



UADY

POSGRADO
INSTITUCIONAL
EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y
BIOQUÍMICAS

**ANÁLISIS NO LINEAL DE REACTORES AGITADOS
CONTINUOS A PARTIR DE MODELOS DE MEZCLA
PERFECTA Y DINÁMICA DE FLUIDOS
COMPUTACIONAL**

TESIS

PRESENTADA POR

SAMANTHA BENITEZ ILACEDO

EN OPCIÓN AL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2019



UADY

POSGRADO
INSTITUCIONAL
EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y
BIOQUÍMICAS

**ANÁLISIS NO LINEAL DE REACTORES AGITADOS
CONTINUOS A PARTIR DE MODELOS DE MEZCLA
PERFECTA Y DINÁMICA DE FLUIDOS
COMPUTACIONAL**

TESIS

PRESENTADA POR

SAMANTHA BENITEZ ILACEDO

EN OPCIÓN AL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2019



UADY

UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE YUCATÁN

COORDINACIÓN GENERAL
DEL SISTEMA DE POSGRADO
INVESTIGACIÓN Y VINCULACIÓN

MAESTRÍA EN CIENCIAS
QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS

Mérida, Yuc., 24 de noviembre de 2019

Oficio Num.: PICQB/248/2019

Asunto: Autorización de digitalización

La tesis "Análisis no lineal de reactores agitados continuos a partir de modelos de mezcla perfecta y dinámica de fluidos computacional" presentada por la I.Q.I. Samantha Benitez Ilacedo, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar por el grado de Maestra en Ciencias Químicas y Bioquímicas, ha sido aprobada en cuanto a su contenido científico y en cuanto a lo establecido en el Manual de Procedimientos del Posgrado Institucional en Ciencias Químicas y Bioquímicas, por lo que se le autoriza la digitalización de los ejemplares correspondientes.

Directores de la tesis

Dr. Sergio A. Baz Rodríguez

Dr. Angel G. Zitalpepoca Soriano

Sinodales

Firmas

Dra. Claudia Araceli Ruiz Mercado

Dr. Julio Cesar Sacramento Rivero

Dr. Carlos Gilberto Aguilar Madera

ATENTAMENTE
"LUZ, CIENCIA Y VERDAD"

DRA. MAIRA RUBI SEGURA CAMPOS
COORDINADORA DEL POSGRADO INSTITUCIONAL
EN CIENCIAS QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS



POSGRADO INSTITUCIONAL
EN CIENCIAS QUÍMICAS
Y BIOQUÍMICAS

c.c. Archivo
MRSC

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de posgrado, a la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Yucatán por las facilidades otorgadas y a mis Directores de Tesis por todo su apoyo en la elaboración de este trabajo.

Agradezco a mi familia, a mi novio y a mis amigos tanto a los antiguos como los nuevos, por su cariño, ayuda y comprensión cuando más lo necesite; también agradezco a Bulma y Jacobo por su apoyo incondicional.

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Simulación Dinámica de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Yucatán, bajo la dirección del Dr. Sergio Antonio Baz Rodríguez y el Dr. Ángel Guillermo Zitlalpopoca Soriano, con el apoyo de una beca de maestría concedida por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CVU: 861076) y haciendo uso de la infraestructura de cómputo otorgada por la Secretaría de Educación Pública (PIFI 2012–2013 UADY).

RESUMEN

Los reactores agitados continuos (RAC) son equipos de proceso utilizados extensamente en la industria química. Para fines de modelación y enseñanza, por lo general se considera su operación con mezclado perfecto. En la medida en que los modelos de mezcla perfecta se hacen no lineales por efecto de cinéticas complejas o acoplamiento de balances de materia y energía, se observa multiplicidad de estados estacionarios. En trabajos experimentales con RAC también se han detectado comportamientos de multiplicidad que difieren de los predichos por modelos de mezcla perfecta. Este enfoque práctico de modelación carece de elementos que lo acerquen a la realidad geométrica y operacional de reactores experimentales. Por otra parte, el análisis de reactores experimentales requiere de considerables recursos, tanto económicos, como de operación. En esta tesis se comparan los estados estacionarios y el comportamiento transitorio obtenidos a partir del modelo de mezcla perfecta de un RAC con los obtenidos a partir de dinámica de fluidos computacional (CFD) para un sistema bidimensional, bajo la hipótesis de que esta herramienta puede representar más adecuadamente la complejidad espacial y operacional de este tipo de equipos. Mediante CFD fue posible el análisis de un amplio rango de condiciones vía simulaciones computacionales, tomando como base un sistema reactivo de estequiometría general $A + B \xrightarrow{cat} C$ exotérmico, con cinética de primer orden. Para el modelo de mezclado perfecto se consideraron los balances de especies químicas y calor, se realizó un análisis de bifurcación y a partir de éste se obtuvo un plano fase del sistema utilizando dos subrutinas de MATLAB: MATCONT y PPLANE, respectivamente. Teniendo como base las especificaciones del plano fase seleccionado, en una representación bidimensional de un RAC simulado en ANSYS FLUENT se analizó el efecto de la geometría (relación diámetro de impulsor a diámetro de tanque), de la variación de condiciones iniciales (concentración de glicidol y temperatura), velocidades de agitación (50, 200 y 350 rpm), así como la ocurrencia de patrones de flujo no ideal, lo cual implicó la resolución de ecuaciones de conservación de materia, momentum, calor y especies químicas correspondientes. Los resultados obtenidos muestran las diferencias que los factores de estudio generan, teniendo como principales observaciones: la detección de solo los estados estacionarios estables en CFD, que son comparables a dos de los tres estados estacionarios detectados con el modelo de mezclado perfecto, pero con distintos valores (hasta 1.5 y 5.87 % de diferencia para la concentración y temperatura estacionarios, respectivamente). Se observó el acercamiento del valor del estado estacionario de CFD al de mezcla perfecta al aumentar la velocidad de agitación y la naturaleza oscilatoria de uno de los dos estados estacionarios. Finalmente, el análisis de los diagramas de contorno de la función de corriente y de líneas de trayectoria permitió identificar la existencia de varios mecanismos de flujo no ideal en el RAC evaluado.

ABSTRACT

Continuous stirred tank reactors (CSTR) are process equipment widely used in the chemical industry. For modeling and teaching purposes, its operation is usually considered with perfect mixing. To the extent that perfect mixing models become nonlinear due to complex kinetics or coupling of material and energy balances, multiplicity of steady states is observed. In experimental works with CSTR, multiplicity behaviors that differ from those predicted by perfect mixing models have also been detected. This practical modeling approach lacks elements that bring it closer to the geometric and operational reality of experimental reactors. On the other hand, the analysis of experimental reactors requires considerable resources, both economic and operational. In this work, the steady states and the transient behavior obtained from the perfect mixing model of a CSTR are compared with those obtained from computational fluid dynamics (CFD) for a two-dimensional system, under the hypothesis that this tool can represent more adequately the spatial and operational complexity of this type of equipment. Through CFD, it was possible to analyze a wide range of conditions via computational simulations, based on a reactive system with the overall stoichiometry $A + B \xrightarrow{cat} C$ exothermic, of first order kinetics. For perfect mixing model, chemical species and heat balances were considered, a bifurcation analysis was performed and from this a phase of the system was obtained using two MATLAB subroutines: MATCONT and PPLANE, respectively. Based on the specifications of the selected phase portrait, the effect of geometry (impeller diameter to tank diameter ratio), variation of initial conditions (glycidol mass fraction and temperature), stirring speeds (50, 200 and 350 rpm) were analyzed in a two-dimensional representation of a simulated CSTR in ANSYS FLUENT, as well as the occurrence of non-ideal flow patterns, which involved the solving of corresponding equations of conservation of mass, momentum, heat and chemical species. The obtained results show the differences that these factors generate, having as main observations: the detection of only two stable steady states in CFD, which are comparable to two of the three steady states detected with the perfect mixing model, but with different values (up to 1.5 and 5.87% difference for stationary concentration and temperature, respectively). The approximation of the steady state values by CFD to those of perfect mixing was observed when the stirring speed increased, and the oscillatory nature of one of the two steady states was observed. Finally, the analysis of the contour diagrams of the current function and path lines allowed to identify the existence of several non-ideal flow patterns in the evaluated CSTR.

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Modelo de mezcla perfecta para un reactor agitado continuo	3
2.2. Multiplicidad y estabilidad de estados estacionarios	4
2.3. Análisis no lineal de reactores continuos de mezcla perfecta	6
2.4. Observaciones experimentales	7
2.5. Flujo no ideal en RAC	8
2.6. Dinámica de fluidos computacional (CFD)	9
2.6.1. Ecuaciones diferenciales de conservación utilizadas en CFD	9
2.6.1.1. Ecuación de conservación de masa	10
2.6.1.2. Ecuación de conservación de momentum	10
2.6.1.3. Ecuación de conservación de la energía	11
2.6.1.4. Ecuación de conservación de las especies	12
2.6.1.5. Turbulencia	12
2.6.2. Métodos numéricos utilizados en CFD	12
2.6.2.1. Método de diferencias finitas	12
2.6.2.2. Métodos de elementos finitos	13
2.6.2.3. Métodos de volúmenes finitos	13
2.6.3. Análisis de reactores agitados continuos mediante CFD	13
2.6.4. No linealidad en reactores agitados continuos mediante análisis 2D por CFD	14
2.7. Sistema de estudio	15
3. Hipótesis	17
4. Justificación	19
5. Objetivo general	21
5.1. Objetivos específicos	21

6. Metodología	23
6.1. Sistema de estudio	23
6.2. Análisis por modelo de mezcla perfecta	24
6.2.1. Análisis de bifurcación	24
6.2.2. Plano fase	25
6.3. Esquema de condiciones de entrada para CFD	25
6.4. Análisis por CFD	26
6.4.1. Características geométricas del reactor	26
6.4.2. Malla	28
6.4.3. Especificaciones de operación	28
6.4.4. Condiciones de frontera	30
6.4.5. Solución	30
7. Resultados y discusión	33
7.1. Análisis por modelo de mezcla perfecta	33
7.1.1. Análisis de bifurcación	33
7.1.2. Plano fase	35
7.2. Esquema de condiciones de entrada para CFD	37
7.3. Análisis por CFD	38
7.3.1. Región de estado estacionario 1	38
7.3.2. Región de estado estacionario 2	46
8. Conclusiones	53
9. Trabajo a futuro	55
10. Referencias	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de flujo no ideal en un RAC	8
Figura 2. Modelo del RAC en CFD	27
Figura 3. Corte transversal del RAC aproximado como sistema bidimensional	29
Figura 4. Análisis de independencia de malla	29
Figura 5a. Diagrama de bifurcación en términos de temperatura inicial	34
Figura 5b. Diagrama de bifurcación en términos de concentración inicial	35
Figura 6. Plano fase del sistema de estudio, T (K) vs C (mol/kg).	36
Figura 7a. Comparativo a diferentes velocidades de agitación. Caso representativo con las condiciones de entrada: concentración: 0.074 y temperatura: 300 K	40
Figura 7b. Comparativo a diferentes relaciones D_i/D_t . Caso representativo con las condiciones de entrada: concentración: 0.074 y temperatura: 300 K	40
Figura 8a. Comparativo a diferentes velocidades de agitación. Caso representativo con las condiciones de entrada: concentración: 0.074 y temperatura: 200 K	41
Figura 8b. Comparativo a diferentes relaciones D_i/D_t . Caso representativo con las condiciones de entrada: concentración: 0.074 y temperatura: 200 K	41
Figura 9a. Comparativo entre CFD y modelo de mezcla perfecta. Caso 18 con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) =0.074, temperatura= 300 K, $D_i/D_t = 1/4$, velocidad de agitación= 350 rpm. Fracción másica de glicidol promedio a la salida	42
Figura 9b. Comparativo entre CFD y modelo de mezcla perfecta. Caso 18 con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) =0.074, temperatura= 300 K, $D_i/D_t = 1/4$, velocidad de agitación= 350 rpm. Temperatura (K)	43
Figura 10a. Patrones de Flujo no ideales observados en CFD. Caso 36 con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) =0.518, temperatura= 200 K, $D_i/D_t = 1/3$, velocidad de agitación= 350 rpm a 25 segundos	44
Figura 10b. Patrones de Flujo no ideales observados en CFD. Caso 36 con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) =0.518, temperatura= 200 K, $D_i/D_t = 1/3$, velocidad de agitación= 350 rpm a 50 s	44
Figura 10c. Patrones de Flujo no ideales observados en CFD. Caso 36 con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) =0.518, temperatura= 200 K, $D_i/D_t = 1/3$, velocidad de agitación= 350 rpm a 75 s	45
Figura 10d. Patrones de Flujo no ideales observados en CFD. Caso 36 con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) =0.518, temperatura= 200 K, $D_i/D_t = 1/3$, velocidad de agitación= 350 rpm a 100 s	45

Figura 11. Líneas de trayectoria en el estado estacionario 1	46
Figura12a. Comparativo a diferentes velocidades de agitación Condiciones de entrada: fracción másica de glicidol: 0.074 y temperatura: 360 K	47
Figura12b. Comparativo a diferentes relaciones D_i/D_t . Condiciones de entrada: fracción másica de glicidol: 0.074 y temperatura: 360K.	48
Figura 13a. Patrones de Flujo no ideales observados en CFD, con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) =0.074, temperatura= 360 K, $D_i/D_t = 1/3$ a 25 s	49
Figura 13b. Patrones de Flujo no ideales observados en CFD, con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) =0.074, temperatura= 360 K, $D_i/D_t = 1/3$ a 50 s	49
Figura 14. Líneas de trayectoria en el estado estacionario 2.	50
Figura 15a. Comparativo entre CFD y Modelo de mezcla perfecta. Caso con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) =0.074, temperatura= 360 K, $D_i/D_t = 1/4$, velocidad de agitación= 200 rpm. Fracción másica promedio a la salida	51
Figura 15b. Comparativo entre CFD y Modelo de mezcla perfecta. Caso con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) =0.074, temperatura= 360 K, $D_i/D_t = 1/4$, velocidad de agitación= 200 rpm. Temperatura (K)	52

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Términos obtenidos de la Ecuación General	10
Tabla 2. Datos fisicoquímicos del sistema base (Hidrólisis de Glicidol)	24
Tabla 3. Esquema de condiciones de entrada para CFD	26
Tabla 4. Propiedades de las especies	30
Tabla 5. Métodos de solución	31
Tabla 6. Estados estacionarios del sistema de estudio	36
Tabla 7. Esquema de condiciones de entrada para CFD (resultados)	37
Tabla 8. Datos obtenidos promedio a la salida de concentración y temperatura obtenidos por CFD para el estado estacionario 1	39
Tabla 9. Datos obtenidos promedio a la salida de concentración y temperatura obtenidos por CFD para el estado estacionario 2	47

1. INTRODUCCIÓN

Un reactor ampliamente utilizado en la industria es el reactor agitado continuo (RAC), que implica la entrada y salida de forma constante de corrientes de alimentación (reactivos) y productos, respectivamente. Dispone por lo general de agitación mecánica, y dependiendo de las condiciones de agitación y las propiedades fisicoquímicas de la mezcla, puede tender al mezclado perfecto. En la realidad pueden originarse patrones de flujo no ideal, tales como: canalizaciones, recirculación o por formación de zonas estancadas. Para predecir las conversiones y la distribución de productos en los reactores reales resulta necesario un modelo capaz de dar seguimiento a patrones de flujo.

Cuando se asume mezclado perfecto, se considera que la presión, temperatura y la concentración es igual en cada punto dentro del reactor (modelo ideal) (Fogler, 2016). Este enfoque es muy útil pues facilita la modelación y el análisis de reactores. Normalmente, se asume la operación en estado estacionario.

En un RAC los balances de materia y energía en modelos de mezcla perfecta pueden conducir a diferentes estados estacionarios, a esto se le conoce como multiplicidad de estados estacionarios. La multiplicidad de estados estacionarios se debe principalmente a velocidades de reacción no lineales y al acoplamiento entre los balances de materia y energía en sistemas reactivos no isotérmicos.

Además de identificar los posibles estados estacionarios, es importante conocer la estabilidad de estos y las condiciones necesarias para que se produzcan. Para un sistema operando en estados estacionarios inestables cualquier perturbación en las variables de operación supondrá un alejamiento del estado de partida para alcanzar un estado más estable (Santamaría, 2000). En la realidad, sin embargo, como se mencionó anteriormente, muchas ocasiones el comportamiento del RAC es diferente al comportamiento que describen los modelos ideales.

Por otra parte, si un RAC opera con mezclas muy viscosas, carece de elementos que faciliten el mezclado, o funciona con bajas velocidades de agitación, los patrones de flujo no ideales pueden cobrar mucha importancia y afectar el comportamiento del reactor, desviándolo significativamente del mezclado perfecto. Un enfoque a éste problema es el uso de la dinámica de fluidos computacional (CFD) que permite modelar los patrones de flujo de fluidos pudiendo contribuir a mejorar la comprensión del sistema y a optimizar el diseño (De Bahl, 2012).

En esta tesis se compararon las predicciones de multiplicidad de estados estacionarios a partir de un modelo de mezcla perfecta aplicado a un RAC y a partir de cálculos numéricos mediante CFD. Fue de interés particular analizar el efecto del mezclado no

ideal sobre el comportamiento no lineal de un sistema reactivo modelo en un RAC, variando las condiciones iniciales (concentración de reactivo y temperatura) y la velocidad de agitación (en rpm) y la relación diámetro de impulsor a diámetro de tanque en un sistema bidimensional.

2. ANTECEDENTES

2.1. Modelo de mezcla perfecta para un reactor agitado continuo

La característica principal del RAC bajo consideración de mezcla perfecta, es el supuesto de completa uniformidad de temperatura, composición y presión en todos los puntos dentro del reactor. Las hipótesis básicas en un reactor continuo de mezcla perfecta son: a) la mezcla reaccionante tiene las mismas propiedades en todos los puntos del reactor; b) la corriente de salida tiene las mismas propiedades que la mezcla reaccionante del interior del reactor, y c) la corriente de alimentación alcanza instantáneamente las propiedades de la mezcla reaccionante al entrar al equipo. Estas suposiciones implican que la reacción tiene lugar dentro del reactor a un nivel constante y único de concentración y temperatura, que son iguales a los de la corriente de salida. (Fogler, 2016)

El balance de materia puede expresarse en términos de concentración de la siguiente forma:

$$M \frac{dc_i}{dt} = (c_{iE} - c_i)G + r_i M c_i \quad (1)$$

Y para una cinética de primer orden, siendo i un reactivo limitante:

$$\frac{dc_i}{dt} = (C_{iE} - C_i)\theta - A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) C_i \quad (2)$$

donde A y E_A son el factor pre-exponencial y la energía de activación de la ecuación de Arrhenius, respectivamente, y $\tau = 1/\theta = M/G$ es el tiempo espacial. La condición inicial será $c_i = c_{i0}$

De manera análoga al balance de materia, la expresión para el balance de energía es la siguiente:

$$M c_p \frac{dT}{dt} = G C_p (T_E - T) + (-\Delta H_{ri}) r_i M C_i + U A_{TC} (T_{mf} - T) \quad (3)$$

$$\frac{dT}{dt} = \theta (T_E - T) + \frac{(-\Delta H_{ri})}{c_p} A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) C_i + U A_{TC} (T_{mf} - T) \quad (4)$$

donde: T_{mf} es la temperatura del fluido de refrigeración o calentamiento, A_{TC} es el área de transmisión de calor disponible en el reactor, U es el coeficiente global de transmisión de calor, T_E es la temperatura de entrada del reactor, T es la temperatura de salida del reactor, $-\Delta H_{ri}$ es la entalpía de reacción por mol de componente i , r_i es la velocidad de

reacción referida al componente i , C_p es capacidad calorífica promedio de la mezcla reaccionante, M es la masa total, G es el flujo másico y el término $\frac{dT}{dt}$ representa la variación de la temperatura de salida por unidad de tiempo. El flujo volumétrico y la velocidad se consideran iguales a la entrada y salida del reactor; por lo que, éste modelo es válido solo para mezclas reactivas incompresibles. La condición inicial será $T = T_0$

2.2. Multiplicidad y estabilidad de estados estacionarios

La multiplicidad de estados estacionarios se debe al acoplamiento de los balances de materia y energía y a la velocidad de reacción no lineal (debido al término de temperatura). Es importante conocer los distintos estados estacionarios en un RAC, ya que pueden llevarnos a obtener las condiciones que nos llevaran a las variables de salida deseables, además es importante conocer la estabilidad de estos, ya que en un estado inestable cualquier perturbación en el sistema puede enviarnos a un estado estacionario no deseable.

La estabilidad de los estados estacionarios se puede determinar utilizando la siguiente ecuación y mediante el cálculo de los eigenvalores de la matriz \mathbf{A} del sistema linealizado del RAC de mezcla perfecta (Zill, 2008):

$$\dot{x} = \mathbf{A}x + Bu \quad (5)$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a = \frac{\partial f_1}{\partial c_i} & b = \frac{\partial f_1}{\partial T} \\ c = \frac{\partial f_2}{\partial c_i} & d = \frac{\partial f_2}{\partial T} \end{pmatrix} \quad (6)$$

donde a, b, c y d son las derivadas parciales con respecto a concentración y temperatura. El sistema de ecuaciones no lineales desarrollado corresponde a los balances de materia y energía del RAC:

$$f_1(c_i, t) = \frac{dc_i}{dt} = C_{iE}\theta - C_i\theta - A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) C_i \quad (7)$$

$$f_2(T, t) = \frac{dT}{dt} = T_E\theta - T\theta + \frac{(-\Delta H_{ri})}{C_p} A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) C_i + T_{mf} \frac{UA_{TC}}{M C_p} - T \frac{UA_{TC}}{M C_p} \quad (8)$$

Y las variables de estado y de entrada se definan en forma de variable de desviación:

$$x = \begin{bmatrix} C_i - C_{is} \\ T - T_s \end{bmatrix} \quad (9)$$

$$u = \begin{bmatrix} T_{mf} - T_{mfs} \\ C_{iE} - C_{iEs} \\ T_E - T_{Es} \end{bmatrix} \quad (10)$$

Realizando la linealización se obtienen los elementos de la matriz **A**:

$$a = \frac{\partial f_1}{\partial C_i} = -\theta - A_s$$

$$b = \frac{\partial f_1}{\partial T} = -C_{is}A'_s$$

$$c = \frac{\partial f_2}{\partial C_i} = \frac{(-\Delta H_{ri})}{C_p} A_s$$

$$d = \frac{\partial f_2}{\partial T} = -\theta - \frac{UA_{TC}}{M_{C_p}} + \frac{(-\Delta H_{ri})}{C_p} C_{is}A'_s$$

Donde:

$$A_s = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT_s}\right)$$

$$A'_s = A_s \left(\frac{-E_A}{RT_s^2}\right)$$

Obtenemos la matriz **A**:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a = -\theta - A_s & b = -C_{is}A'_s \\ c = \frac{(-\Delta H_{ri})}{C_p} A_s & d = -\theta - \frac{UA_{TC}}{M_{C_p}} + \frac{(-\Delta H_{ri})}{C_p} C_{is}A'_s \end{pmatrix} \quad (11)$$

Los eigenvalores se obtienen con la siguiente ecuación en base de la matriz **A** (11):

$$\det(A - \lambda I) = \lambda^2 - \lambda(a + d) + (ad - cb) = 0 \quad (12)$$

Aplicando la fórmula general para solución de ecuaciones cuadráticas:

$$\lambda_1 = \frac{-[-(a+d)] + \sqrt{[-(a+d)]^2 - 4(ad-cb)}}{2} \quad (13)$$

$$\lambda_2 = \frac{-[-(a+d)] - \sqrt{[-(a+d)]^2 - 4(ad-cb)}}{2}$$

λ_1 y λ_2 son las soluciones, si son negativas el estado estacionario es estable y si son positivas son inestables, además si las soluciones son (Edwards, 2008):

- Reales y negativas es un nodo atractor.
- Reales y positivas es un nodo repulsor.
- Reales, una positiva y otra negativa es un nodo silla o repulsor.
- Complejas conjugadas con parte real negativa es un nodo atractor con oscilaciones alrededor.
- Complejas conjugadas con parte real positiva es un nodo repulsor con oscilaciones alrededor.
- Puramente imaginarias es un nodo singular; trayectorias elípticas estables alrededor.

La estabilidad de un punto particular de operación se determina encontrando la matriz **A** y sus respectivos eigenvalores, para ese punto particular de operación.

2.3. Análisis no lineal de reactores continuos de mezcla perfecta

Desde los análisis de van Heerden (1953), Bilous y Amundson (1955) y Aris (1979) realizado para procesos autotérmicos, el estudio de estabilidad y multiplicidad de estados estacionarios en reactores químicos comenzó a ser de interés en numerosos trabajos. Los autores mencionados estudiaron el sistema compuesto de un reactor agitado continuo con una reacción de primer orden, exotérmica e irreversible. Encontraron que los sistemas no llegaban a un único estado estacionario, sino que para este modelo se encuentran tres estados estacionarios, lo que se conoce como multiplicidad. Concluyeron que la estabilidad de estados estacionarios en un reactor ayuda a tener un mejor control y calidad en los productos, además se observó que la naturaleza del reactor es alcanzar los estados más estables.

A partir del estudio de este primer sistema fundamental, el interés por el análisis de estabilidad en sistemas no lineales de RAC se ha extendido al análisis de RAC con recirculación (Uppal, 1974,1976), RAC en serie (Lo y Cholette, 1983; Liou 1990a), RAC con reacciones en serie (Sabo, 1970), autocatalíticas (Gray, 1983; Kay 1989) y con reacciones simultáneas (Balakotaiah, 1983), entre otras.

Los trabajos anteriores estudian la multiplicidad y estabilidad en RAC asumiendo mezclado perfecto, sin embargo, este modelo no aborda el efecto de patrones de flujo no ideal. Algunos trabajos teóricos proponen estrategias para incluir el efecto del mezclado no ideal en la multiplicidad de los RAC. Dudukovic (1977a, 1977b) analiza la influencia del grado de segregación en un reactor en el cuál ocurre una reacción que es sensible al micromezclado. En este trabajo se reporta que la multiplicidad de estados estacionarios en velocidades de reacción auto inhibidas bajo el supuesto de mezclado

perfecto desaparece conforme el grado de segregación aumenta, o aparecen regiones de multiplicidad en donde se supone existe unicidad. En otros trabajos los modelos de micromezclado evalúan el premezclado de las entradas de alimentación para reacciones consecutivas (Puhl & Nicolis, 1986), también estudian la fracción de la corriente de alimentación que entra en una región perfectamente mezclada con reacciones de orden n , autocatalíticas y biológicas (Ajbar, 2011; Chien, 2001; Liou & Chien, 1990b) y el grado individual de micromezclado de los reactivos en modelos segregados con reacciones autocatalíticas (Liou & Chien, 1995), entre otros. El objetivo de todos los estudios mencionados anteriormente es explicar los efectos del mezclado imperfecto en la multiplicidad de estados estacionarios en RAC.

2.4. Observaciones experimentales

Una vez conocida la tendencia matemática de los modelos de mezcla perfecta por predecir multiplicidad, quedó el interrogante de si dicho fenómeno es observable experimentalmente. Se pueden encontrar los trabajos de Vejtasa (1970) que utiliza un reactor agitado con una reacción exotérmica y compara las predicciones del modelo matemático con el experimental y encuentra bastante similitud debido al buen mezclado de la corriente de entrada y del contenido del reactor; Schmitz (1979) hace un comparativo entre la teoría y la experimentación del comportamiento dinámico de un RAC y encuentra una excelente concordancia entre los datos obtenidos. También se encuentra la reacción de hidrólisis de anhídrido acético estudiada por Jayakumar (2011) que utiliza la reacción y los cambios en la velocidad del agua de enfriamiento, para analizar ampliamente la sensibilidad paramétrica y la dinámica en un RAC, experimentalmente y en una simulación, el mismo autor Jayakumar (2014) analiza la multiplicidad en diferentes condiciones de entrada que fue teóricamente identificada en un RAC no-isotérmico y es confirmada por los experimentos realizados por el investigador.

Estos autores varían condiciones iniciales y llegan a distintos puntos finales en el reactor, lo cual nos da indicios de que la multiplicidad se detecta experimentalmente. Como se mencionó arriba, Schmitz (1979) encuentra muy buena similitud entre lo experimental y lo teórico y lo demuestra comparando algunos puntos obtenidos experimentalmente con el diagrama de bifurcación del sistema teórico. Sin embargo, con algunas diferencias, que se pueden deber a la formación de flujo no ideal dentro del RAC.

2.5. Flujo no ideal en RAC

Varios factores influyen sobre el alejamiento de la idealidad del flujo dentro de un reactor. Entre ellos, podemos mencionar el diseño geométrico del reactor, la viscosidad del fluido circulante y la velocidad de éste. Cada uno de estos factores contribuye en mayor o menor medida a la formación de distintos tipos de flujo no ideal (Figura 1), tales como recirculación, zonas estancadas y derivaciones, que disminuyen la efectividad del equipo. La recirculación ocurre cuando parte del fluido queda atrapado dentro del reactor. Las zonas estancadas son determinados lugares del reactor donde el fluido prácticamente no se renueva, disminuyendo el volumen útil del equipo. Estas zonas o espacios muertos pueden tener lugar, por ejemplo, en las esquinas rectas de determinados conductos. Finalmente, las derivaciones ocurren cuando parte de la corriente de alimentación pasa directamente a la corriente de salida, sin existir mezcla con el resto del fluido del reactor. (De Bahl, 2012)

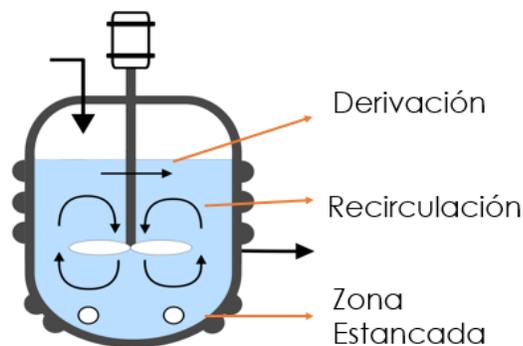


Figura 1. Tipos de flujo no ideal en un RAC

El flujo no ideal en RAC puede resultar en especificaciones de producto diferentes a los predichos por modelos de mezcla perfecta. Sin embargo, las capacidades de los modelos de parámetros concentrados no permiten un análisis riguroso del flujo no ideal. Existen, sin embargo, aproximaciones que permiten disponer de modelos predictivos:

- Distribución de tiempos de residencia (DTR): Es una función estadística que describe cuanto tiempo han pasado en el reactor diferentes elementos del fluido (Fogler, 2016), para determinarla se utilizan técnicas de estímulo-respuesta, donde mediante una perturbación (inyección de trazador en el fluido entrante) y

la respuesta es una concentración de éste a la salida contra el tiempo. (Levenspiel, 2008)

- Modelos de compartimientos: Simula el mezclado de un reactor real con un impulsor o más, utilizando una configuración de reactores ideales que representaran distintas zonas que imitan el flujo de dicho reactor real. (Wells, 2003)

Existe además un enfoque más para el análisis de patrones no ideales de flujo no ideal en RAC: La Dinámica de Fluidos Computacional, dicho enfoque a diferencia de los modelos de parámetros concentrados, si considera las variaciones espaciales del flujo dentro del reactor.

2.6. Dinámica de fluidos computacional (CFD)

La Dinámica de Fluidos Computacional, CFD por sus siglas en inglés, es la rama de la Mecánica de Fluidos Computacional que, consiste en el empleo de computadoras y de técnicas numéricas para resolver todos aquellos problemas físicos que están relacionados con el movimiento de los fluidos y, en ocasiones, de otros fenómenos asociados como la transferencia de calor, las reacciones químicas, el arrastre de sólidos, etc. (Fernández, 2012)

2.6.1. Ecuaciones diferenciales de conservación utilizadas en CFD:

La ecuación general de conservación que se utiliza para obtener las distintas ecuaciones de gobierno (masa, momentum, energía y especies), (Tabla 1) (Chung, 2006):

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\vec{v}\phi) = \nabla \cdot (\Gamma\nabla\phi) + S \quad (14)$$

En la ecuación 14 aparecen cuatro términos (Chung, 2006):

- Término temporal, $\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}$ donde ϕ es una variable genérica, ρ es la densidad y representa la variación local con el tiempo en el interior del volumen de control; es decir, la acumulación o disminución de ϕ .
- Término convectivo, $\nabla \cdot (\rho\vec{v}\phi)$ donde \vec{v} es el vector velocidad, ρ es la densidad y representa el transporte de la variable de un punto a otro del dominio por medio de la velocidad del flujo.
- Término difusivo, $\nabla \cdot (\Gamma\nabla\phi)$ donde Γ es el coeficiente de transporte, ϕ corresponde a alguno de los fenómenos de transporte que ocurren a nivel molecular: ley de Fourier (difusión de calor), ley de Fick (difusión de masa en sistemas con solutos)

diluidos) o ley de Newton (difusión de cantidad de movimiento por efectos viscosos).

- Término fuente, S , para tener en cuenta fuentes de generación o consumo de la variable transportada.

2.6.1.1. Ecuación de conservación de masa

- Establece de forma general que el incremento de masa en el interior de un elemento fluido es consecuencia del flujo neto de masa hacia dicho elemento. Puesto que en general no puede crearse ni destruirse masa, la expresión no estacionaria, tridimensional, en un punto para un fluido general es: (Chung, 2006)

$$\bullet \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (15)$$

2.6.1.2. Ecuación de conservación de momentum

- La expresión general de la ecuación de momento para un fluido newtoniano e incompresible es: (White, 2008)

Tabla 1. Términos obtenidos de la Ecuación General.

Ecuación	Término temporal	Término convectivo	Término difusivo	Término fuente
Ecuación General de conservación	$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}$	$\nabla \cdot (\rho \vec{v}\phi)$	$\nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi)$	S
Ecuación de conservación de masa	$\frac{\partial \rho}{\partial t}$	$\nabla \cdot (\rho \vec{v})$	-----	-----
Ecuación de conservación de momentum	$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t}$	$\rho(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v}$	$\nabla(\mu \nabla \vec{v})$	-----
Ecuación de conservación de la energía	$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t}$	$\nabla \cdot (\rho \vec{v} h)$	$\nabla \cdot (k \nabla T)$	Sh
Ecuación de conservación de las especies	$\frac{\partial(\rho m_i)}{\partial t}$	$\nabla \cdot (\rho \vec{v} m_i)$	$\nabla \cdot (\rho D_i \nabla m_i)$	R_i

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\nabla p + \rho \vec{g} + \nabla(\mu \nabla \vec{v}) \quad (16)$$

Aprovechándose de las propiedades de los campos vectoriales (Aris, 1990), es relativamente fácil reformular el término convectivo según:

$$(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \equiv \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} = -\nabla \cdot (\vec{v} \cdot \vec{v}) - \vec{v} \cdot (\nabla \cdot \vec{v}) \quad (17)$$

Y teniendo en cuenta que al ser incompresible el flujo es divergente ($\nabla \cdot \vec{v} = 0$), se obtiene directamente sustituyendo Ec.17 en Ec.16: (Fernández, 2012)

$$\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} \vec{v}) = \nabla(\mu \nabla \vec{v}) \underbrace{-\nabla p + \rho \vec{g}}_{\substack{\text{Fuerzas} \\ \text{externas:} \\ \text{Gradiente de} \\ \text{presión} \\ \text{y} \\ \text{fuerzas} \\ \text{gravitacionales}}} \quad (18)$$

que es la ecuación en su forma conservativa.

2.6.1.3. Ecuación de conservación de la energía

La ecuación de energía se formula en términos de la entalpía específica de forma:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} h) = \nabla \cdot (k \nabla T) + S h \quad (19)$$

donde k presenta la conductividad térmica del fluido y T es la temperatura. Es práctica habitual relacionar la temperatura con la entalpía según $dh = C_p dT$ de modo que: (Blasek, 2005)

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} h) = \nabla \cdot \left(\frac{k}{C_p} \nabla h \right) + S h \quad (20)$$

La ecuación de energía puede obtenerse directamente de la Ec. 14 si se fijan $\phi = h$, $\Gamma = k/C_p$ y $S = S h$

2.6.1.4. Ecuación de conservación de las especies

Se considera la ecuación de transporte para una mezcla de especies químicas. La ecuación para la conservación de masa para cada especie química i se puede expresar en función de su fracción masa m_i , suponiendo que se cumple la ley de Fick: (Blasek, 2005)

$$\frac{\partial(\rho m_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} m_i) = \nabla \cdot (\rho D_i \nabla m_i) + R_i \quad (21)$$

En este caso se ha particularizado la ecuación general con $\Phi = m_i$, $\Gamma_i = \rho D_i$ y $S = R_i$, donde el término fuente se corresponde con la velocidad de formación de la especie química m_i mediante las reacciones químicas existentes. (Blasek, 2005)

2.6.1.5. Turbulencia

La turbulencia es un fenómeno natural en los fluidos que ocurre cuando los gradientes de velocidad son altos, que resulta en perturbaciones en el dominio del flujo como función del espacio y el tiempo. (Chung, 2006). La solución numérica para flujos turbulentos puede abordarse desde distintos niveles de aproximación: simulación numérica directa (DNS), simulación de vórtices grandes (LES) y simulación RANS (ecuaciones de Navier-Stokes promediadas por Reynolds) en la que todas las escalas se modelizan mediante el uso de modelos de turbulencia (Fernández, 2012), algunos de los cuales son: modelos de cero ecuaciones (Cebeci-Smith, Baldwin-Lomax), de una ecuación, de dos ecuaciones ($\kappa - \varepsilon$, $\kappa - \omega$) y modelos de más ecuaciones (modelo de tensiones de Reynolds).

2.6.2. Métodos numéricos utilizados en CFD

2.6.2.1. Método de diferencias finitas

El método de diferencias finitas aproxima las derivadas en las ecuaciones diferenciales de gobierno por su expresión truncada en series de Taylor. (Ferziger, 2002) La aproximación mayormente utilizada es la de primer orden.

Es el primer método desarrollado para discretizar ecuaciones diferenciales. En el dominio, donde se busca la solución de un problema diferencial parcial se introduce una malla y cada función del problema se aproxima por un conjunto de sus valores en los puntos de la malla, llamado función discreta. Una función discreta también puede considerarse como un vector. Todas las derivadas del problema también se aproximan

en los puntos de la malla usando fórmulas de diferenciación numérica. Como resultado, cada ecuación diferencial se cambia por un sistema de ecuaciones discretas obtenidas en cada punto de la malla. (Skiba, 2005)

2.6.2.2. Métodos de elementos finitos

Este método se basa en una representación funcional de la solución numérica. En lugar de obtener una representación discreta de la solución, las variables se resuelven como combinación lineal de varias funciones continuas denominadas base (Ferziger, 2002).

En este caso la solución no será exacta, sino que dará lugar a un residuo, cuya minimización por medio de funciones peso caracterizará el método. Los parámetros de la representación son puntos que dividen el dominio en una serie de elementos. Las funciones base se definen como interpolaciones polinómicas restringidas a los elementos contiguos. Las interpolaciones pueden resultar en aproximaciones lineales, cuadráticas o de orden superior. (Ferziger, 2002).

2.6.2.3. Método de volúmenes finitos

El método de volúmenes finitos divide el dominio en un número finito de celdas no superpuestas sobre las que se impone la conservación de la variable ϕ (variable genérica) de manera discreta (Ferziger, 2002).

En este método se garantiza la conservación de la variable sobre cada celda. Es decir: los flujos entrantes a la celda deben ser iguales a los flujos salientes. Esta propiedad, debido a la formulación, se cumple sea cual sea el tamaño de las celdas. Sin embargo, que se preserve la conservación no significa que se obtenga precisión: la solución obtenida para ϕ puede ser conservativa y a la vez imprecisa (si la discretización tiene pocas celdas) (Ferziger, 2002).

2.6.3. Análisis de reactores agitados continuos mediante CFD

El CFD se ha vuelto una herramienta muy útil, debido a los avances en computación, el costo reducido de software de CFD (Norton, 2006) y por la eficiencia de sus algoritmos para lograr cálculos con mucha precisión (Raman, 2001). El CFD tiene varias aplicaciones; Zitney (2002) da un panorama general de un método combinado: CFD-simulador de procesos, así como algunas estrategias para realizarlo de la mejor manera;

el CFD también ha sido aplicado ampliamente y de manera específica en el estudio operativo de reactores agitados continuos, por ejemplo, Achouri (2012) evalúa dos tipos de agitadores (de aspa inclinada a 45° y 60°) encontrando que el de 60° es el más eficiente para el reactor de tanque agitado que utilizará; Ding (2010) y Ri (2017) emplean el CFD como herramienta para optimizar un reactor agitado continuo para la producción de biohidrógeno, el primero es uno convencional y el segundo uno horizontal, analizan los patrones de flujo así como el efecto que tiene la velocidad de agitación y el diseño del agitador.

A pesar de la amplia gama de aplicación que tiene el CFD, también tiene algunas limitaciones, se debe tener en cuenta que las ecuaciones de transporte utilizadas están basadas en modelos, el cual puede ser o no ser válido para alguna aplicación en particular, y para el caso determinado de análisis en reactores, por cada tipo de reactor existirán nuevos retos en cuanto a modelación se refiere. (Fox, 2006) Sin embargo en los últimos años debido al efecto combinado de avances en los métodos numéricos, la especialización de los códigos de CFD en una amplia gama de materias y finalmente la disponibilidad de bajos costos en recursos computacionales ha establecido al CFD como una herramienta valiosa tanto industrialmente como académicamente. (Koronaki, 2016).

Por lo que se ha observado en la literatura, el CFD se utiliza ampliamente para RAC, sin embargo, generalmente ha sido utilizado como una herramienta para el diseño de reactores para determinados procesos, para comparar impulsores, para configuración geométrica, etc.

2.6.4. No linealidad en reactores agitados mediante análisis 2D por CFD

A conocimiento de quien escribe, no hay trabajos de análisis no lineal en modelos 2D por CFD de un reactor agitado continuo en la literatura, sin embargo, si se han encontrado trabajos que comparan el análisis no lineal realizado teóricamente con el experimental.

El comportamiento no lineal como se mencionó ha sido observado de manera experimental, por lo cual es posible que el CFD sea capaz de predecir este comportamiento para sistemas de RAC en 2D que simulen los reactores desarrollados experimentalmente. Debido a la desviación del flujo ideal (mezclado perfecto) en reactores bidimensionales con agitación mecánica, es de esperarse que el CFD pueda ser útil para llevar a cabo análisis que predigan comportamientos más apegados a la realidad experimental.

Como se mencionó al principio, a conocimiento de quien escribe, no existen trabajos que se auxilien del CFD para llevar a cabo análisis de multiplicidad en RAC. Sin embargo, se ha usado para realizar análisis no lineales en una cámara de combustión LPM (lean premixed) (Sarli, 2008) y un reactor de deposición química (Cheimarios, 2011; Koronaki

2016), en todos los casos se logró observar multiplicidad de estados estacionarios, Sarli (2008) encuentra multiplicidad, al dejar fijos, la geometría y los parámetros de operación y varía únicamente las condiciones iniciales; Cheimarios (2011) utiliza un método (método de proyección recursiva) programado en Matlab para aproximar las soluciones inestables con base a las diferentes soluciones estables que proporciona ANSYS FLUENT; en el caso de Koronaki (2016) es el más reciente y toma como base el Cheimarios (2011), expandiendo la metodología a casos donde soluciones estacionarias coexisten con soluciones periódicas. Nos hablan de la importancia de hacer análisis no lineales para la comprensión de fenómenos físicos complejos para los que el análisis de estabilidad tradicional no es factible.

2.7. Sistema de estudio

Diversos sistemas experimentales son interesantes como base de estudio de problemas de multiplicidad mediante CFD. Una de las primeras en estudiarse experimentalmente fue la reacción del tiosulfato de sodio con peróxido de hidrógeno, exotérmica de segundo orden, analizada por Vejtasa (1970) y Schmitz (1979). Jayakumar (2011) y Jayakumar (2014), estudiaron la reacción de hidrólisis de anhídrido acético, con cinética de primer orden pero con dos reactivos líquidos inmiscibles.

Otro sistema, el cual fue de interés para esta tesis, es la reacción de hidrólisis de glicidol; la cual tiene una enorme variedad de aplicaciones en la industria química (jabones, lubricantes, pinturas, cremas, cosméticos, etc.), este sistema ha sido ampliamente estudiado por diversos autores de forma experimental por Heemskerk (1980), Vermeulen (1986, 1986a), Ball (1995) y de forma teórica y reciente por Ojeda (2016). El sistema es No-Lineal y cuenta con múltiples estados estacionarios. Si bien en este trabajo se tomaron los datos de dicho sistema, el interés se centró en el comportamiento de su descripción matemática.

3. HIPÓTESIS

El efecto de la agitación mecánica y el diseño geométrico sobre el comportamiento de multiplicidad de estados estacionarios de un reactor agitado continuo bidimensional difiere del comportamiento que se observaría si el reactor operara con mezclado perfecto y puede ser predicho mediante CFD.

4. JUSTIFICACIÓN

Se han realizado diversos análisis sobre multiplicidad y estabilidad en reactores agitados continuos a partir de la consideración de mezclado perfecto (modelo ideal). Experimentalmente, se ha confirmado la existencia de multiplicidad en algunos casos específicos. Una herramienta poderosa para el estudio del comportamiento no lineal de reactores es la dinámica de fluidos computacional, pues puede ser útil para predecir de forma más exacta lo que sucede en reactores reales sin necesidad de construir e invertir en sistemas físicos de prueba. Puede asistir el diseño geométrico y operacional de reactores, y proveer las especificaciones preliminares para la construcción de prototipos.

Utilizar CFD con un modelo en 2D de reactor continuo para realizar un análisis sobre estabilidad y multiplicidad de estados estacionarios y compararlo con un análisis obtenido de un modelo de mezcla perfecta puede generar conocimiento útil y servir como base para futuros trabajos de investigación.

5. OBJETIVO GENERAL

Analizar la multiplicidad de estados estacionarios en un reactor agitado continuo a partir de un modelo de mezcla perfecta y de dinámica de fluidos computacional, con una reacción exotérmica con cinética de primer orden en patrones de flujo no ideal.

5.1. Objetivos específicos

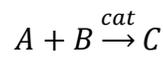
- Definir escenario de trabajo con base a un diagrama de bifurcación del sistema.
- Mediante el uso de un código comercial de CFD, construir un modelo en 2D de un reactor agitado continuo que involucre la conservación de momentum, calor y especies químicas.
- Analizar por CFD el efecto del diseño geométrico, la agitación mecánica y las condiciones iniciales de concentración y temperatura sobre la multiplicidad de estados estacionarios en el reactor agitado continuo en el escenario propuesto.
- Analizar los resultados obtenidos mediante CFD y compararlos con los modelos de mezcla perfecta.

6. METODOLOGÍA

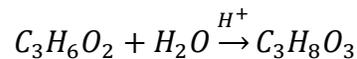
Este capítulo se divide en cuatro secciones principales: sistema de estudio, análisis mediante modelo de mezcla perfecta, esquema de condiciones de entrada para CFD y análisis por CFD. En la primera sección (sistema de estudio) se seleccionó el sistema base con el cual se trabajó, se exponen las razones del por qué se escogió y se presentan los datos que se obtuvieron en la literatura para dicho sistema. En la sección dos (análisis mediante modelo de mezcla perfecta), se describen los métodos y los programas utilizados para obtener el diagrama de bifurcación y el plano fase, haciendo mención del funcionamiento de dichos programas. En la sección tres se presenta un esquema de condiciones de entrada para CFD, la construcción de este esquema se basó algunos factores de interés de estudio en RAC y el valor las condiciones iniciales (concentración de glicidol y temperatura) se obtuvo del análisis del plano fase resultante. La sección cuatro (análisis por CFD), describe las características geométricas del reactor que se construyó para la simulación en ANSYS FLUENT, el procedimiento para el análisis de independencia de malla, las especificaciones de operación, las condiciones de frontera y los métodos de solución utilizados en el caso de estudio.

6.1. Sistema de estudio

Como sistema base, se realizó el análisis no lineal de un reactor agitado continuo en el cual ocurre una reacción del tipo:



Cuya cinética es de primer orden con respecto a un reactivo limitante y exotérmica, similar al sistema artificial propuesto por Aris (1978) como ejemplo de sistema con multiplicidad. En el caso de esta tesis, se usó como punto de partida los datos reportados para la reacción de hidrólisis de glicidol,



la cual ha sido estudiada por Heemskerk (1980), Vermeulen (1986, 1986a), Ball (1995) experimentalmente (de primer orden, exotérmica y homogénea) y más recientemente y de forma teórica por Ojeda (2016). Este sistema presenta las siguientes características:

- Es un sistema exotérmico, de una sola reacción irreversible y con cinética de primer orden.

- Es homogéneo, otros sistemas fueron considerados ya que cumplían con el punto anterior, pero fueron descartados debido a que presentaban más de una fase.
- Se ha comprobado que tiene multiplicidad de estados estacionarios, punto muy importante ya que es un objetivo principal.

Los datos (Tabla 2) se obtuvieron de los artículos anteriores, Heemskerk (1980), Vermeulen (1986, 1986a), Ball (1995) y Ojeda (2016).

Tabla 2. Datos fisicoquímicos del sistema base (Hidrólisis de Glicidol).

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidades
Flujo másico	G	1.87×10^{-3}	$kg s^{-1}$
Factor pre-exponencial	A	1.34706×10^{10}	kg/mol·s
Coefficiente de transferencia de calor global	UA_{TC}	32.7	W/K
Energía de activación/R	E_A/R	8827	K
Masa total	M	0.300	kg
Fracción másica de glicidol en la alimentación	X_{Ce}	0.63048	----
Fracción másica de agua en la alimentación	X_{Ae}	0.36952	----

6.2. Análisis mediante modelo de mezcla perfecta

6.2.1. Análisis de Bifurcación

Para este análisis, se obtuvo un diagrama de bifurcación utilizando el paquete de Matlab: Matcont. Esta herramienta permite calcular curvas de equilibrio, puntos límite, puntos de Hopf, ciclos límite, etc., (Dhooge, 2003) las cuales se obtienen implementando un algoritmo de continuación numérica que es una técnica utilizada para calcular una secuencia consecutiva de puntos que aproximan la solución curva de una ecuación (Dhooge, 2006) y trabaja con un método corrector-predictor basado en la matriz Moore-Penrose pseudo-inversa. (Dhooge, 2003)

Para obtener el diagrama de bifurcación en MATCONT se introdujeron las ecuaciones (2), (4) y los datos del sistema base Tabla 2. Posteriormente se graficaron las variables y parámetros de interés.

6.2.2. Plano Fase

El plano fase es una representación gráfica de concentración frente a temperatura y se obtiene de calcular una serie de trayectorias para una amplia variedad de condiciones iniciales (Himmelblau, 2004), éste se construyó con base en la zona de multiplicidad que se encontró mediante el análisis de bifurcación.

Se introdujo el sistema representado por las ecuaciones (2), (4) y los datos del sistema base de la Tabla 2, en la herramienta que permite obtener este tipo de gráficos: PPLANE; este programa puede correr como una subrutina de MATLAB o independientemente en JAVA. PPLANE obtuvo los estados estacionarios del sistema linealizado y sus respectivos eigenvectores y eigenvalores, que nos permitió observar el compartimiento del sistema no lineal, además de la estabilidad o inestabilidad de cada estado estacionario.

6.3. Esquema de condiciones de entrada para CFD

Los factores que cuyo efecto sobre la multiplicidad de estados estacionarios fueron evaluados mediante CFD son la relación diámetro del tanque-diámetro del impulsor (D_i/D_t), velocidad del agitador (en rpm), concentración de glicidol y temperaturas iniciales; los dos primeros son parámetros fundamentales para el diseño geométrico y sus valores son basados en heurísticas basadas en Walas (1990) y operacional de los RAC. Se usó como base un diseño factorial de múltiples niveles (no aleatorizado) (Tabla 3), para la región 1 (zona alrededor del estado estacionario1 que se obtiene en plano fase más adelante) y la región 2 (zona alrededor del estado estacionario 2 que se obtiene en plano fase más adelante). Para la zona 1, se utilizaron todos los valores de la Tabla 3, excepto la T3, ya que ésta representa la temperatura que nos dirigirá a la zona 2. Por lo tanto, en total fueron 40 casos (36 casos para el estado estacionario 1 y 4 casos para el estado estacionario 2). Por supuesto, para definir numéricamente los valores de concentración de glicidol y temperaturas iniciales fue necesario primero realizar el diagrama de bifurcación y el plano fase del sistema de mezcla perfecta. Las concentraciones y temperaturas iniciales fueron elegidas arbitrariamente de modo que se encuentren dentro de regiones que tentativamente conduzcan a alguno de los estados estacionarios estables. Los valores de concentración inicial de glicidol y temperatura inicial, se omiten en la Tabla 3, pero se presentaron en la sección de Resultados, para que sea visible que se obtuvieron a partir del plano fase.

Las concentraciones y temperaturas que se utilizaron son las que se encuentran dentro del rango que nos lleve a cada región, es decir que serán diferentes dependiendo del estado estacionario al cual se quiera llegar, se escogió una baja, una media y un alta, dentro de este rango, para analizar que sucede en cada uno de esos casos, es decir a una temperatura baja con concentración baja, media y alta, posteriormente con un

temperatura media y alta. Además, para el estado estacionario 2, solo se realizó un muestreo exploratorio de los casos. Con una temperatura (T3) y con las condiciones iniciales con las cuales se observaron diferencias en los resultados.

La razón por la cual se utilizó como base este tipo de diseño experimental para obtener el esquema de trabajo es que permite estudiar los efectos que pueden tener varios factores en los resultados, sin embargo, para este trabajo no se puede tener un diseño experimental y análisis estadístico tal cual, ya que no existen repeticiones, es decir, no habría diferencias entre las repeticiones con las mismas condiciones iniciales. Por lo tanto, se manejó como un esquema.

Tabla 3. Esquema de condiciones de entrada para CFD.

Factores	Niveles
Relación D_i/D_t	1/4
	1/3
Velocidad de agitación	50
	200
	350
Concentración de glicidol inicial	C1
	C2
	C3
Temperatura inicial	T1
	T2
	T3 (Edo. 2)

6.4. Análisis por CFD

6.4.1. Características geométricas del reactor

El efecto geométrico y de agitación mediante CFD se realizó en una representación 2D de un RAC. A grandes rasgos, se analizó un corte transversal del reactor representado en la Figura 2: dos entradas a la izquierda las cuales son rendijas verticales, el agitador es una paleta rotatoria de geometría vertical constante, el tanque consta de cuatro bafles y una salida a la derecha. Para que esta representación tenga una validez razonable se tiene que cumplir:

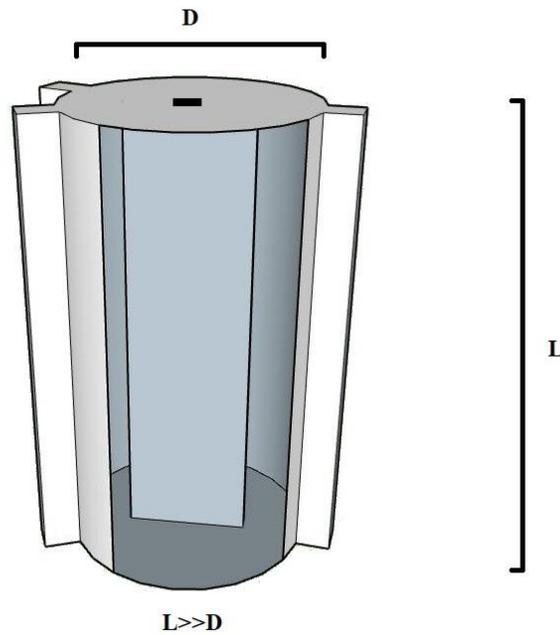


Figura 2. Modelo del RAC en CFD

- La sección transversal es invariable en dirección axial.
- La altura del reactor debe ser mucho mayor a su diámetro ($L \gg D$). Esta característica es relevante pues la disparidad de escalas permite idealmente confinar los efectos de las paredes superior e inferior a regiones proporcionalmente pequeñas en comparación con toda la extensión vertical del reactor.

La interpretación bidimensional de un sistema de naturaleza tridimensional fue realizada debido a las limitaciones de potencia de cómputo disponible. Las altas exigencias de cómputo se debieron principalmente a que: i) las simulaciones implicaron la solución simultánea de sistemas de ecuaciones diferenciales parciales correspondientes a transporte de momentum, calor, 3 especies químicas y parámetros de turbulencia (modelo k-epsilon); ii) en todos los casos involucró el análisis del estado transitorio en un sistema con paredes y malla móviles; iii) el diseño experimental involucró numerosos casos a implementar en los que se variaron geometría y velocidad de agitación.

Los datos que se utilizaron para las propiedades reactivas, termofísicas y termoquímicas fueron los reportados en los artículos de Heemskerk (1980), Vermeulen (1986, 1986a),

Ball (1995) y Ojeda (2016) del sistema de estudio, y son los mismos que se utilizaron en análisis por mezcla perfecta. El software que se utilizó para la simulación fue ANSYS FLUENT. Para llevar a cabo las simulaciones numéricas por CFD se emplearon estaciones de trabajo con las siguientes características: 64 GB RAM, procesador i7-3970X 6 Cores CPU @ 3.5 GHz & Turbo @ 4 GHz.

6.4.2. Malla

En la Figura 3 se representa el sistema bidimensional analizado, consistente en un corte transversal del reactor mostrado en la Figura 2. Consta de dos entradas (izquierda) por las cuales ingresan los reactivos (2 en total, uno en cada rendija), una salida (derecha), cuatro baffles (1/12 de diámetro del tanque), el impulsor (centro) y dos regiones de malla: una fija (región externa) y otra móvil (región interna). Esta última sirve para definir el movimiento rotatorio del impulsor. El diámetro de tanque para este reactor de prueba fue de 15 cm.

Se realizó un estudio de independencia de malla para obtener un resultado que sea no sea vea afectado por ésta. El procedimiento fue el siguiente: se generó una malla base con un número pequeño de elementos, la cual no tiene ningún refinamiento, posteriormente se fueron duplicando el número de celdas (Figura 4) en el volumen total del reactor y en las entradas. El procedimiento se realizó hasta que no hubo diferencia significativa entre resultados. Se aplicó a los casos que implicaba la mayor y menor velocidad de agitación, respectivamente, y la mayor relación D_i/D_t (casos 1 y 36). Los casos extremos se escogieron para ver la diferencia en el análisis a concentraciones, temperaturas, relación en la geometría y rpm muy diferentes.

6.4.3. Especificaciones de operación

- La simulación se realizó en estado transitorio y se usó el modelo de turbulencia k-epsilon RNG, el cual es un modelo derivado del estándar k-epsilon, que utiliza una técnica matemática llamada “renormalización de grupo”, mejora la precisión en flujos rápidos y remolinos, propio de sistemas de turbomaquinaria con partes rotatorias. (Karimi, 2012)

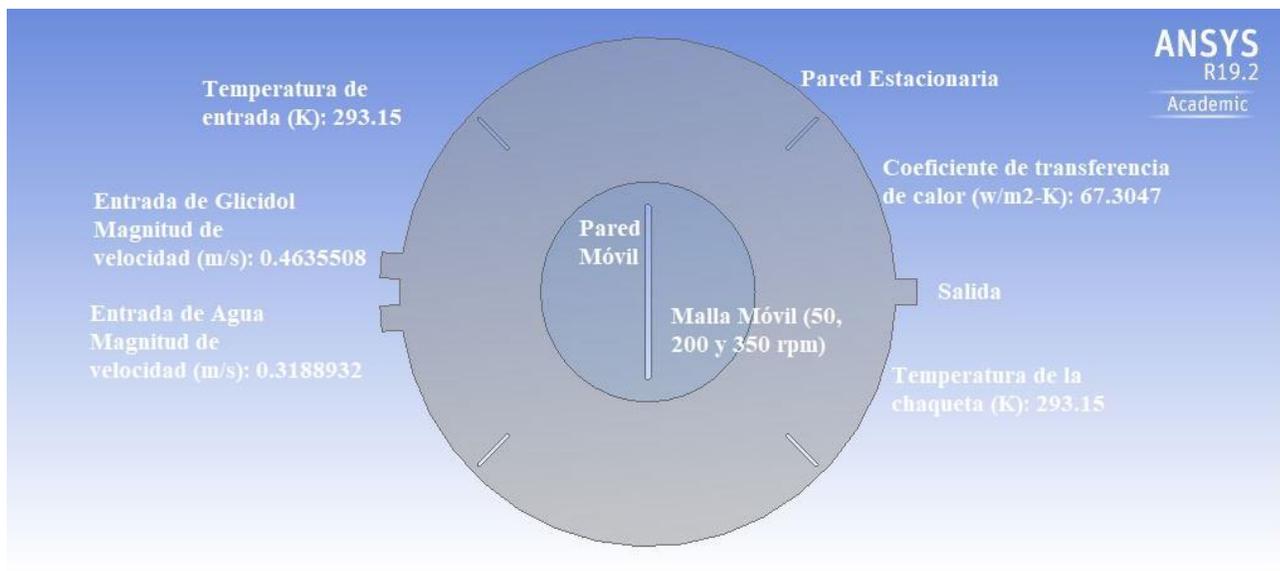


Figura 3. Corte transversal del RAC, aproximado como sistema bidimensional.

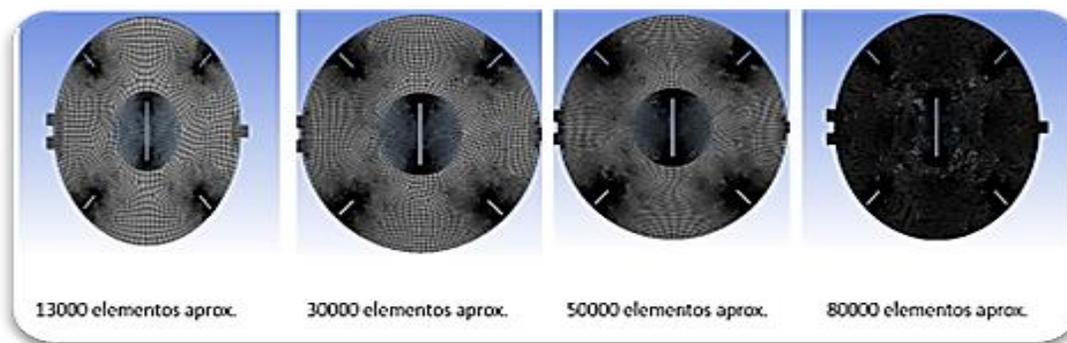


Figura 4. Análisis de independencia de malla.

- Las sustancias que toman parte en el proceso reactivo (glicidol, agua y glicerol) con propiedades a 25°C, se presentan en la Tabla 4:
- La estequiometría de la reacción, así como el factor pre-exponencial y la energía de activación fueron definidos de la siguiente manera:
 - $C_3H_6O_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} C_3H_8O_3$
 - Energía de activación (j/kgmol) y factor pre-exponencial, de la Tabla 2.

Tabla 4. Propiedades de las especies.

Especie	Glicidol	Agua	Glicerol
Densidad (kg/m ³)	1149	1000	1291
Cp (J/kg·s)	2247	4182	3377
Conductividad Térmica (W/m·s)	0.169	0.6	0.2223
Viscosidad (kg/m·s)	0.0008	0.001	0.8107
Peso Molecular (kg/kmol)	74	18	92
Entalpía de Formación (J/mol)	-245300	-285 840	-618840

- Todas las condiciones del sistema analizado por mezcla perfecta fueron incorporadas a las especificaciones del sistema por CFD (calor de reacción, ecuación cinética, coeficiente global de transferencia de calor, etc.).
- Las propiedades fisicoquímicas de la mezcla reactiva (densidad, viscosidad, difusividades, etc.) fueron consideradas constantes e independientes de la temperatura y la composición. Esto representa una contradicción a la evolución que físicamente puede esperarse del sistema. Sin embargo, el modelo de mezcla perfecta no involucra estas propiedades por lo que para mantener válida la vía de comparación entre los dos enfoques (mezcla perfecta y CFD) se optó por fijar esta restricción.

6.4.4. Condiciones de frontera

Se introdujeron las condiciones de alimentación velocidad, temperatura y fracción másica de los reactivos involucrados en la mezcla, al igual que las características de la pared del agitador y del tanque. (ver Figura 3). Para este trabajo se especificaron las siguientes condiciones: $T_e = 293.15$ K, $C_e = 8$. ($X_{C_e} = 0.6255$).

6.4.5. Solución

El método de solución que se utilizó para la simulación fue el de acoplamiento (coupled) (Tabla 5), cuyo algoritmo facilita la solución de ecuaciones diferenciales con alto grado de acoplamiento entre sí (ANSYS, 2017), además es recomendado para flujos incompresibles y ocupa más capacidad de cómputo, por lo tanto, es recomendable si el número de elementos en la malla no es demasiado grande, por lo cual se adaptó a la simulación realizada. El gradiente es el default, se hicieron simulaciones con los otros dos (Green-Gaus basado en celdas y Green-Gaus basado en nodos) y no se observaron

diferencias significativas en el tiempo de simulación y los resultados. Para los términos de momentum, energía cinética, energía, etc., el método QUICK y el de segundo orden son válidos, ya que, al igual que con el gradiente no se observaron diferencias significativas, sin embargo, la literatura dice que para el caso de rotación, el método QUICK podría dar mayor precisión a la solución.

Tabla 5. Métodos de solución.

Esquema		Discretización Espacial						
Acoplado	Gradiente	Presión	Momentum	Energía Cinética	Tasa de disipación	Agua	Glicidol	Energía
	Mínimos cuadrados	Segundo orden	QUICK	QUICK	QUICK	QUICK	QUICK	QUICK

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Análisis por modelos de mezcla perfecta

7.1.1. Análisis de Bifurcación

El sistema representado por el modelo de mezcla perfecta tuvo una región de multiplicidad en la cual se identifican tres estados estacionarios variando la temperatura y concentración iniciales en términos del tiempo espacial (ver Figura 5a, b). En ambas gráficas podemos observar puntos límite (LP), que son los puntos de bifurcación que delimitan la zona de multiplicidad y los puntos de Hopf, en los cuales la curva cambia de estado estable a inestable y viceversa. El rango de τ en el cual se detecta multiplicidad es 0 a 25 s. Existe una zona de multiplicidad en la cual los tres estados estacionarios son estables en τ de 20 a 25 s. Más allá del análisis de este trabajo, también es posible obtener diagramas de bifurcación para este tipo de sistema con más de 3 estados estacionarios, así como, la aparición de ciclos límite. Se considera el alcance de esta tesis únicamente como un análisis en plano matemático, ya que algunas de las condiciones de temperatura y concentración, podrían significar un cambio de fase, para las sustancias involucradas. Este análisis se realizó con las propiedades del sistema de estudio fijas, lo cual es una limitante en este trabajo.

Una vez identificada la región de multiplicidad, se seleccionó un escenario que sirvió como base de estudio para comparación con CFD. Se escogió el valor en $\tau = 3$ s, lo cual se representa como todo el corte vertical en los diagramas de bifurcación representada como la línea punteada verde en la Figura 5. El valor fijo de τ fue tal que el sistema presenta tres estados estacionarios: dos estables y uno inestable. El interés de elegir este caso es, la diferencia matemática entre los tres estados estacionarios, para comprobar si aún de esta manera es posible detectarlos mediante CFD.

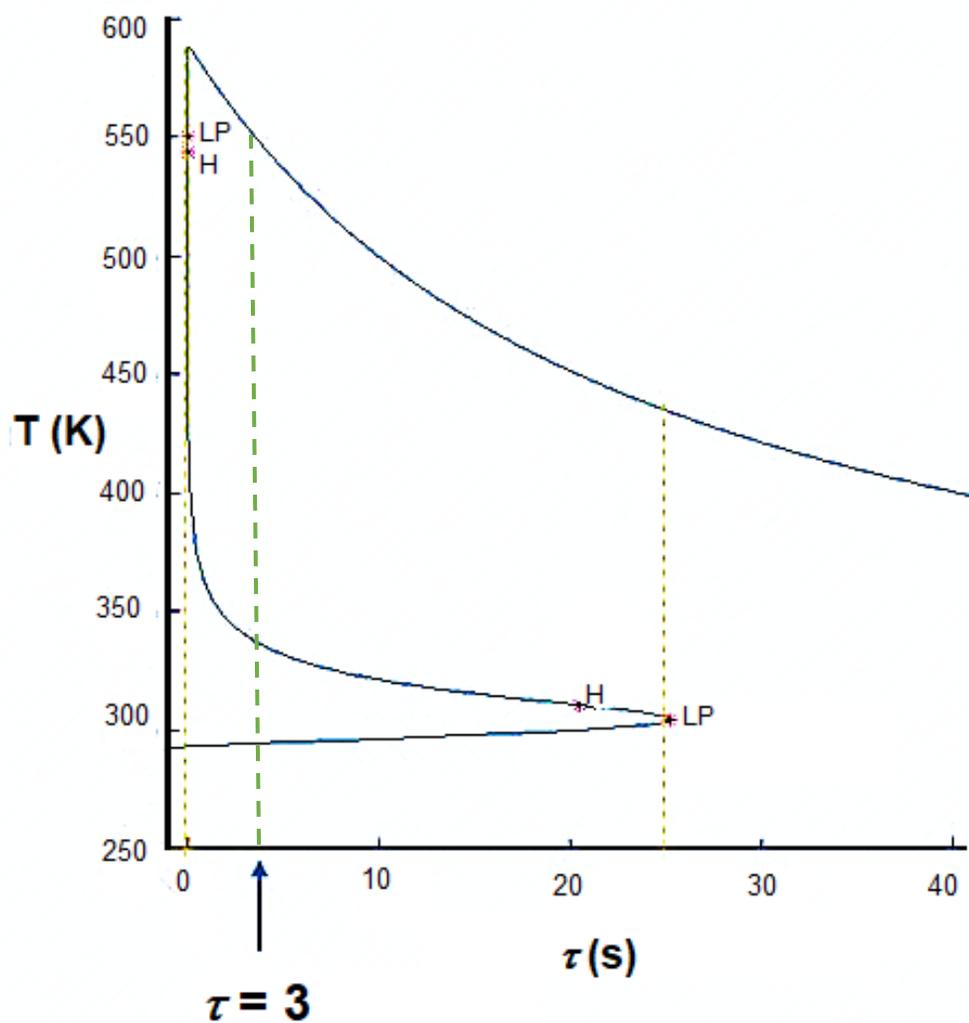


Figura 5a. Diagramas de bifurcación en función de τ para: temperatura inicial (K).

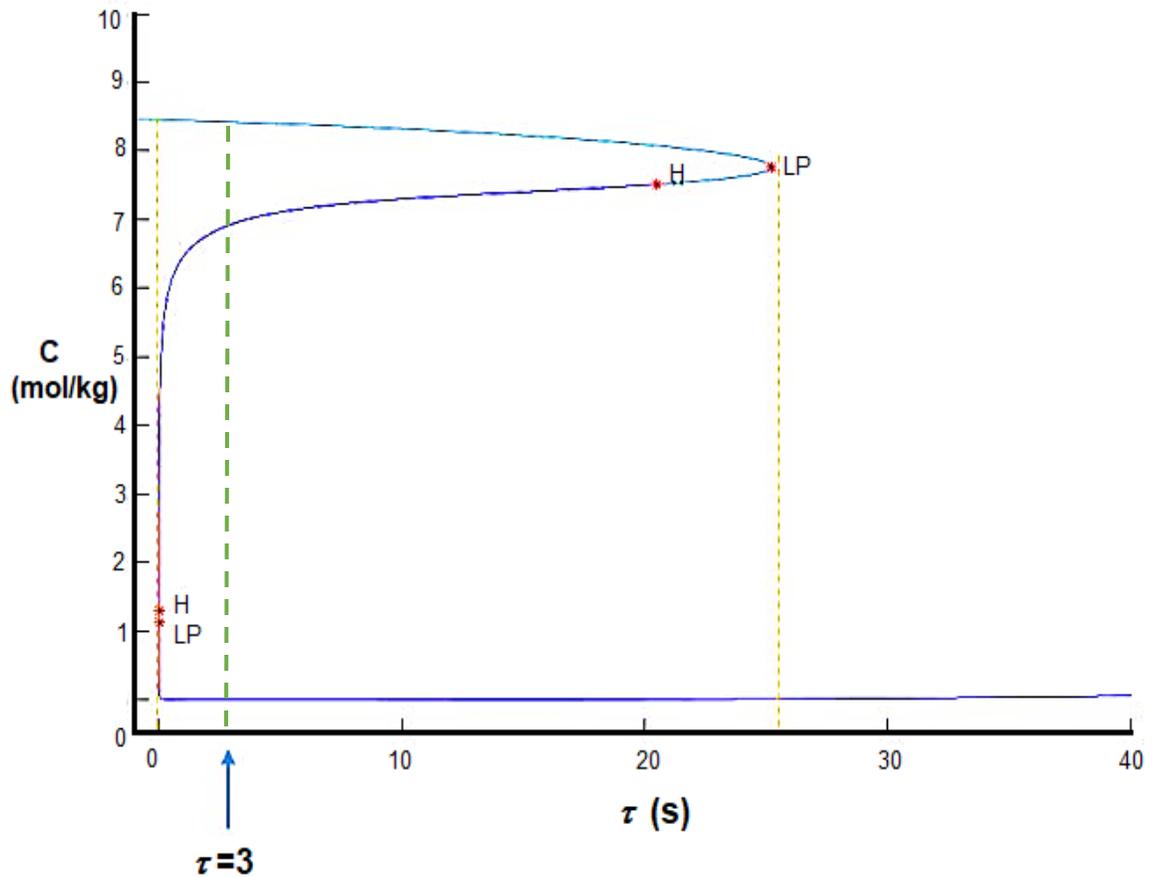


Figura 5b. Diagrama de bifurcación en función de τ para: concentración inicial (mol/kg).

7.1.2. Plano Fase

El conjunto de estados estacionarios que son intersectados por el valor fijo de τ se representaron en la forma de un plano-fase (Figura 6). Los valores de temperatura y concentración de salida de los tres estados estacionarios se reportan en la Tabla 6 junto con sus características matemáticas. Se obtuvieron 2 estados estables (estado 1 y 2), de los cuales el 1 es un nodo atractor y el 2 es un nodo atractor con oscilaciones alrededor, además se obtuvo uno inestable o punto silla (estado 3).

Las características del estado 1 (nodo atractor), son trayectorias directas, es decir que, cualquier valor de partida, llega prácticamente de manera directa al estado estacionario, sin oscilar; a diferencia del estado 2 (nodo atractor con oscilaciones alrededor) en el cual podemos observar comportamiento oscilatorio, el cual empieza con una amplitud de

onda grande, sin embargo al acercarse al estado estacionario 2, la amplitud de las oscilaciones disminuye, así como su frecuencia y tiende a un comportamiento asintótico. En adición, la característica principal del estado 3, es que, consiste en un punto o valor único, es decir que cualquier pequeña perturbación del sistema, hará que termine en algún otro estado estacionario.

Propiedades físicas como la viscosidad no se encuentran especificadas en este modelo de mezcla perfecta, en el modelo de CFD si es posible considerar la variación de dicha propiedad, sin embargo, para poder comparar este modelo con el planteado en CFD, lo ideal es que se parezcan lo más posible, por lo tanto, las propiedades no presentes en el modelo de mezcla perfecta si fueron consideradas, pero de forma constante.

Tabla 6. Estados estacionarios del sistema de estudio.

Concentración de Glicidol	Temperatura	Características de eigen valores	Tipo
8.4240 (Edo.1) 0.6234(Fracción Másica)	294.0486	Reales negativos	Nodo atractor
0.0017 (Edo.2) 0.0001258(Fracción Másica)	557.8363	Parte real negativa y parte imaginaria	Nodo atractor con oscilaciones alrededor
6.9010(Edo.3) 0.510674(Fracción Másica)	341.7488	Parte real negativa y parte real positiva	Punto de Silla

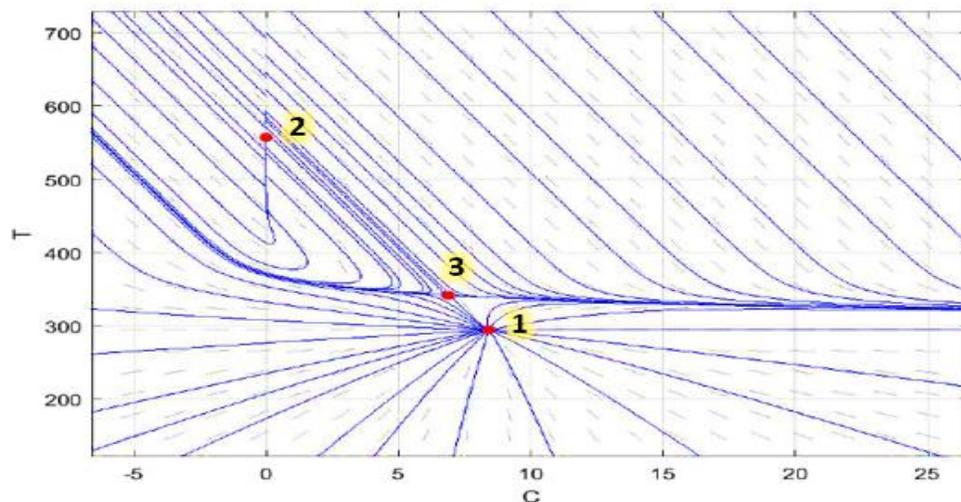


Figura 6. Plano fase del sistema de estudio, T(K) vs C(mol/kg).

Se realizaron pruebas para encontrar el estado inestable en CFD, colocando valores cercanos alrededor del valor y se presentaron dificultades en particular para alcanzarlo, ya que ninguna condición inicial diferente del valor exacto del estado estacionario llevaría a la convergencia hacia el mismo; es decir, que se tiene que colocar el valor exacto que se obtendría en CFD, ya que existen diferencias entre ambos modelos. Al no lograrse identificar el estado inestable mediante CFD, el análisis se limita a los estados estables (1 y 2).

A partir del plano fase, se determinaron los valores iniciales de temperatura y concentración que tentativamente conducirán a cada uno de los dos estados estables (Estado 1 y Estado 2) y como se mencionó anteriormente los dos primeros (Relación D_i/D_t y velocidad de agitación) son parámetros fundamentales para el diseño geométrico (heurísticos) tomados de Walas (1990) y operacional de los RAC., Tabla 7. El rango de valores de rpm se determinó así, para observar las diferencias entre una velocidad de agitación baja, media y alta. Los rangos de concentración y temperatura se tomaron a manera exploratoria.

De forma general, la simulación mediante CFD de los casos asociados al estado estacionario 1, tuvieron una duración de cómputo de entre tres y 5 días, para obtener la solución; los casos del estado estacionario 2 tuvieron una duración de entre 3 semanas a mes y medio.

Tabla 7. Esquema de condiciones de entrada para CFD.

Factores	Niveles
Relación D_i/D_t	1/4
	1/3
Velocidad de agitación	50
	200
	350
Concentración (fracción másica)	0.074
	0.296
	0.518
Temperatura (K)	200
	300
	360(Edo. 2)

7.2. Análisis por CFD

7.2.1. *Región de estado estacionario 1*

En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos de temperatura y glicidol promedio a la salida. Estas temperaturas fueron obtenidas a partir del promedio ponderado en el área de la rendija de salida del reactor. En general, se observó que las condiciones de entrada que muestran una diferencia en los resultados obtenidos de temperatura y glicidol a la salida son: la velocidad de agitación y la relación D_i/D_t , en cuanto a las condiciones de entrada (concentración de glicidol y temperatura) se puede observar que la diferencia de resultados es casi nula (las diferencias se observan después del cuarto decimal). En las figuras 7a y 7b, se muestran como casos representativos los resultados obtenidos con las condiciones iniciales: temperatura de 300 K y fracción másica de glicidol de 0.074 y en las figuras 8a y 8b se muestran como casos representativos los resultados obtenidos con las condiciones iniciales: temperatura de 200 K y fracción másica de glicidol de 0.074.

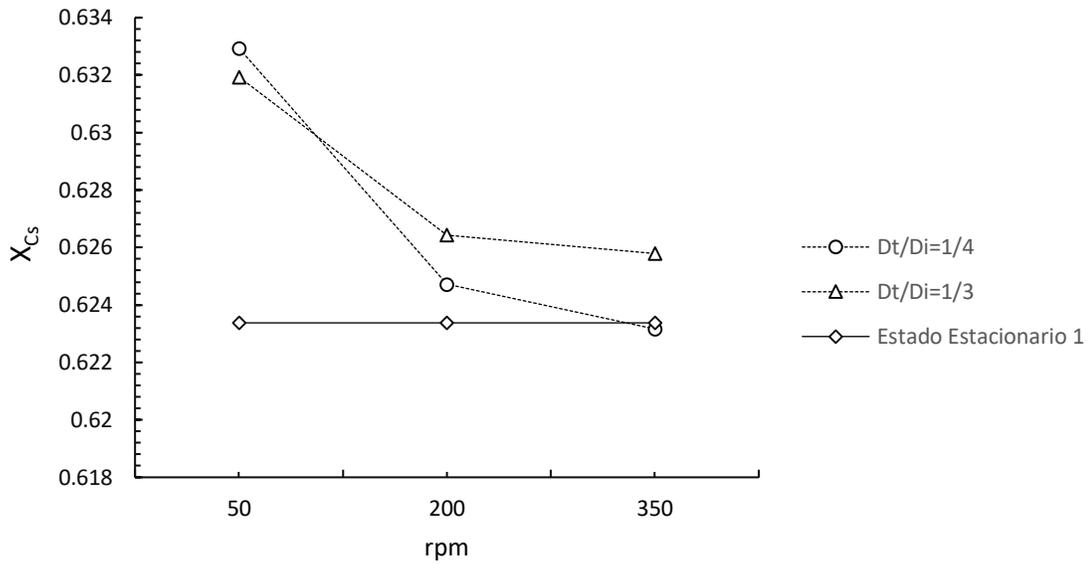
Comparando a diferentes velocidades de agitación (Figura 7), podemos observar que cuando ésta aumenta; la fracción másica de glicidol a la salida se acerca al valor obtenido en el estado estacionario.

Comparando a diferentes relaciones D_i/D_t (Figura 7) podemos observar que a baja velocidad de agitación (50 rpm) la concentración de glicidol se acerca al estado estacionario cuando la relación (D_i/D_t) aumenta, sin embargo a altas velocidades de agitación (200 rpm y 350 rpm) se observa lo contrario, esto puede ser ocasionado por la combinación de tamaño de impulsor (más grande, cuando la relación disminuye), las altas velocidades y la geometría utilizada en este caso de estudio, ya que debido a estos tres factores parte del flujo podría estar regresando a la entrada.

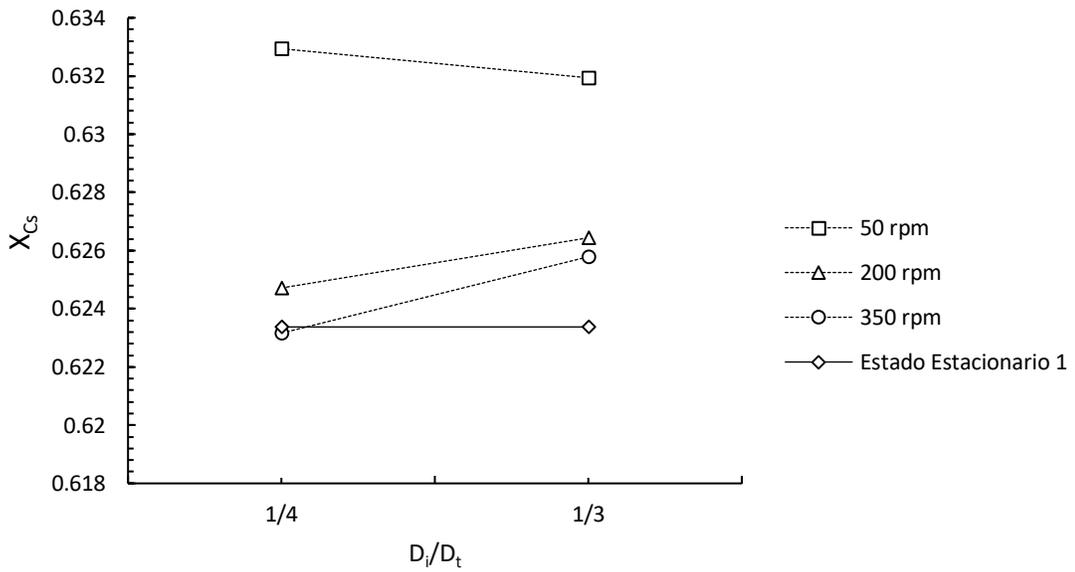
Si comparamos ambos casos representativos (Figuras 7 y 8) podemos observar que no hay cambio en la tendencia de los datos, por lo tanto, se puede decir que las condiciones de entrada de fracción másica de glicidol y temperatura, no afectan los valores obtenidos para este estado estacionario. Es decir que, en este caso de estudio, se podría afirmar que a partir de cualquier condición inicial que nos lleve al estado estacionario 1 a la misma velocidad de agitación y la misma relación D_i/D_t no se encuentra diferencia en los resultados. Esto se puede deber al tipo de estado estacionario (nodo atractor), como se observó en la Figura 6, las líneas del plano fase conducen directamente y en trayectorias similares al estado estacionario. Adicionalmente, cabe aclarar, que las condiciones iniciales utilizadas y algunos resultados obtenidos pueden presentar discrepancias con el sistema de estudio, es decir que, aunque se menciona que el sistema es homogéneo (una sola fase), al utilizar 200 K, físicamente el agua y el glicidol se encuentran por debajo de su punto de fusión; sin embargo, se ha decidido abordar este análisis desde el punto de vista matemático.

Tabla 8. Datos obtenidos promedio a la salida de concentración y temperatura obtenidos por CFD para el estado estacionario 1 (predicción de mezcla perfecta: $C=8.4240$ y $T=294.0486$).

.Caso	Relación D_i/D_t	Velocidad de agitación	Glicidol a la entrada (fracción másica)	Temperatura a la entrada (K)	Glicidol promedio a la salida (fracción másica)	Glicidol promedio a la salida (mol/kg)	Temperatura promedio a la salida (K)
1	1/4	50	0.074	200	0.6329	8.553	294.3159
2	1/4	50	0.296	200	0.6330	8.554	294.3145
3	1/4	50	0.518	200	0.6328	8.551	294.3137
4	1/4	50	0.074	300	0.6329	8.553	294.3159
5	1/4	50	0.296	300	0.6330	8.554	294.3145
6	1/4	50	0.518	300	0.6329	8.553	294.3149
7	1/4	200	0.074	200	0.6247	8.442	294.1980
8	1/4	200	0.296	200	0.6247	8.442	294.1981
9	1/4	200	0.518	200	0.6247	8.442	294.2174
10	1/4	200	0.074	300	0.6247	8.442	294.2174
11	1/4	200	0.296	300	0.6247	8.442	294.2174
12	1/4	200	0.518	300	0.6247	8.442	294.2174
13	1/4	350	0.074	200	0.6232	8.422	294.2543
14	1/4	350	0.296	200	0.6232	8.422	294.2544
15	1/4	350	0.518	200	0.6232	8.422	294.2544
16	1/4	350	0.074	300	0.6232	8.422	294.2544
17	1/4	350	0.296	300	0.6232	8.422	294.2544
18	1/4	350	0.518	300	0.6232	8.422	294.2544
19	1/3	50	0.074	200	0.6319	8.539	294.2651
20	1/3	50	0.296	200	0.6319	8.539	294.2658
21	1/3	50	0.518	200	0.6319	8.539	294.2658
22	1/3	50	0.074	300	0.6319	8.539	294.2653
23	1/3	50	0.296	300	0.6319	8.539	294.2651
24	1/3	50	0.518	300	0.6319	8.539	294.2656
25	1/3	200	0.074	200	0.6264	8.465	294.1656
26	1/3	200	0.296	200	0.6264	8.465	294.1653
27	1/3	200	0.518	200	0.6264	8.465	294.1653
28	1/3	200	0.074	300	0.6264	8.465	294.1659
29	1/3	200	0.296	300	0.6265	8.466	294.1698
30	1/3	200	0.518	300	0.6264	8.465	294.1654
31	1/3	350	0.074	200	0.6258	8.457	294.2419
32	1/3	350	0.296	200	0.6258	8.457	294.2414
33	1/3	350	0.518	200	0.6258	8.457	294.2410
34	1/3	350	0.074	300	0.6258	8.457	294.2419
35	1/3	350	0.296	300	0.6258	8.457	294.2414
36	1/3	350	0.518	300	0.6258	8.457	294.2410

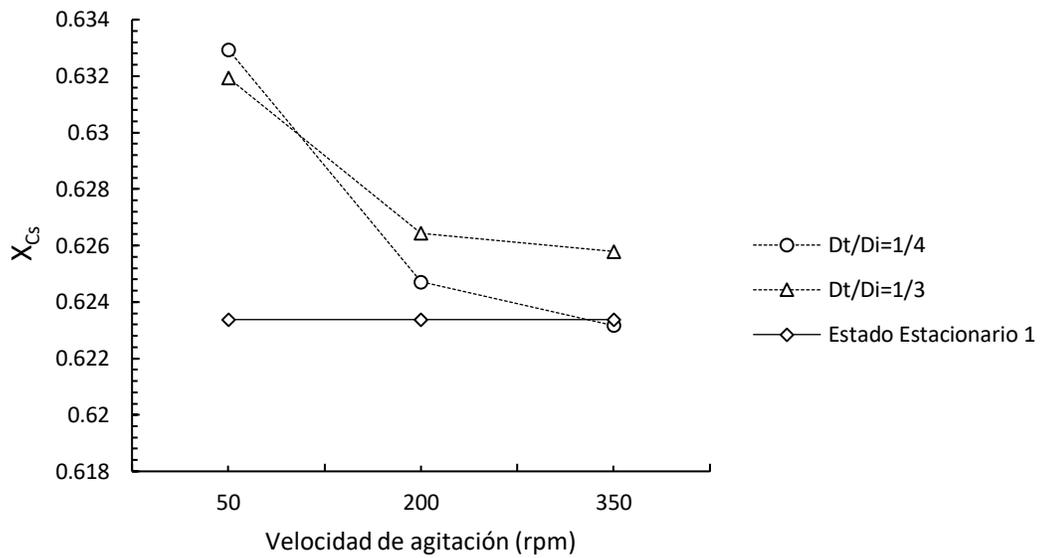


a)

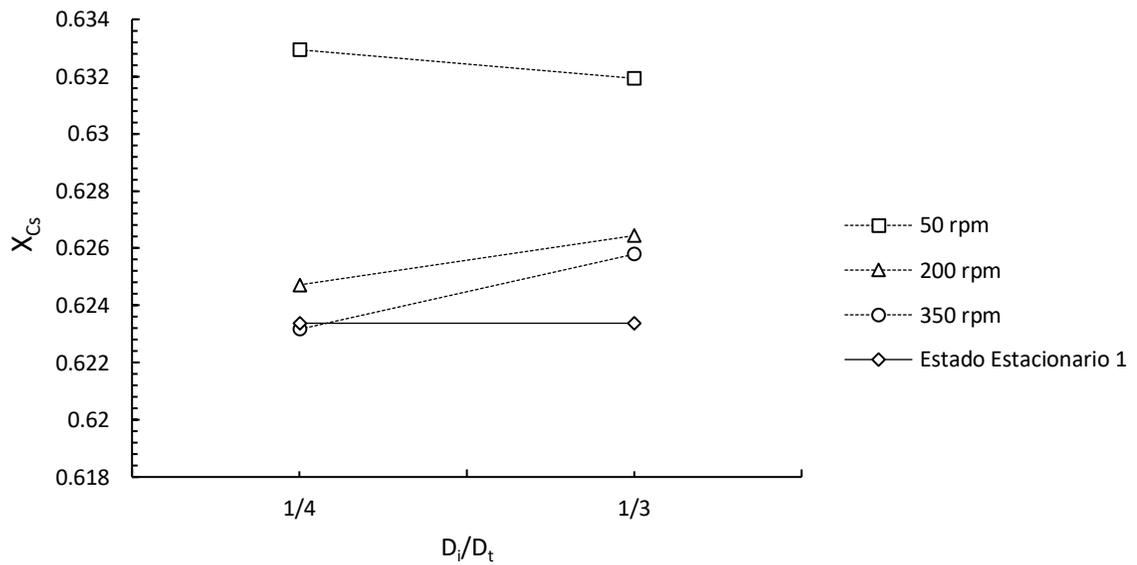


b)

Figura 7. Caso representativo con las condiciones de entrada: concentración: 0.074 y temperatura: 300 K. a) Comparativo a diferentes velocidades de agitación. b) Comparativo a diferentes relaciones D_i/D_t .



a)



b)

Figura 8. Caso representativo con las condiciones de entrada: concentración: 0.074 y temperatura: 200 K. a) Comparativo a diferentes velocidades de agitación. b) Comparativo a diferentes relaciones D_i/D_t .

En la Figura 9a y 9b podemos observar las diferencias entre la evolución transitoria para alcanzar el estacionario según predicciones del modelo de mezcla perfecta (punteada) y CFD (continua), en un caso elegido aleatoriamente.

En CFD se observa que no se alcanza directamente al estado estacionario, sino que se presentan oscilaciones; en el caso de la concentración y en el caso de la temperatura primero se observa un aumento y posteriormente regresa y se va hacia el estado estacionario de mezcla perfecta. Esto puede deberse al efecto de distribución no ideal de concentraciones y temperatura y al efecto de empuje o retroflujo generado por el impulsor.

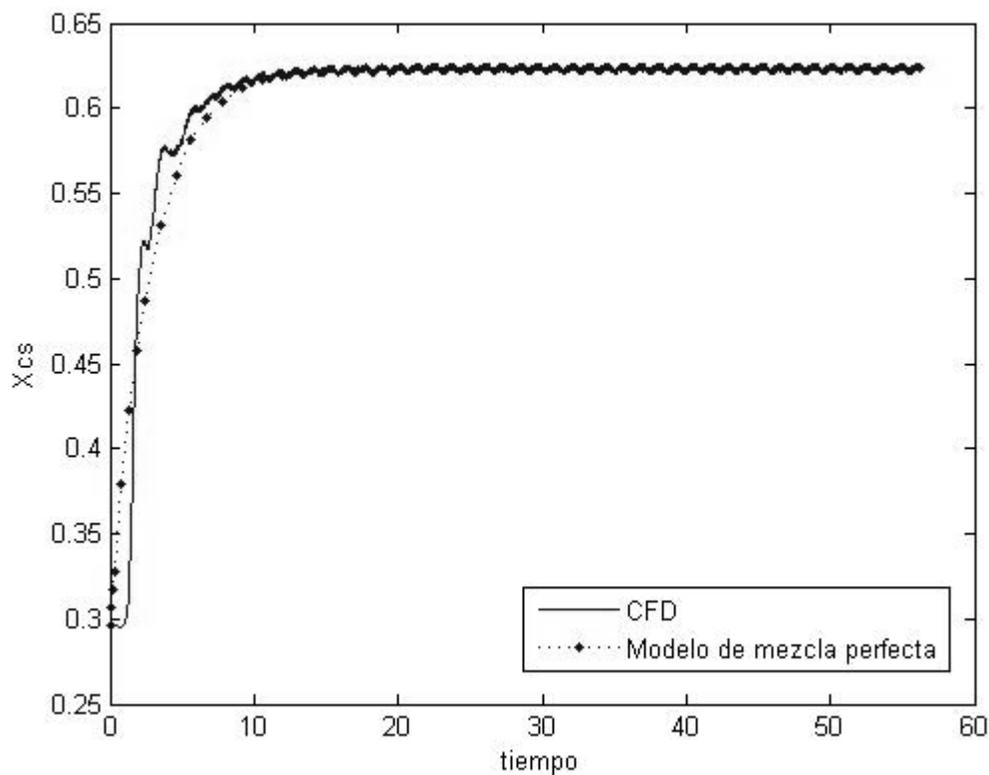


Figura 9a. Comparativo entre CFD y Modelo de mezcla perfecta. Caso 18 con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) =0.074, temperatura= 300 K, $D_i/D_t = 1/4$, velocidad de agitación= 350 rpm. Fracción másica promedio a la salida.

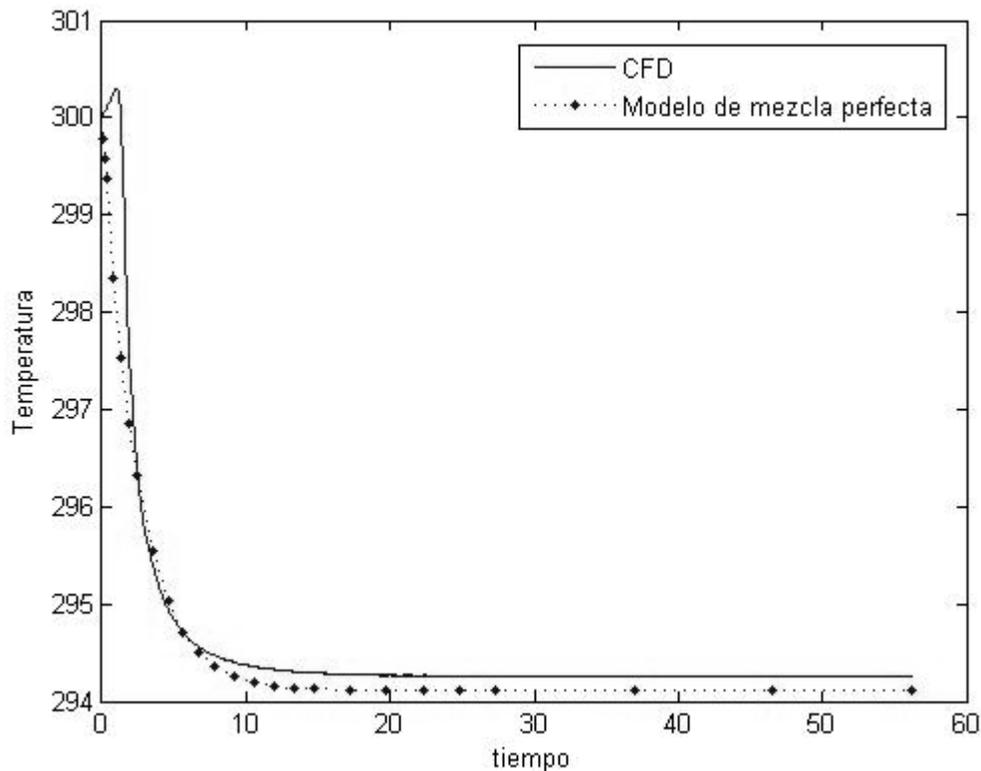
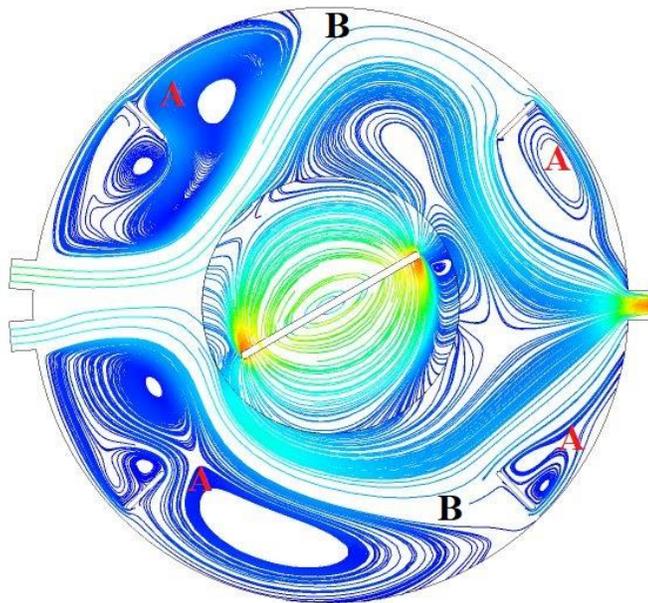
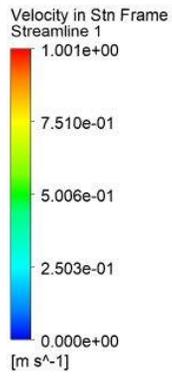


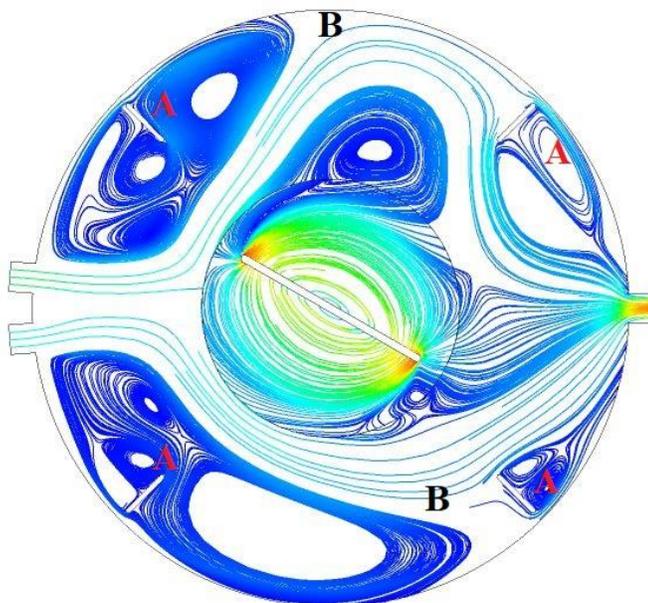
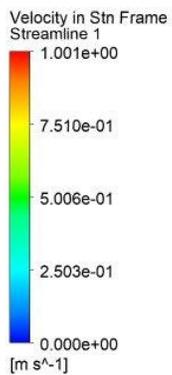
Figura 9b. Comparativo entre CFD y Modelo de mezcla perfecta. Caso 18 con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) =0.074, temperatura= 300 K, $D_i/D_t = 1/4$, velocidad de agitación= 350 rpm. Temperatura (K).

En la Figura 10a, 10b, 10c y 10d, podemos observar las líneas de corriente en cuatro instantes de la operación para un caso particular (caso 36). Estas figuras representan líneas de corriente a distintos tiempos de la simulación. En general, en los patrones de flujo no ideal instantáneos que se forman en la simulación por CFD se pueden observar consistentemente zonas estancadas (zonas donde el fluido no se renueva, A) y derivaciones (cuando fluido pasa directamente de la entrada a la salida, B). Es decir, mientras transcurre el tiempo, los patrones de flujo mantienen relativamente la misma distribución. Esto es lo que puede dar origen a las diferencias observadas entre el modelo de mezcla perfecta y la simulación en CFD, es decir que, aleja el comportamiento del reactor del modelo de mezcla perfecta. En la Figura 11 se presenta una gráfica de líneas de trayectoria que refleja el tránsito de partículas de trazador a lo largo del sistema, y en la cual pueden observarse los patrones de flujo.



ANSYS
R19.2
Academic

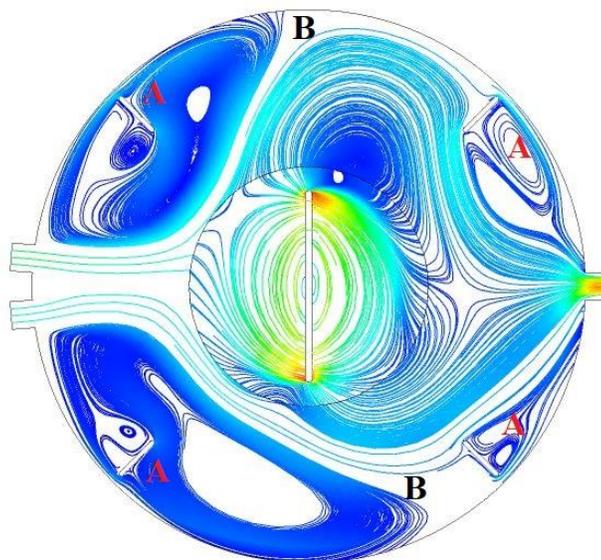
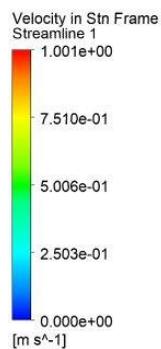
a)



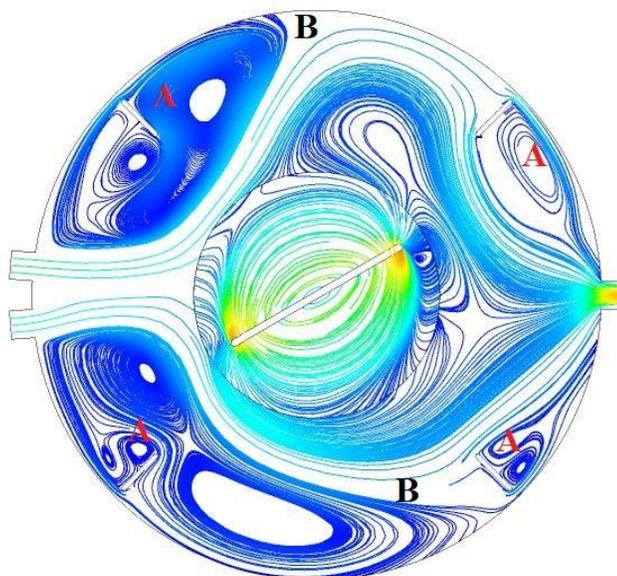
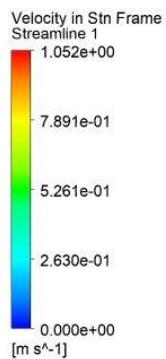
ANSYS
R19.2
Academic

b)

Figura 10. Patrones de Flujo no ideales observados en CFD. Caso 36 con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) = 0.518, temperatura = 200 K, $D_i/D_t = 1/3$, velocidad de agitación = 350 rpm. a) 25s, b) 50s.



c)



d)

Figura 10. Patrones de Flujo no ideales observados en CFD. Caso 36 con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) =0.518, temperatura= 200 K, $D_i/D_t = 1/3$, velocidad de agitación= 350 rpm. c) 75s, d) 100s.



Figura 11. Líneas de trayectoria en el estado estacionario 1.

7.2.2. Región de estado estacionario 2

Debido a la extensa duración de cada simulación para esta región, los casos obtenidos fueron solo seis (Tabla 9). Se decidió utilizar diferentes velocidades de agitación y relaciones D_i/D_t a la misma condición inicial de temperatura y concentración de glicidol (fracción másica de glicidol: 0.074 y temperatura: 360 K.), debido a que se tomó en cuenta la comparación de resultados en la región de estado estacionario 1, donde se pudo observar que las diferencias obtenidas, aunque mínimas, fueron entre los dos factores mencionados anteriormente (velocidad de agitación y relación D_i/D_t).

En esta región las mayores diferencias se encuentran en la temperatura, al contrario de la región 1, por lo tanto, en la Figura 12a se comparan las temperaturas a la salida a diferentes relaciones D_i/D_t y se puede observar que en un 1/3 al aumentar la velocidad de agitación se acerca más al estado estacionario por mezcla perfecta, sin embargo, en un 1/4 obtenemos el efecto contrario.

En la Figura 12b comparan las temperaturas de salida a diferentes velocidades de agitación, para este caso se puede observar que, en 200 y 350 rpm a 1/3, existe un

acercamiento ligeramente mayor al estado estacionario por mezcla perfecta, al contrario de 50 rpm, que se observa para 1/4.

Tabla 9. Datos obtenidos promedio a la salida de concentración y temperatura obtenidos por CFD para el estado estacionario 2. (predicción de mezcla perfecta: $C=0.0001258$ y $T=557.8363$).

Caso	Relación D_i/D_t	Velocidad de agitación	Glicidol promedio a la salida (fracción másica)	Temperatura promedio a la salida (K)
1	1/4	50	~ 0	587.2176
2		200	~ 0	590.3113
3		350	~ 0	590.5619
4	1/3	50	~ 0	590.0083
5		200	~ 0	589.6776
6		350	~ 0	586.9444

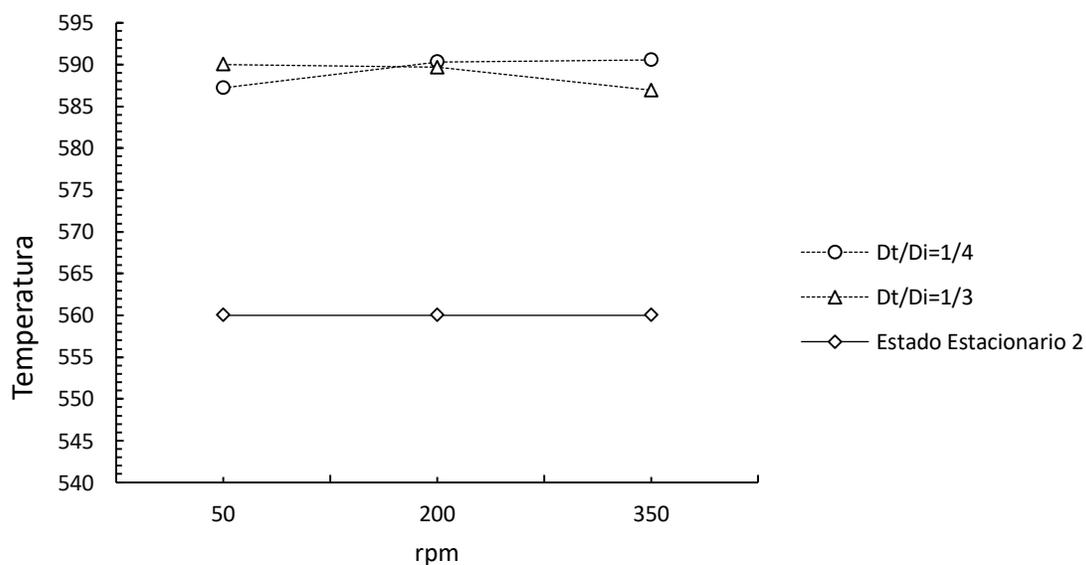


Figura 12a. Comparativo a diferentes velocidades de agitación. Condiciones de entrada: fracción másica de glicidol: 0.074 y temperatura: 360K.

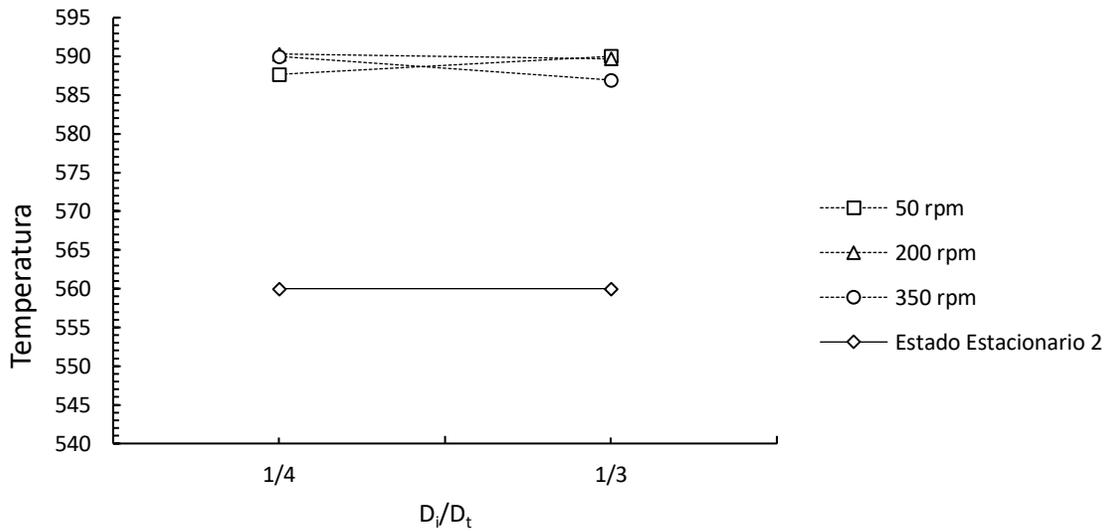
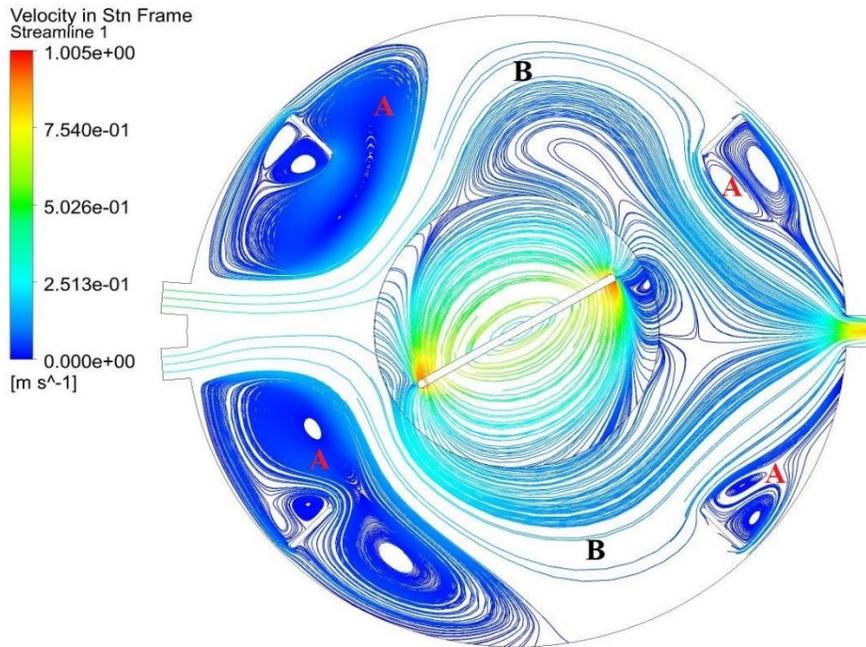


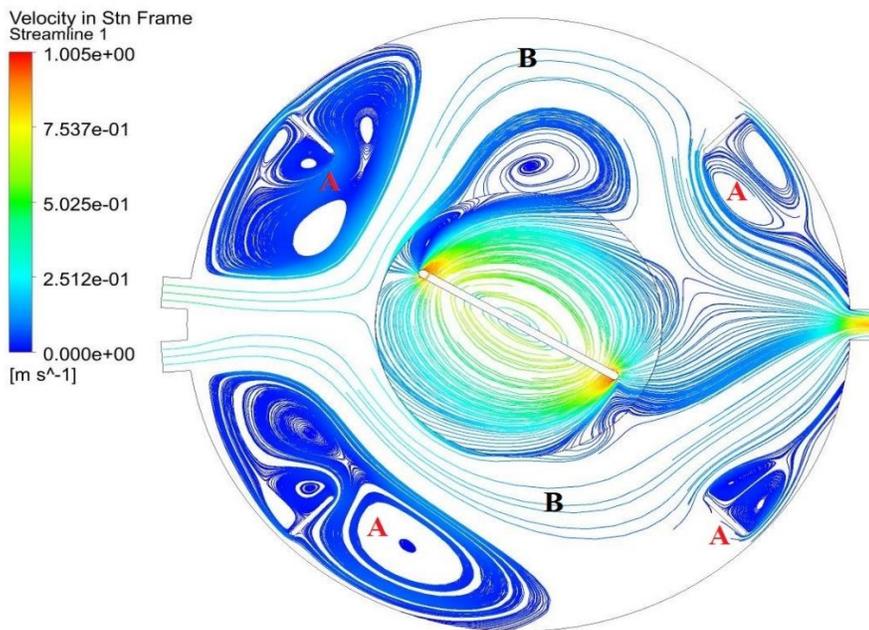
Figura 12b. Comparativo a diferentes relaciones D_i/D_t . Condiciones de entrada: fracción másica de glicidol: 0.074 y temperatura: 360K.

En las Figuras 13a y 13b se observan las líneas de corriente para el caso con $D_i/D_t = 1/3$ y velocidad de agitación=350 rpm. Comparando con la región de estado estacionario 1, los patrones de flujo son similares, para este caso también se observan zonas estancadas (zonas donde el fluido no se renueva, A), sobre todo en el área cerca de las paredes del reactor y derivaciones (cuando fluido pasa directamente de la entrada a la salida, B). Se pueden notar ligeras diferencias en el tamaño y forma de las zonas estancadas, sin embargo, la mayor diferencia es la zona de recirculación en la Figura 10b, que se forma cerca del área del agitador. Las diferencias pueden deberse al rango diferente de temperatura de operación, que implican concentraciones diferentes y esto a su vez implica densidades y viscosidades promedio distintas del caso presentado anteriormente. La diferencia en densidades y viscosidades afecta directamente al problema de transferencia de momentum y a la hidrodinámica del sistema.

En la Figura 14 se presenta una gráfica de líneas de trayectoria que refleja el tránsito de partículas de trazador a lo largo del sistema, y en la cual pueden observarse los patrones de flujo.



a)



b)

Figura 13. Patrones de Flujo no ideales observados en CFD, con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) =0.074, temperatura= 360 K, $D_i/D_t = 1/3$, velocidad de agitación= 350 rpm. a) 25s, b) 50s.

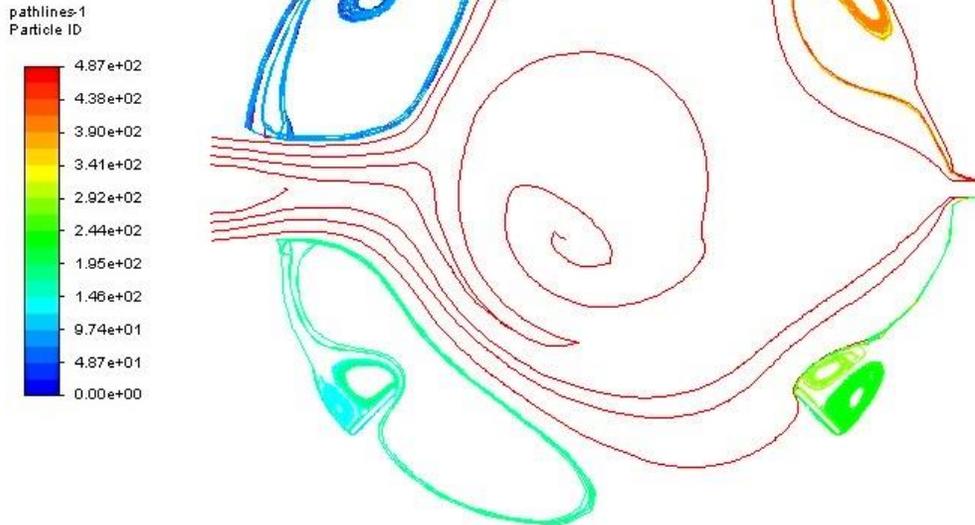


Figura 14. Líneas de trayectoria en el estado estacionario 2.

En las figuras 15a y 15b podemos observar las diferencias entre la evolución transitoria para alcanzar el estacionario según predice el modelo de mezcla perfecta (punteada) y CFD (continua) para el estado estacionario 2, en un caso elegido aleatoriamente. Como se observó en el estado estacionario 1 en CFD el estado estacionario no se alcanza directamente, sino que, se presentan oscilaciones, en este caso podemos observar más oscilaciones incluso que en el estado estacionario 1, esto se debe a la diferencia matemática que existe entre ambos estados, es decir a las trayectoria de las soluciones al estado estacionario 2 como observamos en el plano fase (Figura 6), éstas presentan un comportamiento altamente oscilatorio, además se observa una mayor diferencia entre la temperatura obtenida por CFD y la del modelo de mezcla perfecta, esto puede deberse a que se trabaja con temperaturas más elevadas y el flujo no ideal cerca de las paredes (Figuras 13a y 13b) del reactor puede dificultar la transición de calor a la chaqueta.

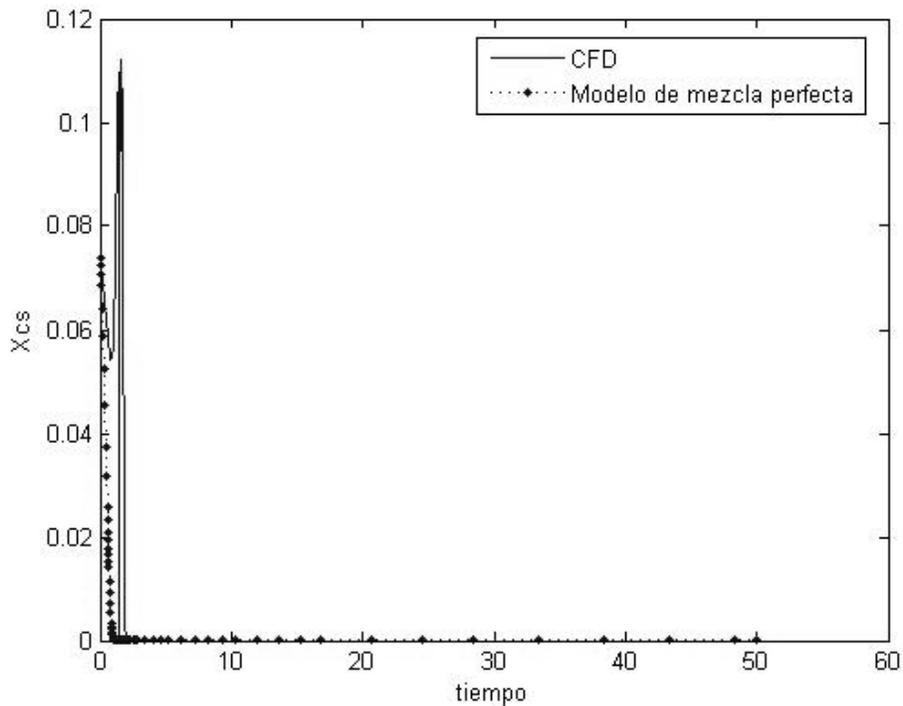


Figura 15a. Comparativo entre CFD y Modelo de mezcla perfecta. Caso con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) =0.074, temperatura= 360 K, $D_i/D_t = 1/4$, velocidad de agitación= 200 rpm. Fracción másica promedio a la salida.

En adición, teniendo en cuenta el comportamiento que debería tener el sistema real, podemos observar que este caso tiene mayor concordancia, es decir que, el glicidol debe consumirse y al ser un sistema exotérmico la temperatura debe aumentar.

En ambos casos se observa similitud tanto en el valor obtenido en cada estado estacionario, como en el comportamiento y tiempo del sistema para alcanzar los diferentes estados. El CFD fue capaz de encontrar las regiones de ambos estados estables, aún con agitación mecánica y con una reacción química en proceso; el seguimiento que da a los patrones de flujo no ideales se pudo observar claramente y esto lo hace una herramienta poderosa para predecir las deficiencias del sistema físico en cuanto al tipo de agitador, la velocidad de agitación, la ubicación y forma de las entradas de alimentación.

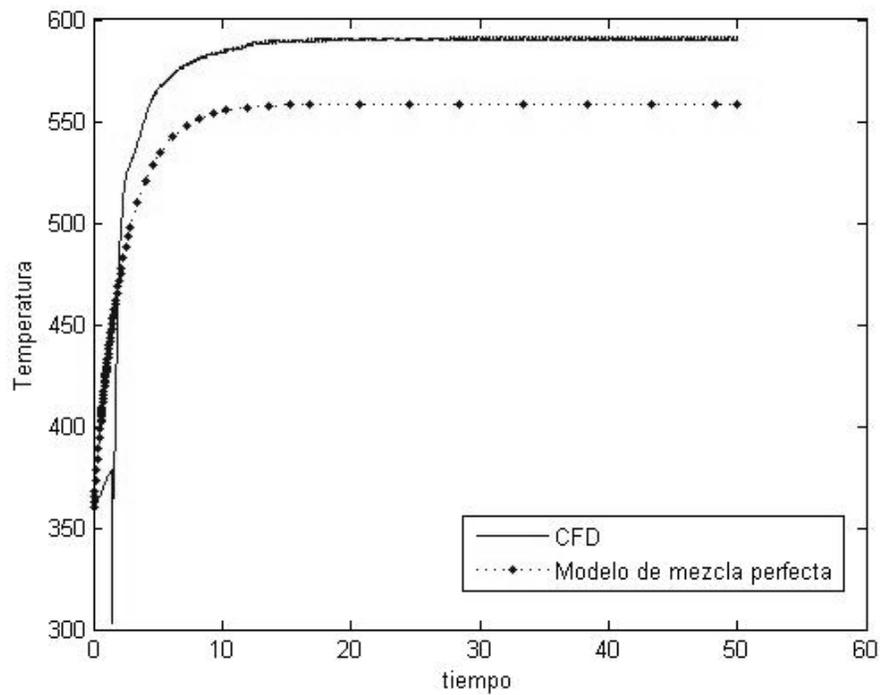


Figura 15b. Comparativo entre CFD y Modelo de mezcla perfecta. Caso con las condiciones de entrada: glicidol (fracción másica) =0.074, temperatura= 360 K, $D_i/D_t = 1/4$, velocidad de agitación= 200 rpm. Temperatura (K).

8. CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos establecidos en esta investigación y a los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones.

Con respecto al análisis mediante el modelo de mezcla perfecta:

- El análisis de bifurcación, variando el tiempo espacial, permitió ubicar una región de multiplicidad con tres estados estacionarios, en términos de concentración de reactivo y temperatura iniciales, y manteniendo fijos todos los demás parámetros. La selección de un escenario a partir del análisis de bifurcación permitió tener una base para fines de comparación con un enfoque de flujo no ideal, como lo es CFD.
- Con las condiciones de alimentación, temperatura del fluido de enfriamiento, calor de reacción y propiedades fisicoquímicas fijas y constantes en los valores especificados, el sistema reactivo puede presentar tres estados estacionarios de acuerdo con el análisis de bifurcación: un nodo atractor, un nodo atractor con oscilaciones y un punto silla.

Con respecto al análisis mediante CFD:

- Las capacidades de cómputo necesarias para el estudio transitorio de reactores agitados tridimensionales son muy elevadas. Una aproximación 2D al problema fue útil y todavía permite el análisis de efectos de agitación y diseño geométrico sobre los patrones de flujo.
- Con el modelo en 2D utilizado en CFD diseñado para este trabajo, fue posible observar multiplicidad de estados estacionarios. Se detectaron dos estados estacionarios estables, con una diferencia porcentual (las diferencias porcentuales fueron calculadas con respecto al dato mayor y menor obtenido en cada estado estacionario) con respecto al modelo de mezcla perfecta del estado estable 1 (nodo atractor) de 0.04% a 1.5% en concentración de glicidol a la salida y de 0.98% a 0.1% en temperatura a la salida, y con una diferencia porcentual con respecto al modelo de mezcla perfecta del estado estable 2 (nodo atractor con oscilaciones alrededor) casi nula en concentración de glicidol a la salida y de 5.22% a 5.87% en temperatura a la salida.
- Con base en el estado estacionario 1, se observa que conforme aumenta la velocidad de agitación a relaciones D_i/D_t similares, el estado estacionario de CFD se aproxima al estado estacionario de mezcla perfecta.
- Con base en el estado estacionario 1, se observa que, en una velocidad de agitación baja, al aumentar la relación D_i/D_t tiende a mejorar la conversión. Sin embargo, aumentar la velocidad de agitación generó un efecto contrario.

- Para el estado estacionario 2 podemos observar más oscilaciones en el comportamiento transitorio de CFD, debido a la naturaleza matemática de dicho estado estacionario (nodo atractor con oscilaciones alrededor).
- Los distintos patrones de flujo no ideal identificados para reactores agitados continuos se observaron en los diagramas de contorno para la función de corriente en la solución por CFD.
- Se pueden observar diferencias entre los estados estacionarios por mezcla perfecta y por CFD, esto se debe a los patrones de flujo no ideales que el CFD es capaz de simular.
- Las diferencias en temperatura entre el estado estacionario 2 y el estado estacionario obtenido mediante el modelo de mezcla perfecta son más visibles a comparación con el estado estacionario 1, esto se debe a que, a una temperatura muy elevada con las zonas estancadas en el reactor, la transferencia de calor se dificulta, sobre todo por la ubicación de éstas (cerca de las paredes del reactor).
- El modelo de mezcla perfecta alcanza más fácilmente el estado estacionario, mientras que en CFD podemos observar oscilaciones, antes de alcanzar los estados estacionarios estables.
- Analizando las diferencias encontradas entre el modelo de mezcla perfecta y la simulación en CFD, se puede decir que el estado estacionario 3 (inestable), sería muy difícil de ubicar, ya que se tendría que poner el valor exacto del mismo.

9. TRABAJO A FUTURO

En este trabajo, se consideró un modelo bidimensional de un reactor agitado continuo, con un sistema homogéneo, con una reacción de primer orden y propiedades físicas constantes. Para continuar con el trabajo realizado en esta investigación se podrían tomar a consideración los siguientes puntos:

- Realizar el análisis de modelo de mezcla perfecta con las propiedades físicas variables con respecto a la temperatura, y hacer lo mismo con el modelo en CFD.
- Se sugiere continuar el análisis con un modelo tridimensional, que permita realizar un análisis más cercano a la realidad de un reactor agitado continuo.
- Si se continúa con el modelo bidimensional, podría optimizarse el agitador y las entradas.

10. REFERENCIAS

Achouri R., Mokni I., Mhiri H., Bournot P.. (2012). *A 3D CFD simulation of a self-inducing Pitched Blade Turbine Downflow*. Energy Conversion and Management, 64, 633-641. 2017, De ELSEVIER Base de datos.

Ajbar, A. (2011). *Study of the operability of nonideal continuous bioreactors*. Chemical Engineering Communications, 198(3), 385–415. <http://doi.org/10.1080/00986445.2010.512544>

Aris R., (1979). *Chemical Reactors and some Bifurcation Phenomena*. 2017, de NYAS Sitio web: <https://www.nyas.org/>

Aris, R., (1990). *Vectors, Tensors and the Basic Equations of Fluid Mechanics*. USA: Courier Corporation.

Balakotaiah, V. and Luss, D., (1983). *Autocatalytical reaction in the isothermal continuous stirred tank reactor. Isolates and other forms of multistability*. Chemical Engineering Science, 38, 1709-1721.

Ball R., Gray B. F., (1995). *Transient Thermal Behavior of the Hydration of 2,3-Epoxy-1-propanol in a Continuously Stirred Tank Reactor*. Ind. Eng. Chem. Res., 34, 3726-3736.

Bilous O., Amundson N. R., (1955). *Chemical Reactor Stability and Sensitivity*. A.I.Ch.E. Journal, 1, 513-521.

Blazek, J.. (2005). *Computational Fluid Dynamics: Principles and Applications*. UK: ELSEVIER.

Cheimarios N., Koronaki E.D., Boudouvis A.G., (2011). *Enabling a commercial computational fluid dynamics code to perform certain nonlinear analysis tasks*. Computers and Chemical Engineering, 35, 2632-2645. 2017, De ELSEVIER Base de datos.

Chien, Y. S. (2001). *The effect of non-ideal mixing on the number of steady states and dynamic behaviour for autocatalytical reactions in a CSTR*. Canadian Journal of Chemical Engineering, 79(1), 112–118. <http://doi.org/10.1002/cjce.5450790117>

- Chung, T. J., (2002). *Computational Fluid Dynamics*. USA: Cambridge University Press.
- Couper J.R., Penney W.R., Fair J.R., Walas S.M., (2010). *Chemical Process Equipment: Selection and Design*. USA: ELSEVIER.
- De Bahl C., Gely M. C., Pagano A. M., (2012). *Patrones de Flujo en Reactores Químicos: Desarrollo de Modelos Matemáticos y Numéricos Basados en CFD*. *Mecánica Computacional*, XXXI, 49-68.
- Dhooge A., Govaerts W., & Kuznetsov Y.A., (Juno de 2003). *MATCONT: A MATLAB Package for Numerical Bifurcation Analysis of ODEs*. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 29, 141-164.
- Dhooge A., Govaerts W., Kuznetsov Y.A., Mestrom W., Riet A.M., Sautois B., (2006). *MATCONT and CL MATCONT: Continuation toolboxes in MATLAB*. USA.
- Ding J., Wang X., Zhou X., Ren N., Guo W.. (2010). *CFD optimization of continuous stirred tank (CSTR) reactor for biohydrogen production*. *Bioresource Technology*, 101, 7005-7013. 2017, De ELSEVIER Base de datos.
- Dochain D., (2017). *Analysis of the multiplicity of steady-state profiles of two tubular reactor models*. Elsevier: Computers and Chemical Engineering Sitio web: <http://www.elsevier.com/locate/compchemeng>
- Dudukovic, M. P. (1977a). *Micromixing effects on multiple steady states in isothermal chemical reactors*. *Chemical Engineering Science*, 32(2), 985–994. [http://doi.org/10.1016/0009-2509\(77\)80136-X](http://doi.org/10.1016/0009-2509(77)80136-X)
- Dudukovic, M. P. (1977b). *Micromixing effects on multiple steady states in stirred-tank reactors*. *AIChE Journal*, 23(3), 382–385. <http://doi.org/10.1002/aic.690230325>
- Edwards, C. H., Penney D. E., (2008). *Elementary Differential Equations*. USA: Pearson Education.
- Fernández Jesús. (2012). *Técnicas numéricas en ingeniería de fluidos: Introducción a la dinámica de fluidos computacional (CFD) por el método de volúmenes finitos*. España: Reverté.

Ferziger, J.H., Peric M., (2002). *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Germany: Springer.

Fogler Scott H. (2016). *Elements Of Chemical Reaction Engineering*. USA: Pearson.

Gray, P. and Scott, S. K., (1983). *Autocatalytical reaction in the isothermal continuous stirred tank reactor. Isolas and other forms of multistability.*, *Chemical Engineering Science*, 38, 29-43.

Fox Rodney. (2006). *CFD Models for Analysis and Design of Chemical Reactors*. *Advances in Chemical Engineering*, 31, 231-305. 2017, De ELSEVIER Base de datos.

Heemskerk A.H., Dammers W.R., Fortuin J.M.H., (1980). *Limit Cycles Measured in a Liquid-Phase Reaction Systeme*. *Chemical Engineering Science*, 35, 439-445.

Himmelblau, D.M., Bischoff, K.B., (2004). *Análisis y Simulación de Procesos*. España: REVERTÉ.

Jayakumar N.S., Agrawal A., Hashim M.A., Sahu J.N., (2011). *Experimental and theoretical investigation of parametric sensitivity and dynamics of a continuous stirred tank reactor for acid catalyzed hydrolysis of acetic anhydride*. *Computers and Chemical Engineering*, 35, 1295-1303. 2017, De ELSEVIER Base de datos.

Jayakumar N.S., Thomas M., Sahu J.N., (2014). *Experimental and modeling of a non-isothermal CSTR to find out parameter regions and condiciones causing input multiplicity for acid catalyzed hydrolysis of acetic anhydride*. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 135, 213-222. 2017, De ELSEVIER Base de datos.

Karimi M., Akdogan G., Bradshaw S.M.. (2012). *Effects of different schemes and turbulence models in CFD modelling of stirred tanks*. Noviembre de 2018, de *Physicochemical Problems of Mineral Processing* Sitio web: www.minproc.pwr.wroc.pl/journal/

Kay, S. K., Scott, S. K. and Tomlin, A. S., (1989). *Quadratic autocatalysis in a non-isothermal CSTR.*, *Chemical Engineering Science*, 44, 1129-1137.

Koronaki E.D., Gakis G.P., Cheimarios N., Boudouvis A.G., (2016). *Efficient tracing and stability analysis of multiple stationary and periodic states with exploitation of commercial*

CFD software. *Chemical Engineering Science*, 150, 26-34. 2017, De ELSEVIER Base de datos.

Levenspiel, Octave. (2004). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. México: LIMUSA.

Liou, C. T. and Chien, Y. S., (1990a). *Steady state multiplicity caused by non-ideal mixing in two isothermal CSTR's*. *AIChE Journal*, 36, 951-954.

Liou, C. T., & Chien, Y. S. (1990b). *The effect of non-ideal mixing on multiplicity in a nonadiabatic CSTR*. *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, 13(5), 533–542. <http://doi.org/10.1080/02533839.1990.9677285>

Liou, C. T., & Chien, Y. S. (1995). *The effect of micromixing on steady-state multiplicity for autocatalytic reactions in a nonideal mixing of CSTR*. *Chemical Engineering Science*, 50(22), 3637–3644. [http://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00193-9](http://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00193-9)

Lo, S. N. and Cholette, A., (1983). *Multiplicity of conversion in a cascade of imperfectly tank reactor*. *Chemical Engineering Science*, 38, 367-372.

Norton T., Sun D., (2006). *Computational fluid dynamics(CFD)-an effective and efficient design and analysis tool for the food industry: a review*. *Trends in Food Science & Technology*, 17, 600-620. 2017, De ELSEVIER Base de datos.

Ojeda J.C., Dobrosz I.,Gómez M.A. (2016). *The Application of Dynamic Modeling for Thermal Risks Analysis of the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Glycidol*. *AIChE Journal*, 62, 4418-4426.

Puhl, A., & Nicolis, G. (1986). *Micromixing and multiple steady state transitions in a CSTR*. *Chemical Engineering Science*, 41(12), 3111–3117. [http://doi.org/10.1016/0009-2509\(86\)85048-5](http://doi.org/10.1016/0009-2509(86)85048-5)

Raman V., Fox R.O., Harvey A. D., West D. H.. (2001). *CFD Analysis of Premixed Methane Chlorination Reactors with Detailed Chemistry*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5170-5176.

Ri P., Ren N., Ding J., Kim J., Guo W. (2017). *CFD optimization of horizontal continuous stirred tank (HCSTR) reactor for biohydrogen production*. *International Journal of Hydrogen Energy*, XXX, I-II. 2017, De ELSEVIER Base de datos.

- Sabo D.S., Dranoff J.S., (1970). *Stability Analysis of a Continuous Flow Stirred Tank Reactor with Consecutive Reactions*. AIChE Journal, 16, 211-217.
- Santamaría J., Herguido J., Menéndez M. A., Monzón A. (2000). *Ingeniería de Reactores*. España: Síntesis.
- Sarli V.D., Benedetto A.D., Marra F.S., (2008). *Influence of system parameters on the dynamic behaviour of an LPM combustor: Bifurcation analysis through CFD simulations*. Combustion Theory and Modelling, 12, 1109-1124.
- Schmitz R.A., Bautz R.R., Ray W.H., Uppal A., (1979). *The Dynamic Behavior of a CSTR: Some Comparisons of Theory and Experiment*. AIChE Journal, 25, 289-297.
- Skiba Yuri. (2005). *Métodos y Esquemas Numéricos: Un Análisis Computacional*. México: UNAM.
- Uppal A., Ray W.H., Poore A.B., (1974). *On the Dynamic of Continuous Stirred Tank Reactors*. Chemical Engineering Science, 29, 967-985.
- Uppal A., Ray W.H., Poore A.B., (1976). *The Classification of the Dynamic Behavior of Continuous Stirred Tank Reactors- Influence of Reactor Residence Time*. Chemical Engineering Science, 31, 205-214.
- Van Heerden. (1953). *Autothermic Processes: Properties and Reactor Design*. INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, 45, 1242-1247.
- Vejtasa S.A., Schmitz R.A., (1970). *An Experimental Study of Steady State Multiplicity and Stability in an Adiabatic Stirred Reactor*. AIChE Journal. 16, 411-419.
- Vermeulen D.P., Fortuin J.M.H., (1986). *Experimental Verification of a Model Describing the Transient Behaviour of a Reaction System Approaching a Limit Cycle or a Runaway in a CSTR*. Chemical Engineering Science, 41, 1089-1095.
- Vermeulen D.P., Fortuin J.M.H., (1986). *Experimental Verification of a Model Describing Large Temperature Oscillations of a Limit-Cycle Approaching Liquid-Phase Reaction System in a CSTR*, Chemical Engineering Science, 41, 1291-1302.
- Walas S. M., (1990). *Chemical Process Equipment: Selection and Design*. USA: Butterworth-Heinemann.

Wells G.J., (2009). *Modelling Methods for Predicting Polymer Process Dynamics and Product Properties: The Effects of Mixing and Catalyst Characteristics*. Madison: University of Wisconsin.

White, F. M., (2008). *Mecánica de Fluidos*. España: McGraw-Hill.

Zill Dennis. (2008). *Matemáticas Avanzadas para Ingeniería, Vol 1: Ecuaciones Diferenciales*. México: Mc Graw Hill.

Zitney S.E., Syamlal M.. (2002). *Integrated Process Simulation and CFD for Improved Process Engineering*. European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 12, 397-402. 2017, De EISEVIER Base de datos.

