada, la concentración del reactivo alimentado o la temperatura de operación de cada reactor. A continuación, se explorarán tres escenarios en los que se induce una de estas perturbaciones a la vez.

1.9.1 Perturbación del flujo volumétrico de alimentación

En este caso se parte de la ecuación 1.65, dejando el coeficiente de rapidez expresado con la letra k , pues se infiere que ésta permanecerá constante debido a que no se presentarán variaciones de temperatura. Con estas consideraciones en mente, la ecuación 1.65 da lugar a la expresión de la ecuación 1.66.

$$V \frac{dC_{B,j}(t)}{dt} = q_{j-1}(t) [C_{B,j-1}(t) - C_{B,j}(t)] - V k [C_{B,j}(t)]^2 \quad (1.66)$$

Del lado derecho de la ecuación 1.66 se puede distinguir que el producto del flujo por la diferencia entre las concentraciones de entrada y de salida da lugar a dos términos no lineales. Del mismo modo, y como se verá más adelante en el caso en el que tiene lugar una variación de la temperatura de operación del sistema, se debe tomar en cuenta la función exponencial de la ecuación de Arrhenius. Con el fin de simplificar las operaciones de cómputo de las ecuaciones que modelan el sistema de reactores en cascada, se

requiere linealizar los términos no lineales con una expansión en serie de Taylor truncada en el término de primer orden [52]. Para ello, el primer paso que se requiere es expresar la ecuación 1.66 en estado estacionario, denotando las variables que un principio pueden depender del tiempo con el subíndice s, como queda indicado por la ecuación 1.67.

$$0 = V \frac{dC_{B,j,s}}{dt} = q_{j-1,s} [C_{B,j-1,s} - C_{B,j,s}] - VkC_{B,j,s}^2 \quad (1.67)$$

El siguiente paso es introducir la definición de variable de desviación, la cual está definida por los términos citados en la ecuación 1.68.

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Variable} \\ \text{de} \\ \text{desviación} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Variable} \\ \text{en estado} \\ \text{dinámico} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{Variable} \\ \text{en estado} \\ \text{estacionario} \end{array} \right\} \quad (1.68)$$

Con el fin de facilitar el tratamiento de la ecuación 1.68, ésta puede ser expresada en términos de lo que se muestra en la ecuación 1.69.

$$x'(t) = x(t) - x_s \quad (1.69)$$

Las variables de desviación son un recurso oportuno para abreviar la diferencia entre los valores actuales de una variable y su valor en estado estacionario. Al restar 1.67 a 1.66 se pueden visualizar varios términos que pueden ser sustituidos por variables de desviación, lo cual está indicado en la ecuación 1.70.

$$V \frac{d[C_{B,j}(t) - C_{B,j,s}]}{dt} = q_{j-1}(t)C_{B,j-1}(t) - q_{j-1,s}C_{B,j-1,s} - [q_{j-1}(t)C_{B,j}(t) - q_{j-1,s}C_{B,j,s}] - Vk \{ [C_{B,j}(t)]^2 - C_{B,j,s}^2 \} \quad (1.70)$$

Sin embargo, también subsisten varios términos no lineales que no pueden ser reemplazados por variables de desviación, como el producto del flujo volumétrico y la concentración, así como el cuadrado de la concentración del reactivo B. Cada una de estas contribuciones puede ser linealizada introduciendo una serie de Taylor definida para una función multivariable truncada en el término lineal y desarrollada alrededor de los valores de estado estacionario, la cual corresponde a la expresión mostrada en la ecuación 1.71.

$$g(x, y) - g(x_s, y_s) \approx \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_{\substack{x=x_s \\ y=y_s}} [x - x_s] + \left. \frac{\partial g}{\partial y} \right|_{\substack{x=x_s \\ y=y_s}} [y - y_s] \quad (1.71)$$

A partir de la definición de la ecuación 1.71 se pueden plantear los desarrollos para los términos advectivos y los que involucran el cuadrado de la concentración, los cuales se resumen en las expresiones mostradas en las ecuaciones 1.72, 1.73 y 1.74.

$$q_{j-1}(t)C_{B,j-1}(t) - q_{j-1,s}C_{B,j-1,s} = C_{B,j-1,s} [q_{j-1}(t) - q_{j-1,s}] + q_{j-1,s} [C_{B,j-1}(t) - C_{B,j-1,s}] \quad (1.72)$$

$$q_{j-1}(t)C_{B,j}(t) - q_{j-1,s}C_{B,j,s} = C_{B,j,s} [q_{j-1}(t) - q_{j-1,s}] + q_{j-1,s} [C_{B,j}(t) - C_{B,j,s}] \quad (1.73)$$

$$[C_{B,j}(t)]^2 - C_{B,j,s}^2 = 2C_{B,j,s} [C_{B,j}(t) - C_{B,j,s}] \quad (1.74)$$

Reescribiendo estas ecuaciones en términos de variables de desviación a partir de la definición 1.69 da lugar a las expresiones descritas por las ecuaciones 1.75, 1.76 y 1.77.

$$q_{j-1}(t)C_{B,j-1}(t) - q_{j-1,s}C_{B,j-1,s} = C_{B,j-1,s}q'_{j-1}(t) + q_{j-1,s}C'_{B,j-1}(t) \quad (1.75)$$

$$q_{j-1}(t)C_{B,j}(t) - q_{j-1,s}C_{B,j,s} = C_{B,j,s}q'_{j-1}(t) + q_{j-1,s}C'_{B,j}(t) \quad (1.76)$$

$$[C_{B,j}(t)]^2 - C_{B,j,s}^2 = 2C_{B,j,s}C'_{B,j}(t) \quad (1.77)$$

Al reemplazar estas expresiones dentro de la ecuación 1.70 se obtiene la ecuación 1.78.

$$V \frac{dC'_{B,j}(t)}{dt} = C_{B,j-1,s}q'_{j-1}(t) + q_{j-1,s}C'_{B,j-1}(t) - C_{B,j,s}q'_{j-1}(t) - q_{j-1,s}C'_{B,j}(t) - 2VkC_{B,j,s}C'_{B,j}(t) \quad (1.78)$$

Agrupando todos los términos con la concentración del reactivo B en el tiempo t del lado izquierdo de la ecuación 1.78 se llega a la expresión referida en la ecuación 1.79.

$$V \frac{dC'_{B,j}(t)}{dt} + [q_{j-1,s} + 2VkC_{B,j,s}] C'_{B,j}(t) = q_{j-1,s}C'_{B,j-1}(t) + [C_{j-1,s} - C_{B,j,s}] q'_{j-1}(t) \quad (1.79)$$

Dividiendo la ecuación 1.79 por el coeficiente del segundo término del lado izquierdo se infiere la ecuación 1.80.

$$\left\{ \frac{V}{q_{j-1,s} + 2VkC_{B,j,s}} \right\} \frac{dC'_{B,j}(t)}{dt} + C'_{B,j}(t) = \left\{ \frac{q_{j-1,s}}{q_{j-1,s} + 2VkC_{B,j,s}} \right\} C'_{B,j-1}(t) + \left\{ \frac{[C_{B,j-1,s} - C_{B,j,s}]}{q_{j-1,s} + 2VkC_{B,j,s}} \right\} q'_{j-1}(t) \quad (1.80)$$

En la ecuación 1.80 se puede identificar que los coeficientes de la derivada con respecto al tiempo y de las variables de desviación son constantes, por lo que es posible abreviarlos con tres parámetros característicos, los cuales vienen dados por las ecuaciones 1.81, 1.82 y 1.83.

$$\tau_{\mu,j} = \frac{V}{q_{j-1,s} + 2VkC_{B,j,s}} \quad (1.81)$$

$$K_{\mu,X,j} = \frac{q_{j-1,s}}{q_{j-1,s} + 2VkC_{B,j,s}} \quad (1.82)$$

$$K_{\mu,\Phi,j} = \frac{[C_{B,j-1,s} - C_{B,j,s}]}{q_{j-1,s} + 2VkC_{B,j,s}} \quad (1.83)$$

Con base en estas definiciones, se puede reescribir la expresión 1.80 de la manera mostrada en la ecuación 1.84.

$$\tau_{\mu,j} \frac{dC'_{B,j}(t)}{dt} + C'_{B,j}(t) = K_{\mu,X,j} C'_{B,j-1}(t) + K_{\mu,\Phi,j} q'_{j-1}(t) \quad (1.84)$$

La ecuación 1.84 es una ecuación diferencial lineal de primer orden que puede ser resuelta por diversos métodos [52]. Sin embargo, para el análisis de sistemas dinámicos resulta más sencillo convertir la ecuaciones del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia por medio de una transformación de Laplace [53]. Implementando esta herramienta matemática en la ecuación 1.84 y despejando $\bar{C}_{B,j}$, se genera la ecuación 1.85, la cual relaciona la concentración de B a la salida con la concentración y el flujo de entrada en el dominio de Laplace.

$$\bar{C}_{B,j}(s) = \left[\frac{K_{\mu,X,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \right] \bar{C}_{B,j-1}(s) + \left[\frac{K_{\mu,\Phi,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \right] \bar{q}_{j-1}(s) \quad (1.85)$$

Con el fin de simplificar la expresión 1.85, se definen las funciones de transferencia presentadas por las ecuaciones 1.86 y 1.87.

$$G_{\mu,X,j} = \frac{K_{\mu,X,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \quad (1.86)$$

$$G_{\mu,\Phi,j} = \frac{K_{\mu,\Phi,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \quad (1.87)$$

Sustituyendo la definición de las funciones de transferencia en la ecuación 1.85 se llega a la expresión referida por la ecuación 1.88.

$$\bar{C}_{B,j}(s) = G_{\mu,X,j} \bar{C}_{B,j-1}(s) + G_{\mu,\Phi,j} \bar{q}_{j-1}(s) \quad (1.88)$$

La expresión 1.88 indica que la respuesta en la concentración de B al perturbar el flujo y/o la concentración de alimentación de cada reactor depende de la suma de dos funciones de transferencia de primer orden, las cuales se encuentran compuestas por una constante tiempo $\tau_{\mu,j}$, la cual refleja la rapidez de respuesta del reactor a una acción externa, y por las ganancias $K_{\mu,X,j}$ y $K_{\mu,\Phi,j}$, que exponen la sensibilidad que guarda el proceso con respecto a cada una de las entradas.

Del mismo modo, la ecuación 1.88 muestra que, para un arreglo de reactores conectados en serie, las variaciones en la concentración de salida del primer reactor originadas a raíz de una perturbación inicial en el flujo de entrada, alteran el estado estacionario de los reactores siguientes, lo que implica que una variación en el flujo de entrada del primer reactor provoca una respuesta en la concentración de salida del último reactor de la cascada.

1.9.2 Perturbación de la temperatura de alimentación

Para conocer cuál es el efecto de un cambio en la temperatura en la corriente de alimentación sobre la concentración de salida de cada reactor, se debe considerar la variabilidad del coeficiente cinético con el cambio de temperatura y suponer que el flujo volumétrico permanece constante. De este modo, la expresión 1.65 se reduce a la ecuación 1.89.

$$V \frac{dC_{B,j}(t)}{dt} = q_{j-1} [C_{B,j-1}(t) - C_{B,j}(t)] - V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_j(t)} \right] [C_{B,j}(t)]^2 \quad (1.89)$$

El estado estacionario de la ecuación 1.89 está descrito por los términos citados en la expresión 1.90.

$$0 = V \frac{dC_{B,j,s}}{dt} = q_{j-1} [C_{B,j-1,s} - C_{B,j,s}] - V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2 \quad (1.90)$$

El restar la expresión 1.90 a la ecuación 1.89 deriva en la ecuación 1.91.

$$V \frac{d[C_{B,j}(t) - C_{B,j,s}]}{dt} = q_{j-1} \{ [C_{B,j-1}(t) - C_{B,j-1,s}] - [C_{B,j}(t) - C_{B,j,s}] \} - V k_0 \left\{ \exp \left[-\frac{E}{RT_j(t)} \right] [C_{B,j}(t)]^2 - \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2 \right\} \quad (1.91)$$

En la ecuación 1.91 el producto de la función exponencial con el cuadrado de la concentración es un término altamente no lineal, por lo que resulta necesario linealizarlo a partir del desarrollo de una serie de Taylor truncada en el primer término, a partir de lo cual se infiere la ecuación 1.92.

$$\exp \left[-\frac{E}{RT_j(t)} \right] [C_{B,j}(t)]^2 - \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2 = 2 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s} [C_{B,j}(t) - C_{B,j,s}] + \frac{E}{RT_{j,s}^2} \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2 [T_j(t) - T_{j,s}] \quad (1.92)$$

Al reemplazar el resultado de la ecuación 1.92 en la ecuación 1.91 y sustituyendo las variables de desviación pertinentes se obtiene la expresión mostrada en la ecuación 1.93.

$$V \frac{dC'_{B,j}(t)}{dt} = q_{j-1} C'_{B,j-1}(t) - q_{j-1} C'_{B,j}(t) - 2V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s} C'_{B,j}(t) - \frac{E}{RT_{j,s}^2} V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2 T'_j(t) \quad (1.93)$$

Al agrupar los términos que comprenden la variable de desviación de la concentración B en el instante t del lado izquierdo de la ecuación 1.93 se llega a la expresión citada en la ecuación 1.94.

$$V \frac{dC'_{B,j}(t)}{dt} + \left\{ q_{j-1} + 2V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s} \right\} C'_{B,j}(t) = q_{j-1} C'_{B,j-1}(t) - \frac{E}{RT_{j,s}^2} V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2 T'_j(t) \quad (1.94)$$

Al dividir la expresión de la ecuación 1.94 por el coeficiente de la concentración de B

de desviación se obtiene la ecuación 1.95.

$$\left\{ \frac{V}{q_{j-1} + 2Vk_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}} \right\} \frac{dC'_{B,j}(t)}{dt} + C'_{B,j}(t) = \left\{ \frac{q_{j-1}}{q_{j-1} + 2Vk_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}} \right\} C'_{B,j-1}(t) - \left\{ \frac{\frac{E}{RT_{j,s}^2} V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2}{q_{j-1} + 2Vk_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}} \right\} T'_j(t) \quad (1.95)$$

Adicionalmente, se definen los parámetros de ganancia y constante tiempo representativos del comportamiento de cada reactor en los términos citados en las ecuaciones 1.96, 1.97 y 1.98.

$$\tau_{\mu,j} = \frac{V}{q_{j-1} + 2Vk_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}} \quad (1.96)$$

$$K_{\mu,X,j} = \frac{q_{j-1}}{q_{j-1} + 2Vk_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}} \quad (1.97)$$

$$K_{\mu,\Omega,j} = \frac{\frac{E}{RT_{j,s}^2} V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2}{q_{j-1} + 2Vk_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}} \quad (1.98)$$

Al sustituir los parámetros referidos en las ecuaciones 1.96, 1.97 y 1.98 dentro de la ecuación 1.95 resulta en la inferencia de la ecuación 1.99.

$$\tau_{\mu,j} \frac{dC'_{B,j}(t)}{dt} + C'_{B,j}(t) = K_{\mu,X,j} C'_{B,j-1}(t) - K_{\mu,\Omega,j} T'_j(t) \quad (1.99)$$

La aplicación de la transformación de Laplace en ambos lados de la ecuación 1.99 y resolviendo para $\bar{C}_{B,j}$ deriva en la obtención de la ecuación 1.100.

$$\bar{C}_{B,j}(s) = \left[\frac{K_{\mu,X,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \right] \bar{C}_{B,j-1}(s) - \left[\frac{K_{\mu,\Omega,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \right] \bar{T}_j(s) \quad (1.100)$$

En seguida se procede a definir las dos funciones de transferencia presentes en la ecuación 1.100 en términos de las expresiones referidas en las ecuaciones 1.101 y 1.102.

$$G_{\mu,X,j} = \frac{K_{\mu,X,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \quad (1.101)$$

$$G_{\mu,\Omega,j} = \frac{K_{\mu,\Omega,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \quad (1.102)$$

El sustituir las expresiones 1.101 y 1.102 en la ecuación 1.100 resulta en la ecuación 1.103.

$$\bar{C}_{B,j}(s) = G_{\mu,X,j}\bar{C}_{B,j-1}(s) - G_{\mu,\Omega,j}\bar{T}_j(s) \quad (1.103)$$

La ecuación 1.103 describe de que forma una variación en la concentración y/o la temperatura de entrada del reactor altera la concentración de salida. En el caso del primer reactor en serie, una perturbación en la temperatura de entrada influye en la concentración que se llegue a alcanzar en la salida, modificando de este modo la concentración que se pueda obtener en cada uno de los reactores subsecuentes.

Tomando en cuenta que un cambio en la temperatura de alimentación modifica la temperatura de salida del reactor y la rapidez con la que ocurre la reacción, se puede valorar el efecto de dichas perturbaciones a partir del planteamiento de las ecuaciones de balance de energía para cada uno de los reactores en serie. La ecuación de balance de energía para el reactor j viene dada por la expresión 1.104.

$$\rho V c_p \frac{dT_j}{dt} = \rho c_p q_{j-1} [T_{j-1} - T_j] - r_B V [-\Delta h_r] + \dot{Q}_j \quad (1.104)$$

En la ecuación 1.104 el subíndice j está asociado con la concentración y la temperatura de la corriente de salida, mientras que el subíndice $j - 1$ alude a las variables de entrada del reactor.

Con el fin de simplificar la ecuación 1.104 se considera que el intercambio de energía entre el interior del recipiente y los alrededores es nulo, lo que quiere decir que se trata de un sistema adiabático ($\dot{Q}_j = 0$). Considerando la idea previamente expuesta y sustituyendo la expresión de rapidez de reacción permite la obtención de la ecuación 1.105,

en la cual se indican las variables que dependen del tiempo.

$$\rho V c_p \frac{dT_j(t)}{dt} = \rho c_p q_{j-1} [T_{j-1}(t) - T_j(t)] + [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_j(t)} \right] [C_{B,j}(t)]^2 \quad (1.105)$$

Como se indica en la expresión 1.105, la capacidad calorífica, la densidad, el volumen de la mezcla, el calor de reacción y el flujo de alimentación se consideran constantes. Continuando con el procedimiento, se escribe la ecuación de balance de energía en estado estacionario en los términos citados en la ecuación 1.106.

$$0 = \rho V c_p \frac{dT_{j,s}}{dt} = \rho c_p q_{j-1} [T_{j-1,s} - T_{j,s}] + [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2 \quad (1.106)$$

Restando la expresión 1.106 a la ecuación 1.105 deriva en la deducción de la ecuación 1.107.

$$\rho V c_p \frac{d[T_j(t) - T_{j,s}]}{dt} = \rho c_p q_{j-1} \left\{ [T_{j-1}(t) - T_{j-1,s}] - [T_j(t) - T_{j,s}] \right\} + [-\Delta h_r] V k_0 \left\{ \exp \left[-\frac{E}{RT_j(t)} \right] [C_{B,j}(t)]^2 - \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2 \right\} \quad (1.107)$$

Introduciendo las expresiones linealizadas del producto de la exponencial por el cuadrado de la concentración citadas en la ecuación 1.92 y sustituyendo las variables de desviación pertinentes en la ecuación 1.107 da lugar a la ecuación 1.108.

$$\rho V c_p \frac{dT'_j(t)}{dt} = \rho c_p q_{j-1} T'_{j-1}(t) - \rho c_p q_{j-1} T'_j(t) + 2 [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s} C'_{B,j}(t) + \frac{E}{RT_{j,s}^2} [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2 T'_j(t) \quad (1.108)$$

Reorganizando la ecuación 1.108, de forma que los términos con la temperatura de desviación del reactor queden agrupados del lado izquierdo, permite llegar a la ecuación 1.109.

$$\rho V c_p \frac{dT'_j(t)}{dt} + \left\{ \rho c_p q_{j-1} - \frac{E}{RT_{j,s}^2} [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2 \right\} T'_j(t) = + 2 [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s} C'_{B,j}(t) + \rho c_p q_{j-1} T'_{j-1}(t) \quad (1.109)$$

Dividiendo la ecuación 1.109 por el coeficiente de la variable de desviación $T'_j(t)$ deriva en la obtención de la ecuación 1.110.

$$\left\{ \frac{\rho V c_p}{\rho c_p q_{j-1} - \frac{E}{RT_{j,s}^2} [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2} \right\} \frac{dT'_j(t)}{dt} + T'_j(t) =$$

$$\left\{ \frac{2 [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}}{\rho c_p q_{j-1} - \frac{E}{RT_{j,s}^2} [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2} \right\} C'_{B,j}(t)$$

$$+ \left\{ \frac{\rho c_p q_{j-1}}{\rho c_p q_{j-1} - \frac{E}{RT_{j,s}^2} [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2} \right\} T'_{j-1}(t) \quad (1.110)$$

Posteriormente se procede a designar un parámetro característico para cada uno de los coeficientes de esta la ecuación 1.110 de acuerdo a los términos citados en las ecuaciones 1.111, 1.112 y 1.113.

$$\tau_{\varepsilon,j} = \frac{\rho V c_p}{\rho c_p q_{j-1} - \frac{E}{RT_{j,s}^2} [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2} \quad (1.111)$$

$$K_{\varepsilon,X,j} = \frac{2 [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}}{\rho c_p q_{j-1} - \frac{E}{RT_{j,s}^2} [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2} \quad (1.112)$$

$$K_{\varepsilon,\Omega,j} = \frac{\rho c_p q_{j-1}}{\rho c_p q_{j-1} - \frac{E}{RT_{j,s}^2} [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2} \quad (1.113)$$

Reemplazando los parámetros de las expresiones 1.111, 1.112 y 1.113 en la ecuación 1.110 da lugar a la ecuación 1.114.

$$\tau_{\varepsilon,j} \frac{dT'_j(t)}{dt} + T'_j(t) = K_{\varepsilon,X,j} C'_{B,j}(t) + K_{\varepsilon,\Omega,j} T'_{j-1}(t) \quad (1.114)$$

Al aplicar la transformación de Laplace en ambos lados de la ecuación 1.114 y resolviendo para \bar{T}_j permite la inferencia de la ecuación 1.115.

$$\bar{T}_j(s) = \left[\frac{K_{\varepsilon,X,j}}{\tau_{\varepsilon,j}s + 1} \right] \bar{C}_{B,j}(s) + \left[\frac{K_{\varepsilon,\Omega,j}}{\tau_{\varepsilon,j}s + 1} \right] \bar{T}_{j-1}(s) \quad (1.115)$$

En seguida, se definen las funciones de transferencia presentes en la ecuación 1.115 de acuerdo a los términos citados en las ecuaciones 1.116 y 1.117.

$$G_{\varepsilon, X, j} = \frac{K_{\varepsilon, X, j}}{\tau_{\varepsilon, j} s + 1} \quad (1.116)$$

$$G_{\varepsilon, \Omega, j} = \frac{K_{\varepsilon, \Omega, j}}{\tau_{\varepsilon, j} s + 1} \quad (1.117)$$

El incorporar las funciones de transferencia definidas en las ecuaciones 1.116 y 1.117 en la ecuación 1.115 resulta en la deducción de la ecuación 1.118.

$$\bar{T}_j(s) = G_{\varepsilon, X, j} \bar{C}_{B, j}(s) + G_{\varepsilon, \Omega, j} \bar{T}_{j-1}(s) \quad (1.118)$$

El resultado de la ecuación 1.118 indica que una perturbación en la concentración de entrada influye en la temperatura del reactor, lo que quiere decir que la ecuación 1.104 y 1.115 se encuentran acopladas. Al mismo tiempo, la ecuación 1.115 muestra que un cambio en la temperatura de operación del primer reactor es capaz de perturbar el estado estacionario de los reactores subsecuentes, conformando un sistema de capacitancias no interactuantes en serie [55].

1.9.3 Perturbación de la concentración de alimentación del reactivo

B

Hasta este punto se han modelado las ecuaciones que permiten reproducir la respuesta de una cascada de reactores tipo tanque agitado ante la perturbación del flujo volumétrico o la temperatura de entrada. Ahora queda por analizar el efecto que tiene la alteración de la concentración de uno de los reactivos en la entrada del sistema, en particular del reactivo B. Para analizar este caso, es importante recordar que la reacción de A con B puede ser descrita satisfactoriamente por una rapidez de reacción que orden 1 con respecto a la concentración de cada uno los reactivos 1.2. Teniendo esto último en cuenta, el balance de materia para el componente B queda expresado por la ecuación 1.119.

$$V \frac{dC_{B, j}(t)}{dt} = q_{j-1} [C_{B, j-1}(t) - C_{B, j}(t)] - V k C_{A, j}(t) C_{B, j}(t) \quad (1.119)$$

Como se observa en la expresión de la ecuación 1.119, las concentraciones de ambos reactivos dependen del tiempo. Por otro lado, y debido a que la perturbación inicial consiste en un cambio en la concentración de alimentación de B, resulta conveniente dejar indicada esta ecuación en términos de la concentración de B exclusivamente. Para ello se debe calcular la concentración A en la salida siguiendo las relaciones estequiométricas de la tabla 1.1, lo cual se expresa en la ecuación 1.120.

$$C_{A,j}(t) = C_{A,j-1}(t) - X_j(t)C_{B,j-1}(t) \quad (1.120)$$

En donde X_j se refiere a la conversión de salida del reactor j . La relación que existe entre la conversión y la concentración de B a la salida del reactor se encuentra indicada en la ecuación 1.121.

$$X_j(t) = \frac{C_{B,j-1}(t) - C_{B,j}(t)}{C_{B,j-1}(t)} \quad (1.121)$$

Sustituyendo la expresión 1.121 en la ecuación 1.120 da lugar a la expresión referida en la ecuación 1.122.

$$C_{A,j}(t) = C_{A,j-1}(t) - C_{B,j-1}(t) + C_{B,j}(t) \quad (1.122)$$

Reemplazando el resultado de la ecuación 1.122 en la ecuación 1.119 permite llegar a la ecuación 1.123.

$$V \frac{dC_{B,j}(t)}{dt} = q_{j-1} [C_{B,j-1}(t) - C_{B,j}(t)] - Vk [C_{A,j-1}(t) - C_{B,j-1}(t) + C_{B,j}(t)] [C_{B,j}(t)] \quad (1.123)$$

Al reescribir la ecuación 1.123 en estado estacionario se obtiene la expresión citada en la ecuación 1.124.

$$0 = V \frac{dC_{B,j,s}}{dt} = q_{j-1} [C_{B,j-1,s} - C_{B,j,s}] - Vk [C_{A,j-1,s} - C_{B,j-1,s} + C_{B,j,s}] [C_{B,j,s}] \quad (1.124)$$

Ahora se procede a expresar la diferencia entre el estado transitorio (ecuación 1.123)

y el estado estacionario (ecuación 1.123), la cual corresponde a la ecuación 1.125.

$$V \frac{d[C_{B,j}(t) - C_{B,j,s}]}{dt} = q_{j-1} \left\{ [C_{B,j-1}(t) - C_{B,j-1,s}] - [C_{B,j}(t) - C_{B,j,s}] \right\} \\ - Vk \left\{ [C_{A,j-1}(t)C_{B,j}(t) - C_{A,j-1,s}C_{B,j,s}] \right. \\ \left. - [C_{B,j-1}(t)C_{B,j}(t) - C_{B,j-1,s}C_{B,j,s}] + [C_{B,j}(t)]^2 - C_{B,j,s}^2 \right\} \quad (1.125)$$

Posteriormente se procede a linealizar los términos no lineales que aparecen en la ecuación 1.125 mediante una aproximación en serie de Taylor de primer orden, los cuales quedan definidos por las expresiones de las ecuaciones 1.126, 1.127 y 1.128.

$$C_{A,j-1}(t)C_{B,j}(t) - C_{A,j-1,s}C_{B,j,s} = C_{B,j,s}C'_{A,j-1}(t) + C_{A,j-1,s}C'_{B,j}(t) \quad (1.126)$$

$$C_{B,j-1}(t)C_{B,j}(t) - C_{B,j-1,s}C_{B,j,s} = C_{B,j,s}C'_{B,j-1}(t) + C_{B,j-1,s}C'_{B,j}(t) \quad (1.127)$$

$$[C_{B,j}(t)]^2 - C_{B,j,s}^2 = 2C_{B,j,s}C'_{B,j}(t) \quad (1.128)$$

El incorporar las expresiones 1.126, 1.127 y 1.128 en la ecuación 1.125 y sustituir las variables de desviación correspondientes permite llegar a la expresión de la ecuación 1.129.

$$V \frac{dC'_{B,j}(t)}{dt} = q_{j-1} C'_{B,j-1}(t) - q_{j-1} C'_{B,j}(t) \\ - V k \left\{ C_{B,j,s} C'_{A,j-1}(t) + C_{A,j-1,s} C'_{B,j}(t) \right. \\ \left. - C_{B,j,s} C'_{B,j-1}(t) - C_{B,j-1,s} C'_{B,j}(t) + 2 C_{B,j,s} C'_{B,j}(t) \right\} \quad (1.129)$$

El alinear los términos en los que aparece $C'_{B,j}$ del lado izquierdo de la ecuación 1.129 resulta en la ecuación 1.130.

$$V \frac{dC'_{B,j}(t)}{dt} + \left\{ q_{j-1} + Vk [C_{A,j-1,s} - C_{B,j-1,s} + 2C_{B,j,s}] \right\} C'_{B,j}(t) = \\ [q_{j-1} + VkC_{B,j,s}] C'_{B,j-1}(t) - VkC_{B,j,s}C'_{A,j-1}(t) \quad (1.130)$$

Dividiendo el resultado de la ecuación 1.130 por el coeficiente de $C'_{B,j}$ permite llegar

a la expresión referida en la ecuación 1.131.

$$\left\{ \frac{V}{q_{j-1} + Vk [C_{A,j-1,s} - C_{B,j-1,s} + 2C_{B,j,s}]} \right\} \frac{dC'_{B,j}(t)}{dt} + C'_{B,j}(t) = \left\{ \frac{q_{j-1} + VkC_{B,j,s}}{q_{j-1} + Vk [C_{A,j-1,s} - C_{B,j-1,s} + 2C_{B,j,s}]} \right\} C'_{B,j-1}(t) - \left\{ \frac{VkC_{B,j,s}}{q_{j-1} + Vk [C_{A,j-1,s} - C_{B,j-1,s} + 2C_{B,j,s}]} \right\} C'_{A,j-1}(t) \quad (1.131)$$

Definiendo los parámetros característicos de la ecuación en los términos citados en las ecuaciones 1.132, 1.133 y 1.134.

$$\tau_{\mu,j} = \frac{V}{q_{j-1} + Vk [C_{A,j-1,s} - C_{B,j-1,s} + 2C_{B,j,s}]} \quad (1.132)$$

$$K_{\beta,X,j} = \frac{q_{j-1} + VkC_{B,j,s}}{q_{j-1} + Vk [C_{A,j-1,s} - C_{B,j-1,s} + 2C_{B,j,s}]} \quad (1.133)$$

$$K_{\beta,\Psi,j} = \frac{VkC_{B,j,s}}{q_{j-1} + Vk [C_{A,j-1,s} - C_{B,j-1,s} + 2C_{B,j,s}]} \quad (1.134)$$

Sustituyendo las expresiones 1.132, 1.133 y 1.134 en la ecuación 1.131 da lugar a la ecuación 1.135.

$$\tau_{\mu,j} \frac{dC'_{B,j}(t)}{dt} + C'_{B,j}(t) = K_{\beta,X,j} C'_{B,j-1}(t) - K_{\beta,\Psi,j} C'_{A,j-1}(t) \quad (1.135)$$

Llevando la ecuación 1.135 al dominio de Laplace y despejando $\bar{C}_{B,j}$ resulta en la obtención de la ecuación 1.136.

$$\bar{C}_{B,j}(s) = \left[\frac{K_{\beta,X,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \right] \bar{C}_{B,j-1}(s) - \left[\frac{K_{\beta,\Psi,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \right] \bar{C}_{A,j-1}(s) \quad (1.136)$$

Con base en la expresión 1.136 se procede a definir las funciones de transferencia denotadas por los términos mostrados en las ecuaciones 1.137 y 1.138.

$$G_{\beta,X,j} = \frac{K_{\beta,X,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \quad (1.137)$$

$$G_{\beta,\Psi,j} = \frac{K_{\beta,\Psi,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \quad (1.138)$$

Reescribiendo la ecuación 1.136 en función de las definiciones expuestas en las ecuaciones 1.137 y 1.138 da paso a la constitución de la ecuación 1.139.

$$\bar{C}_{B,j}(s) = G_{\beta,X,j}\bar{C}_{B,j-1}(s) - G_{\beta,\Psi,j}\bar{C}_{A,j-1}(s) \quad (1.139)$$

El resultado indicado por la ecuación 1.139 muestra que $\bar{C}_{B,j}$ depende de la concentración de A de entrada de cada reactor. Por tal motivo, se procede a plantear el balance de materia para el componente A en función de los términos citados en la ecuación 1.140.

$$V \frac{dC_{A,j}(t)}{dt} = q_{j-1} [C_{A,j-1}(t) - C_{A,j}(t)] - VkC_{A,j}(t)C_{B,j}(t) \quad (1.140)$$

La ecuación 1.141 corresponde al balance de materia para el componente A en estado estacionario.

$$0 = V \frac{dC_{A,j,s}}{dt} = q_{j-1} [C_{A,j-1,s} - C_{A,j,s}] - VkC_{A,j,s}C_{B,j,s} \quad (1.141)$$

Restando el estado estacionario (ecuación 1.141) al estado transitorio (ecuación 1.140) conduce a la expresión presentada en la ecuación 1.142.

$$V \frac{d[C_{A,j}(t) - C_{A,j,s}]}{dt} = q_{j-1} \left\{ [C_{A,j-1}(t) - C_{A,j-1,s}] - [C_{A,j}(t) - C_{A,j,s}] \right\} - Vk [C_{A,j}(t)C_{B,j}(t) - C_{A,j,s}C_{B,j,s}] \quad (1.142)$$

La ecuación 1.143 muestra el resultado de la linealización del término no lineal correspondiente a la diferencia del producto de concentraciones de A y B presente en la ecuación 1.142.

$$C_{A,j}(t)C_{B,j}(t) - C_{A,j,s}C_{B,j,s} = C_{B,j,s}C'_{A,j}(t) + C_{A,j,s}C'_{B,j}(t) \quad (1.143)$$

Reemplazando la expresión 1.143 en la ecuación 1.142 y sustituyendo las variables de desviación pertinentes permite llegar a la expresión de la ecuación 1.9.3.

$$V \frac{dC'_{A,j}(t)}{dt} = q_{j-1}C'_{A,j-1}(t) - q_{j-1}C'_{A,j}(t) - VkC_{B,j,s}C'_{A,j}(t) - VkC_{A,j,s}C'_{B,j}(t) \quad (1.144)$$

Agrupando los términos que dependen de $C'_{A,j}$ del lado izquierdo de la ecuación 1.9.3 resulta en la ecuación 1.145.

$$V \frac{dC'_{A,j}(t)}{dt} + [q_{j-1} + VkC_{B,j,s}] C'_{A,j}(t) = q_{j-1} C'_{A,j-1}(t) - VkC_{A,j,s} C'_{B,j}(t) \quad (1.145)$$

La expresión citada en la ecuación 1.146 corresponde al resultado de dividir ambos lados de la ecuación 1.145 por el coeficiente de $C'_{A,j}$.

$$\left\{ \frac{V}{q_{j-1} + VkC_{B,j,s}} \right\} \frac{dC'_{A,j}(t)}{dt} + C'_{A,j}(t) = \left\{ \frac{q_{j-1}}{q_{j-1} + VkC_{B,j,s}} \right\} C'_{A,j-1}(t) - \left\{ \frac{VkC_{A,j,s}}{q_{j-1} + VkC_{B,j,s}} \right\} C'_{B,j}(t) \quad (1.146)$$

Definiendo la constante tiempo y las ganancias de la ecuación 1.146 en función de los términos citados en las ecuaciones 1.147, 1.148 y 1.149.

$$\tau_{\nu,j} = \frac{V}{q_{j-1} + VkC_{B,j,s}} \quad (1.147)$$

$$K_{\alpha,\Psi,j} = \frac{q_{j-1}}{q_{j-1} + VkC_{B,j,s}} \quad (1.148)$$

$$K_{\alpha,X,j} = \frac{VkC_{A,j,s}}{q_{j-1} + VkC_{B,j,s}} \quad (1.149)$$

Sustituyendo las expresiones de las ecuaciones 1.147, 1.148 y 1.149 en la ecuación 1.146 conduce al planteamiento de la ecuación 1.150.

$$\tau_{\nu,j} \frac{dC'_{A,j}(t)}{dt} + C'_{A,j}(t) = K_{\alpha,\Psi,j} C'_{A,j-1}(t) - K_{\alpha,X,j} C'_{B,j}(t) \quad (1.150)$$

Transformando la ecuación 1.150 al dominio de frecuencias y resolviendo para $\bar{C}_{A,j}$ resulta en la obtención de la ecuación 1.151.

$$\bar{C}_{A,j}(s) = \left[\frac{K_{\alpha,\Psi,j}}{\tau_{\nu,j}s + 1} \right] \bar{C}_{A,j-1}(s) - \left[\frac{K_{\alpha,X,j}}{\tau_{\nu,j}s + 1} \right] \bar{C}_{B,j}(s) \quad (1.151)$$

Las funciones de transferencia presentes en la ecuación 1.151 quedan definidas por las expresiones de las ecuaciones 1.152 y 1.153.

$$G_{\alpha,\Psi,j} = \frac{K_{\alpha,\Psi,j}}{\tau_{\nu,j}s + 1} \quad (1.152)$$

$$G_{\alpha,X,j} = \frac{K_{\alpha,X,j}}{\tau_{\nu,j}s + 1} \quad (1.153)$$

Así, la ecuación 1.151 puede ser escrita de la forma mostrada en la ecuación 1.154.

$$\bar{C}_{A,j}(s) = G_{\alpha,\Psi,j}\bar{C}_{A,j-1}(s) - G_{\alpha,X,j}\bar{C}_{B,j}(s) \quad (1.154)$$

A partir del resultado de la ecuación 1.154, se puede concluir que la respuesta de la concentración de A es codependiente de la respuesta de la concentración de B (Ecuación 1.136), ya que al inducir una perturbación en la concentración del reactivo B se modifica la concentración de salida de A, lo que a su vez retroalimenta la respuesta dinámica de B. Adicionalmente, el cambio en las concentraciones de salida del primer reactor modifica el estado estacionario de los siguientes tanques, dando lugar a un sistema de capacitancias no interactuantes de primer orden.

1.10 Método de la curva de respuesta

El método de la curva de respuesta es una metodología empírica que se implementa para sintonizar los parámetros de control de un proceso químico, que fue descrita por Cohen y Coon en 1953 [54]. La estrategia se basa en seccionar el lazo de control de un proceso en estado estacionario (Figura 1.12), comenzando con la supresión de la señal de acción del controlador transmitida por la función de transferencia de control y conectando posteriormente una entrada \bar{c} tipo escalón de magnitud M en la función de transferencia del elemento final de control. Finalmente, se da seguimiento a la respuesta exhibida por el sistema a través de la medición de los cambios que presenta la variable objetivo de control.

Se ha podido corroborar que, para la mayoría de los sistemas estables (incluyendo aquellos de orden superior), la respuesta de la variable de control \bar{y}_m exhibe el comportamiento de una curva sigmoide semejante a la línea continua trazada en la figura 1.13, a la cual se le suele denominar como curva de respuesta del proceso (CRP). Esta respuesta puede ser descrita satisfactoriamente mediante un modelo de primer orden más tiempo muerto (POMTM) [55]:

$$G_{CRP}(s) = \frac{\bar{y}_m(s)}{\bar{c}(s)} = \frac{K}{\tau s + 1} e^{-t_D s} \quad (1.155)$$

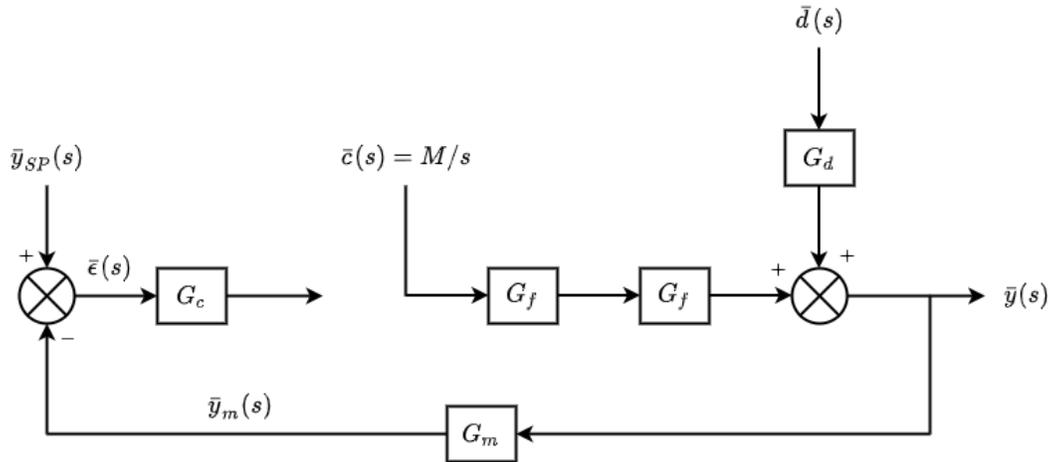


Figura 1.12: Lazo de control abierto. Basado en Stephanopoulos (1984) [55].

La ecuación 1.155 corresponde a la función de transferencia G_{CRP} que relaciona la curva de respuesta del proceso \bar{y}_m y el elemento final de control \bar{c} . Para conocer la respuesta del sistema y_m a un cambio en la entrada de magnitud M en la variable c como función del tiempo, es necesario aplicar la antitransformada de Laplace en la ecuación [56]:

$$y_m(t) = KM [1 - e^{-(t-t_D)/\tau}] \quad (1.156)$$

Los parámetros de ganancia K , tiempo muerto t_d y constante tiempo τ pueden ser estimados de forma sencilla con base en la información de la respuesta aproximada de la figura 1.13:

$$K = \frac{\text{Respuesta última}}{\text{Magnitud de cambio en la entrada}} = \frac{L}{M}$$

$\tau = \frac{L}{S}$, donde S es la pendiente de la respuesta sigmoideal en el punto de inflexión

t_D =Tiempo transcurrido desde el momento en el que se introduce un cambio en la variable c hasta que el sistema responde

Es importante hacer notar que a cada uno de estos parámetros se le puede atribuir un significado físico asociado con la respuesta que presenta el sistema. En primer lugar, la ganancia K corresponde a la relación que existe entre el valor que alcanza la variable de desviación en el nuevo estado estacionario y la magnitud de la función escalón impuesta

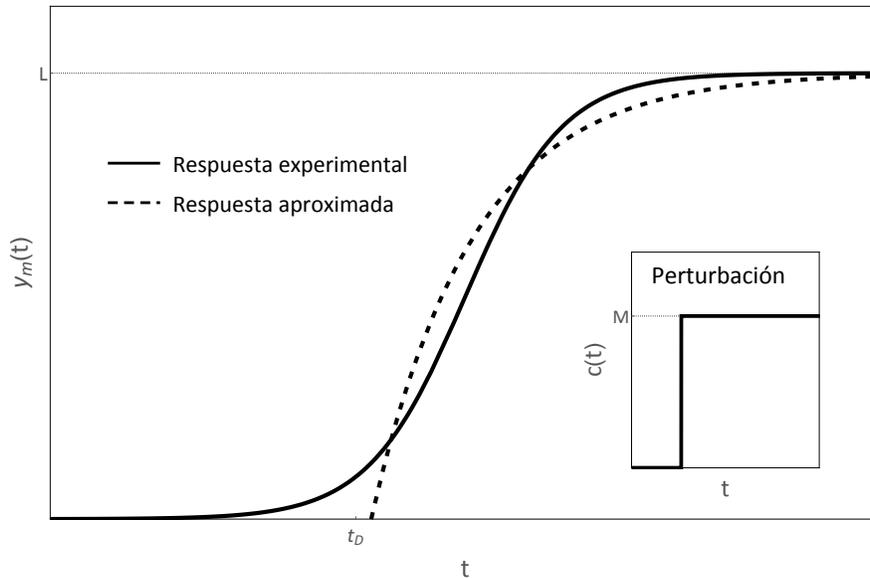


Figura 1.13: Curva de respuesta del proceso modelada como un sistema de primer orden más tiempo muerto. Basado en Stephanopoulos (1984) [55].

al elemento final de control. Por ende, es posible vincular el valor de esta ganancia a la sensibilidad que tiene el proceso con la variable manipulada.

Asimismo, el tamaño de la constante tiempo τ está asociado a la celeridad con la que el proceso completa la trayectoria desde el estado estacionario original hasta alcanzar una respuesta última. Cuando la constante tiempo es pequeña, el sistema alcanza la estabilidad rápidamente. En cambio, con una constante tiempo más grande, la respuesta es lenta y tarda más tiempo en conseguir un nuevo estado estacionario.

Por último, el tiempo muerto t_D corresponde al tiempo que pasa desde que se introduce un cambio en la variable manipulada hasta que se observa una respuesta. Cabe mencionar que el tiempo muerto se vuelve más notorio cuando el sistema se encuentra compuesto por varias capacitancias, también denominado sistema de orden superior. Por esto mismo, al efectuar un análisis de la dinámica y el control de los procesos químicos, resulta fundamental tener en consideración el tamaño del tiempo muerto y de la constante tiempo, ya que entre más parecidos resulten los valores de estos parámetros, será más probable que el sistema en cuestión sea inestable y, por ende, difícil de controlar.

Para estimar el valor de los parámetros que ajusten razonablemente bien los datos experimentales del modelo de POMTM, se han desarrollado diferentes procedimientos gráficos y analíticos [57]. Como se mencionó previamente, el método de la curva de respuesta ha sido empleado con el objetivo de delimitar el rango de valores de sintonización para controladores del tipo proporcional, proporcional-integral y proporcional-integral-derivativo. En este trabajo se busca determinar la curva de respuesta de una cascada de reactores en serie generada por diferentes tipos de perturbaciones en la entrada del sistema.

2. Desarrollo experimental

2.1 Determinación de los parámetros cinéticos de la reacción de saponificación del acetato de etilo

Es posible encontrar en la literatura numerosos estudios la saponificación del acetato de etilo, desde artículos que datan del siglo XIX [59–62] hasta publicaciones presentadas años recientes [15, 18, 63, 64]. El hecho de que se trate de una reacción estudiada con mucho detalle la convierte en el sistema ideal para probar nuevas técnicas de medición [65].

En la gran mayoría de los estudios existentes se lleva a cabo esta reacción con concentraciones iniciales de acetato de etilo e hidróxido de sodio del orden de los decimoles, lo cual representa un inconveniente para los alcances del presente estudio, pues constituye una concentración 10 veces mayor a la que se contempla en los guiones experimentales para llevar a cabo la saponificación del acetato de etilo como parte de las prácticas del LIQ IV. Teniendo en consideración que la concentración inicial de los reactivos influye de manera significativa en la rapidez de la reacción [66], se ha determinado medir los parámetros de la ecuación de Arrhenius de esta reacción química con el fin de obtener información cinética confiable.

El equipo requerido para este propósito consiste en un reactor enchaquetado de vidrio con un volumen de 0.8 L provisto con un agitador de doble hélice plegable propulsado por un motor mecánico (Figura 2.1). Con el propósito de llevar a cabo experimentos en condiciones isotérmicas, se emplea un equipo de baño de temperatura constante que utiliza agua como fluido térmico. El reactor se encuentra cubierto por una tapa con tres orificios, los cuales se ocupan para introducir la flecha del agitador mecánico, un instrumento de monitoreo de temperatura, así como la extracción de muestras.

Se realizaron 3 corridas experimentales en condiciones isotérmicas de 20, 30 y 40 °C, con un volumen de reacción total de 0.6 litros. Se prepararon 3 disoluciones de 1 L de acetato de etilo y de hidróxido de sodio, ambas con una concentración de 20 mM. Para preparar estas disoluciones se emplearon como reactivos una disolución de hidróxido de

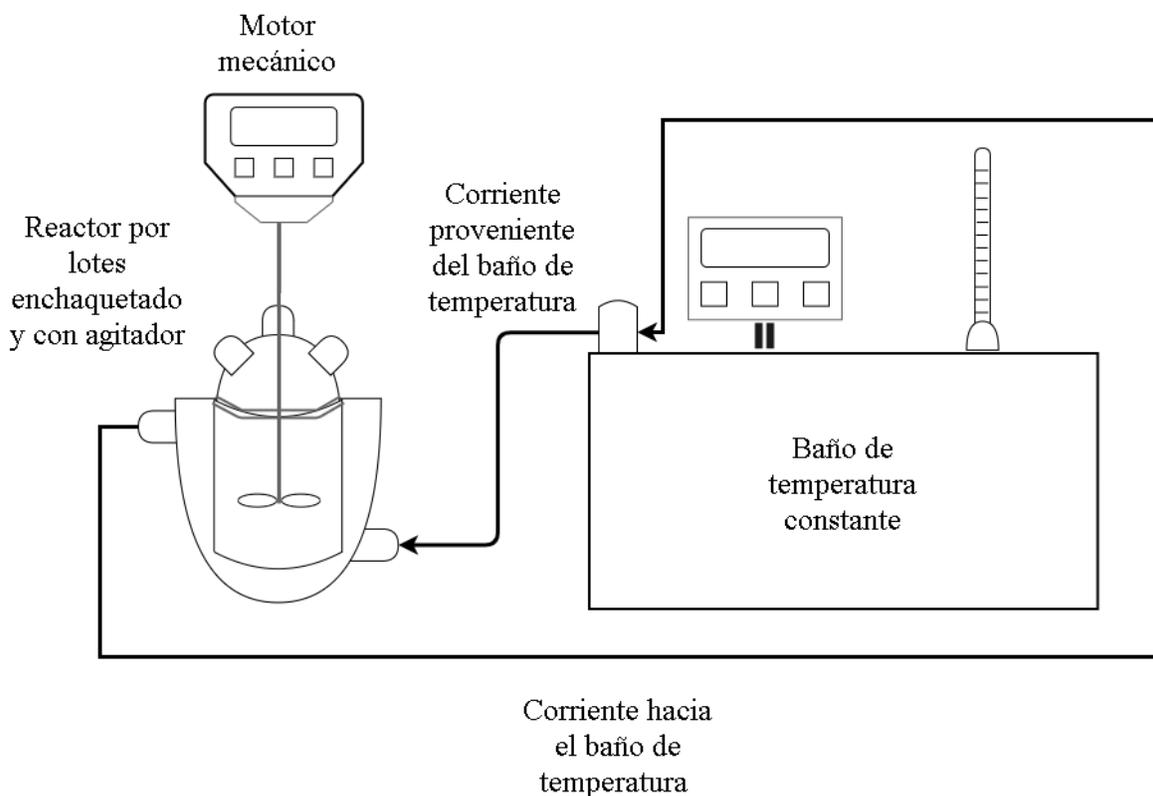


Figura 2.1: Montaje experimental para determinar los parámetros cinéticos de la saponificación del acetato de etilo.

sodio 1 N (Solución volumétrica valorada, marca Reactivos Químicos Hycel[®]), acetato de etilo (Uso analítico, ensayo $\geq 99.5\%$, marca Reactivos Química Meyer[®]), agua destilada y fenolftaleína.

Para llevar a cabo la reacción, se ajustó en primera instancia la temperatura del baño de agua en el valor requerido. Se conectó una manguera de hule látex desde la salida del baño de agua a la entrada de la camisa del reactor. Asimismo, se colocó una manguera que conectaba el circuito de atemperación con el baño de temperatura constante, esto con el objetivo de mantener el agua recirculando. Se permitió que el agua proveniente del baño llenara el volumen de la camisa del reactor y después se agregaron 300 mL de la disolución de acetato de etilo 20 mM dentro del reactor para que ésta alcanzara las condiciones de temperatura requeridas. Se colocó la tapa sobre la ceja del recipiente y se cerró con auxilio de un sello mecánico. Se encendió el motor mecánico para impulsar el agitador a una velocidad de 120 revoluciones por minuto (rpm) y así fomentar que el

acetato de etilo se calentara de forma homogénea.

Posteriormente, se vertieron 300 mL de la disolución de hidróxido de sodio en un vaso de precipitados de 0.5 L. Se colocó este recipiente sobre una parrilla de agitación y calentamiento, colocando un agitador magnético en el fondo del vaso. Dependiendo de la temperatura a la cual se llevaría a cabo la reacción, se atemperó la disolución de hidróxido de sodio sumergiendo el vaso de precipitados dentro de un recipiente con agua más fría que la temperatura ambiente, o calentándola con la energía suministrada por la parrilla, procurando en ambos casos que la disolución tuviera una buena agitación para promover la homogeneidad de la disolución.

Una vez que la disolución de acetato de etilo y la de hidróxido de sodio alcanzaron la temperatura de reacción, se interrumpió la agitación en ambos recipientes y en seguida se vació la disolución de hidróxido de sodio a través de una de las boquillas con ayuda de un embudo. Se encendió nuevamente el motor con una agitación de 120 rpm y partir de ese momento se comenzó a contar el tiempo con un cronómetro.

Considerando que los volúmenes de ambos reactivos fueron los mismos y que poseían la misma concentración, se ha establecido como hipótesis que la concentración inicial de cada uno de los reactivos en el interior del reactor fue de 10 mM, con base en el siguiente cálculo:

$$\text{Concentración de la disolución de reactivo preparada} = C_0 = 20 \text{ mM}$$

$$\text{Volumen de reactivo adicionado al reactor} = V_0 = 0,3 \text{ L}$$

$$\text{Volumen total de ambas disoluciones dentro del reactor} = V = 0,6 \text{ L}$$

$$\text{Concentración inicial del reactivo dentro del reactor} = C_i = \frac{(20 \text{ mM})(0,3 \text{ L})}{(0,6 \text{ L})} = 10 \text{ mM}$$

En el transcurso de la reacción química, se extrajeron muestras de 5 mL del seno del reactor con ayuda de una manguera de 3 mm de diámetro interno ensamblada a una jeringa de 5 mL. Las alícuotas se retiraban cada dos minutos aproximadamente y se

vertían en matraces Erlenmeyer de 50 mL, se les adicionaban dos gotas de fenolftaleína para ser tituladas inmediatamente con una disolución de ácido clorhídrico 10 mM. Esta disolución era preparada con anticipación a partir de una disolución de ácido clorhídrico 1 N (Solución volumétrica estandarizada, marca Reactivos Químicos Hycel®) usando agua destilada como diluyente.

El método analítico de titulación permitió medir el número de moles de sosa sin reaccionar en cada una de las muestras extraídas del reactor, determinando de esa forma la conversión del reactivo en los distintos instantes en los que se retiraron las muestras. De este modo, el volumen de ácido empleado para titular cada alícuota corresponde a la concentración de hidróxido de sodio presente en la mezcla de reacción en el instante en el que se sustrajo la muestra en cuestión. Fueron efectuados tres experimentos para cada una de las diferentes temperaturas seleccionadas y en los que se dio seguimiento a la reacción durante por lo menos 30 minutos, tiempo después del cual la reacción comenzaba a alcanzar un estado estacionario. Para interrumpir la reacción, se detuvo el motor de agitación y se cerró el flujo de agua de enfriamiento/calentamiento para finalmente proceder a desmontar el sistema y continuar con el siguiente experimento. El remanente de la mezcla de reacción fue neutralizado con la disolución de ácido clorhídrico 10 mM y posteriormente desechado al drenaje.

2.2 Medición de la curva de respuesta de un sistema de reactores CSTR en serie

Con el fin de determinar el efecto de una perturbación en la entrada de un sistema de reactores tipo tanque agitado conectados en serie, se utilizaron cuatro matraces Erlenmeyer con una capacidad nominal de 125 mL y que están provistos con dos boquillas, una de entrada y otra de salida, las cuales permiten realizar interconexiones con otros matraces. Se conectaron cuatro matraces en serie a través de mangueras de caucho natural de látex, anticipando que la entrada a cada recipiente se debiese encontrar en la boquilla inferior y la salida en la boquilla superior. Estos matraces desempeñarían la función de un reactor tipo tanque agitado.

Seguidamente, se pusieron los cuatro matraces dentro de una bañera de acrílico colocada sobre una parrilla de agitación magnética de cuatro plazas. Se sujetó cada reactor con unas pinzas de nuez por la parte alta de la boca del matraz a un soporte universal, intentando que la base de cada matraz quedara flotando ligeramente por encima de una de las plazas del agitador.

Se colocó un recipiente de acrílico entre los matraces y la parrilla de agitación debido a que esta última comienza a emitir calor como resultado de la disipación de energía asociada a la conducción de electricidad dentro del aparato, por lo que el recipiente de acrílico funcionó como una barrera para limitar la transferencia de calor de la superficie de la parrilla hacia el aire y de éste hacia los reactores. Por esta misma razón es que se dejó un espacio entre la superficie del acrílico y la base de cada matraz.

Prosiguiendo con el ensamblaje del sistema, se colocó un agitador magnético dentro de cada matraz. Posteriormente, se selló cada matraz con un tapón de goma, lo que serviría para generar un vacío dentro del recipiente y así propiciar que el líquido entrante a cada matraz siguiera fluyendo hacia el siguiente reactor, evitando de esa manera que inundara por completo el recipiente y que se comenzara a derramar.

En la entrada del primer reactor se conectó una conexión T de vidrio usando una pequeña manguera flexible de PVC cristal y a la que también se agregaron dos porciones pequeñas de manguera de látex unidas con dos adaptadores de plástico, los que servirían para conectar las mangueras procedentes de dos bombas de velocidad variable, cada una de ellas ensamblada a uno de los dos lados de la conexión T. En este punto es importante subrayar que los tramos de tuberías que van desde los recipientes de almacenamiento hasta las bombas, así como las mangueras conectadas a la unión T, deben tener la misma longitud en cada tramo, ello con el propósito de que el fluido de cada reactivo recorriera la misma distancia hacia la conexión T en aproximadamente el mismo lapso de tiempo.

Por otro lado, las bombas de velocidad variable ofrecen un control preciso de la velocidad y poseen una pantalla LED que muestra la velocidad del motor (rpm). Cada una de las bombas funcionaría como dispensador de las disoluciones de acetato de sodio o hidróxido de sodio para el sistema de reactores en serie. Las disoluciones fueron alma-

cenadas dentro de dos recipientes con un volumen aproximado de 2 L.

Se perforó el sello del último matraz en serie con la aguja de una jeringa de 5 mL, con el propósito de utilizar la misma jeringa para extraer alícuotas que permitirían monitorear el progreso de la reacción en el cuarto matraz.

Por último, se colocó un recipiente debajo de la manguera saliente del último matraz para almacenar el efluente del proceso continuo. El esquema del arreglo experimental se muestra en la figura 2.2.

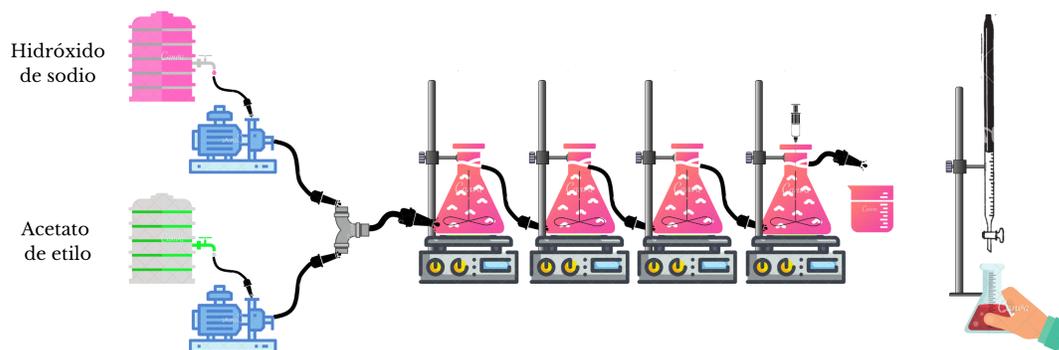


Figura 2.2: Arreglo de cuatro reactores de tanque agitado conectados en serie con alimentaciones de hidróxido de sodio y acetato de etilo.

Una vez ensamblado el dispositivo experimental, y con el objetivo de averiguar cuan sensible es esta configuración de cuatro reactores en serie a una perturbación, fue necesario en primera instancia arrancar el sistema y llevarlo al estado estacionario.

Para ello, se prepararon 2 L de una disolución de hidróxido de sodio y 2 L de una disolución de acetato de etilo, ambas con una concentración de 20 mM. Se introdujeron las mangueras que suministraban las bombas, cada una dentro de uno de los dos recipientes que almacenaban los reactivos.

Se configuró la velocidad del motor de cada bomba para proveer un flujo de 22 mL/min. Se encendió la parrilla de agitación y se ajustó la velocidad de cada plaza para que los agitadores rotaran con una velocidad de 120 rpm. Se encendieron ambas bombas al mismo tiempo con el fin de que el primer frente de fluido proveniente de cada bomba llegara a la conexión T aproximadamente al mismo tiempo y de esa forma

promover una alimentación equimolar de ambos reactivos.

Desde el momento en que ingresó la primera gota del flujo de entrada al primer reactor hasta que salió la primera gota del cuarto matraz, pasaron aproximadamente 13 minutos, momento a partir del cual se activó el cronómetro para contar el tiempo. En ese instante se extrajeron 5 mL del interior del cuarto reactor con la jeringa y se vertieron dentro de un matraz de 50 mL, al cual se le agregaron dos gotas de fenolftaleína para proceder a titular la muestra y determinar los moles de hidróxido de sodio sin reaccionar. Se repitió este procedimiento en varios intervalos de tiempo, procurando analizar el mayor número de muestras posible en los primeros diez minutos (que fue el intervalo en el que se pudo observar el mayor cambio), y espaciando cada vez más la retirada de alícuotas conforme pasaban los minutos. Esto se hizo con el fin de conocer el avance de la reacción y poder definir en que momento el sistema alcanzaba el estado estacionario, lo cual se logró prácticamente a la media hora de haber arrancado el sistema de forma íntegra, es decir cuando los matraces estaban completamente llenos, y que se dio por sentado después de haber analizado tres muestras sucesivas con la misma concentración.

Es fundamental reconocer que el estado estacionario se alcanzó al alimentar un flujo de entrada total de 44 mL/min, con una concentración inicial de ambos reactivos de 10 mM y que la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, siendo ésta de aproximadamente 24 °C.

Una vez logrado lo anterior, se procedió de tres formas distintas para establecer a cuál tipo de perturbación es más sensible este proceso continuo con reacción química. Tomando en cuenta las limitaciones de la técnica de análisis para cuantificar la concentración de reactivo sin reaccionar en el último elemento de la cascada, se resolvió realizar diferentes entradas al sistema que impactaran la concentración de hidróxido de sodio en beneficio de la conversión de reactivos a productos, y de este modo promover estrategias para aumentar la productividad de los reactivos correspondientes: acetato de sodio y etanol.

2.3 Perturbación del flujo volumétrico de entrada

Considerando que el hecho de disminuir el flujo volumétrico de entrada incrementa el tiempo de residencia de los reactivos dentro del sistema y con ello el tiempo en el que pueden estar en contacto para poder reaccionar, se introdujo al sistema una perturbación tipo función escalón en el que se disminuyó el flujo de entrada de 44 a 24 mL/min.

Para realizar lo anterior, se configuraron ambas bombas para suministrar un flujo menor al establecido en un principio, pasando así de 22 mL/min a 12 mL/min. Al momento de cambiar el flujo, se activó el cronómetro e inmediatamente se tomó una primera muestra para medir la concentración de hidróxido de sodio mediante titulación volumétrica. Se tomaron tantas muestras como fuera posible durante los primeros momentos con el fin de establecer en que momento el cuarto reactor responde al cambio inducido en la entrada del primer matraz.

En este trabajo se logró tomar 5 muestras durante los primeros 10 minutos. Posteriormente, se extrajeron muestras en intervalos de tiempo más largos a medida que el sistema tendía hacia un nuevo estado estacionario.

Una vez que se extrajeron tres muestras consecutivas con la misma concentración, se dio por terminado el experimento, concluyendo que el sistema había alcanzado un nuevo estado estacionario.

2.4 Perturbación en la temperatura de entrada

Se sabe que un aumento en la temperatura acelera la rapidez con la que ocurre una reacción química y también favorece la conversión de reactivos a productos. Para esto, se insertó una función tipo escalón en la temperatura de la entrada del sistema de reactores en serie. Asimismo, se vertieron 2 L de acetato de etilo 20 mM y 2 L de hidróxido de sodio 20 mM en cuatro vasos de precipitado con capacidad para un litro. Los vasos fueron ubicados sobre cuatro parrillas de agitación con calentamiento, colocando un termómetro de mercurio y un agitador magnético dentro de cada recipiente. Además, a los dos recipientes que almacenaban la disolución de acetato de etilo fueron sellados con una película de laboratorio multiusos Parafilm[®], esto con el fin de prevenir la evaporación

del reactivo.

Posteriormente se activó la agitación en cada una de las parrillas con una velocidad moderada que permitiera un mezclado homogéneo en cada disolución, se inició el calentamiento a una velocidad que posibilitara un incremento paulatino de la temperatura, con el objetivo de que las disoluciones alcanzaran un valor final de 40 °C, el cual constituye un valor 15 °C por encima de la temperatura de entrada en estado estacionario.

Una vez que la cascada de reactores alcanzó el estado estacionario y que las disoluciones de reactivo sometidas a calentamiento alcanzaron los 40 °C de temperatura, se intercambiaron las mangueras que suministraban a las bombas a uno de los vasos de precipitado con hidróxido de sodio y con acetato de etilo, respectivamente. Esta operación se llevó a cabo conjuntamente, constituyendo una perturbación escalón de +15 °C en la temperatura de entrada para el tren de reactores en serie.

Cuando el primer frente de fluido de cada reactivo caliente arribó al punto de unión de la conexión T, se registró el tiempo y se comenzó a retirar alícuotas del seno del cuarto reactor para determinar la evolución dinámica de la concentración de reactivo como consecuencia del cambio de temperatura en la entrada del sistema. Considerando que los primeros instantes después de haber introducido la función escalón son cruciales para visualizar la respuesta del tren de reactores, durante los primeros 10 minutos se tomaron muestras aproximadamente cada dos minutos. Más adelante, se retiraron alícuotas en intervalos de tiempo más prolongados, esto en la medida en que la concentración de salida del cuarto reactor exhibía valores cada vez más próximos con el paso del tiempo.

Cabe recordar que cada uno de los dos reactivos a 40 °C estaban distribuidos en dos vasos de precipitado de 1 L, por lo que fue necesario cambiar la alimentación de un recipiente a otro en cuanto se agotara la disponibilidad de éste en el caso de cada reactivo. Se dio por sentado que el cuarto reactor alcanzó un nuevo estacionario en cuanto se detectaron tres concentraciones consecutivas iguales, asignando también una condición de estado estacionario a los reactores precedentes.

2.5 Perturbación de la concentración de hidróxido de sodio en la entrada

Para determinar el efecto que tiene un cambio en la concentración de entrada de uno de los reactivos que participan en la reacción, se resolvió disminuir en un 50 % la concentración inicial de hidróxido de sodio pero sin alterar la concentración inicial de acetato de etilo. Con este propósito, se prepararon 2 L de sosa con una concentración inicial 10 mM, las cuales fueron almacenadas en un recipiente de plástico con una capacidad para 4 L.

Una vez que el cuarto reactor alcanzó el estado estacionario, se cambió la alimentación de sosa al recipiente con menor concentración, realizando de esa manera un escalón descendente del 50 % en la concentración de entrada de hidróxido de sodio. En ese instante se empezó a contar el tiempo con el cronómetro y se extrajeron varias muestras durante los primeros minutos para ser analizadas mediante titulación volumétrica. La extracción de muestras fue continua durante los primeros diez minutos, para luego ir dosificando la remoción de alícuotas conforme la concentración de hidróxido de sodio del cuarto reactor se iba estabilizando.

En cuanto se examinaron tres alícuotas consecutivas con la misma concentración, se supuso que el sistema de reactores en serie había alcanzado el estado estacionario, momento en el que se apagaron la parrilla de agitación y las bombas para proceder a desmontar el sistema.

Los volúmenes de disolución con reactivos y el efluente del sistema de reactores fueron neutralizados con ácido clorhídrico 1 N para luego ser vertidos en el drenaje siguiendo las recomendaciones del manual de procedimientos del Laboratorio de Ingeniería Química IV.

2.6 Distribución de tiempos de residencia

Con el fin de establecer que tan semejante es el comportamiento de uno de los matracos que conforman el sistema de reactores en serie con el desempeño de un reactor ideal tipo tanque agitado del mismo volumen, se llevó a cabo una medición de la res-

puesta de este reactor a una entrada tipo escalón en la concentración de la corriente de entrada. Para esto, se empleó una disolución de hidróxido de sodio como trazador, llevando a cabo un procedimiento semejante al que describen Sonawala [2] y Ng [67] para medir tiempos de residencia.

El primer paso consistió en preparar una disolución de hidróxido de sodio con una concentración 10 mM coloreada con fenolftaleína. Luego se estableció una configuración para el matraz que permitiera reproducir condiciones de flujo y agitación semejantes a las que experimentó el recipiente al formar parte de la cascada de reactores en serie. Se sostuvo el matraz en un soporte universal utilizando unas pinzas de nuez. Se colocó un agitador magnético en el fondo del recipiente y se selló con un tapón de plástico para evitar que el líquido se derramara.

Se conectaron dos mangueras de látex a las boquillas de entrada y de salida del matraz. La manguera ensamblada a la entrada fue unida con la manguera proveniente de una bomba de velocidad variable mediante un conector de plástico. Asimismo, se llenó un recipiente de 2 L con agua destilada, en el cual se introdujo la manguera de alimentación a la bomba. A la salida del reactor, se colocó un recipiente para recibir el flujo de salida de éste.

Se posicionó la base del matraz 1 cm por encima de una de las plazas de la parrilla de agitación magnética, configurándola para que el agitador girara con una velocidad de 120 rpm. También se ajustó la velocidad de la bomba para que se tuviera un flujo de 44 mL/min.

Posteriormente se encendió la parrilla de agitación y la bomba. Una vez que se terminó de llenar el matraz con el flujo de agua, se esperaron 5 minutos para asegurar la estabilidad del flujo. Luego se cambió la alimentación de agua por la disolución de hidróxido de sodio, tomando el tiempo con el cronómetro en el instante en el que ingresó el frente de fluido color violeta por la entrada del matraz. Durante los primeros 10 minutos se tomaron 5 muestras de 5 mL del seno del recipiente haciendo uso de una aguja y una jeringa de 5 mL, las cuales fueron analizadas mediante titulación volumétrica con ácido clorhídrico con una concentración 10 mM. Esto permitió observar la respuesta del reactor a una perturbación en la concentración de entrada. Después de los primeros 10

minutos, se continuaron extrayendo alícuotas en diferentes intervalos de tiempo, hasta el punto de haber obtenido tres muestras consecutivas con la misma concentración de NaOH, que debía ser igual a la de la disolución de hidróxido de sodio alimentado. Este experimento fue realizado por duplicado.

2.7 Calibración del flujo suministrado por las bombas

Con el fin de conocer el régimen de operación de las bombas requerido para suministrar el flujo solicitado para el tren de reactores en serie, fue necesario construir la curva de la bomba en la que se compara la velocidad de la bomba (rpm) con el flujo entregado.

Para esto, se comenzó por alimentar agua corriente a cada bomba mediante una manguera de látex. Igualmente, se conectó una manguera a la salida de la bomba, la cual comunicaba el fluido hacia un recipiente que recibía el efluente del matraz. Se estableció la velocidad de la bomba en un valor arbitrario y se puso en marcha. Se esperó 5 minutos para que el flujo provisto por el aparato fuera estable. Después se colocó una probeta de 10 mL en la salida de la bomba y se midió el tiempo que le tomó al flujo completar el volumen de la probeta. Luego se retiró la probeta y se aguardaron cinco minutos para realizar una nueva medición.

Se repitió este mismo procedimiento para diferentes posiciones de velocidad de cada bomba, realizando 3 mediciones para cada valor de velocidad seleccionado. Las curvas de las bombas obtenidas se muestran en el Anexo 1.

3. Análisis de resultados

3.1 Cálculo de los parámetros de la ecuación de Arrhenius

En esta sección se presentan los datos empleados para determinar la energía de activación y el factor preexponencial que caracterizan a la reacción de saponificación del acetato de etilo con hidróxido de sodio.

Se estudió el comportamiento de esta reacción en tres valores de temperatura: 20 °C, 30 °C y 40 °C. Se llevaron a cabo tres experimentos por lotes en cada una de las temperaturas mencionadas para validar la información recabada en cada corrida experimental.

A continuación se incluyen las gráficas que muestran la disminución de la concentración de hidróxido de sodio con el tiempo a partir de una concentración inicial de ambos reactivos de 10 mM. También aparecen los ajustes lineales realizados a partir de estos datos experimentales y siguiendo el modelo 1.8, lo que permite estimar el valor de la constante de rapidez de reacción para cada temperatura a partir de la pendiente de la línea recta que ajusta mejor los datos del inverso de la concentración de hidróxido de sodio como función del tiempo.

Se obtuvo un promedio de las tres constantes derivadas de las corridas experimentales realizadas a cada temperatura y a partir de esta información se construyó una gráfica con el logaritmo natural de cada coeficiente cinético en el eje de las ordenadas y con la temperatura absoluta en el eje de las abscisas. Finalmente, se trazó una línea recta que pasara lo más cerca posible de los tres puntos calculados. La pendiente de esta línea corresponde al cociente de la energía de activación y la constante universal de los gases (E/R), mientras que la ordenada al origen equivale al logaritmo natural del factor preexponencial ($\ln k_0$), de acuerdo con la siguiente relación derivada de la ecuación de Arrhenius.

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.1)$$

Para cada uno de los ajustes lineales efectuados, se incluyen el intervalo de confian-

za del 95 % de la pendiente y el coeficiente de determinación r^2 [68].

En la figura 3.1 se muestran los datos de concentración de hidróxido como función del tiempo recabados en tres corridas experimentales llevadas a cabo a 20 °C, al tiempo que la figura 3.2 presenta el ajuste lineal realizado a estos datos.

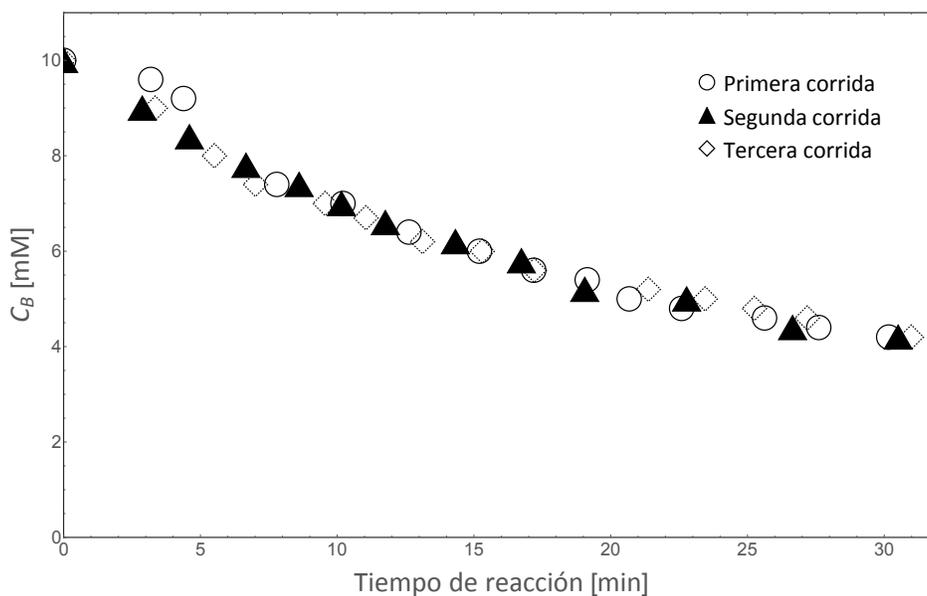


Figura 3.1: Resultados de las mediciones cinéticas a 20 °C.

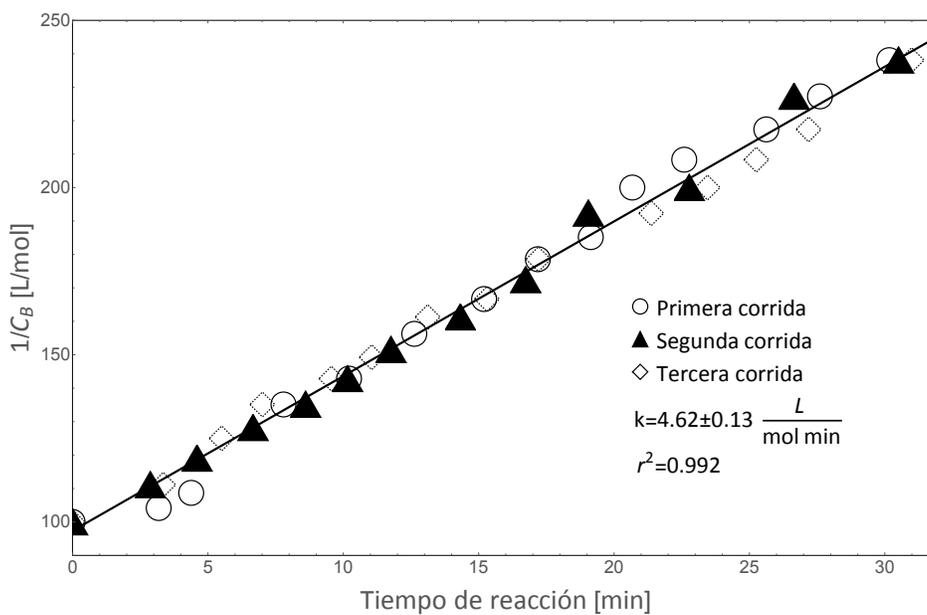


Figura 3.2: Ajuste lineal de los datos experimentales a 20 °C.

En la figura 3.3 exhibe los datos de concentración de hidróxido como función del tiempo recabados en tres corridas experimentales a 30 °C. La figura 3.4 muestra el ajuste lineal realizado para estos datos experimentales.

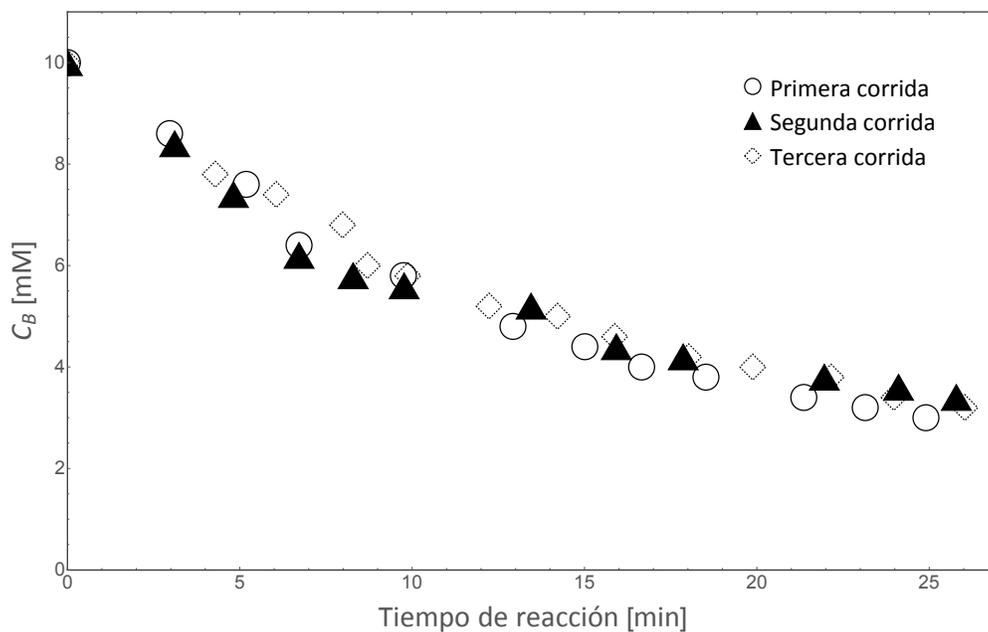


Figura 3.3: Resultados cinéticos a 30 °C.

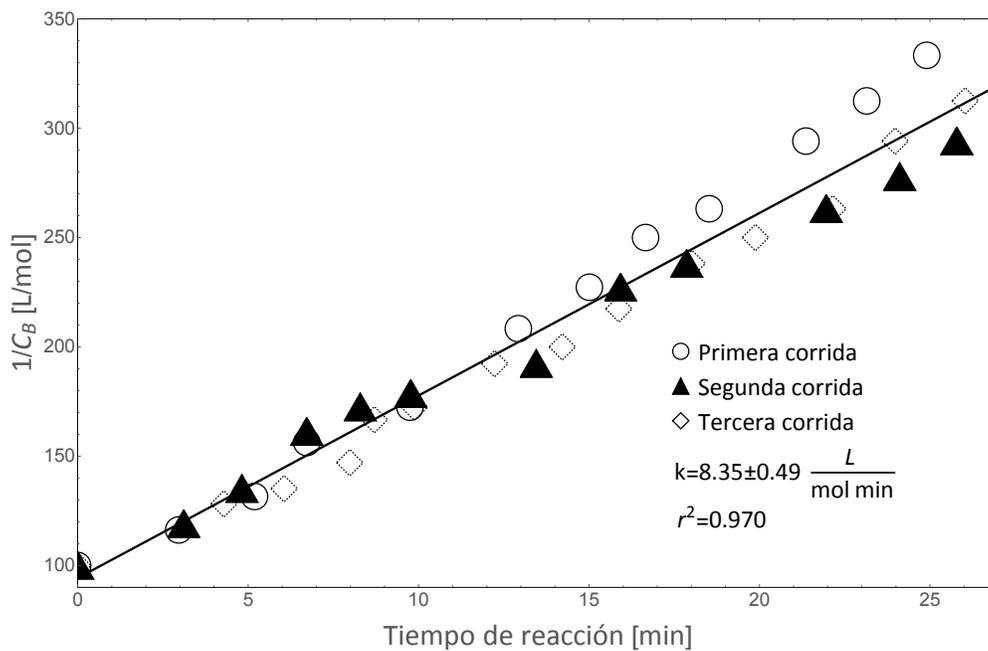


Figura 3.4: Ajuste lineal de los datos experimentales a 30 °C.

La figura 3.5 expone los datos de concentración de hidróxido contra tiempo de tres corridas experimentales efectuadas a 40 °C, mientras que la figura 3.6 presenta el ajuste lineal realizado a estos datos.

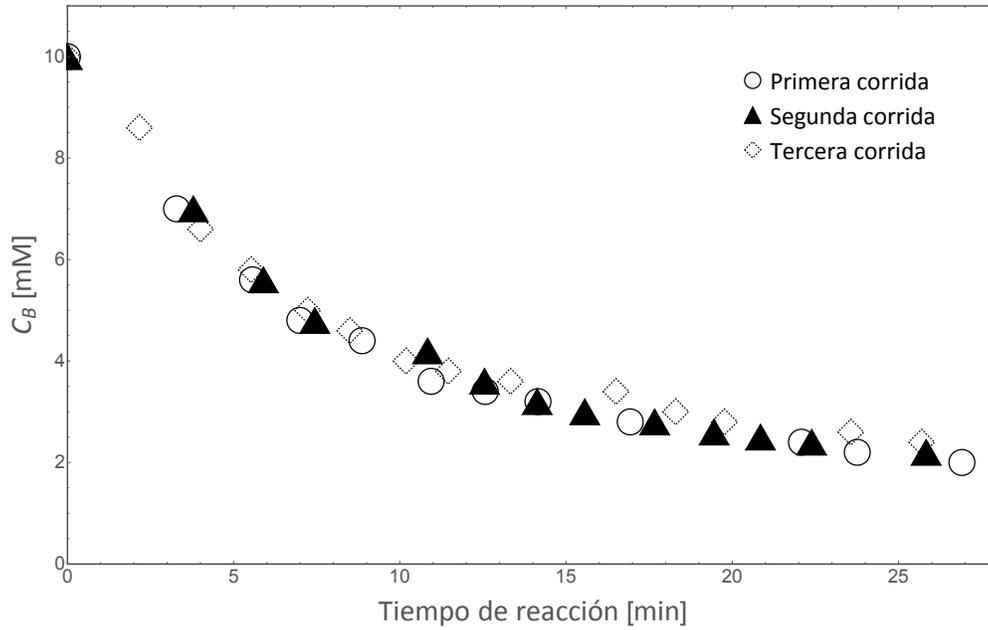


Figura 3.5: Resultados cinéticos a 40 °C.

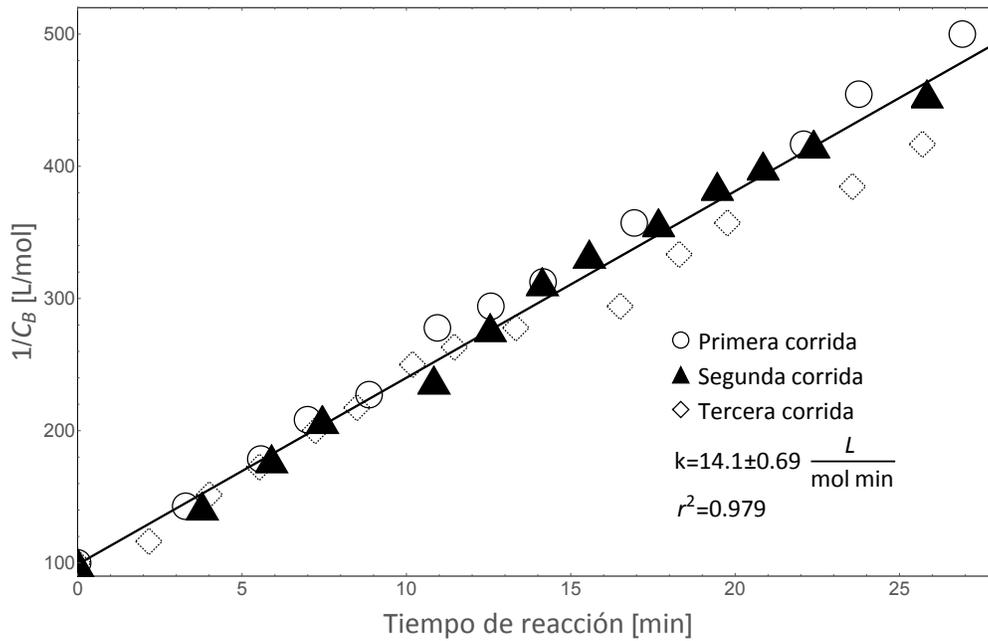


Figura 3.6: Ajuste lineal de los datos experimentales a 40 °C.

La tabla 3.1 muestra los valores de las constantes de rapidez de reacción con un intervalo de confianza del 95 % obtenidas de las cinéticas de reacción realizadas a las diferentes temperaturas.

Tabla 3.1: Constantes de rapidez de reacción a distinta temperatura

T [$^{\circ}C$]	k [$L\ mol^{-1}\ min^{-1}$]
20	4.62 ± 0.13
30	8.35 ± 0.49
40	14.1 ± 0.69

3.1.1 Parámetros de la ecuación de Arrhenius

Con el propósito de determinar los parámetros característicos de la ecuación de Arrhenius, se requiere calcular el logaritmo natural de las constantes de rapidez obtenidas. Luego, es preciso graficar estos valores como función del inverso de la temperatura absoluta en la que se efectuó cada una de las reacciones y ajustar una línea recta que pase por la mayoría de los puntos graficados.

En la figura 3.7 se muestra la regresión lineal del logaritmo natural de la constante de rapidez de reacción contra el inverso de la temperatura absoluta de reacción construida con base en datos experimentales.

A partir de los valores de la pendiente y la ordenada al origen hallados con la regresión lineal es posible expresar la ecuación de Arrhenius para la saponificación del acetato de etilo de la siguiente manera:

$$\ln(k) = 18,7 - \frac{5042}{T} \quad (3.2)$$

Si se compara la ecuación 3.2 con la expresión 3.1, se puede calcular la energía de activación E y el factor preexponencial k_0 , utilizando un valor de R igual a 8.314 J/mol/K [69], como se indica en las ecuaciones 3.3 y 3.4.

$$E = (5219 \text{ K}) \left(8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) \left(\frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right) = 42,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (3.3)$$

$$k_0 = \exp(19,0) = 1,80 \times 10^8 \frac{\text{L}}{\text{mol min}} \quad (3.4)$$

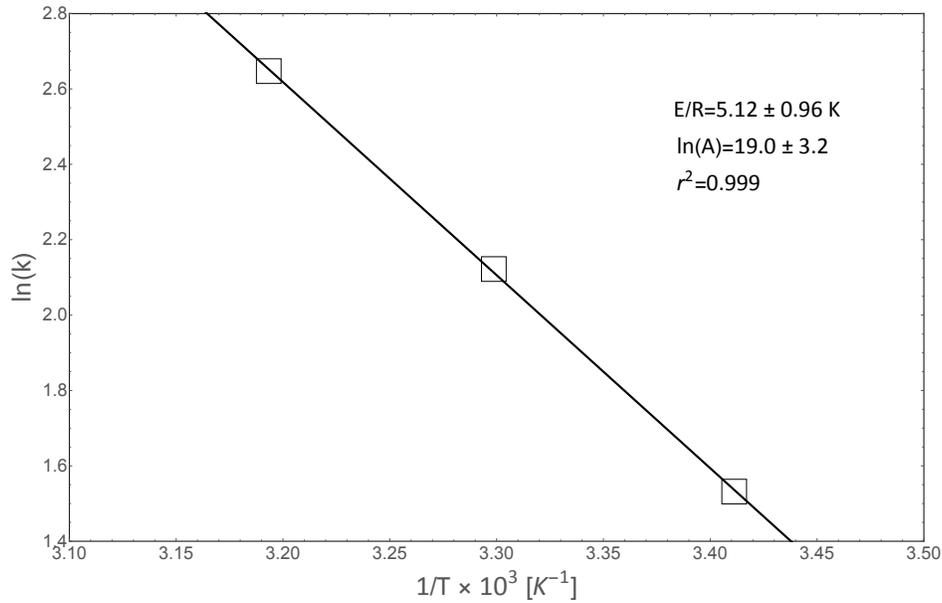


Figura 3.7: Ajuste lineal del logaritmo de los coeficientes cinéticos contra el inverso de la temperatura absoluta.

El valor de energía de activación obtenido es comparado en la tabla 3.2 con los resultados reportados en otros trabajos para la reacción de saponificación de acetato de etilo con concentraciones iniciales semejantes a las que se emplearon en este trabajo.

Tabla 3.2: Comparación de los parámetros calculados con los resultados obtenidos en trabajos precedentes.

Investigadores	$C_{A,i} = C_{B,i} [mM]$	$E [kJ mol^{-1}]$	Técnica adoptada
Warder [59]	10	46.8	Titulación volumétrica
Tsujikawa e Inoue [26]	20	48.4	Conductimetría
Presente trabajo	10	42.6	Titulación volumétrica

De acuerdo a los datos de la tabla 3.2, la energía de activación resultante de los experimentos realizados guarda una diferencia del 9 % con el valor reportado por Warder, quien utilizó el mismo procedimiento de medición y que partieron de las mismas concentraciones iniciales de ambos reactivos. En contraste, la diferencia se eleva a un 12 % cuando se contrasta con el dato derivado de una técnica de medición más precisa y en el que se empleó una concentración inicial dos veces mayor a la utilizada en este trabajo.

Si bien se podría argumentar que los resultados aquí expuestos son parecidos a los que surgieron de la investigación en la que se empleó la misma técnica analítica para el seguimiento de la reacción y en el que se partió de una concentración inicial de 10 mM de acetato de etilo e hidróxido de sodio, lo cierto es que hay que tomar en cuenta otros factores. Por ejemplo, en el trabajo de Tsujikawa et al. [26] se utilizó un aparato de conductimetría con una precisión superior a la que ofrece la titulación con ácido clorhídrico.

Otro factor a tomar en cuenta es la velocidad de agitación que se consideró en cada investigación para mantener la homogeneidad de la mezcla en cada lote de reacción. En los trabajos citados no se hace mención de la velocidad de agitación aplicada a la mezcla, más allá de aseverar que la disolución se mantuvo bajo agitación constante durante el lapso que duró cada experimento.

Relacionado con este último punto, se deben señalar las diferencias que existen entre los intervalos de tiempo de reacción que consideraron cada uno de los autores citados. Por ejemplo, Tsujikawa et al. determinaron la constante de rapidez inicial a partir de la señal recabada exclusivamente durante los primeros 120 segundos de reacción, mientras que en este trabajo se estimó la rapidez de reacción a partir del muestreo llevado a cabo en los primeros 30 minutos de reacción.

Finalmente, es importante diferenciar las medidas que se tomaron en cada investigación para atenuar las pérdidas por evaporación de acetato de etilo, tanto en las disoluciones del reactivo preparadas, como en el reactor por lotes. En este trabajo se procuró tener siempre cubiertas las disoluciones de acetato de etilo, ya fuera dentro de un recipiente con tapa o cubriéndolo con papel Parafilm®. Del mismo modo, se tuvo la precaución de que el reactor o los sistemas de reactores en los que se llevó a cabo la

saponificación estuvieran cerrados desde el instante en el que se alimentó el acetato de etilo, y así evitar la pérdida de este componente volátil hacia el ambiente.

3.2 Distribución de tiempos de residencia

En esta sección se muestra la distribución de tiempos de residencia que exhiben los matraces que se emplearon como reactores para la configuración en serie. Para facilitar el análisis de los resultados, se presenta una gráfica con los ejes de concentración y de tiempo adimensionales. Para ello se dividió la concentración en el efluente por la concentración del trazador introducida en la entrada, que en este caso fue una disolución de hidróxido de sodio 10 mM. Del mismo modo, se dividió la escala de tiempo por el valor del tiempo de residencia promedio del recipiente $\bar{\theta}$, que es igual al cociente del volumen de líquido (149 mL) por el flujo de alimentación (44 mL/min).

En la figura 3.8 se muestran las curvas de concentración contra tiempo medidas experimentalmente para el matraz que se utilizó como reactor. También se incluye la distribución de tiempos de residencia pronosticada para un CSTR y un PFR, las cuales fueron calculadas con base en la explicación expuesta en la sección 1.8 y a partir de los valores de volumen y flujo establecidos para el reactor real.

La respuesta experimental que exhibe el matraz empleado tiene un comportamiento muy semejante al esperado para un reactor ideal de tanque agitado. La distribución de tiempos de residencia del reactor real no es exactamente igual a la de un CSTR porque en los primeros minutos se observa un ligero retraso de los datos experimentales con respecto a la curva del modelo ideal. Este retraso en la respuesta del reactor se atribuye al tiempo muerto que pasa desde que ingresa la perturbación al recipiente hasta que se manifiesta la respuesta en el flujo de salida. A partir de este resultado, es posible establecer que el desempeño de los reactores empleados para construir el arreglo en serie es prácticamente el mismo que el que tendría un reactor de mezclado perfecto con las mismas propiedades de volumen y flujo del reactor real.

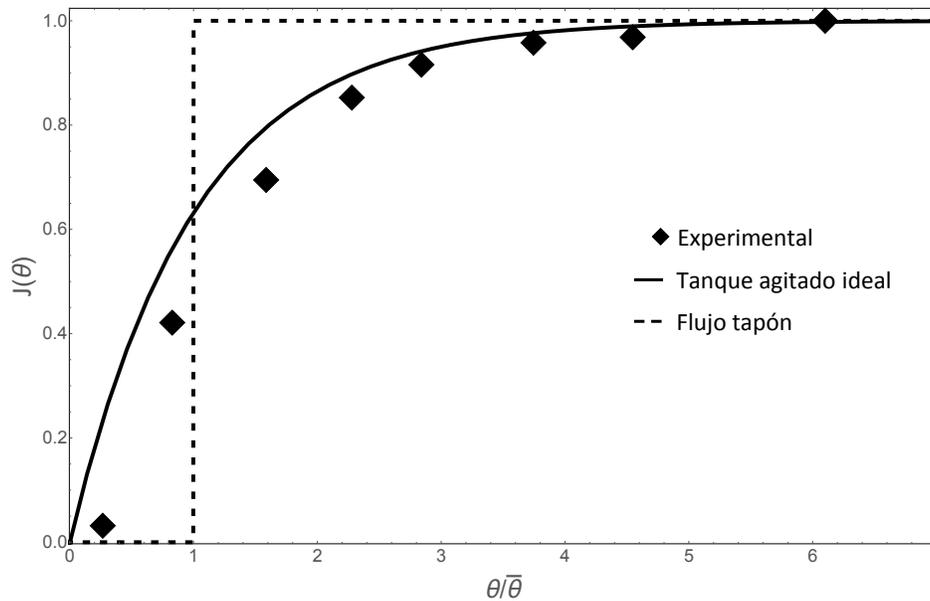


Figura 3.8: Curva de respuesta experimental del reactor empleado y la distribución esperada para dos reactores ideales.

3.3 Arranque y desarrollo del estado estacionario de un sistema de cuatro CSTR's en serie

En este apartado se muestra el arranque de la cascada de cuatro reactores tipo tanque agitado en serie y su evolución hacia el estado estacionario. Se realizaron seis arranques, los cuales serían perturbados al alcanzar el régimen permanente a través de las variables de flujo, concentración y temperatura. Los valores de estas variables en la alimentación durante los períodos de arranque y estado estacionario fueron los siguientes:

$$q_{0,s} = 44 \text{ mL}/\text{min}$$

$$C_{A,0,s} = C_{B,0,s} = 10 \text{ mM}$$

$$T_{0,s} = 24 \text{ }^\circ\text{C}$$

La figura 3.9 muestra los datos de concentración de NaOH en función del tiempo analizados a la salida del cuarto matraz que forma parte del tren de reactores en serie. En esta gráfica, la línea continua corresponde a la concentración teórica de salida del cuarto

reactor calculada a partir de las ecuaciones de balance de materia del componente B en estado transitorio, para lo cual fue necesario estimar en primer lugar como progresaba la conversión en cada reactor desde el momento en que se llenó cada recipiente hasta que estuvieron ocupados todos los recipientes, tomando las concentraciones de ese instante como las condiciones iniciales requeridas para calcular el perfil de concentración del cuarto reactor.

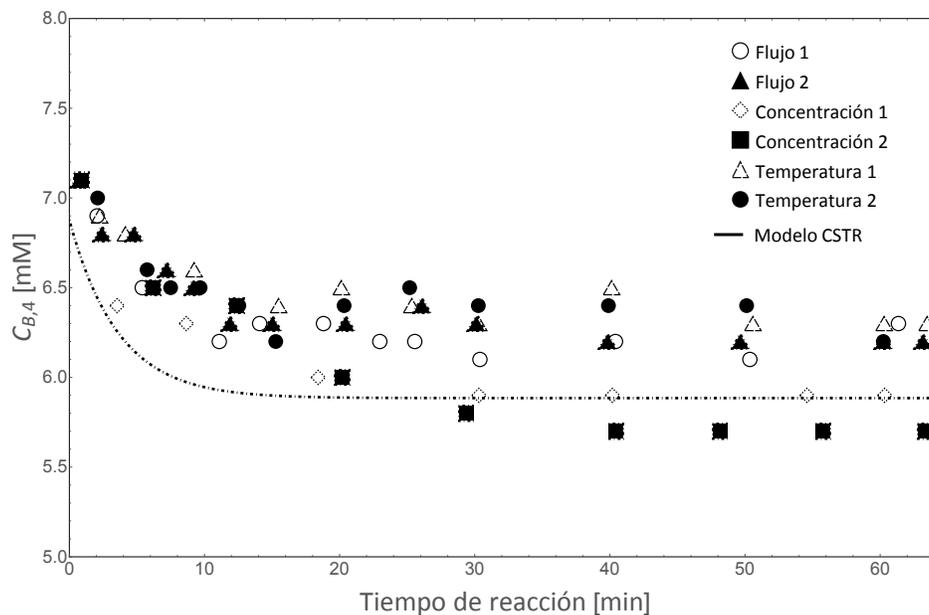


Figura 3.9: Operación de arranque y en estado estacionario del cuarto reactor.

Los diferentes conjuntos de datos de la figura 3.9 se derivan de haber arrancado el sistema bajo las mismas condiciones iniciales, por lo que las etiquetas asignadas a cada serie hacen referencia a la perturbación que sufrió el sistema después de haber alcanzado el estado estacionario. En la tabla 3.3 se presentan los valores de concentración de hidróxido de sodio ($C_{B,4,s}$), conversión porcentual de reactivo ($\% X_{4,s}$) y productividad de acetato de sodio (NaAc) en el efluente del cuarto reactor una vez que en el proceso se tiene el estado estacionario. La productividad de acetato de sodio se calcula con la ecuación 3.5.

$$Productividad\ NaAc = C_{B,0,s} \cdot X_{4,s} \cdot q_{0,s} \cdot PM_{NaAc} \quad (3.5)$$

En la ecuación 3.5, el parámetro PM_{NaAc} se refiere al peso molar del acetato de sodio, el cual corresponde a un valor de 82.0338 g/mol [70].

Las diferentes series de datos experimentales mostradas en la figura 3.9 muestran que la concentración de salida del cuarto reactor tiende hacia un valor de estado estacionario conforme pasaron los minutos, el cual se estableció aproximadamente 40 minutos después de que los cuatro reactores estuvieran operando simultáneamente. Adicionalmente la curva teórica de la concentración de salida del cuarto matraz predice de forma precisa el valor de estado estacionario medido experimentalmente en las seis corridas. Teniendo en consideración este último resultado, se decidió calcular la concentración de salida de cada matraz a partir de las ecuaciones de balance de materia para cuatro reactores CSTR conectados en serie en estado transitorio.

Tabla 3.3: Datos experimentales de concentración, conversión fraccional y productividad de acetato de sodio del cuarto reactor en estado estacionario.

Corrida	$C_{B,4,s}$ [mM]	% $X_{4,s}$	Productividad NaAc [mg/min]
Flujo 1	6.0	40	14.4
Flujo 2	6.2	38	13.7
Concentración 1	5.8	42	15.2
Concentración 2	5.7	43	15.5
Temperatura 1	6.3	37	13.4
Temperatura 2	6.3	37	13.4
Promedio	6.1	40	14.3

En la figura 3.10 se han trazado las trayectorias teóricas de concentración para cada reactor, lo que permite estimar las concentraciones y la conversión de salida en estado estacionario para cada matraz. Estos perfiles de concentración evidencian que el efluente de cada reactor posee cierto grado de conversión en el instante en que se termina de llenar el cuarto tanque, esto como resultado del tiempo de reacción que pasó desde que se comenzó a llenar el primer reactor hasta que salió la primer gota de fluido por el último matraz. En particular, el cuarto matraz presenta una conversión aproximada del

31 % en el momento en el que arranca la cascada de reactores en serie. La tabla 3.4 resume los valores de concentración y conversión a la salida de cada reactor una vez que se instauró el estado estacionario en los cuatro tanques.

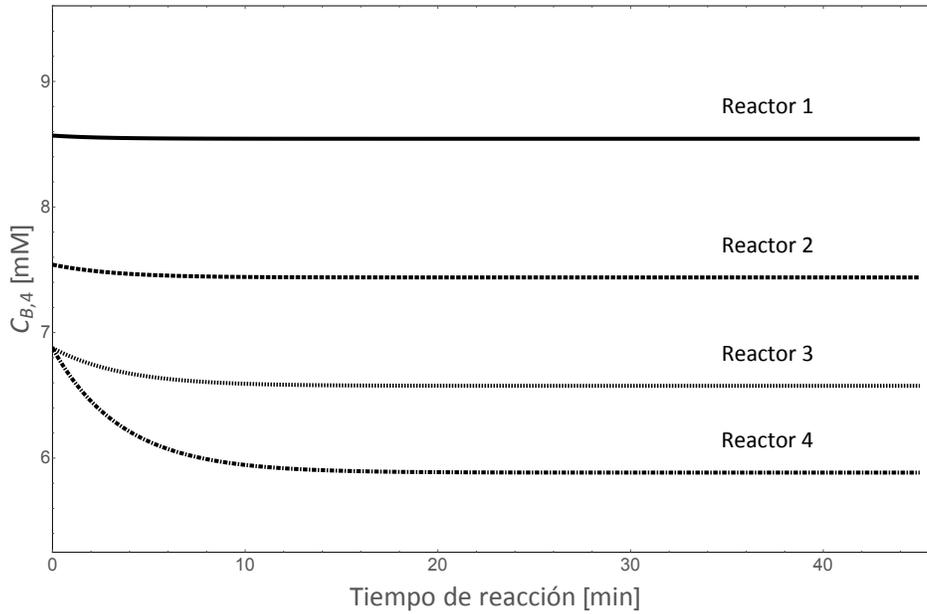


Figura 3.10: Curvas teóricas de concentración para el efluente de los cuatro reactores CSTR conectados en serie.

Tabla 3.4: Concentración y porcentaje de conversión en estado estacionario.

Reactor	$C_{B,j,s}$ [mM]	% $X_{j,s}$
1	8.54	14.6
2	7.44	25.6
3	6.57	34.3
4	5.88	41.2

3.4 Curvas de respuesta

En esta sección se muestra la respuesta del tren de reacción a tres tipos de perturbaciones en la entrada del primer reactor: flujo, temperatura y concentración. Se realizaron dos experimentos para cada variable de entrada, la cual consistió en insertar una función tipo escalón enfocada a aumentar la conversión global de salida. El seguimiento de la respuesta del sistema se realizó por medio de la concentración de hidróxido de sodio en la salida del cuarto reactor. No obstante, esta respuesta fue expresada como una concentración de **desviación** normalizada ($C'_{B,4}/M$), lo que quiere decir que la variable de desviación fue dividida por la magnitud del escalón inducido en la variable perturbada, esto con el fin de facilitar la comparación entre los distintos casos estudiados. Adicionalmente, se incluye el ajuste de los datos experimentales con un modelo de primer orden más tiempo muerto (POMTM), haciendo énfasis en el análisis de los valores de los parámetros del modelo para determinar la sensibilidad del proceso a cada una de las perturbaciones ocasionadas.

3.4.1 Perturbación del flujo de alimentación

Las curvas de respuesta del proceso mostradas en la figura 3.11 exhiben una respuesta negativa de la variable de desviación normalizada. Este fenómeno se debe a que al disminuir el flujo de alimentación aumenta el tiempo de residencia de los reactivos en cada reactor, provocando así un aumento en la conversión y en consecuencia el decremento de la concentración de los reactivos. Asimismo, al sistema le toma aproximadamente 60 minutos para alcanzar un nuevo estado estacionario, el cual corresponde a una respuesta final promedio de $-0.0625 \text{ mol min/L}^2$.

El ajuste realizado para ambas series de datos experimentales con un modelo de primer orden más tiempo muerto describe adecuadamente la respuesta en la concentración de salida del cuarto reactor. En la tabla 3.5 se desglosan los valores de los parámetros encontrados para cada corrida experimental con su intervalo de confianza del 95 % y el coeficiente de determinación del ajuste realizado, los cuales describen la respuesta del sistema a una perturbación de flujo.

Magnitud del cambio de la variable de perturbación:

$$\Delta q = -20 \frac{mL}{min}$$

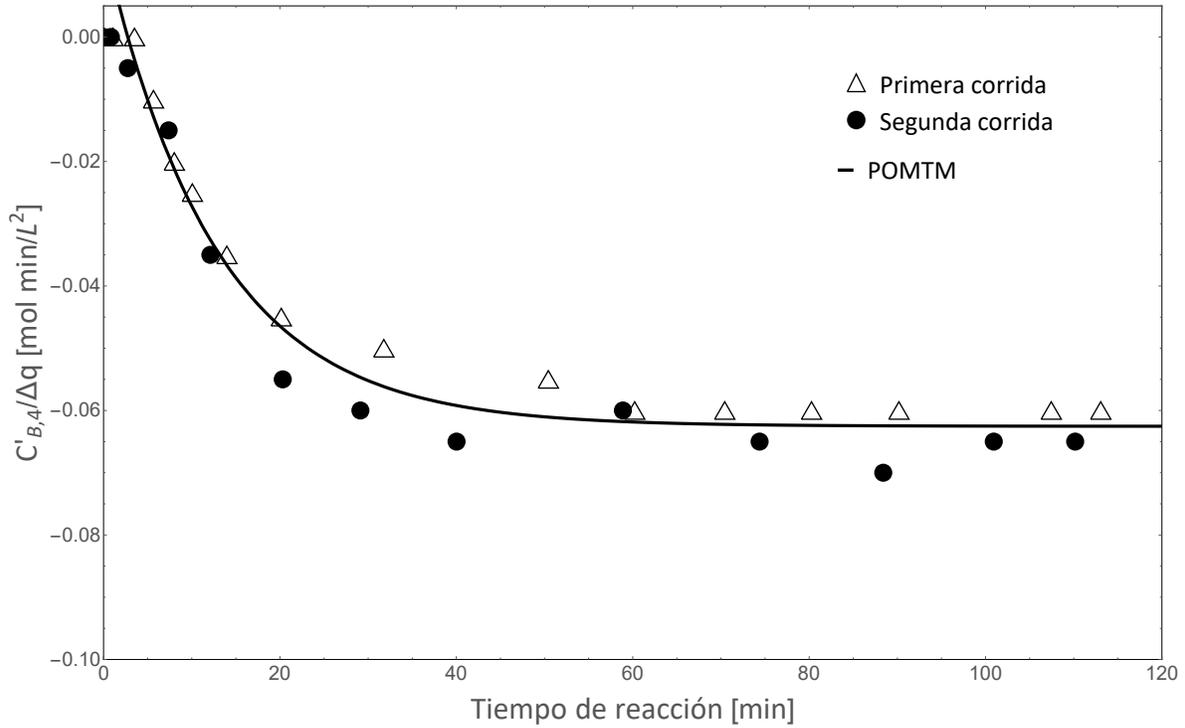


Figura 3.11: Curvas de respuesta experimentales y ajuste con un modelo de POMTM ante una perturbación escalón en el flujo de alimentación del primer reactor.

Tabla 3.5: Valores de los parámetros del modelo de POMTM.

Parámetro	Valor
K [$mol\ min/L^2$]	0.0625 ± 0.0026
τ [min]	12.7 ± 3.0
t_D [min]	2.75 ± 1.38
r^2	0.994

3.4.2 Perturbación de la temperatura de alimentación

La figura 3.12 muestra un descenso de la concentración de reactivo como respuesta a un escalón positivo en la temperatura de entrada del sistema, ya que un aumento de la temperatura favorece la rapidez de reacción. Además, el cuarto reactor alcanza un nuevo estado estacionario entre 40 y 60 minutos después de haber perturbado el primer reactor, logrando una respuesta final promedio de $-0.113 \text{ mM}/^{\circ}\text{C}$. La notable dispersión que existe entre ambos conjuntos de datos se atribuye a las variaciones de temperatura de la corriente de alimentación, ya que fue necesario calentar de forma intermitente los reactivos para procurar mantener la temperatura de alimentación en el valor de perturbación designado.

Magnitud del cambio de la variable de perturbación:

$$\Delta T = +15^{\circ}\text{C}$$

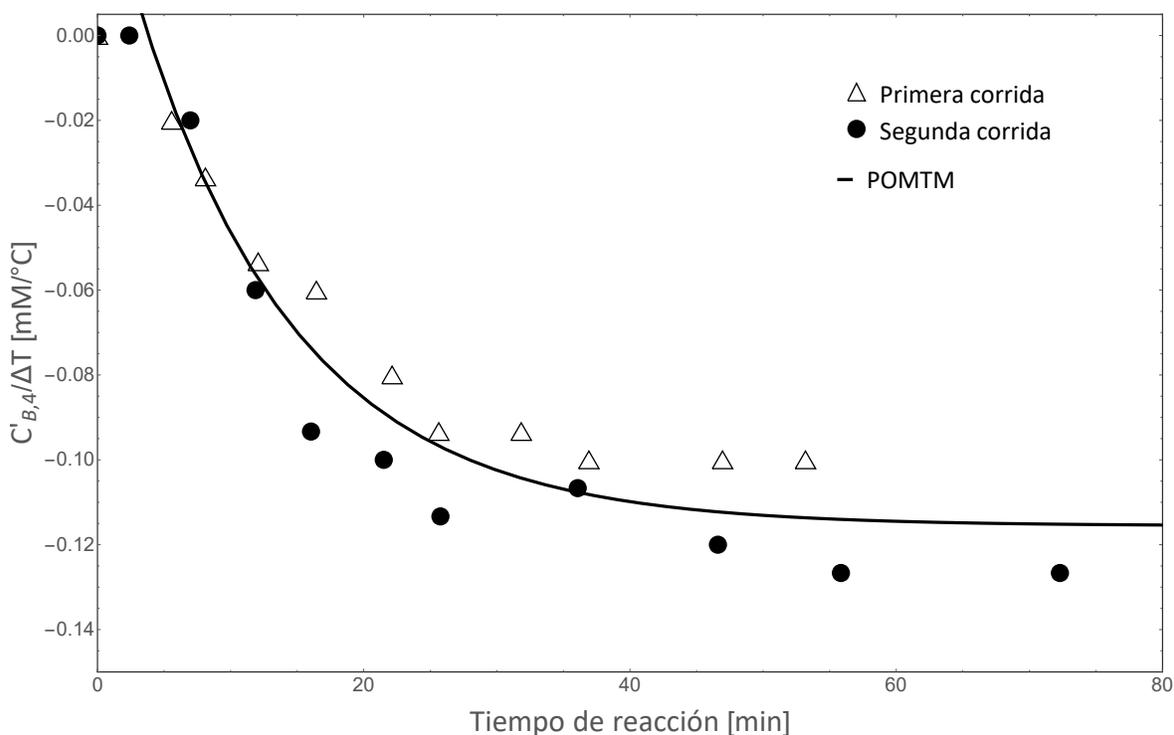


Figura 3.12: Curvas de respuesta experimentales y ajuste con un modelo de POMTM ante una perturbación escalón en la temperatura de alimentación del primer reactor.

En la tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos para describir la respuesta del sistema a una perturbación de temperatura.

Tabla 3.6: Valores de los parámetros del modelo de POMTM para describir la respuesta del sistema a una perturbación de temperatura.

Parámetro	Valor
$K [mM/^\circ C]$	0.116 ± 0.012
$\tau [min]$	12.0 ± 5.5
$t_D [min]$	3.82 ± 2.48
r^2	0.987

La línea continua de la figura 3.12 corresponde a un ajuste realizado con un modelo de primer orden más tiempo muerto. Los valores de los parámetros del modelo que ajustan mejor los datos experimentales son mostrados en la tabla 3.6, donde también está indicado el intervalo de confianza del 95 % de cada variable, además del coeficiente de determinación del modelo construido alrededor de la información experimental.

3.4.3 Perturbación en la composición de alimentación

En la figura 3.13 se comprueba que una disminución en la concentración de hidróxido de sodio en la entrada del primer reactor provoca un descenso en la concentración de reactivo en la salida del cuarto reactor, lo que en esencia se debe a que ingresaron menos moléculas de reactivo al sistema. A lo anterior hay que sumarle que la relación de moléculas de acetato de etilo con respecto a las de la base se va incrementando a partir del momento en el que se induce la perturbación, lo que se traduce en un aumento de la probabilidad de colisión entre una molécula de hidróxido de sodio con las moléculas de acetato de etilo. Por otro lado, se requieren alrededor de 50 minutos para tener un nuevo estado estacionario, lográndose una respuesta final promedio de -0.64. La tabla 3.7 muestra los valores de los parámetros de ajuste de un modelo de primer orden más tiempo muerto para los datos experimentales.

Magnitud del cambio de la variable de perturbación:

$$\Delta C_B = -5 \text{ mM}$$

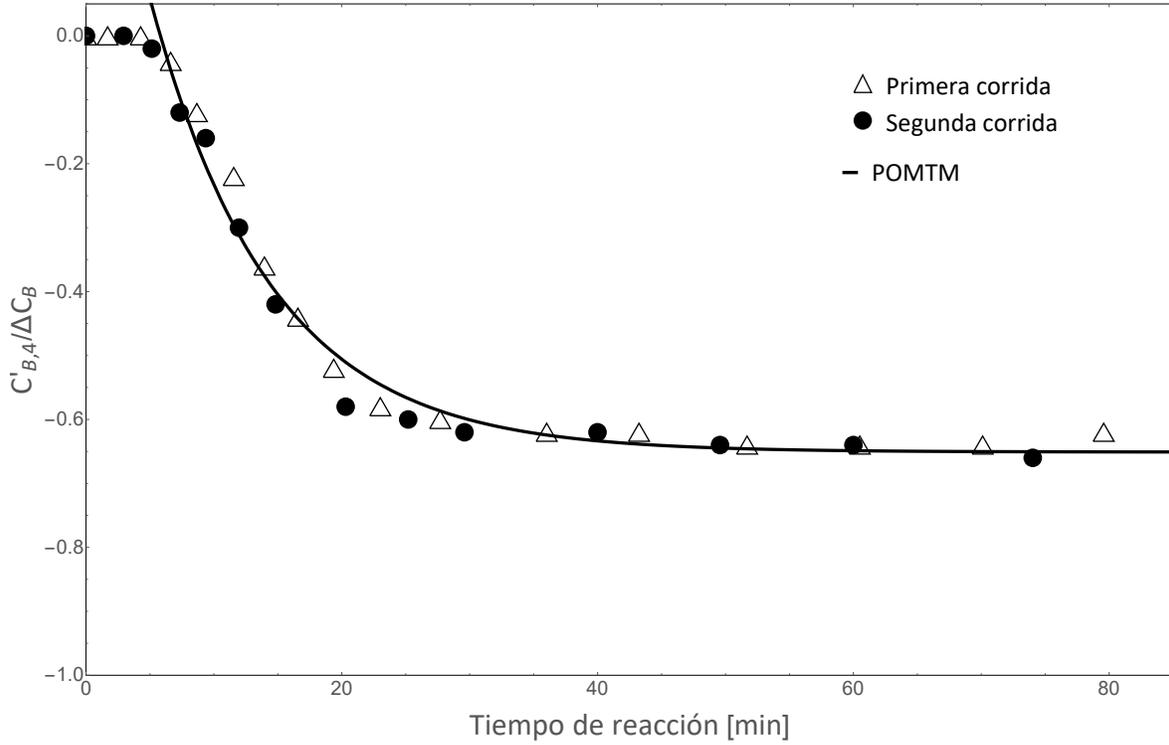


Figura 3.13: Curvas de respuesta experimentales y ajuste con un modelo de POMTM ante una perturbación escalón en la composición de alimentación del primer reactor.

Tabla 3.7: Valores de los parámetros del modelo de POMTM para describir la respuesta del sistema a una perturbación de la composición de entrada del primer reactor.

Parámetro	Valor
K	0.651 ± 0.024
τ [min]	9.45 ± 1.45
t_D [min]	5.81 ± 0.58
r^2	0.996

3.4.4 Análisis de la sensibilidad del sistema a las diferentes perturbaciones efectuadas

La tabla 3.8 resume los parámetros obtenidos para los modelos de primer orden más tiempo muerto que mejor describen las curvas de respuesta a las diferentes perturbaciones infligidas a la cascada de reactores. Con base en estos números, es posible determinar la influencia que tiene cada variable de perturbación en la respuesta del proceso. Con el fin de poder comparar los parámetros de ganancia encontrados para cada curva de respuesta, se han multiplicado estos valores por la magnitud del escalón inducido en la variable de entrada (M).

Tabla 3.8: Valores encontrados de los parámetros de un modelo de POMTM para reproducir la respuesta de una perturbación en la alimentación.

Perturbación	KM [mM]	τ [min]	t_D [min]
Δq	1.25	12.7	2.75
ΔT	1.73	12.0	3.82
ΔC_B	3.25	9.45	5.81

Comparando los valores del producto de la ganancia por la magnitud de la función escalón de cada perturbación, se puede notar que el sistema de reactores en serie posee una mayor sensibilidad al cambio en la concentración de B en la entrada del primer reactor, ya que el valor de KM resultó ser mayor para los experimentos en los que se alteró la composición de alimentación del primer matraz.

Por otro lado, el valor de la constante tiempo hallada para el caso en el que se perturbó la concentración de entrada es ligeramente menor que el de los otros dos casos, lo que quiere decir que la transición de un estado estacionario original a uno nuevo ocurre con mayor rapidez cuando se altera la composición de alimentación.

Finalmente, el tiempo muerto fue mayor para el caso en el que se perturbó la concentración de alimentación del primer reactor en comparación con los otros dos escenarios.

Lo anterior indica que las alteraciones de flujo y temperatura en la alimentación de la cascada de reactores inducen cambios que se propagan exclusivamente por mecanismos convectivos, provocando un retraso que se suele denominar tiempo muerto debido a flujo. Por el contrario, el valor más alto de tiempo muerto encontrado para el caso en el que se perturbó la concentración de alimentación del primer reactor se atribuye a que los cambios de composición en cada reactor son difundidos lentamente a través de las diferentes capacitancias, lo cual depende de la agitación de los elementos de fluido dentro de cada tanque así como de la reducción de la probabilidad de colisión para las moléculas de hidróxido de sodio al disminuir la concentración de este reactivo.

3.5 Simulación numérica de las curvas de respuesta del sistema de reactores en serie

Con el fin de comparar la respuesta experimental de la cascada de reactores con la predicción numérica de los modelos linealizados desarrollados en las secciones 1.9, se ha modelado el comportamiento dinámico del sistema de reactores por medio de diagramas de bloques basados en las funciones de transferencia y las variables características del proceso construidos en Simulink® de MATLAB®.

3.5.1 Respuesta a un cambio escalón en el flujo de entrada

Las ecuaciones que describen la respuesta de cada uno de los reactores en serie desarrolladas a partir de la expresión 1.88 son las siguientes:

$$\bar{C}_{B,1}(s) = G_{\mu,\Phi,1}(s)\bar{q}_0(s) \quad (3.6)$$

$$\bar{C}_{B,2}(s) = G_{\mu,X,2}(s)\bar{C}_{B,1}(s) + G_{\mu,\Phi,2}(s)\bar{q}_1(s) \quad (3.7)$$

$$\bar{C}_{B,3}(s) = G_{\mu,X,3}(s)\bar{C}_{B,2}(s) + G_{\mu,\Phi,3}(s)\bar{q}_2(s) \quad (3.8)$$

$$\bar{C}_{B,4}(s) = G_{\mu,X,4}(s)\bar{C}_{B,3}(s) + G_{\mu,\Phi,4}(s)\bar{q}_3(s) \quad (3.9)$$

Es posible reducir este sistema de ecuaciones a una sola expresión (Ver Anexo 2), la cual relaciona la concentración de salida del cuarto tanque con la perturbación en el flujo de entrada, lo cual viene dado por la ecuación 3.10.

$$\bar{C}_{B,A}(s) = G_F(s)\bar{q}_0(s) \quad (3.10)$$

donde $G_F(s)$ representa una función de transferencia que depende de las funciones de transferencia de las ecuaciones 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9. Con base en la expresión 3.10 y los valores de los parámetros involucrados en cada función de transferencia es posible construir diagrama de bloques en Simulink®, el cual reproduce la respuesta dinámica del sistema a una perturbación en el flujo de alimentación (Figura 3.14).

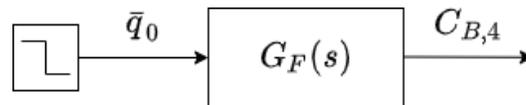


Figura 3.14: Diagrama de bloques del modelo linealizado para describir la respuesta a una perturbación en el flujo de alimentación.

El resultado de la simulación al introducir un escalón de -20 mL/min es mostrado en la figura 3.15.

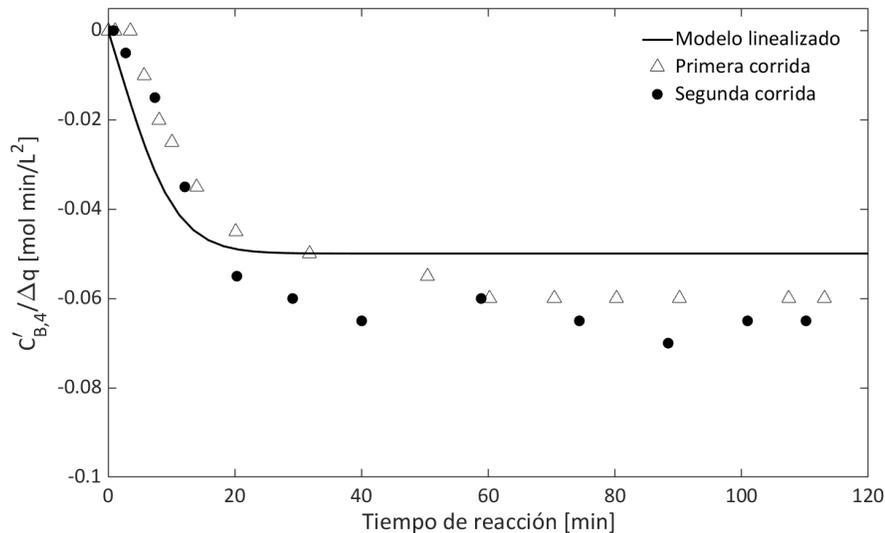


Figura 3.15: Comparación de la respuesta experimental con la solución del modelo linealizado para una perturbación en el flujo de alimentación.

3.5.2 Respuesta a un cambio escalón en la temperatura de entrada

El sistema de ecuaciones usadas para describir la respuesta de la concentración de salida del cuarto reactor a un cambio escalón en la temperatura de alimentación del primer reactor, con base en el modelo descrito por las ecuaciones 1.103 y 1.118, es el siguiente:

$$\bar{C}_{B,1}(s) = -G_{\mu,\Omega,1}(s)\bar{T}_1(s) \quad (3.11)$$

$$\bar{T}_1(s) = G_{\varepsilon,X,1}(s)\bar{C}_{B,1}(s) + G_{\varepsilon,\Omega,1}(s)\bar{T}_0(s) \quad (3.12)$$

$$\bar{C}_{B,2}(s) = G_{\mu,X,2}(s)\bar{C}_{B,1}(s) - G_{\mu,\Omega,2}(s)\bar{T}_2(s) \quad (3.13)$$

$$\bar{T}_2(s) = G_{\varepsilon,X,2}(s)\bar{C}_{B,2}(s) + G_{\varepsilon,\Omega,2}(s)\bar{T}_1(s) \quad (3.14)$$

$$\bar{C}_{B,3}(s) = G_{\mu,X,3}(s)\bar{C}_{B,2}(s) - G_{\mu,\Omega,3}(s)\bar{T}_3(s) \quad (3.15)$$

$$\bar{T}_3(s) = G_{\varepsilon,X,3}(s)\bar{C}_{B,3}(s) + G_{\varepsilon,\Omega,3}(s)\bar{T}_2(s) \quad (3.16)$$

$$\bar{C}_{B,4}(s) = G_{\mu,X,4}(s)\bar{C}_{B,3}(s) - G_{\mu,\Omega,4}(s)\bar{T}_4(s) \quad (3.17)$$

$$\bar{T}_4(s) = G_{\varepsilon,X,4}(s)\bar{C}_{B,4}(s) + G_{\varepsilon,\Omega,4}(s)\bar{T}_3(s) \quad (3.18)$$

Lo cual puede ser reducido a la siguiente expresión en la que se incorpora una función global de transferencia del proceso G_T (Ver Anexo 2):

$$\bar{C}_{B,4}(s) = G_T(s)\bar{T}_0(s) \quad (3.19)$$

A partir de la cual se puede construir el diagrama de bloques del proceso, el cual aparece en la figura 3.16.

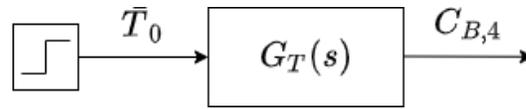


Figura 3.16: Diagrama de bloques del modelo linealizado para describir la respuesta a una perturbación en la temperatura de alimentación.

La figura 3.17 compara la solución numérica del sistema linealizado con los datos recabados en dos corridas experimentales al haber inducido un cambio escalón en la temperatura de entrada del primer reactor con una magnitud de 15 °C.

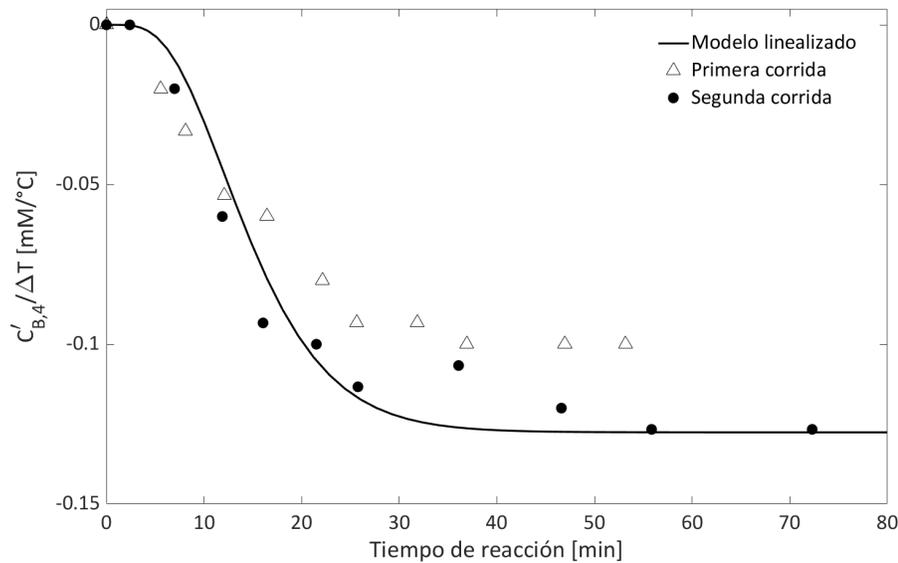


Figura 3.17: Comparación de la respuesta real con la solución del modelo linealizado para una perturbación en la temperatura de la alimentación.

3.5.3 Respuesta a un cambio escalón en la composición de alimentación

De acuerdo al modelo desarrollado en la subsección 1.9.3, la respuesta de la cascada de reactores en serie a un cambio en la concentración de hidróxido de sodio en la entrada del primer reactor puede ser descrita por las siguientes ecuaciones:

$$\bar{C}_{B,1}(s) = G_{\beta,X,1}(s)\bar{C}_{B,0}(s) \quad (3.20)$$

$$\bar{C}_{A,1}(s) = -G_{\alpha,X,1}(s)\bar{C}_{B,1}(s) \quad (3.21)$$

$$\bar{C}_{B,2}(s) = G_{\beta,X,2}(s)\bar{C}_{B,1}(s) - G_{\beta,\Psi,2}(s)\bar{C}_{A,1}(s) \quad (3.22)$$

$$\bar{C}_{A,2}(s) = G_{\alpha,\Psi,2}(s)\bar{C}_{A,1}(s) - G_{\alpha,X,2}(s)\bar{C}_{B,2}(s) \quad (3.23)$$

$$\bar{C}_{B,3}(s) = G_{\beta,X,3}(s)\bar{C}_{B,2}(s) - G_{\beta,\Psi,3}(s)\bar{C}_{A,2}(s) \quad (3.24)$$

$$\bar{C}_{A,3}(s) = G_{\alpha,\Psi,3}(s)\bar{C}_{A,2}(s) - G_{\alpha,X,3}(s)\bar{C}_{B,3}(s) \quad (3.25)$$

$$\bar{C}_{B,4}(s) = G_{\beta,X,4}(s)\bar{C}_{B,3}(s) - G_{\beta,\Psi,4}(s)\bar{C}_{A,3}(s) \quad (3.26)$$

$$\bar{C}_{A,4}(s) = G_{\alpha,\Psi,4}(s)\bar{C}_{A,3}(s) - G_{\alpha,X,4}(s)\bar{C}_{B,4}(s) \quad (3.27)$$

Lo que equivale a la siguiente expresión:

$$\bar{C}_{B,4}(s) = G_X(s)\bar{C}_{B,0}(s) \quad (3.28)$$

Donde $G_X(s)$ es una función compuesta por las funciones de transferencia de todo el sistema (Ver Anexo 2). El diagrama de bloques construido a partir de esta expresión se muestra en la figura 3.18

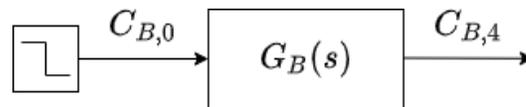


Figura 3.18: Diagrama de bloques del modelo linealizado para describir la respuesta a una perturbación en la composición de alimentación.

La figura 3.19 contrasta la predicción del modelo linealizado con las curvas de respuesta experimentales como respuesta a una perturbación en la concentración de hidróxido de sodio de -5 mM en la entrada del primer reactor.

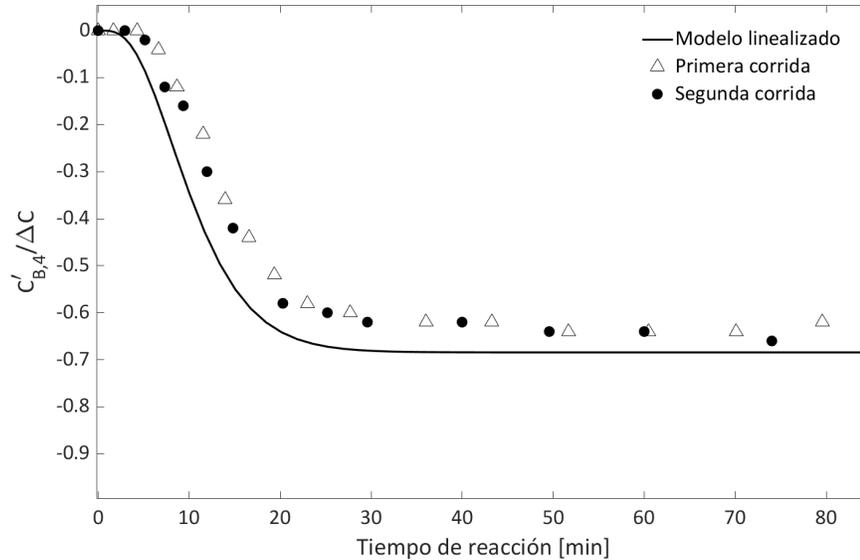


Figura 3.19: Comparación de la respuesta real con la solución del modelo linealizado para una perturbación en la composición de la alimentación.

3.6 Implementación del sistema de control

Hasta este punto se ha estudiado el comportamiento dinámico de una cascada de reactores en serie ante diferentes perturbaciones en la entrada principal del sistema. El siguiente nivel de diseño del proceso consiste en analizar cual es la configuración de control más adecuada para satisfacer los requerimientos técnicos de seguridad, de regulación ambiental y económicos en un escenario en el que el proceso está expuesto a distintos tipos de perturbaciones externas.

Se implementará un sistema de control hacia atrás (*feedback control*), el cual está representado por el lazo de control de la figura 3.20. La variable monitoreada \bar{Y} , la cual en este caso coincide con el objetivo de control, corresponde a la concentración de desviación de hidróxido de sodio en la salida del último reactor en cascada $C_{B,4}$. Al considerar las diferentes variables de entrada y de salida del proceso químico que se está analizando, se puede establecer que la variable manipulada más apropiada para controlar el proceso es el flujo de alimentación del primer reactor q_0 . Para demostrar la efectividad de esta decisión, se examinará el desempeño del sistema de control a la influencia de una perturbación externa \bar{d} (Problema regulador) y a un cambio en el objetivo de control

\bar{Y}_{SP} (Problema del servocontrol). En el caso de la perturbación externa (también llamada carga del proceso) puede tratarse de un incremento en la temperatura de la corriente de alimentación o de una variación en la composición del flujo de entrada del primer reactor del sistema en serie. Asimismo, se considerarán dos tipos de controladores: (a) un controlador proporcional sintonizado a partir del método de la curva de respuesta [54] y (b) un controlador PID sintonizado de forma automatizada con la herramienta *PID Tuner App* de Simulink®, la cual ejecuta un método basado en funciones de transferencia.

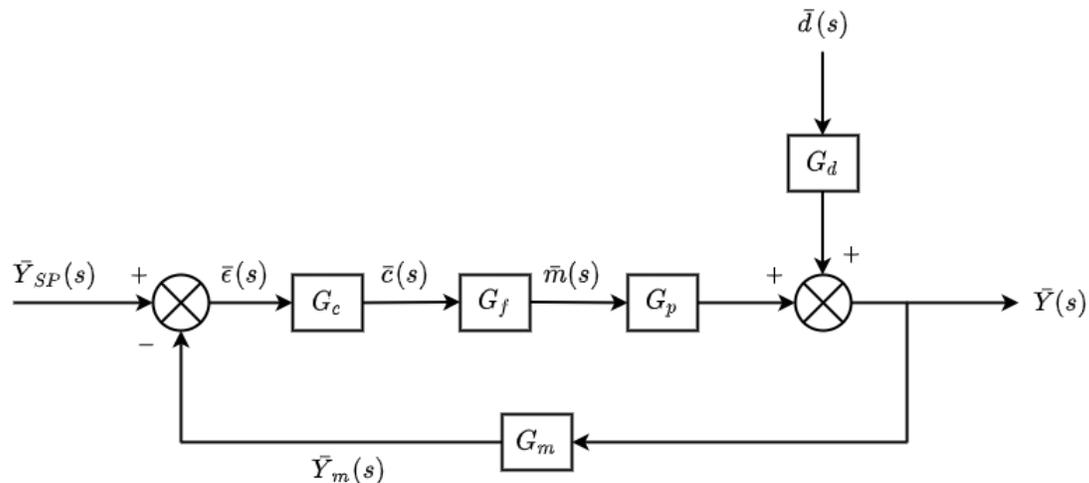


Figura 3.20: Lazo de control hacia atrás. Adaptado de Stephanopoulos (1984) [55].

Para sintonizar el control proporcional se requieren los parámetros de la curva de respuesta producida a partir de una perturbación tipo escalón en el flujo volumétrico de alimentación 3.5. Estos números son introducidos en la correlación propuesta por Cohen y Coon [55] para estimar el valor de la ganancia proporcional 3.29.

$$K_c = \frac{1}{K} \frac{\tau}{t_D} \left(1 + \frac{t_D}{3\tau} \right) \quad (3.29)$$

Con lo cual, el valor de la ganancia del controlador proporcional calculada con base en las curvas de respuesta experimentales es:

$$K_c = \left(\frac{1}{0,0625 \frac{\text{mol min}}{L^2}} \right) \left(\frac{12,7 \text{ min}}{2,75 \text{ min}} \right) \left(1 + \frac{2,75 \text{ min}}{3(12,7 \text{ min})} \right) = 79,3 \frac{\text{mol min}}{L^2}$$

Con el fin de comparar los valores calculados con los valores de los parámetros del controlador PID sintonizados de manera automatizada con el *PID Tuner* de Simulink®, la

tabla 3.9 muestra los resultados obtenidos a partir de la implementación de la herramienta computacional. Las variables P , I , D y N son los parámetros sujetos a sintonización de acuerdo con un modelo PID tradicional con filtro en la derivada 3.30, que a su vez están relacionados con los parámetros K_c , τ_I y τ_D relativos a la salida del controlador PID de acuerdo con las ecuaciones 3.31, 3.32, 3.33 y 3.34.

Tabla 3.9: Valores de sintonización del controlador PID estimados de forma automática.

Parámetro	Valor de sintonización
P	35510
I	8159
D	15130
N	0.7698

$$G_c(s) = P + \frac{I}{s} + \frac{Ds}{Ns + 1} \quad (3.30)$$

$$G_c(s) = K_c \left(1 + \frac{1}{\tau_I s} + \tau_D s \right) \quad (3.31)$$

$$P = K_c \quad (3.32)$$

$$I = \frac{K_c}{\tau_I} \quad (3.33)$$

$$D = K_c \tau_D \quad (3.34)$$

Los parámetros sintonizados automáticamente son introducidos en el bloque *PID* de Simulink® siguiendo las instrucciones del cuadro de diálogo que aparece en la figura 3.21.

Por añadidura, y con el fin de simplificar el estudio del sistema de control, se supondrá que tanto el elemento final de control (que puede ser una válvula para controlar el flujo) como el medidor son ideales. Esto conlleva que $G_f = G_m = 1$.

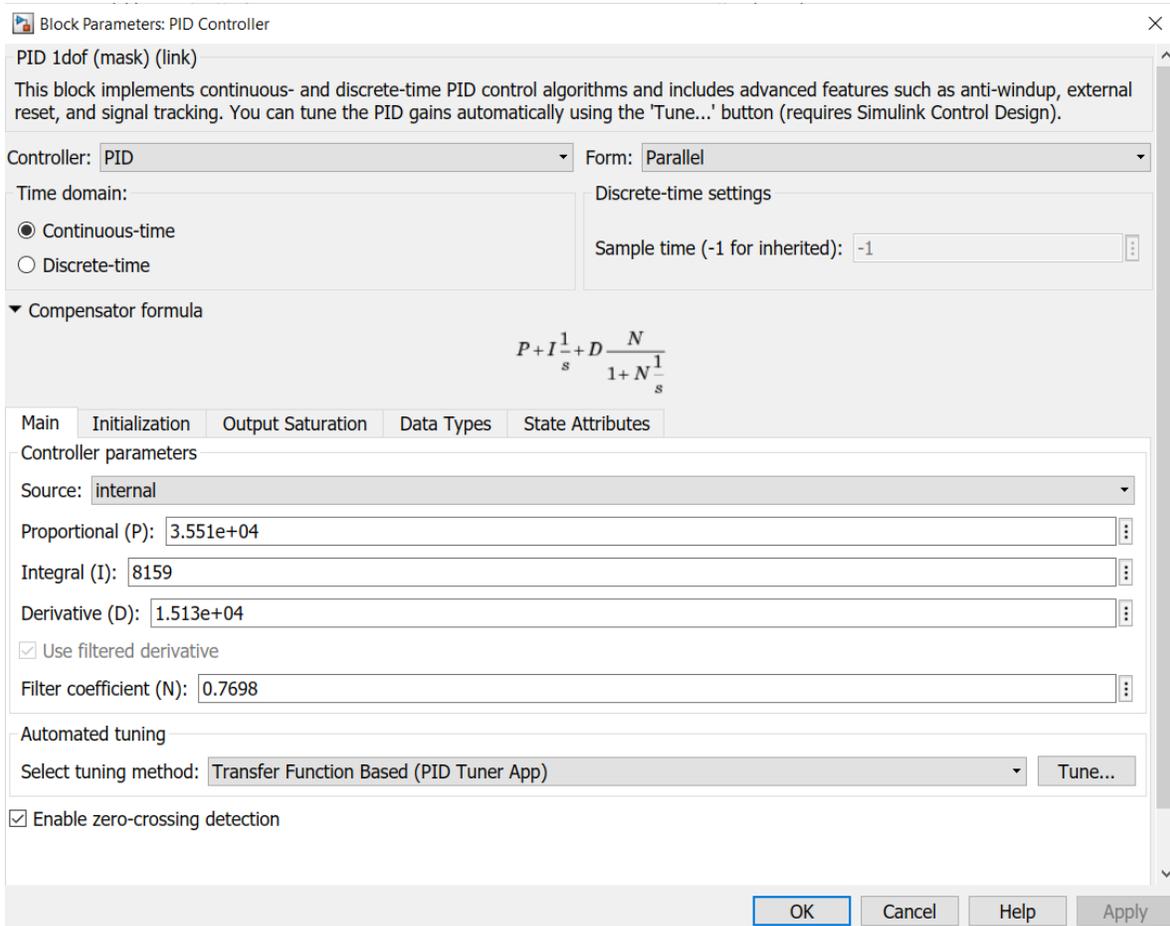


Figura 3.21: Cuadro de diálogo de Simulink® en el que se introducen los parámetros del controlador PID y desde donde se habilita la sintonización automatizada.

3.6.1 Eliminación del efecto de perturbaciones externas

Incremento repentino de la temperatura de alimentación

Se supone que un sistema de cuatro reactores tipo tanque agitado conectados en serie han alcanzado el estado estacionario. De pronto, la corriente que alimenta al primer tanque presenta un incremento de temperatura $T'_0 = 1,5 \text{ }^\circ\text{C}$. ¿Cuál será la respuesta del lazo de control? ¿El sistema es estable? Y si lo es, ¿El objetivo de control regresa el

valor de diseño?

Para plantear este problema, se requiere establecer que la función de transferencia G_p es igual a G_F (Ecuación 4.11), ya que la variable manipulada es el flujo de entrada al primer reactor q_0 . De la misma manera, la función de transferencia de la perturbación G_d corresponde a la función global de transferencia G_T , la cual guarda la relación entre la temperatura de entrada del primer tanque y la concentración de salida del último reactor 4.48. La figura 3.22 exhibe el lazo de control construido en Simulink® para apreciar la respuesta a un cambio escalón en la temperatura de alimentación de 1.5 °C y para el que se consideró un controlador proporcional.

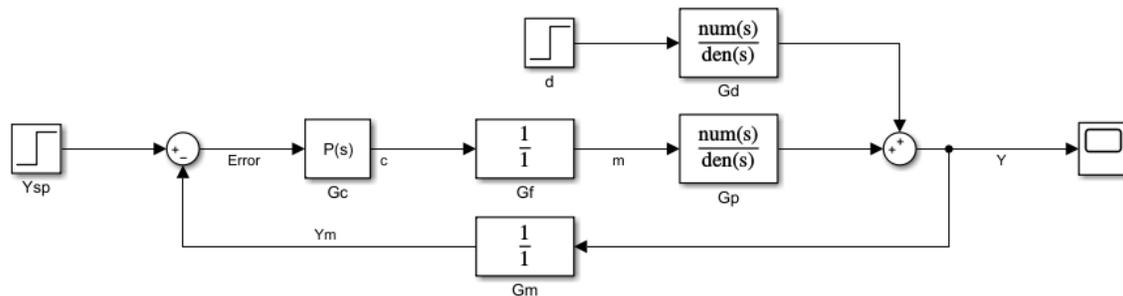


Figura 3.22: Diagrama de bloques de un lazo de control con controlador proporcional puro.

La figura 3.23 muestra la respuesta del controlador proporcional y del PID a una entrada tipo escalón en la temperatura de la alimentación del primer reactor. Como se puede ver, ambas respuestas son estables, ya que en los dos casos se alcanza una respuesta última. No obstante, la principal diferencia radica en que el sistema controlado con el PID regresa al estado estacionario original, mientras que el lazo de control proporcional produce un *offset* (Diferencia entre la respuesta final y el *set point*). A pesar de que la respuesta del PID presenta una pequeña oscilación, lo cierto es que éste hace que el proceso retorne al nivel de operación requerido en poco más de 30 minutos, mientras que el control proporcional lo hace en más de 40 minutos.

Cambio repentino en la composición de alimentación

Partiendo que es una cascada de cuatro reactores en serie que ha alcanzado el régimen permanente, en un instante dado se produce una perturbación en la corriente

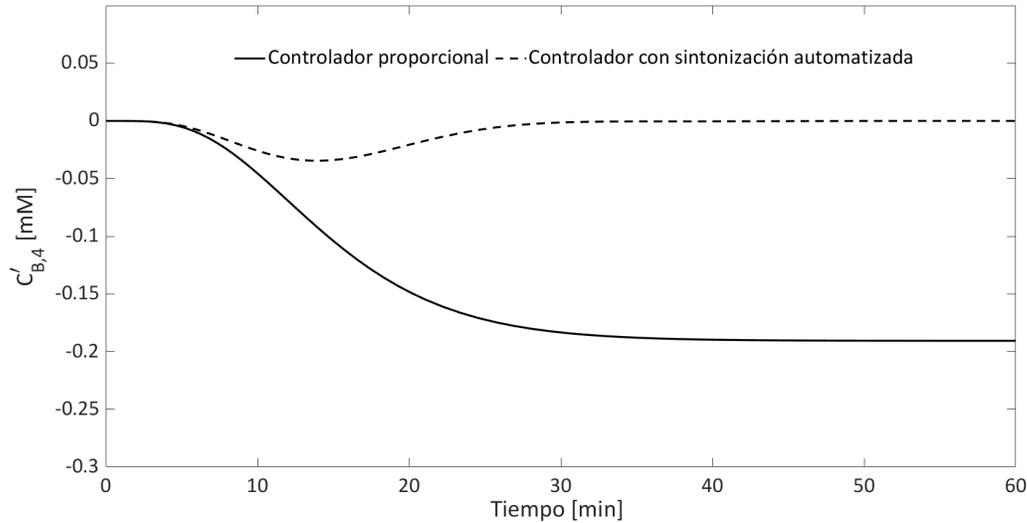


Figura 3.23: Respuesta de un control proporcional puro y de un PID a un escalón en la temperatura de la alimentación de +1.5. °C

de alimentación del primer reactor que consiste en un incremento en la concentración inicial de hidróxido de sodio del 10%. Esto se traduce como una carga del proceso equivalente a $C'_{B,0} = -1 \text{ mM}$.

Para simular este proceso es preciso construir un lazo de control en el que la función global de transferencia G_X sea asignada a G_d , teniendo en mente que la primera relaciona la respuesta en la concentración de salida del cuarto reactor ($C'_{B,4}$) con los cambios de concentración de B en la entrada del primer tanque ($C'_{B,0}$).

En la figura 3.24 se puede visualizar el diagrama de bloques del sistema de control elaborado en Simulink®, en particular en aquel en el que se consideró un controlador PID y al cual se introdujo una función escalón de 1 mM en la señal correspondiente a la entrada de la concentración de hidróxido de sodio. El desempeño del controlador proporcional y del controlador PID para el escenario propuesto son contrastados en la figura 3.25. Ahí se revela que las respuestas generadas por ambas estrategias de control son estables. Sin embargo, y como era de esperarse, el controlador proporcional dá origen a un *offset*, mientras que el PID propicia que el proceso químico vuelva al estado estacionario original. De igual modo, el proceso gobernado por el controlador PID retorna al estado estacionario en 50 minutos, en tanto que el proporcional puro alcanza un nuevo

estado estacionario en cerca de 60 minutos.

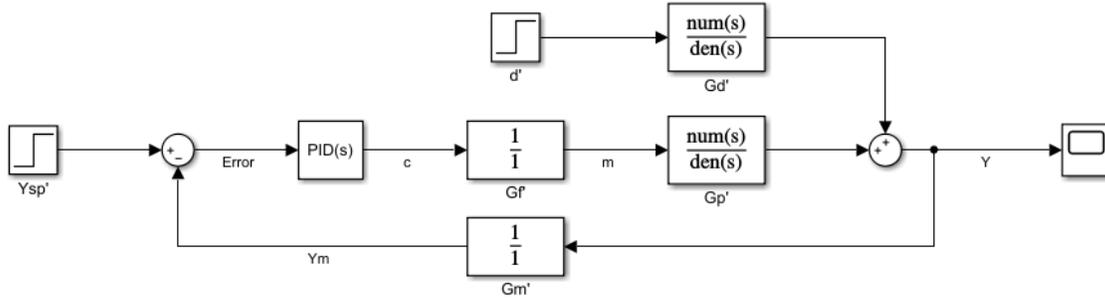


Figura 3.24: Diagrama de bloques de un lazo de control con un controlador PID.

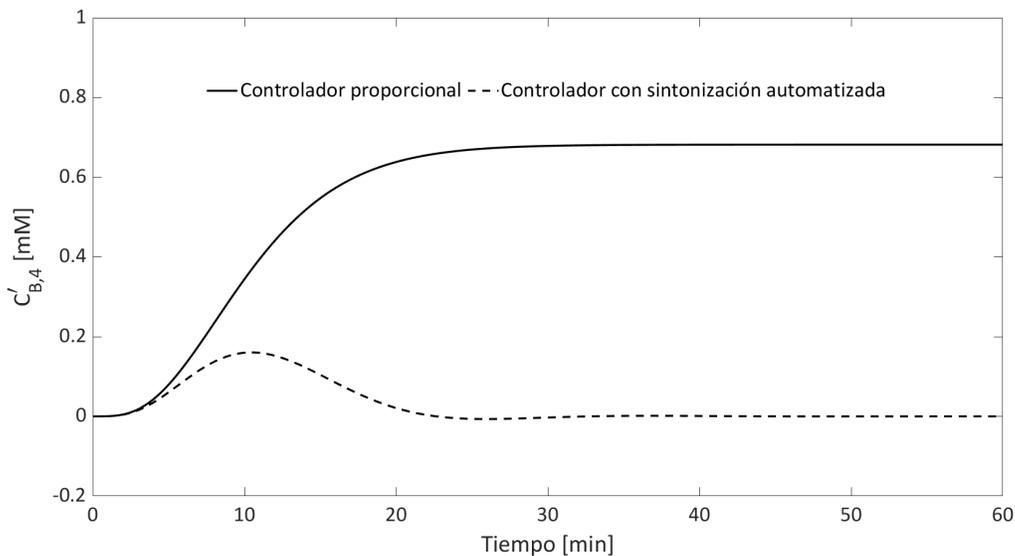


Figura 3.25: Respuesta de un control proporcional puro y de un PID a un escalón en la concentración de alimentación de +1 mM.

Reconfiguración del valor del *set point*

Una vez que se ha analizado la reacción del controlador proporcional y del PID a una carga de proceso en la temperatura y concentración de entrada del sistema, se puede concluir que el segundo resulta ser más efectivo para el control del proceso químico de estudio. Con esto en mente, se procede a indagar el desempeño del controlador PID ante un cambio en el *set point* (\bar{Y}_{SP}).

En un escenario en el que se debe salvaguardar la seguridad y el bienestar de los operadores de la planta y de las instalaciones, en el que resulta necesario satisfacer los niveles de producción y de pureza requeridos, en donde más que nunca resulta imprescindible acatar las normas de regulación ambiental y en el que por supuesto que debe existir una sinergia con las condiciones del mercado, la disponibilidad de las materias primas y la demanda de los productos, resulta inevitable pensar que en algún momento dado se requerirá modificar el *set-point* del proceso químico, que es nada más y nada menos que el valor de diseño designado para la variable objetivo, que en este caso corresponde a la concentración de B en el efluente del tren de reacción.

Se va a conjeturar que se necesita incrementar la productividad de acetato de sodio en la salida de la cascada de tanques agitados que se ha estado analizando en el presente trabajo. Después de calcular el cambio requerido para lograr la meta de producción proyectada, resulta plausible decantarse por introducir una entrada escalón en el *set-point* equivalente a $Y'_{SP} = +0,5 \text{ mM}$. La figura 3.26 muestra la reacción del controlador PID a la modificación del *set-point*. Aquí se puede observar que la respuesta presenta un disparo o *overshoot* a los diez minutos de haber transmitido la renovación del objetivo de control. También se puede observar que el proceso químico logra satisfacer los nuevos requerimientos de conversión 50 minutos después de haber generado un cambio en el *set-point*.

Una vez que el sistema alcanza el nuevo estado estacionario, se mide el valor de desviación del flujo volumétrico en este nuevo régimen, recordando que esta variable constituye la variable manipulada para lograr la acción de control, y que corresponde a $q'_0 = +10 \text{ mL/min}$. Con este dato, el cambio en el *set-point* ($C'_{B,4}$) y los valores de estado estacionario $C_{B,4,s}$ y $q_{0,s}$, es posible calcular la productividad de acetato de sodio en el nuevo estado estacionario a partir de la ecuación 3.5.

$$\text{Productividad NaAc} = C_{B,0} \cdot X_4 \cdot q_0 \cdot PM_{NaAc}$$

$$\text{Productividad NaAc} = C_{B,0} \cdot \left(1 - \frac{C_{B,4}}{C_{B,0}}\right) \cdot q_0 \cdot PM_{NaAc}$$

$$\text{Productividad NaAc} = (C_{B,0} - C_{B,4}) \cdot q_0 \cdot PM_{\text{NaAc}}$$

$$\text{Productividad NaAc} = (10 - 6,38) \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \left(0,054 \frac{\text{L}}{\text{min}} \right) \left(82,0338 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \right) = 16,0 \frac{\text{mg}}{\text{min}}$$

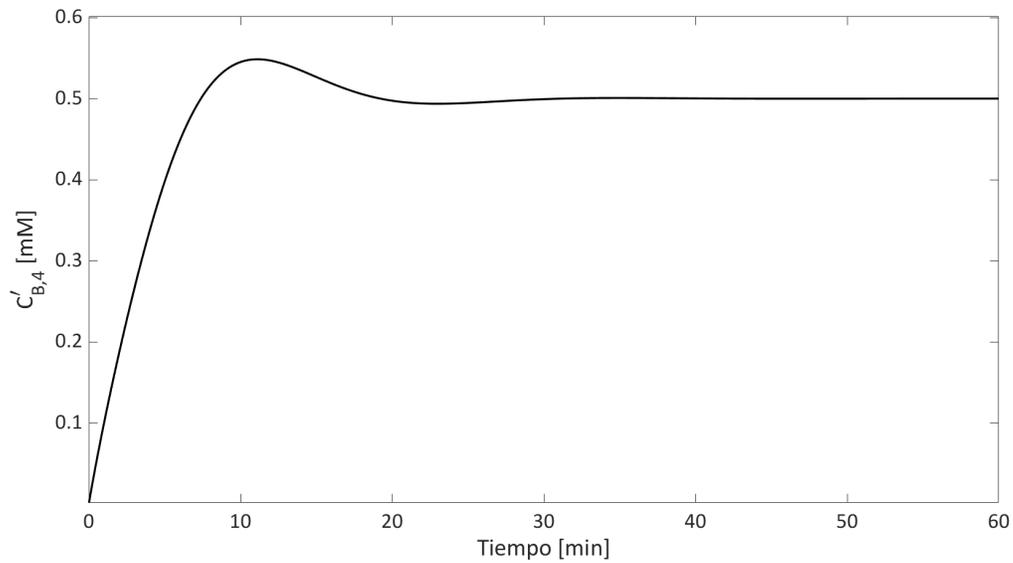


Figura 3.26: Respuesta del controlador PID a un cambio en el *set-point* de +0.5 mM.

4. Propuesta de guion experimental

Objetivo académico

- Que el alumno reconozca el efecto de la perturbación de una variable de entrada sobre una variable de respuesta en un sistema de orden superior, de forma que pueda deconstruir el comportamiento dinámico de un sistema de reactores en serie y que haga uso de la información recabada para formular soluciones a problemas periféricos.

Problema

Identificar los parámetros de un modelo de primer orden más tiempo muerto que describen la respuesta dinámica de un arreglo de reactores en serie cuando se realiza una perturbación en la composición de alimentación.

Parte experimental

Material, equipo y reactivos

Tabla 4.1: Por grupo

Acetato de etilo
Hidróxido de sodio 1 N
Ácido clorhídrico 1 N
Fenolftaleína
1 termómetro de mercurio
1 matraz aforado de 500 mL
Bolsa de mangueras

Tabla 4.2: Por equipo

4 reactores con un volumen nominal de 120 mL
4 tapones septum
1 cronómetro
1 pipeta de 10 mL
1 pipeta de 2 mL
3 matraces aforados de 1 L
4 vasos de precipitado de 1 L
5 soportes universales
5 pinzas de nuez
1 bureta de 25 mL
1 T de vidrio
3 conectores para manguera
1 bomba peristáltica
6 matraces Erlenmeyer de 50 mL
1 probeta de 10 mL
1 probeta de 100 mL
4 agitadores magnéticos
4 jeringas de 5 mL
1 parrilla de agitación de 4 plazas
1 termómetro

Desarrollo experimental

1. Medir el volumen de líquido que puede almacenar cada reactor utilizando las buretas y agua corriente, tomando como punto de referencia la boquilla de salida de cada recipiente.
2. Preparar las siguientes disoluciones:
 - 2 L de acetato de etilo 0.02 M (por equipo)
 - 1 L de hidróxido de sodio 0.02 M (por equipo)
 - 1 L de hidróxido de sodio 0.01 M (por equipo)
 - 500 mL de ácido clorhídrico 0.005 M (Por grupo)

Agregar dos gotas de fenolftaleína a las disoluciones de hidróxido de sodio.

3. Montar el equipo como se muestra en la figura 4.1 con las disoluciones de hidróxido de sodio y acetato de etilo con una concentración 0.02 M. Considerando que la reacción se llevará a cabo a temperatura ambiente, no es necesario incorporar parrillas con calentamiento. Se recomienda colocar los reactores a una altura de 1 cm por arriba de la superficie de la parrilla de agitación con ayuda de los soportes universales y de las pinzas de nuez. Esto se debe hacer con el fin de evitar que el calentamiento derivado del funcionamiento del equipo de agitación genere un aumento de la temperatura del fluido que pasa por los reactores.
4. Establecer un flujo volumétrico en la bomba peristáltica que entregue la misma cantidad de flujo previamente establecido y que haya permitido obtener una productividad de 16 mg/min de acetato de sodio¹.
5. Verificar que el flujo sea similar en ambas líneas de alimentación al sistema de reactores en cascada, para lo cual se recomienda utilizar agua corriente para realizar este procedimiento. También es preciso asegurar que las mangueras que

¹Resulta aconsejable implementar este guion en secuencia con el Guion 3: Saponificación de acetato de etilo en reactores de tanque agitado

conectan la entrada a la bomba con los recipientes con reactivo, así como las mangueras que conectan la salida de la bomba con la conexión T, sean de una longitud semejante entre sí, esto con el fin de asegurar que el primer frente de fluido de cada reactivo alcance el punto de unión aproximadamente al mismo tiempo, garantizando de ese modo una alimentación equimolar de ambos reactivos al sistema.

6. Determinar la concentración inicial de hidróxido de sodio alimentado al sistema tomando 5 mL del recipiente en el que se almacena este reactivo y procediendo a titularlo con la disolución de ácido clorhídrico.

Arranque del sistema

7. Encender la parrilla de agitación y ajustar la velocidad hasta un valor arbitrario que permita un mezclado homogéneo y suave de las disoluciones dentro del reactor.
8. Activar la acción de la bomba para comenzar a alimentar las disoluciones de ambos reactivos al arreglo de reactores.
9. El tiempo estimado en el que se llenan los cuatro reactores es de 14 minutos. Se considera que el arranque formal de la operación del sistema tiene lugar en el momento en el que sale la primera gota de fluido por la salida del último reactor.
10. Seguir el arranque del sistema retirando muestras de 5 mL con la jeringa del último reactor (sin retirar la aguja del tapón) y vertiendo la alícuota extraída en un matraz de 50 mL, haciendo esto de acuerdo con los tiempos sugeridos en la tabla 4.3. Agregar dos gotas de fenolftaleína a la muestra y titular con la disolución de ácido clorhídrico 0.005 N. **Este paso se debe realizar rápidamente debido a que la reacción química sigue ocurriendo tanto en la jeringa como en el matraz de muestra.**
11. Repetir el paso 9 hasta que se logren analizar tres muestras consecutivas con la misma concentración de hidróxido de sodio en la salida del último reactor en

serie, suponiendo que esto es evidencia de que el sistema ha alcanzado el estado estacionario.

12. En caso de que se agote el volumen de alguno de los dos reactivos durante la operación de arranque y desarrollo del estado estacionario, es necesario preparar más disoluciones con una concentración 0.02 M en el caso de cada reactivo y repetir el paso 6 para cada lote de hidróxido de sodio.
13. Determinar la concentración de salida en estado estacionario de cada reactor extrayendo muestras por medio de cada una de las jeringas sin retirar la aguja de cada tapón y completar la tabla 4.4 con los resultados obtenidos.

Perturbación del estado estacionario y medición de la respuesta dinámica

14. Una vez que el sistema ha alcanzado el estado estacionario, se procede a cambiar la manguera de alimentación de hidróxido de sodio al vaso de precipitado con la disolución 0.01 N, lo cual constituye una perturbación en la composición de entrada del sistema.
15. Inmediatamente después del paso 14, se debe comenzar a extraer muestras de 5 mL del cuarto reactor empleando la jeringa sin retirar la aguja del tapón. Las alícuotas deben ser vertidas en un matraz de 50 mL con dos gotas de fenolftaleína para posteriormente ser tituladas con la disolución de ácido clorhídrico. Se recomienda retirar las muestras siguiendo los tiempos establecidos en la tabla 4.5.
16. Repetir el paso 15 hasta lograr analizar tres muestras consecutivas que presenten la misma concentración de hidróxido de sodio.
17. Una vez que el sistema ha alcanzado el estado estacionario, analizar la composición de todos los reactores extrayendo muestras de cada uno de ellos utilizando las jeringas sin retirar la aguja de los tapones y completar la tabla 4.6 con los datos obtenidos.
18. Apagar la parrilla de agitación y detener la bomba peristáltica para proceder a desmontar el sistema, evacuar los reactivos y limpiar el equipo.

19. Realizar el manejo de residuos de acuerdo con el diagrama de desechos del manual del Laboratorio de Ingeniería Química IV.

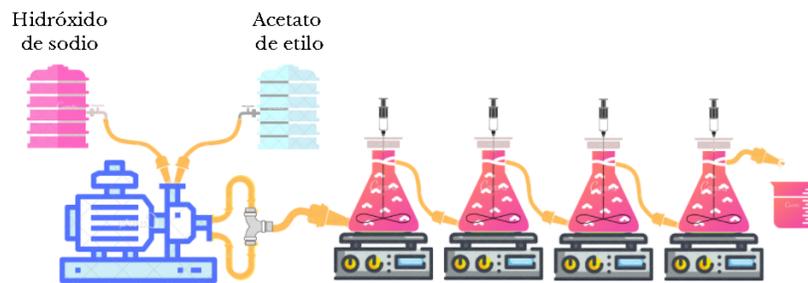


Figura 4.1: Montaje del arreglo de reactores en serie.

Tabla 4.3: Registro de datos y resultados de la operación de arranque.

n	$Tiempo [min]$	$V_{HCl} [mL]$	$C_4 [mM]$
1	0		
2	2		
3	4		
4	6		
5	8		
6	10		
7	13		
8	16		
9	20		
10	25		
11	30		
12	40		
...	...		

Tabla 4.4: Condiciones de operación en estado estacionario.

Q [mL/min]	
T [°C]	
$C_{i,s}$	
$C_{0,s}$	
$C_{1,s}$	
$C_{2,s}$	
$C_{3,s}$	
$C_{4,s}$	
Productividad [mg/min]	

- C_4 Concentración de NaOH en la salida del cuarto tanque
- $C_{i,s}$ Concentración de la disolución de NaOH preparada
- $C_{0,s}$ Concentración de NaOH en la alimentación al primer tanque
- $C_{1,s}$ Concentración de NaOH en el primer tanque en estado estacionario
- $C_{2,s}$ Concentración de NaOH en el segundo tanque en estado estacionario
- $C_{3,s}$ Concentración de NaOH en el tercer tanque en estado estacionario
- $C_{4,s}$ Concentración de NaOH en el cuarto tanque en estado estacionario
- n Número de muestra analizada
- Q Flujo volumétrico de entrada al primer reactor
- T Temperatura ambiente
- V_{HCl} Volumen de HCl gastado en la titulación de cada muestra

Tabla 4.5: Registro de datos y resultados de la respuesta dinámica.

n	$Tiempo [min]$	$V_{HCl} [mL]$	$C_4 [mM]$
1	0		
2	2		
3	4		
4	6		
5	8		
6	10		
7	13		
8	16		
9	20		
10	25		
11	30		
12	40		
...	...		

$C_{i,u}$ Concentración de NaOH preparada para perturbar el sistema

$C_{0,u}$ Concentración de NaOH de perturbación en la entrada del primer reactor

$C_{1,u}$ Respuesta última de la concentración de NaOH en el reactor 1

$C_{2,u}$ Respuesta última de la concentración de NaOH en el reactor 2

$C_{3,u}$ Respuesta última de la concentración de NaOH en el reactor 3

$C_{4,u}$ Respuesta última de la concentración de NaOH en el reactor 4

Tabla 4.6: Condiciones de operación en el nuevo estado estacionario inducido a raíz de una perturbación en la composición de alimentación.

Q [mL/min]	
T [°C]	
$C_{i,u}$	
$C_{0,u}$	
$C_{1,u}$	
$C_{2,u}$	
$C_{3,u}$	
$C_{4,u}$	
Productividad [mg/min]	

Cuestionario

1. Construir una gráfica de la concentración de salida del cuarto reactor en función del tiempo durante el arranque de operación de la cascada (C_4 Vs t). **Gráfico 1.**
2. Con base en el valor medido de la concentración de salida del último tanque en estado estacionario $C_{4,s}$, calcular la variable de desviación de la concentración de salida del cuarto reactor (C'_4) en el intervalo de tiempo posterior al cambio en la concentración de entrada de hidróxido de sodio.
3. Construir una gráfica de la variable de desviación de la concentración del reactor 4 como función del tiempo (C'_4 Vs t) tomando como tiempo de partida el instante en el que indujo la perturbación de la concentración en la entrada del sistema. **Gráfico 2.**
4. ¿Cómo se sabe que el sistema alcanzó el estado estacionario después de la etapa de arranque?

5. ¿Cuál fue la respuesta del arreglo de reactores en serie al haber perturbado la composición de entrada del sistema?
6. Después de haber generado una perturbación en el sistema ¿Se reestablece el estado estacionario original? Argumente su respuesta.
7. Determinar el valor de los parámetros que permiten ajustar los datos experimentales de la gráfica 2 con un modelo de primer orden más tiempo muerto:

$$C_4'(t) = K\Delta c \left[1 - \exp\left(-\frac{t - t_D}{\tau}\right) \right] \quad (i)$$

donde Δc representa el escalón de cambio en la variable de perturbación, que en este caso corresponde a la concentración de hidróxido de sodio en la alimentación del primer reactor.

8. Comparar en una sola gráfica los datos expuestos en la gráfica 2 con la curva de respuesta predicha por el modelo de primer orden más tiempo muerto. **Gráfico 3.**
9. Teniendo en cuenta las características del proceso químico que tiene lugar en el arreglo de reactores en serie ¿Qué significado físico tienen los parámetros K , τ y t_D de la ecuación (i)?
10. Si se desea implementar un sistema de control al arreglo de cuatro reactores en serie, ¿Cuál es la variable manipulada idónea para controlar el proceso? ¿Cuál es la variable medible para monitorear el desempeño del sistema?
11. Si se considera que la configuración de reactores en serie es una operación de producción de acetato de sodio y que se desea incrementar la productividad de este reactivo en la salida del cuarto reactor ¿Qué cambio se debe considerar en el objetivo de control para lograr este propósito? ¿De qué manera se modificaría la variable manipulada?

Bibliografía recomendada

- I) Sundberg, D. C., Carleson, T. E., & McCollister, R. D. (1977). Experiments in Undergraduate Reaction Engineering: Startup and Transient Response of CSTR's in Series. *Chemical Engineering Education*, 11(3), 118-121, 139.
- II) Smith, J. M. (1970). Chemical engineering kinetics (2da ed.). McGraw-Hill Kogakusha, Ltd.
- III) Stephanopoulos, G. (1984). Chemical process control: an introduction to theory and practice. Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences.

Conclusiones

El producto principal del presente trabajo es un guion experimental en el cual se estudia la respuesta dinámica de una cascada de cuatro reactores de tanque agitado conectados en serie y que operan de forma continua. Para ello se determinó que este proceso presenta una mayor sensibilidad a la perturbación de la composición del flujo de alimentación que a los cambios en las variables de flujo volumétrico y de temperatura.

Asimismo, se estableció que el procedimiento propuesto para estudiar la respuesta dinámica a una entrada tipo escalón en la variable de concentración de uno de los reactivos constituye la secuencia experimental más asequible para ser implementada en una sesión del Laboratorio de Ingeniería Química IV.

También ha sido posible establecer la efectividad de los modelos matemáticos desarrollados a partir de balances de materia y energía con el fin de describir el comportamiento dinámico del proceso de estudio.

Finalmente, se han dado indicios de las características del sistema de control adecuado para satisfacer los requerimientos de diseño y así salvaguardar la operación óptima de un arreglo de reactores CSTR dispuestos en serie.

Apéndice A

Características de las bombas peristálticas

- **Marca:** MASTERFLEX®
- **Catálogo:** MFX07528-10
- **Detalles del equipo:** Bomba estándar de velocidad variable con pantalla digital L/S®. Bomba fácil de usar: ofrece control preciso de velocidad y una pantalla LED de 3 dígitos que muestran la velocidad del motor (rpm). Proporciona un rango de flujo de 0.06 a 3400 mL/min con tubería L/S® (de 0.0005 a 1700 mL/min con cabezal de cartucho). El equipo ofrece bombeo del líquido en cualquier dirección con un motor reversible.

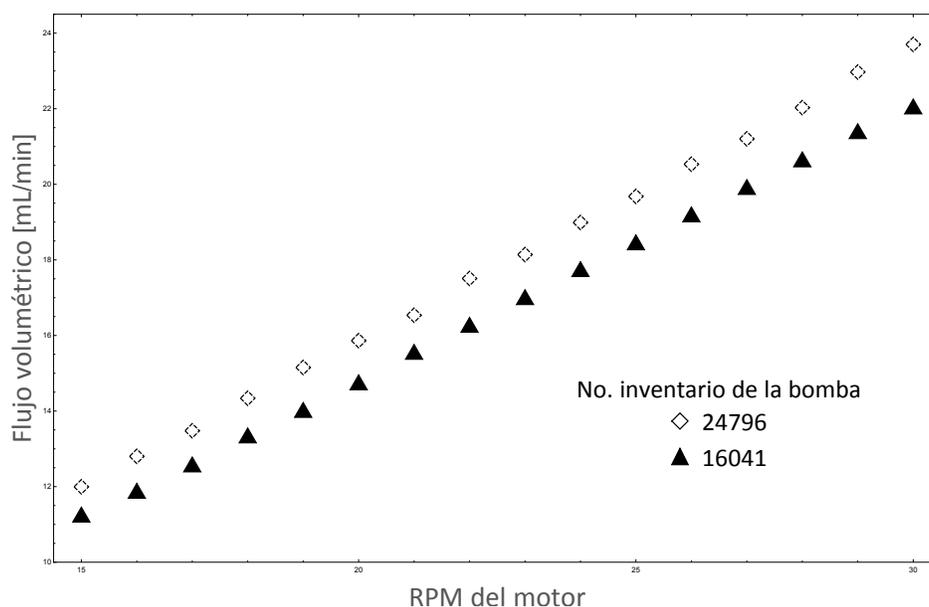


Figura 4.2: Curvas de las bombas peristálticas.

Apéndice B

Deducción de las expresiones condensadas de los modelos linealizados empleadas para describir la dinámica de 4 reactores en serie

Perturbación en el flujo de alimentación

Las ecuaciones obtenidas para describir la respuesta en la concentración de cuatro reactores en serie a raíz de una perturbación en el flujo de entrada del primer reactor son las siguientes:

$$\bar{C}_{B,1}(s) = G_{\mu,\Phi,1}(s)\bar{q}_0(s) \quad (4.1)$$

$$\bar{C}_{B,2}(s) = G_{\mu,X,2}(s)\bar{C}_{B,1}(s) + G_{\mu,\Phi,2}(s)\bar{q}_1(s) \quad (4.2)$$

$$\bar{C}_{B,3}(s) = G_{\mu,X,3}(s)\bar{C}_{B,2}(s) + G_{\mu,\Phi,3}(s)\bar{q}_2(s) \quad (4.3)$$

$$\bar{C}_{B,4}(s) = G_{\mu,X,4}(s)\bar{C}_{B,3}(s) + G_{\mu,\Phi,4}(s)\bar{q}_3(s) \quad (4.4)$$

Partiendo de estas expresiones, es posible sustituir 4.1 en la ecuación 4.2:

$$\bar{C}_{B,2}(s) = G_{\mu,X,2}(s)G_{\mu,\Phi,1}(s)\bar{q}_0(s) + G_{\mu,\Phi,2}(s)\bar{q}_1(s) \quad (4.5)$$

Considerando que la perturbación de flujo inducida en la entrada del primer reactor se propaga con la misma magnitud en las capacitancias subsecuentes, se va a suponer que $\bar{q}_0 = \bar{q}_1 = \bar{q}_2 = \bar{q}_3$, con lo cual la ecuación 4.5 viene dada por:

$$\bar{C}_{B,2}(s) = [G_{\mu,\Phi,1}(s)G_{\mu,X,2}(s) + G_{\mu,\Phi,2}(s)]\bar{q}_0(s) \quad (4.6)$$

Sustituyendo este último resultado en la ecuación 4.3:

$$\bar{C}_{B,3}(s) = G_{\mu,X,3}(s) [G_{\mu,\Phi,1}(s)G_{\mu,X,2}(s) + G_{\mu,\Phi,2}(s)]\bar{q}_0(s) + G_{\mu,\Phi,3}(s)\bar{q}_2(s) \quad (4.7)$$

Recordando que $\bar{q}_0 = \bar{q}_2$, 4.7 se reduce a lo siguiente:

$$\bar{C}_{B,3}(s) = [G_{\mu,\Phi,1}(s)G_{\mu,X,2}(s)G_{\mu,X,3}(s) + G_{\mu,\Phi,2}(s)G_{\mu,X,3}(s) + G_{\mu,\Phi,3}(s)]\bar{q}_0(s) \quad (4.8)$$

Por último, se reemplaza esta expresión en la ecuación 4.4:

$$\begin{aligned}\bar{C}_{B,4}(s) = & G_{\mu,X,4}(s)[G_{\mu,\Phi,1}(s)G_{\mu,X,2}(s)G_{\mu,X,3}(s) \\ & + G_{\mu,\Phi,2}(s)G_{\mu,X,3}(s) + G_{\mu,\Phi,3}(s)]\bar{q}_0(s) + G_{\mu,\Phi,4}(s)\bar{q}_3(s)\end{aligned}\quad (4.9)$$

Lo cual puede ser reescrito del siguiente modo:

$$\begin{aligned}\bar{C}_{B,4}(s) = & [G_{\mu,\Phi,1}(s)G_{\mu,X,2}(s)G_{\mu,X,3}(s)G_{\mu,X,4}(s) \\ & + G_{\mu,\Phi,2}(s)G_{\mu,X,3}(s)G_{\mu,X,4}(s) + G_{\mu,\Phi,3}(s)G_{\mu,X,4}(s) + G_{\mu,\Phi,4}(s)]\bar{q}_0(s)\end{aligned}\quad (4.10)$$

Definiendo la función global de transferencia G_F del siguiente modo:

$$\begin{aligned}G_F(s) = & G_{\mu,\Phi,1}(s)G_{\mu,X,2}(s)G_{\mu,X,3}(s)G_{\mu,X,4}(s) \\ & + G_{\mu,\Phi,2}(s)G_{\mu,X,3}(s)G_{\mu,X,4}(s) + G_{\mu,\Phi,3}(s)G_{\mu,X,4}(s) + G_{\mu,\Phi,4}(s)\end{aligned}\quad (4.11)$$

Entonces, la ecuación 4.10 se reduce a lo siguiente:

$$\bar{C}_{B,4}(s) = G_F(s)\bar{q}_0(s)\quad (4.12)$$

Perturbación en la temperatura de alimentación

Las ecuaciones que modelan la respuesta dinámica de la concentración de cuatro tanques conectados en serie ante un cambio en la temperatura del flujo de alimentación del primer reactor son:

$$\bar{C}_{B,1}(s) = -G_{\mu,\Omega,1}\bar{T}_1(s)\quad (4.13)$$

$$\bar{T}_1(s) = G_{\varepsilon,X,1}\bar{C}_{B,1}(s) + G_{\varepsilon,\Omega,1}\bar{T}_0(s)\quad (4.14)$$

$$\bar{C}_{B,2}(s) = G_{\mu,X,2}\bar{C}_{B,1}(s) - G_{\mu,\Omega,2}\bar{T}_2(s)\quad (4.15)$$

$$\bar{T}_2(s) = G_{\varepsilon,X,2}\bar{C}_{B,2}(s) + G_{\varepsilon,\Omega,2}\bar{T}_1(s)\quad (4.16)$$

$$\bar{C}_{B,3}(s) = G_{\mu,X,3}\bar{C}_{B,2}(s) - G_{\mu,\Omega,3}\bar{T}_3(s)\quad (4.17)$$

$$\bar{T}_3(s) = G_{\varepsilon,X,3}\bar{C}_{B,3}(s) + G_{\varepsilon,\Omega,3}\bar{T}_2(s)\quad (4.18)$$

$$\bar{C}_{B,4}(s) = G_{\mu,X,4}\bar{C}_{B,3}(s) - G_{\mu,\Omega,4}\bar{T}_4(s)\quad (4.19)$$

$$\bar{T}_4(s) = G_{\varepsilon,X,4}\bar{C}_{B,4}(s) + G_{\varepsilon,\Omega,4}\bar{T}_3(s)\quad (4.20)$$

Con el fin de facilitar las operaciones que se realizarán para reducir este sistema, se procede a expresar las ecuaciones anteriores en los siguientes términos:

$$C_1 = aT_1 \quad (4.21)$$

$$T_1 = bC_1 + cT_0 \quad (4.22)$$

$$C_2 = dC_1 + eT_2 \quad (4.23)$$

$$T_2 = fC_2 + gT_1 \quad (4.24)$$

$$C_3 = hC_2 + iT_3 \quad (4.25)$$

$$T_3 = jC_3 + kT_2 \quad (4.26)$$

$$C_4 = lC_3 + mT_4 \quad (4.27)$$

$$T_4 = nC_4 + oT_3 \quad (4.28)$$

Sustituyendo 4.22 en 4.21:

$$C_1 = abC_1 + acT_0 \quad (4.29)$$

Despejando C_1 de esta expresión:

$$C_1 = \left(\frac{ac}{1-ab} \right) T_0 \quad (4.30)$$

Reemplazando 4.30 en 4.22 se llega a la siguiente expresión para T_1 :

$$T_1 = \left(\frac{c}{1-ab} \right) T_0 \quad (4.31)$$

Sustituyendo la expresión de C_1 en 4.23:

$$C_2 = \left(\frac{acd}{1-ab} \right) T_0 + eT_2 \quad (4.32)$$

Introduciendo el resultado de T_1 en la ecuación 4.24:

$$T_2 = fC_2 + \left(\frac{cg}{1-ab} \right) T_0 \quad (4.33)$$

Reemplazando esta ecuación en 4.32:

$$C_2 = \left(\frac{acd + ceg}{1-ab} \right) T_0 + efC_2 \quad (4.34)$$

Despejando C_2 de esta expresión se llega al siguiente resultado:

$$C_2 = \left[\frac{acd + ceg}{(1-ab)(1-ef)} \right] T_0 \quad (4.35)$$

Sustituyendo C_2 en la ecuación 4.33:

$$T_2 = \left[\frac{acdf + cefg}{(1-ab)(1-ef)} \right] T_0 + \left(\frac{cg}{1-ab} \right) T_0 \quad (4.36)$$

Lo cual se reduce a lo siguiente:

$$T_2 = \left[\frac{acdf + cg}{(1-ab)(1-ef)} \right] T_0 \quad (4.37)$$

El siguiente paso consiste en sustituir 4.35 en 4.25:

$$C_3 = \left[\frac{acdh + cegh}{(1-ab)(1-ef)} \right] T_0 + iT_3 \quad (4.38)$$

Y 4.37 en 4.26:

$$T_3 = jC_3 + \left[\frac{acdfk + cgk}{(1-ab)(1-ef)} \right] T_0 \quad (4.39)$$

Reemplazando esta última expresión en la ecuación 4.38:

$$C_3 = \left[\frac{acdh + cegh}{(1-ab)(1-ef)} \right] T_0 + ijC_3 + \left[\frac{acdfki + cgki}{(1-ab)(1-ef)} \right] T_0 \quad (4.40)$$

Despejando para C_3 :

$$C_3 = \left[\frac{acdfki + cgki + acdh + cegh}{(1-ab)(1-ef)(1-ij)} \right] T_0 \quad (4.41)$$

Incluyendo este resultado en la ecuación 4.39:

$$T_3 = \left[\frac{acdfkij + cgkij + acdhj + ceghj}{(1-ab)(1-ef)(1-ij)} \right] T_0 + \left[\frac{acdfk + cgk}{(1-ab)(1-ef)} \right] T_0 \quad (4.42)$$

Lo que es equivalente a lo siguiente:

$$T_3 = \left[\frac{acdfk + acdhj + ceghj + cgk}{(1-ab)(1-ef)(1-ij)} \right] T_0 \quad (4.43)$$

Finalmente, se requiere sustituir la expresión encontrada para C_3 en la ecuación 4.27:

$$C_4 = \left[\frac{acdfkil + cgkil + acdhl + ceghl}{(1-ab)(1-ef)(1-ij)} \right] T_0 + mT_4 \quad (4.44)$$

Introduciendo el resultado de T_3 en 4.28:

$$T_4 = nC_4 + \left[\frac{acdfko + acdhjo + ceghjo + cgko}{(1-ab)(1-ef)(1-ij)} \right] T_0 \quad (4.45)$$

Sustituyendo esta expresión dentro de la ecuación 4.44:

$$C_4 = \left[\frac{acdfkil + cgkil + acdhl + ceghl}{(1-ab)(1-ef)(1-ij)} \right] T_0 + mnC_4 + \left[\frac{acdfkmo + acdhjmo + ceghjmo + cgkmo}{(1-ab)(1-ef)(1-ij)} \right] T_0 \quad (4.46)$$

Despejando para C_4 :

$$C_4 = \left[\frac{acdfkil + acdfkmo + acdhjmo + ceghjmo + acdhl + ceghl + cgkil + cgkmo}{(1-ab)(1-ef)(1-ij)(1-mn)} \right] T_0 \quad (4.47)$$

Expresando este resultado en términos de las variables originales:

$$\begin{aligned} \bar{C}_{B,4}(s) = & \left\{ G_{\mu,\Omega,1}(s)G_{\varepsilon,\Omega,1}(s)G_{\mu,X,2}(s)G_{\varepsilon,X,2}(s)G_{\varepsilon,\Omega,3}(s)G_{\mu,\Omega,3}(s)G_{\mu,X,4}(s) \right. \\ & + G_{\mu,\Omega,1}(s)G_{\varepsilon,\Omega,1}(s)G_{\mu,X,2}(s)G_{\varepsilon,X,2}(s)G_{\varepsilon,\Omega,3}(s)G_{\mu,\Omega,4}(s)G_{\varepsilon,\Omega,4}(s) \\ & + G_{\mu,\Omega,1}(s)G_{\varepsilon,\Omega,1}(s)G_{\mu,X,2}(s)G_{\mu,X,3}(s)G_{\varepsilon,X,3}(s)G_{\mu,\Omega,4}(s)G_{\varepsilon,\Omega,4}(s) \\ & + G_{\varepsilon,\Omega,1}(s)G_{\mu,\Omega,2}(s)G_{\varepsilon,\Omega,2}(s)G_{\mu,X,3}(s)G_{\varepsilon,X,3}(s)G_{\mu,\Omega,4}(s)G_{\varepsilon,\Omega,4}(s) \\ & - G_{\mu,\Omega,1}(s)G_{\varepsilon,\Omega,1}(s)G_{\mu,X,2}(s)G_{\mu,X,3}(s)G_{\mu,X,4}(s) \\ & - G_{\varepsilon,\Omega,1}(s)G_{\mu,\Omega,2}(s)G_{\varepsilon,\Omega,2}(s)G_{\mu,X,3}(s)G_{\mu,X,4}(s) \\ & - G_{\varepsilon,\Omega,1}(s)G_{\varepsilon,\Omega,2}(s)G_{\varepsilon,\Omega,3}(s)G_{\mu,\Omega,3}(s)G_{\mu,X,4}(s) \\ & \left. - G_{\varepsilon,\Omega,1}(s)G_{\varepsilon,\Omega,2}(s)G_{\varepsilon,\Omega,3}(s)G_{\mu,\Omega,4}(s)G_{\varepsilon,\Omega,4}(s) \right\} / \left\{ [1 + G_{\mu,\Omega,1}(s)G_{\varepsilon,X,1}(s)] \right. \\ & \left. [1 + G_{\mu,\Omega,2}(s)G_{\varepsilon,X,2}(s)] [1 + G_{\mu,\Omega,3}(s)G_{\varepsilon,X,3}(s)] [1 + G_{\mu,\Omega,4}(s)G_{\varepsilon,X,4}(s)] \right\} \cdot \bar{T}_0(s) \quad (4.48) \end{aligned}$$

Se puede condensar esta expresión a partir de la definición de una función global de transferencia G_T , la cual depende de todas las funciones de transferencia que aparecen en la ecuación 4.48. De este modo, el resultado final relaciona de forma directa la concentración de B a la salida del cuarto reactor con la perturbación inicial en la entrada del primer reactor a través de la función de transferencia G_T :

$$\bar{C}_{B,4}(s) = G_T(s)\bar{T}_0(s) \quad (4.49)$$

Perturbación en la composición de alimentación

A continuación, se presenta el conjunto de ecuaciones deducidas para modelar la respuesta dinámica de la concentración de salida de cuatro reactores en cascada:

$$\bar{C}_{B,1}(s) = G_{\beta,X,1}(s)\bar{C}_{B,0}(s) \quad (4.50)$$

$$\bar{C}_{A,1}(s) = -G_{\alpha,X,1}(s)\bar{C}_{B,1}(s) \quad (4.51)$$

$$\bar{C}_{B,2}(s) = G_{\beta,X,2}(s)\bar{C}_{B,1}(s) - G_{\beta,\Psi,2}(s)\bar{C}_{A,1}(s) \quad (4.52)$$

$$\bar{C}_{A,2}(s) = G_{\alpha,\Psi,2}(s)\bar{C}_{A,1}(s) - G_{\alpha,X,2}(s)\bar{C}_{B,2}(s) \quad (4.53)$$

$$\bar{C}_{B,3}(s) = G_{\beta,X,3}(s)\bar{C}_{B,2}(s) - G_{\beta,\Psi,3}(s)\bar{C}_{A,2}(s) \quad (4.54)$$

$$\bar{C}_{A,3}(s) = G_{\alpha,\Psi,3}(s)\bar{C}_{A,2}(s) - G_{\alpha,X,3}(s)\bar{C}_{B,3}(s) \quad (4.55)$$

$$\bar{C}_{B,4}(s) = G_{\beta,X,4}(s)\bar{C}_{B,3}(s) - G_{\beta,\Psi,4}(s)\bar{C}_{A,3}(s) \quad (4.56)$$

$$\bar{C}_{A,4}(s) = G_{\alpha,\Psi,4}(s)\bar{C}_{A,3}(s) - G_{\alpha,X,4}(s)\bar{C}_{B,4}(s) \quad (4.57)$$

Del mismo modo que en la sección previa, se procede a expresar este sistema en términos de variables elementales con el propósito de facilitar las operaciones que se llevarán a cabo para llegar a una única expresión que relacione la respuesta en la concentración de salida del último reactor con una perturbación inicial en la composición de alimentación del primer tanque.

$$B_1 = aB_0 \quad (4.58)$$

$$A_1 = bB_1 \quad (4.59)$$

$$B_2 = cB_1 + dA_1 \quad (4.60)$$

$$A_2 = eA_1 + fB_2 \quad (4.61)$$

$$B_3 = gB_2 + hA_2 \quad (4.62)$$

$$A_3 = iA_2 + jB_3 \quad (4.63)$$

$$B_4 = kB_3 + lA_3 \quad (4.64)$$

$$A_4 = mA_3 + nB_4 \quad (4.65)$$

Se comienza por sustituir 4.58 dentro de 4.59:

$$A_1 = abB_0 \quad (4.66)$$

Luego se reemplazan las expresiones para B_1 y A_1 en 4.60:

$$B_2 = (ac + abd) B_0 \quad (4.67)$$

Sustituyendo este resultado y la expresión para A_1 dentro de la ecuación 4.61:

$$A_2 = (abe + acf + abdf) B_0 \quad (4.68)$$

Introduciendo las expresiones 4.67 y 4.68 en 4.62:

$$B_3 = (acg + abdg + abeh + acfh + abdfh) B_0 \quad (4.69)$$

Incluyendo los dos últimos resultados en 4.63:

$$A_3 = (abei + acfi + acgj + abdfi + abdgj + abehj + acfhj + abdfhj) B_0 \quad (4.70)$$

Finalmente se reemplazan las expresiones encontradas para A_3 y B_3 dentro de la ecuación 4.64:

$$B_4 = (acgk + abdgk + abehk + abeil + acfhk + acfil + acgjl + abdfhk + abdfil + abdgjl + abehjl + acfhjl + abdfhjl) B_0 \quad (4.71)$$

Lo que en términos de las variables originales equivale a:

$$\begin{aligned}
 \bar{C}_{B,4}(s) = G_{\mu,X,1}(s) & \left[G_{\beta,X,2}(s)G_{\beta,X,3}(s)G_{\beta,X,4}(s) + G_{\alpha,X,1}(s)G_{\beta,\Psi,2}(s)G_{\beta,X,3}(s)G_{\beta,X,4}(s) \right. \\
 & + G_{\alpha,X,1}(s)G_{\alpha,\Psi,2}(s)G_{\beta,\Psi,3}(s)G_{\beta,X,4}(s) + G_{\alpha,X,1}(s)G_{\alpha,\Psi,2}(s)G_{\alpha,\Psi,3}(s)G_{\beta,\Psi,4}(s) \\
 & + G_{\beta,X,2}(s)G_{\alpha,X,2}(s)G_{\beta,\Psi,3}(s)G_{\beta,X,4}(s) + G_{\beta,X,2}(s)G_{\alpha,X,2}(s)G_{\alpha,\Psi,3}(s)G_{\beta,\Psi,4}(s) \\
 & + G_{\beta,X,2}(s)G_{\beta,X,3}(s)G_{\alpha,X,3}(s)G_{\beta,\Psi,4}(s) + G_{\alpha,X,1}(s)G_{\beta,\Psi,2}(s)G_{\alpha,X,2}(s)G_{\beta,\Psi,3}(s)G_{\beta,X,4}(s) \\
 & + G_{\alpha,X,1}(s)G_{\beta,\Psi,2}(s)G_{\alpha,X,2}(s)G_{\alpha,\Psi,3}(s)G_{\beta,\Psi,4}(s) + G_{\alpha,X,1}(s)G_{\beta,\Psi,2}(s)G_{\beta,X,3}(s)G_{\alpha,X,3}(s)G_{\beta,\Psi,4}(s) \\
 & + G_{\alpha,X,1}(s)G_{\alpha,\Psi,2}(s)G_{\beta,\Psi,3}(s)G_{\alpha,X,3}(s)G_{\beta,\Psi,4}(s) + G_{\beta,X,2}(s)G_{\alpha,X,2}(s)G_{\beta,\Psi,3}(s)G_{\alpha,X,3}(s)G_{\beta,\Psi,4}(s) \\
 & \left. + G_{\alpha,X,1}(s)G_{\beta,\Psi,2}(s)G_{\alpha,X,2}(s)G_{\beta,\Psi,3}(s)G_{\alpha,X,3}(s)G_{\beta,\Psi,4}(s) \right] \cdot \bar{C}_{B,0}(s) \quad (4.72)
 \end{aligned}$$

Se puede simplificar esta expresión a partir de la definición de una función global de transferencia G_X , la cual agrupa a todas las funciones de transferencia que caracterizan el sistema. Así, se obtiene una ecuación que relaciona la concentración de salida del último reactor con el cambio en la concentración de B que acontece en la entrada del primer tanque por medio de la función global de transferencia G_X :

$$\bar{C}_{B,4}(s) = G_X(s)\bar{C}_{B,0}(s) \quad (4.73)$$

Apéndice C

Cálculo de los parámetros de los modelos linealizados

Propiedades físicas

Tabla 4.7: Valor de las constantes físicas introducidas en los modelos linealizados.

Propiedad	Unidades	Valor	Fuente
c_p	J/g/K	4.1814	[71]
$q_{0,s}$	mL/min	44	Experimental
ρ	g/mL	0.9974	[71]
$T_{0,s}$	°C	24	Experimental
V	mL	149.	Experimental

La capacidad térmica y la densidad de la mezcla de reacción que transita por el sistema de reactores en serie, descrito en la sección 2.2, corresponden a las del agua pura a 24 °C, pues se considera que la concentración de las especies químicas fue lo suficientemente baja para dar por válida esta suposición. El valor de flujo y de temperatura corresponden a las propiedades de la corriente de alimentación medidas en estado estacionario. Igualmente, el volumen corresponde a la capacidad de cada uno de los reactores conectados en serie.

La concentración inicial de la corriente de alimentación del primer reactor corresponde al valor de diseño establecido en el procedimiento experimental 2.2. Las concentraciones de estado estacionario a la salida de cada tanque fueron calculadas a partir del balance de materia con reacción química del hidróxido de sodio. Los parámetros cinéticos de la ecuación de Arrhenius fueron calculados a partir de datos experimentales, tal como se explica en la sección 3.1.1.

Propiedades químicas y de reacción

Tabla 4.8: Valores de concentración y de los parámetros cinéticos requeridos para la construcción del modelo linealizado.

Parámetro	Unidades	Valor	Fuente
$C_{B,0,s}$	mol/L	0.01	Experimental
$C_{B,1,s}$	mol/L	0.00854	Calculado
$C_{B,2,s}$	mol/L	0.00744	Calculado
$C_{B,3,s}$	mol/L	0.00658	Calculado
$C_{B,4,s}$	mol/L	0.00588	Calculado
Δh_r	kJ/mol	-54.285	Calculado
E/R	K	5122	Experimental
$k (T_{0,s} = 24\text{ }^\circ\text{C})$	L/mol/min	5.88	Calculado
k_0	L/mol/min	1.80×10^8	Experimental

Con base en estas constantes, se calculó el valor de la constante de rapidez de reacción a la temperatura de operación del sistema de reactores en serie en estado estacionario:

$$k (T_{0,s} = 24\text{ }^\circ\text{C}) = \left(1,80 \times 10^8 \frac{\text{L}}{\text{mol min}} \right) \exp \left[-\frac{5122\text{ K}}{(24 + 273,15)\text{ K}} \right] = 5,88 \frac{\text{L}}{\text{mol min}}$$

La entalpía de reacción fue calculada a partir de las entalpías de formación estándar de las especies químicas involucradas en la reacción, tomando como referencia los valores reportados en el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [72].



Tabla 4.9: Entalpías molares de formación estándar a 298 K [72].

Especie	$\Delta_f h^\circ (kJ/mol)$
$CH_3COOC_2H_5(liq)$	-479.3
$-OH(ac)$	-230.015
$Na^+(ac)$	-240.34
$CH_3COO^-(ac)$	-486
$CH_3CH_2OH(liq)$	-277.6

$$\Delta h_r = \Delta_f h_{CH_3COO^-(ac)}^\circ + \Delta_f h_{Na^+(ac)}^\circ + \Delta_f h_{CH_3CH_2OH(liq)}^\circ - \left[\Delta_f h_{CH_3COOC_2H_5(liq)}^\circ + \Delta_f h_{Na^+(ac)}^\circ + \Delta_f h_{-OH(ac)}^\circ \right] \quad (4.74)$$

$$\Delta h_r = [-486 - 240,34 - 277,6 - (-479,3 - 240,34 - 230,015)] \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta h_r = -54,285 \frac{kJ}{mol}$$

El valor negativo del calor de reacción indica que las especies formadas a partir del rompimiento y formación de nuevos enlaces químicos poseen menor energía que los reactivos. Esta diferencia de energía puede ser absorbida por los mismos productos formados o transferida hacia los alrededores. Adicionalmente, es importante aclarar que el resultado obtenido corresponde al calor de reacción a la temperatura de 298 K, la cual es muy cercana a la temperatura de operación del sistema de reacción en cascada, por lo que no se consideró necesario realizar una corrección de la entalpía de reacción por temperatura.

Modelo linealizado para describir la respuesta dinámica a una perturbación en el flujo de alimentación

$$\bar{C}_{B,j}(s) = \left[\frac{K_{\mu,X,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \right] \bar{C}_{B,j-1}(s) + \left[\frac{K_{\mu,\Phi,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \right] \bar{q}_{j-1}(s)$$

$$\tau_{\mu,j} = \frac{V}{q_{j-1,s} + 2VkC_{B,j,s}}$$

$$K_{\mu,X,j} = \frac{q_{j-1,s}}{q_{j-1,s} + 2VkC_{B,j,s}}$$

$$K_{\mu,\Phi,j} = \frac{[C_{B,j-1,s} - C_{B,j,s}]}{q_{j-1,s} + 2VkC_{B,j,s}}$$

Tabla 4.10: Valor de los parámetros introducidos al modelo linealizado para describir una perturbación en el flujo de alimentación.

Reactor	$\tau_{\mu,j}$ [min]	$K_{\mu,X,j}$	$K_{\mu,\Phi,j}$ [$\frac{mol}{L} \frac{min}{mL}$]
1	2.53	0.746	0.0000247
1	2.62	0.771	0.0000194
3	2.69	0.792	0.0000155
4	2.75	0.810	0.0000127

A partir de los valores de la tabla 4.10, la definición de las funciones de transferencia de este modelo (Ecuaciones 1.86 y 1.87) y de la función global de transferencia G_F (Ecuación 4.11), se puede expresar esta última en términos de coeficientes numéricos y la variable de frecuencia s :

$$G_F(s) = \frac{4,62734 \times 10^{-6}s^3 + 7,01905 \times 10^{-6}s^2 + 4,00023 \times 10^{-6}s + 1,01948 \times 10^{-6}}{s^4 + 1,5128s^3 + 0,857942s^2 + 0,216179s + 0,0204204} \quad (4.75)$$

Con base en esta última expresión y 4.12, es posible construir un diagrama de bloques en Simulink® de MATLAB® incorporando los bloques “Step” para la entrada de la perturbación, “Transfer Fcn” para la función de transferencia, “Scope” para generar la gráfica de la respuesta dinámica y “Display” para mostrar el valor de la variable de salida en el último instante del tiempo de simulación elegido. El diagrama de bloques correspondiente se muestra en la figura 4.3.

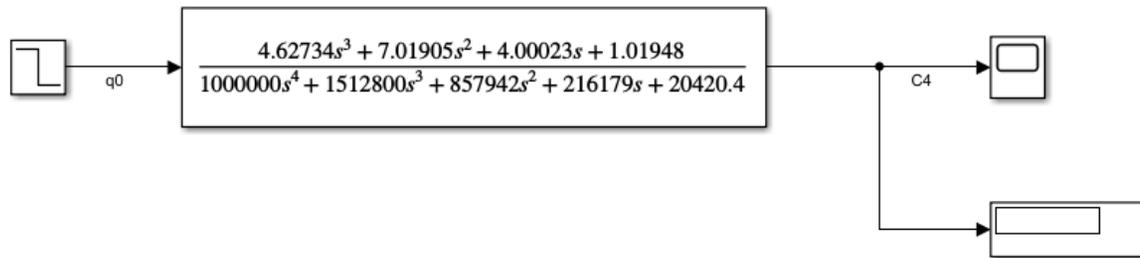


Figura 4.3: Diagrama de bloques para una perturbación en el flujo volumétrico de entrada del primer reactor.

Modelo linealizado para describir la respuesta dinámica a una perturbación en la temperatura de alimentación

$$\bar{C}_{B,j}(s) = \left[\frac{K_{\mu,X,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \right] \bar{C}_{B,j-1}(s) - \left[\frac{K_{\mu,\Omega,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \right] \bar{T}_j(s)$$

$$\bar{T}_j(s) = \left[\frac{K_{\varepsilon,X,j}}{\tau_{\varepsilon,j}s + 1} \right] \bar{C}_{B,j}(s) + \left[\frac{K_{\varepsilon,\Omega,j}}{\tau_{\varepsilon,j}s + 1} \right] \bar{T}_{j-1}(s)$$

$$\tau_{\mu,j} = \frac{V}{q_{j-1} + 2Vk_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}}$$

$$K_{\mu,X,j} = \frac{q_{j-1}}{q_{j-1} + 2Vk_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}}$$

$$K_{\mu,\Omega,j} = \frac{\frac{E}{RT_{j,s}^2} V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2}{q_{j-1} + 2Vk_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}}$$

$$\tau_{\varepsilon,j} = \frac{\rho V c_p}{\rho c_p q_{j-1} - \frac{E}{RT_{j,s}^2} [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2}$$

$$K_{\varepsilon,X,j} = \frac{2 [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}}{\rho c_p q_{j-1} - \frac{E}{RT_{j,s}^2} [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2}$$

$$K_{\varepsilon,\Omega,j} = \frac{\rho c_p q_{j-1}}{\rho c_p q_{j-1} - \frac{E}{RT_{j,s}^2} [-\Delta h_r] V k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT_{j,s}} \right] C_{B,j,s}^2}$$

Tabla 4.11: Valor de los parámetros introducidos al modelo linealizado para describir una perturbación en la temperatura de alimentación.

Reactor	$\tau_{\mu,j}$ [min]	$K_{\mu,X,j}$	$K_{\mu,\Omega,j}$ [$\frac{mol}{L} \frac{1}{\circ C}$]	$\tau_{\varepsilon,j}$ [min]	$K_{\varepsilon,X,j}$ [$\circ C \frac{L}{mol}$]	$K_{\varepsilon,\Omega,j}$
1	2.53	0.746	0.0000630118	3.40	4.44	1.00
1	2.62	0.771	0.0000493972	3.40	3.87	1.00
3	2.69	0.792	0.0000396536	3.40	3.42	1.00
4	2.75	0.810	0.0000324656	3.40	3.06	1.00

141

Introduciendo las variables de la tabla 4.11 en las funciones de transferencia definidas por las ecuaciones 1.101, 1.102, 1.116 y 1.117, y éstas a su vez en la definición de la función global de transferencia G_T , es posible expresar esta última de forma condensada en términos de la frecuencia:

$$G_T(s) = \frac{5,29608 \times 10^{-7}s^3 - 5,26615 \times 10^{-7}s^2 - 1,75419 \times 10^{-7}s - 1,95751 \times 10^{-8}}{s^8 + 2,69024s^7 + 3,15912s^6 + 2,115s^5 + 0,882962s^4 + 0,235376s^3 + 0,0391268s^2 + 0,00370826s + 0,000153417} \quad (4.76)$$

A partir de este resultado y la ecuación 4.49 se puede construir el diagrama de bloques de la figura 4.4 en Simulink®, el cual sirve para reproducir la respuesta dinámica de la concentración de salida del cuarto reactor .

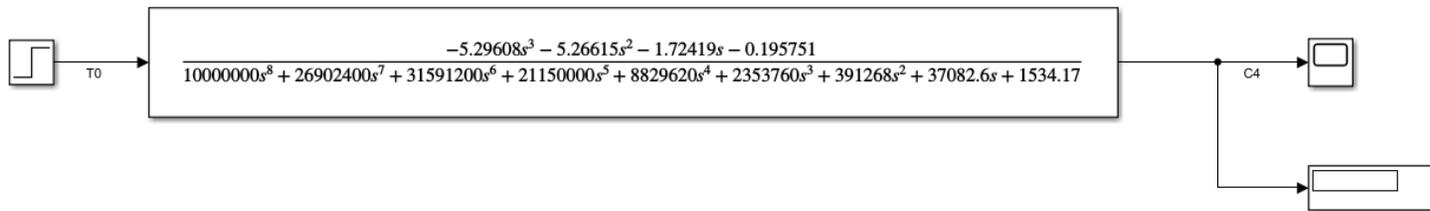


Figura 4.4: Diagrama de bloques para una perturbación en la temperatura de entrada del primer reactor.

Modelo linealizado para describir la respuesta dinámica a una perturbación en la composición de alimentación

$$\bar{C}_{B,j}(s) = \left[\frac{K_{\beta,X,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \right] \bar{C}_{B,j-1}(s) - \left[\frac{K_{\beta,\Psi,j}}{\tau_{\mu,j}s + 1} \right] \bar{C}_{A,j-1}(s)$$

$$\bar{C}_{A,j}(s) = \left[\frac{K_{\alpha,\Psi,j}}{\tau_{\nu,j}s + 1} \right] \bar{C}_{A,j-1}(s) - \left[\frac{K_{\alpha,X,j}}{\tau_{\nu,j}s + 1} \right] \bar{C}_{B,j}(s)$$

$$\tau_{\mu,j} = \frac{V}{q_{j-1} + Vk [C_{A,j-1,s} - C_{B,j-1,s} + 2C_{B,j,s}]}$$

$$K_{\beta,X,j} = \frac{q_{j-1} + VkC_{B,j,s}}{q_{j-1} + Vk [C_{A,j-1,s} - C_{B,j-1,s} + 2C_{B,j,s}]}$$

$$K_{\beta,\Psi,j} = \frac{VkC_{B,j,s}}{q_{j-1} + Vk [C_{A,j-1,s} - C_{B,j-1,s} + 2C_{B,j,s}]}$$

$$\tau_{\nu,j} = \frac{V}{q_{j-1} + VkC_{B,j,s}}$$

$$K_{\alpha,\Psi,j} = \frac{q_{j-1}}{q_{j-1} + VkC_{B,j,s}}$$

$$K_{\alpha,X,j} = \frac{VkC_{A,j,s}}{q_{j-1} + VkC_{B,j,s}}$$

Tabla 4.12: Valor de los parámetros introducidos al modelo linealizado para describir una perturbación en la composición de alimentación.

Reactor	$\tau_{\mu,j}$ [min]	$K_{\beta,X,j}$	$K_{\beta,\Psi,j}$	$\tau_{\nu,j}$ [min]	$K_{\alpha,\Psi,j}$	$K_{\alpha,X,j}$
1	2.53	0.873	0.127	2.90	0.854	0.146
1	2.62	0.886	0.114	2.96	0.871	0.129
3	2.69	0.896	0.104	3.00	0.884	0.116
4	2.75	0.905	0.0951	3.04	0.895	0.105

Reemplazando los valores de la tabla 4.12 en las funciones de transferencia definidas por las ecuaciones 1.137, 1.138, 1.152 y 1.153, se puede expresar la función de transferencia global G_X en función de la frecuencia:

$$G_X(s) = \frac{0,0127977s^3 + 0,0133764s^2 + 0,00466636s + 0,00054333}{s^7 + 2,52919s^6 + 2,73985s^5 + 1,64794s^4 + 0,594358s^3 + 0,128543s^2 + 0,0154354s + 0,000793878} \quad (4.77)$$

Considerando este resultado y la ecuación 4.73, se procede a componer el diagrama de bloques correspondiente en Simulink®, el cual reproduce la respuesta de la concentración de salida del cuarto reactor con la entrada de concentración en el primer tanque. El diagrama de bloques resultante se exhibe en la figura 4.5.

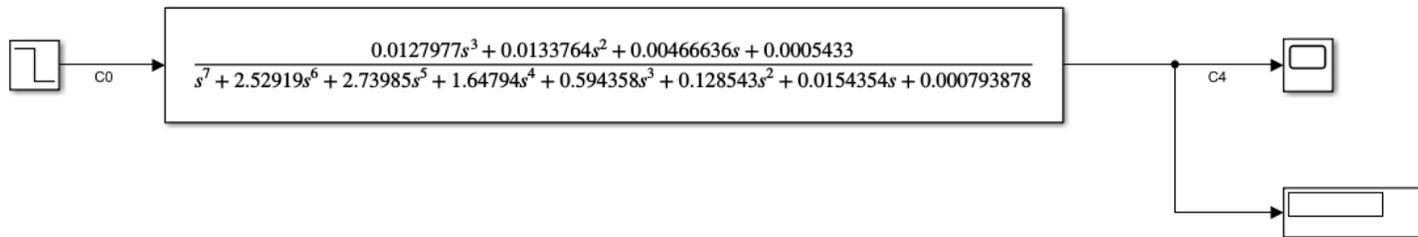


Figura 4.5: Diagrama de bloques para una perturbación en la composición de entrada del primer reactor.

Bibliografía

- [1] Quiroz, M. A. (1986). Influencia de la agitación en la reacción de saponificación de ácido esteárico [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México]. TESIUNAM - Tesis del Sistema Bibliotecario de la UNAM.
- [2] Sonawala, S. K. (1934). A Kinetic Study of Second-Order Chemical Reaction in Steady and Transient Tank Flow System [Disertación de doctorado, The Ohio State University]. ProQuest Dissertations & Theses Global.
- [3] Javinsky, M. A. (1967). Optimal control of a continuous flow stirred tank chemical reactor (Order No. 6807637) [Disertación de doctorado, University of Michigan]. ProQuest Dissertations & Theses Global.
- [4] Lindfors, L. E. (1971). An Undergraduate Experiment in Chemical Engineering Reactor Kinetics. *J. Chem. Educ.*, 48(7), 472-473. <https://doi.org/10.1021/ed048p472>
- [5] Sundberg, D. C., Carleson, T. E., & McCollister, R. D. (1977). Experiments in Undergraduate Reaction Engineering: Startup and Transient Response of CSTR's in Series. *Chemical Engineering Education*, 11(3), 118-121, 139.
- [6] García, R. (2007). Desarrollo de un prototipo para la enseñanza de la dinámica y control de procesos a nivel laboratorio [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México]. TESIUNAM - Tesis del Sistema Bibliotecario de la UNAM.
- [7] Obregón, E. M. (2012). Análisis del comportamiento dinámico en una columna empacada por el proceso de absorción de CO₂ en MEA: Propuesta de protocolo experimental para la materia de Laboratorio en Ingeniería Química IV [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México]. TESIUNAM - Tesis del Sistema Bibliotecario de la UNAM.
- [8] Ramírez, V. (2018). Desarrollo de la ingeniería básica para un sistema propuesto de dinámica y control para el Laboratorio de Ingeniería Química IV [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México]. TESIUNAM - Tesis del Sistema Bibliotecario de la UNAM.

tura, Universidad Nacional Autónoma de México]. TESIUNAM - Tesis del Sistema Bibliotecario de la UNAM.

- [9] Bursali, N., Ertunc, S., & Akay, B. (2006). Process improvement approach to the saponification reaction by using statistical experimental design. *Chemical Engineering and Processing*, 45(11), 980-989. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.02.010>
- [10] Ahmad, A., Ahmad, M. I., Younas, M., Khan, H., & Shah, M. H. (2013). A Comparative Study of Alkaline Hydrolysis of Ethyl Acetate Using Design of Experiments. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 32(4), 33-47. http://www.ijcce.ac.ir/article_6743_b025a67f3916fddf87907acef52c9741.pdf
- [11] Danish, M., & Al Mesfer, M. K. (2015). A Comparative Study of Saponification Reaction in a PFR and CSTR. *Research Journal of Chemical Sciences*, 5(11), 13-17. <http://www.isca.in/rjcs/Archives/v5/i11/3.ISCA-RJCS-2015-137.pdf>
- [12] Danish, M., Al Mesfer, M. K., & Rashid, Rashid, M. M. (2015). Effect of Operating Conditions on CSTR performance: An Experimental Study. *Int. Journal of Engineering Research and Applications*, 5(2), 74-78. <https://pdfs.semanticscholar.org/75f8/f1ec0caedd515ab80e32e6d9fdcbe5dd8c6c.pdf>
- [13] Malik, S. R., Awan, B. A., Shafiq, U., & Mukhtar, A. (2015). Investigation of agitation effect on the conversion of saponification reaction in a batch reactor at STP conditions. *Int. Journal of applied Sciences and Engineering Research*, 4(4), 461-466. <https://doi.org/10.6088.ijaser.04046>
- [14] Ullah, I., Ahmad, M. I., & Younas, M. (2015). Optimization of Saponification Reaction in a Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR) Using Design of Experiments. *Park. J. Engg. & Appl. Sci.*, 16, 84-92. https://journal.uet.edu.pk/ojs_old/index.php/pjeas/article/view/76/34

- [15] Al Mesfer, M. (2017). Experimental Study of a Batch Reactor Performance for Ethyl Acetate Saponification. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16(1), 1-1. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2016-0174>
- [16] Ullah, I., & Ahmad, M. I. (2017). Optimization of Saponification Reaction in a Continuous Stirred Tank Reactor. *NFC IEFJR Journal of Engineering and Scientific Research*, 1(1), 73-77. <http://nijosr.com/ojs/index.php/archive/article/view/80/81>
- [17] Al Mesfer, M. K., Danish, M., & Alam, M. M. (2018). Optimization of Performance Model of Ethyl Acetate Saponification Using Multiple Regression Analysis. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 91(11), 1895-1904. <https://doi.org/10.1134/S1070427218110228>
- [18] Borovinskaya, E., Khaydarov, V., Strehle, N., Musaev, A., & Reschetilowski, W. (2019). Experimental Studies of Ethyl Acetate Saponification Using Different Reactor Systems: The Effect of Volume Flow Rate on Reactor Performance and Pressure Drop. *Appl. Sci.*, 9(3), 532. <https://doi.org/10.3390/app9030532>
- [19] Bender, M. L. (1960). Mechanisms of Catalysis of Nucleophilic Reactions of Carboxylic Acid Derivatives. *Chem. Rev.*, 60(1), 53-113. <https://doi.org/10.1021/cr60203a005>
- [20] Bamford, C. H., & Tipper, C. F. H. (Eds.). (1972). *Comprehensive chemical kinetics: Vol. 10. Ester formation and hydrolysis and related reactions*. Elsevier.
- [21] Wade, L. G. (2012). Ácidos carboxílicos. En G. López (Ed.) *Química orgánica* (7ma ed., Vol. 2, pp 980-1042). Pearson. (Trabajo original publicado en 2010)
- [22] Tarbell, D. S. & Tarbell, A. T. (1981). R. B. Warder and the kinetics of saponification. *J. Chem. Educ.*, 58(7), 559. <https://doi.org/10.1021/ed058p559>
- [23] Daniels, F., Mathews, J. H., Williams, J. H., Bender, P., & Alberty, R. A. (1956). *Experimental Physical Chemistry*. Internet Archive. <https://archive.org/details/experimentalphys031025mbp/page/n145/mode/2up>

- [24] Fogler, H. S. (2006). Elements of chemical reaction engineering (4ta ed.). Prentice Hall.
- [25] Walker J. (1906). A method for determining velocities of saponification. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 78(552), 157-160. <http://doi.org/10.1098/rspa.1906.0067>
- [26] Tsujikawa, H., & Inoue, H. (1966). The Reaction Rate of the Alkaline Hydrolysis of Ethyl Acetate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 39(9), 1837-1842. <http://doi.org/10.1246/bcsj.39.1837>
- [27] Day, J. N. E., & Ingold, C. K. (1941). Mechanism and kinetics of carboxylic ester hydrolysis and carboxyl esterification. *Trans. Faraday Soc.*, 37, 686-705. <https://doi.org/10.1039/TF9413700686>
- [28] Mata-Segreda, J. F. (2002). Hydroxide as General Base in the Saponification of Ethyl Acetate. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(10), 2259-2262. <https://doi.org/10.1021/ja011931t>
- [29] Marlier, J. F. (1993). Heavy-Atom Isotope Effects on the Alkaline Hydrolysis of Methyl Formate: The Role of Hydroxide Ion in Ester Hydrolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 115(14), 5953-5956. <https://doi.org/10.1021/ja00067a008>
- [30] Petek, A., & Krajnc, M. (2012). The Enthalpy and Entropy of Activation for Ethyl Acetate Saponification. *International Journal of Chemical Kinetics*, 44(10), 692-698. <https://doi.org/10.1002/kin.20712>
- [31] Horák, J., & Pašek, J. (1978). Design of Industrial Chemical Reactors From Laboratory Data. Heyden.
- [32] Froment, G. F., Bischoff, K. B., & De Wilde, J. (2011). Chemical reactor analysis and design (3ra ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- [33] Nauman, E. B. (2002). Chemical reactor design, optimization, and scaleup. McGraw-Hill.

- [34] Sinnott, R. K. (1983). Coulson and Richardson's Chemical Engineering: *Vol. 6. An Introduction to Chemical Engineering Design*. Pergamon Press.
- [35] Haseli, Y. (2020). *Entropy Analysis in Thermal Engineering Systems*. Academic Press; Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-04777-5>
- [36] Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1987). *Fenómenos de transporte* (F. Mato Vázquez, Trad.). Ediciones Repla, S. A. (Trabajo original publicado en 1960).
- [37] Ashrafizadeh, S. A., & Tan, Z. (2018). *Mass and Energy Balances: Basic Principles for Calculation, Design, and Optimization of Macro/Nano Systems*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-72290-0>
- [38] Aris, R. (1989). *Elementary Chemical Reactor Analysis*. Butterworths Publishers.
- [39] Welty, J. R., Wicks, C. E., Wilson, R. E., & Rorrer, G. L. (2008). *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer* (5th ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- [40] García-Colín, L. (1976). *Introducción a la termodinámica clásica* (2da ed.). Editorial Trillas S. A.
- [41] Reklaitis, G. V., & Schneider, D. R. (1983). *Introduction to material and energy balances*. John Wiley & Sons, Inc.
- [42] Felder, R. M., & Rousseau, R. W. (2005). *Elementary principles of chemical processes* (3ra ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- [43] Thoenes, D. (1994). *Chemical Reactor Development: from Laboratory Synthesis to Industrial Production*. Springer-Science+Business Media, B. V. <http://doi.org/10.1007/978-94-015-8382-4>
- [44] Mann, U. (2009). *Principles of Chemical Reactor Analysis and Design: New Tools for Industrial Chemical reactor operations* (2da ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- [45] Belfiore, L. A. (2003). *Transport phenomena for chemical reactor design*. John Wiley & Sons, Inc.

- [46] Instituto de Matemáticas UNAM. (2008). 1.1 Funciones, composición, iteración. PUEMAC. Recuperado el 20 de agosto de 2020 de http://arquimedes.matem.unam.mx/PUEMAC/PUEMAC_2008/fractales/html/index.html
- [47] Facultad de Ciencia UNAM. (s.f.). Iterando funciones. Visualización de objetos geométricos. Recuperado el 20 de agosto de 2020 de <http://www.red-mat.unam.mx/gog/fractales/iterando/iterando.htm>
- [48] Levenspiel, O. (1999). Chemical reaction engineering (3ra ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- [49] Schmidt, L. D. (1998). The engineering of chemical reactions. Oxford University Press, Inc.
- [50] Smith, J. M. (1970). Chemical engineering kinetics (2da ed.). McGraw-Hill Kogakusha, Ltd.
- [51] Danckwerts, P. V. (1995). Continuous flow systems. Distribution of residence times. *Chemical Engineering Science*, 50(24), 3857-3866. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)81811-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)81811-2)
- [52] Zill, D. G. (1988). Ecuaciones Diferenciales con Aplicaciones (2da ed.). Grupo Editorial Iberoamérica.
- [53] Departamento de Control, División de Ingeniería Eléctrica. (21 de noviembre de 2006). Representación en espacio de estado. Facultad de Ingeniería UNAM. Recuperado el 25 de agosto de 2020 de <http://verona.fi-p.unam.mx/~lfridman/clases/control/Clase16.ppt>
- [54] Cohen, G. H., & Coon, G. A. (1953). Theoretical Consideration of Retarded Control. *Trans. ASME*, 75, 827-834.
- [55] Stephanopoulos, G. (1984). Chemical process control: an introduction to theory and practice. Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences.

- [56] Seborg, D. E., Edgar, T. F., Mellichamp, D. A., & Doyle III F. J. (2011). *Process Dynamics and Control* (3ra. ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- [57] Smith, C. A., & Corripio, A. B. (1997). *Principles and Practice of Automatic Process Control* (2da ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- [58] Russell, T. W. F. & Denn, M. M. (1972). *Introducción al análisis en ingeniería química*. Editorial Limusa.
- [59] Warder. R. B. (1881). The Speed of the Saponification of Ethyl Acetate. *Am. Chem. J.*, 3, 340-349.
- [60] Warder. R. B. (1882). Geschwindigkeit der Verseifung von Essigather. *Berichte*, 14, 1361-1365.
- [61] Warder. R. B. (1881). Relation Between Temperature and the Rate of Chemical Action. *Am. Chem. J.*, 3, 203-204.
- [62] Warder. R. B. (1881). Evidence of Atomic Motion Within Liquid Molecules as Based on Speed of Reaction. *Proc. Am. Assoc. Adv. Sci.*, 30, 70-71.
- [63] Mukhtar, A., Shafiq, U., Kahn, A. F., Qadir, H. A., & Qizilbash, M. Estimation of Parameters of Arrhenius Equation for Ethyl Acetate Saponification Reaction. *Res. J. Chem. Sci.*, 5(11), 46-50. <http://www.isca.in/rjcs/Archives/v5/i11/8.ISCA-RJCS-2015-150.pdf>
- [64] Balakhnina, I. A., Brandt, N. N., Mankova, A. A., Chikishev, A. Yu., y Shpachenko, I. G. (2017). Raman Spectral Determination of Chemical Reaction Rate Characteristics. *Journal of Applied Spectroscopy*, 84,(4), 650-656. <https://doi.org/10.1007/s10812-017-0524-1>
- [65] Das, K., Sahoo, P., Sai Baba, M., Murali, N., & Swaminathan, N. (2011). Kinetic Studies on Saponification of Ethyl Acetate Using an Innovative Conductivity – Monitoring Instrument with a Pulsating Sensor. *International Journal of Chemical Kinetics*, 43(11), 648-656. <https://doi.org/10.1002/kin.20597>

- [66] Ortiz, M. I., Romero, A., & Irabien, A. (1989). Integral kinetic analysis from temperature programmed reaction data: alkaline hydrolysis of ethyl acetate as test reaction. *Thermochimica Acta*, 141, 169-180. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)87052-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)87052-2)
- [67] Ng, D. Y. C. (1965). The effect of incomplete mixing on conversion in homogeneous reactions [Tesis de doctorado, Imperial College of London]. ProQuest Dissertations & Theses Global.
- [68] Dosal, M. A. & Villanueva, M. (2008). Introducción a la metrología química: Curvas de calibración en los métodos analíticos. Antología de Química Analítica Experimental. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CURVASDECALIBRACION_23498.pdf
- [69] IUPAC (1997). Compendium of Chemical Terminology (2da ed). Blackwell Scientific Publications, Oxford. Versión en línea (2019-) creada por Chalk, S. J. <https://doi.org/10.1351/goldbook>
- [70] Linstrom, P.J. & Mallard, W.G. (Eds.) (s.f.). NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology. <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (recuperado el 15 de septiembre de 2020).
- [71] Eric W. Lemmon, Mark O. McLinden & Daniel G. Friend, Thermophysical Properties of Fluid Systems en NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom & W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (recuperado el 15 de septiembre de 2020).
- [72] Lide, D.V. (Ed.). (2005). CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press.