



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

**“ANÁLISIS DE LA MULTIPLICIDAD DE UN REACTOR
CATALÍTICO TIPO DE TANQUE CONTINUO”**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

PRESENTA:

DANTE ALI VILCHEZ SÁNCHEZ

MATRICULA: **2192802781**

CORREO: **danteali94@gmail.com**

ASESOR:

DR. JESÚS ÁLVAREZ CALDERÓN

CO-ASESOR:

DR. ULISES BADILLO HERNÁNDEZ

PRESIDENTE:

**DR. CARLOS OMAR CASTILLO
ARAIZA**

SECRETARIO:

DR. CARLOS MARTINEZ VERA

VOCAL:

DR. PATRICIO JAVIER VALADEZ PELAYO

IZTAPALAPA, CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO VIERNES 03 DE MAYO DE 2024.

Resumen

En este trabajo de investigación se desarrolla un análisis de la multiplicidad de un reactor catalítico exotérmico de laboratorio tipo tanque continuo con camisa de enfriamiento, dosificación de reactivos gaseosos (monóxido de carbono y oxígeno) con reacción de oxidación de CO que produce dióxido de carbono con cinética tipo Langmuir Hinshelwood. En lo cual se utilizó el modelo en variables originales y los valores de los parámetros cinéticos, transporte y condiciones de operación del reactor de *Baratti et al., (1992)*.

El problema se abordó mediante el método de Van Heerden que consiste en determinar los estados estacionarios a partir de la intersección de las curvas de generación y remoción de calor.

Los resultados del presente trabajo son los siguientes: (i) la operación nominal del reactor de *Baratti et al., (1992)* tiene un único estado estacionario, (ii) el reactor tiene tres estados estacionarios cuando se disminuye suficientemente el coeficiente escalado de transporte de calor, cuando se aumenta suficientemente el calor de reacción de la oxidación de monóxido de carbono entre la capacidad calorífica de los sólidos y se aumenta la concentración de alimentación de monóxido de carbono.

INDICE

1. Introducción	1
1.1. Presentación	1
1.2. Motivación	2
1.3. Estado del Arte	3
1.4. Organización de la Tesis	5
1.5. Objetivos	6
1.5.1. Objetivo general	6
1.5.2. Objetivos específicos	6
2. Formulación del problema.	6
2.1. Descripción del sistema	6
2.2. Modelo del reactor en ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs) por Baratti et al, (1992).	2
2.2.1. Balance de materia	3
2.2.2. Balance de energía	4
3. Datos experimentales para una cinética de Langmuir-Hinshelwood, concentración y temperatura dinámica por Baratti et al, 1992.	5
4. Multiplicidad	10
4.1. Diagrama de Van Heerden - Curvas de calor generado y removido	10
5. Discusión de resultados	22
6. Conclusiones	23
7. Referencia bibliográfica	25
Apéndice 1. Código de programación en Matlab del modelo en variables originales, Baratti et al, 1992.	28
Apéndice 1.1 Código de programación en Matlab de los datos experimentales para una cinética de Langmuir-Hinshelwood, concentración y temperatura dinámica por Baratti et al, 1992.	30
Apéndice 2. Parámetros cinéticos y de transporte del microreactor de oxidación de CO.	33
Apéndice 3. Derivación de los balances de materia y energía, partiendo de variables originales de Baratti et al, 1992.	34
Apéndice 4. Cronograma de actividades del proyecto de investigación de tesis.	39

1. Introducción

1.1. Presentación

En este trabajo de proyecto de investigación damos a conocer uno de los reactores más importante y utilizados en la industria, el reactor de tanque agitado continuo (CSTR) son el corazón de una planta química como el cerebro de los procesos químicos, en especial. Los CSTRs son muy empleados en la industria de los procesos químicos para satisfacer requerimientos tales como seguridad, especificaciones de producción, costos, ritmo de producción, etc. que permitan llevar al mercado productos competitivos en calidad, eficiencia y precio. Algunos ejemplos comunes donde se emplea este tipo de reactor son: de plásticos y pinturas, producción de acetato de sodio para la formación de jabones, producción de nitrobenzénico para los explosivos, producción de etilglicol para anticongelantes, hidrolización de anhídrido acético para producir ácido acético, oxidación de Diesel para su deshidrodesulfuración, entre otros.

Los reactores químicos para la producción de CO₂, juegan un papel crucial en el establecimiento de cadenas de producción sostenibles. El monóxido de carbono (CO) es uno de los principales contaminantes que surgen a través de los procesos químicos en las industrias químicas y etc. La oxidación de CO en Pt se ha estudiado ampliamente y se sabe que la velocidad de oxidación del CO catalizada por Pt es autoinhibida debido a la alta afinidad del CO por el Pt. La oxidación del CO ocurre a través de un mecanismo establecido de cuatro pasos que involucra la reacción entre el CO adsorbido y el oxígeno, *Langmuir, I. et al, (1922)*.

El análisis de la multiplicidad de estados estacionarios para los reactores es una ocurrencia a una reacción importante debido a las implicaciones que puede tener para el funcionamiento del reactor. El conocimiento en la región de la multiplicidad y, para ser más exactos, la ubicación de los puntos de ignición y extinción permite el funcionamiento en un régimen de conversión alta en lugar de baja o, por otro lado, evitar la ignición repentina del reactor. Este último puede ser perjudicial cuando va acompañado de una gran generación de calor.

La razón es que dicho sistema exhibe un alta no linealidad debido a la cinética de reacción y las ecuaciones constitutivas (por ejemplo, fenómenos de transporte), lo que provoca comportamientos anormales como estados estacionarios múltiples estables o inestables, ciclo límite y comportamiento de bifurcación bajo ciertas condiciones operativas, *Schmidt AD & Hamer JW et al 1981*. De hecho, el comportamiento de multiplicidad muestra que un sistema no lineal (por ejemplo, un proceso químico no lineal) puede tener muchos puntos de equilibrio diferentes, que son localmente estables o inestables, bajo ciertas condiciones de operación. En términos generales, con un conjunto de condiciones específicas de operación, las trayectorias dinámicas del sistema pueden acercarse a diferentes estados estables que dependen de las condiciones iniciales del sistema. En realidad, los puntos de equilibrio localmente estables pueden no tener ningún beneficio económico debido a la baja conversión o pueden enfrentar el problema de ingeniería debido a la alta temperatura de operación. En consecuencia, el punto

de equilibrio inestable normalmente se elige como el punto de equilibrio deseado con el propósito de una operación óptima.

Las nuevas herramientas matemáticas para estudiar las características cualitativas de los sistemas no lineales han avanzado significativamente nuestra capacidad para comprender y predecir las características de comportamiento de estos sistemas. En su concepto matemático de multiplicidad es el número de veces que cada raíz aparece en un polinomio dado. Determinar la multiplicidad de las raíces de polinomios resulta fácil si es que tenemos la versión factorizada del polinomio. Alternativamente, también es posible determinar la multiplicidad de las raíces al mirar la gráfica del polinomio. En muchos sistemas con reacción química en reactores químicos es muy frecuente la situación de que el reactor usado para efectuar la o las reacciones de interés presente conducta no lineal. En esta parte del trabajo nos concentramos básicamente en discutir un tipo específico de conducta no lineal: aquella relacionada con la posibilidad de que el equipo de reacción presente más de un estado estacionario.

1.2. Motivación

En este caso de estudio se seleccionó por el interés de encontrar multiplicidad del modelo en variables originales de *Baratti et al., 1992*, ya que no se contaba con ningún estudio previo de multiplicidad de dicho modelo. En la literatura japonesa, *Furusawa, Nishimura and Miyauchi et al 1969*, un informe de experimentos que mostraban multiplicidad en un CSTR en el que se llevaba a cabo la hidratación en fase líquida de óxido de propileno. En ese artículo, los datos experimentales, presentados en un diagrama de plano de fase, ilustraban claramente la existencia de dos estados estables. Sin embargo, se mostró multiplicidad para un solo conjunto de condiciones operativas.

Cuando esto ocurre esta situación se dice que el reactor presenta multiplicidades ya que cuenta con una cantidad de más de un estado estacionario. Y a esos puntos de estados estacionarios. Un estado estacionario en matemáticas es cuando una función es de varias variables, una derivada parcial es su derivada para una de esas variables, mientras que las otras permanecen constantes. Sin embargo, esto contrasta directamente con una derivada total, donde todas las variables pueden variar. En ingeniería química un estado estacionario es una situación en la que todas las variables de estado son constantes a pesar de los procesos en curso que se esfuerzan por cambiarlas. Para que un sistema completo esté en estado estable, es decir, para que todas las variables de estado de un sistema sean constantes, debe haber un flujo a través del sistema (compare el balance de masa).

Para complicar un comportamiento cinético no lineal para la posible aparición de multiplicidad en estado estacionario y oscilaciones sostenidas, en particular para la oxidación del CO. Los procesos que causan multiplicidad en estado estacionario son: (1) un alto aumento de temperatura adiabática debido al calor generado por la reacción exotérmica, una velocidad de reacción que depende exponencialmente de la temperatura y un bajo número de Peclet de calor efectivo que conduce a la retroalimentación térmica, (2) no monótono (u orden negativo) cinética que conduce a la multiplicidad isotérmica a través del acoplamiento entre la cinética y la transferencia de masa, y (3) no linealidades cinéticas inherentes, *Harold, Met al, 1991*.

1.3. Estado del Arte

El primer análisis de la multiplicidad en estado estacionario en un reactor químico fue presentado por *Liljenroth et al, 1918*, después de 16 años *Davies, W et al, 1934*, descubrió experimentalmente dos estados estacionarios estables durante la oxidación de hidrógeno en un alambre de Pt. La teoría termocinética de reacciones heterogéneas fue desarrollada por *Frank-Kamenetskii et al, 1939*, *Zeldovich* y *Zysin et al, 1941* analizaron los diagramas de bifurcación de conversión versus tiempo de residencia en un CSTR homogéneo y descubrió la existencia de ramas aisladas. Sorprendentemente, estos resultados habían sido pasados por alto por la mayoría de los investigadores en Occidente, y el principal interés en este tema fue motivado por los trabajos pioneros de *Van Heerden et al, 1953* y *Bilous y Amundson et al, 1955*. En las dos décadas siguientes se llevaron a cabo una gran cantidad de estudios teóricos y experimentales de la multiplicidad en estado estacionario que condujeron a una comprensión bastante completa del comportamiento de los sistemas en los que se produce una única reacción química. Los resultados más completos se obtuvieron para un reactor de tanque agitado continuamente (CSTR) en el que se produce una única reacción química. Las complejas características de los sistemas de reacciones de oxidación se ilustran vívidamente en el estudio experimental de *Harold y Luss et al, 1985*, quien midió la temperatura de una pílora catalítica en función de la temperatura ambiente del gas para la oxidación del monóxido de carbono y el etano en el aire. En sus seis experimentos llevados a cabo con mezclas que tienen la misma concentración de etano, pero diferentes concentraciones de monóxido de carbono obtienen hasta cuatro estados estacionarios. También menciona que la gran cantidad de parámetros que aparecen en los modelos matemáticos de estos sistemas hace impracticable trabajar. Por otro lado, dentro de los problemas asociados con estos tipos de reactores se encuentran los modelos matemáticos de los sistemas que reaccionan químicamente se basan en los balances de especies y energía.

Se ha demostrado que los sistemas de reacción de orden negativo, cuando se combinan con resistencias de transporte, pueden dar lugar a una multiplicidad isotérmica de estado estacionario. La mayoría de los estudios se limitan a gránulos de catalizador. Por ejemplo, *Wei y Becker et al., 1975*, *Roberts y Satterfield et al., 1966*, *Smith et al., 1975* han predicho multiplicidad isotérmica para reacciones de orden negativo bajo la influencia de resistencias de difusión intra-pellet. *Hegedus y col et al., 1977*, han demostrado que la multiplicidad de estado estable observada en un reactor integral isotérmico se puede interpretar bien mediante interacciones de difusión-reacción, y que se pueden generar más de dos estados estables mediante manipulaciones apropiadas del historial de tiempo de la operación. condiciones.

Cuando las variables de estado son espacialmente uniformes, como las concentraciones en un CSTR, definimos el reactor como un sistema de parámetros agrupados. El modelo en estado estacionario correspondiente se describe mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias. En ciertas regiones de condiciones operativas, un CSTR puede exhibir un comportamiento sensible paramétrico, es decir, pequeños cambios en uno o más de los parámetros de entrada del reactor pueden conducir a cambios mucho mayores en las variables de salida. Dado que tal comportamiento es de interés identificar las regiones de sensibilidad paramétrica, *Böwing y Jess, 2007*. Una variación de temperatura excesiva puede afectar

adversamente la conversión de la reacción de equilibrio exotérmico y la selectividad del proceso de reacción. En el caso de la reacción catalítica, la actividad y durabilidad del catalizador e incluso la seguridad del reactor pueden verse afectadas, *Varma et al., 1999*. El conocimiento de las circunstancias que conducen a la pista térmica, la química del proceso y los reactivos almacenados son esenciales para el funcionamiento seguro de los reactores químicos y el almacenamiento de sustancias químicas explosivas. De hecho, una sensibilidad paramétrica y una fuga son términos relacionados, ya que uno es la consecuencia del otro.

Mientras tanto *Morbidelli y Varma et al, 1988*; habían tenido en cuenta una serie de parámetros que incluían el coeficiente de transferencia de calor, la energía de activación adimensional, el número de Damköhler y el calor de reacción adimensional. Aquí la presente investigación es para observar el comportamiento de la multiplicidad a partir de la sensibilidad paramétrica utilizando un conjunto de parámetros de la literatura, *Ingrid et al, 2016* en un CSTR. El comportamiento no lineal del CSTR se utiliza para conocer las condiciones experimentales sobre la existencia de un comportamiento no lineal como la multiplicidad singularidad y sensibilidad paramétrica. La multiplicidad de estados estacionarios es un fenómeno que se ha estudiado con considerable detalle en diferentes tipos de reactores químicos continuos. Algunos ejemplos comunes incluyen reacciones exotérmicas cuya cinética produce una generación de calor que suelen tener una cantidad de uno, tres hasta más estados estacionarios. Cada uno de los posibles estados estacionarios se caracteriza por una estabilidad, conversión y temperatura de funcionamiento. En consecuencia, un estado estacionario suele ser más deseable que los demás desde un punto de vista operativo o económico. Se han reportado múltiples estados estacionarios para algunos sistemas biológicos como es el caso de *Escherichia coli* bajo condiciones limitadas de amonio *Shu J et al, 1987*. Sin embargo, la multiplicidad de estados estacionarios en CSTR que usan cinéticas más complejas por ejemplo Langmuir-Hinshelwood se ha estudiado poco en comparación a las comunes por ejemplo cinéticas de primer orden. Hasta la fecha, falta información sobre estudios experimentales y modelado que involucren sensibilidad paramétrica en CSTR para reacciones exotérmicas químicas homogéneas.

Para *Furusawa, Nishimura and Miyauchi et al 1969*, demostraron la existencia de dos estados estacionarios estables para un solo conjunto de condiciones operativas. Para *Root, R. and R. Schmitz et al 1969* demostraron la existencia de tres a 5 estados estacionarios estables con un reactor de bucle adiabático. Ellos utilizaron una reacción de combustión exotérmica. La investigación sobre la operación de reactores exotérmicos se ha basado principalmente en el modelo clásico de reactor de tanque agitado continuo de dos estados, asumiendo implícitamente que la dinámica de la temperatura de la camisa de enfriamiento es insignificante. En este caso, la temperatura de la camisa de enfriamiento es la entrada manipulada en lugar del caudal de la camisa de enfriamiento para el control de retroalimentación de la temperatura del reactor. Agregar un balance de energía de camisa de enfriamiento da como resultado un comportamiento mucho más complejo que un simple efecto de retraso. En lo cual obtuvieron de resultado tres estados estacionarios mediante diagramas de bifurcación por la influencia de los parámetros de diseño, trabajando con la reacción exotérmica adiabática irreversible de primer orden, *Russo, L. P., & Bequette, B. W, et al, (2007)*.

Por tanto, el presente trabajo analiza el fenómeno de la multiplicidad mediante un diagrama de Van Heerden a través de sensibilidad paramétrica para un reactor de laboratorio tipo tanque agitado continuo empacado de lecho fijo con dosificación de reactivos gaseosos (monóxido de carbono y oxígeno) con reacción que produce dióxido de carbono con reacción exotérmica frente a un conjunto de datos experimentales reportados por la literatura.

En el refinamiento a un modelo de balances de materia y energía adimensionales para un reactor CSTR de procesos catalíticos que eliminan el monóxido de carbono en una mezcla gaseosa, frente a un conjunto de datos experimentales. El estudio se hace en dos etapas: (i) primero se identifican los tiempos de residencia de masa y calor a partir de experimentos transitorios en ausencia de reacción, así como las constantes de acción de masas y adsorción y de energía de activación con base en la determinación experimental de la tasa de reacción contra concentración a temperatura constante, a tres diferentes temperaturas, (ii) luego, con base a los resultados obtenidos mediante el método de Van Heerden, se caracterizan las condiciones bajo las cuales se presenta o no el fenómeno no lineal y global de multiplicidad de estados estacionarios, *Marin et al, 2016*. Ella reporta un único estado estacionario estable con una alta conversión. Se adoptó a trabajar con el modelo en variables originales, *Baratti et al, 1992*, ya que no contiene un estudio de multiplicidad y no se sabe si puede existir más de un estado estacionario en dicha manera esa sería la contribución para comprender y mejorar el modelo, *Baratti et al, 1992* en comparación al modelo adimensional de *Marin et al, 2016*.

1.4. Organización de la Tesis

En el capítulo 2, se describe el sistema del microreactor, la cinética empleada, el par de ecuaciones diferenciales ordinarias del modelo de Baratti et al, 1992 de los balances de materia y energía y su importancia de cada uno de los parámetros operativos utilizados en el sistema. El mecanismo fisicoquímico que representa los parámetros de transporte y cinéticos.

En el capítulo 3, se muestra una representación gráfica de una serie de experimentos de *Baratti et al, 1992*, bajo condiciones de estado estacionario a tres diferentes temperaturas dinámicas operadas que se variaron en un rango de concentración de entrada molar de CO. Además, se obtuvo una representación gráfica donde se muestra un mejor ajuste de los parámetros cinéticos del reactor a partir del modelo cinético con una cinética de tipo Langmuir-Hinshelwood para las velocidades de reacción. Esto sirve para verificar que el modelo sigue un buen camino con los datos experimentales reportados por *Baratti et al, 1992*.

En el capítulo 4, Determinamos la cantidad de estados estacionarios con su específica estabilidad de cada uno de ellos del modelo mediante un análisis de multiplicidad a partir del método de diagrama de Van Heerden. A partir de la construcción de las curvas de generación de calor y extracción de calor obtenidas de los balances de materia y energía en estado estacionario. Por la variación individualmente y en pares de los parámetros de transporte y cinéticos (θ , κ , ω , δ) en rangos o intervalos razonables, es posible validar la hipótesis de existe multiplicidad en el modelo del reactor. También conocer la temperatura y su concentración de CO a la salida del reactor.

En el capítulo 5, se valora la pertinencia de los resultados obtenidos al variar los parámetros cinéticos, transporte y si el modelo es eficaz o eficiente con esto se podrá saber si se cumple la hipótesis o no, a parte de una comparación con resultados de la literatura similares a este

caso de estudio. Por último, se tiene el capítulo 6, donde se presentan las conclusiones y trabajos futuros obtenidos en este trabajo.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Determinar la multiplicidad de un reactor catalítico exotérmico de laboratorio tipo tanque agitado continuo con camisa de enfriamiento con un estudio de sensibilidad paramétrica frente a un conjunto de parámetros determinados experimentalmente.

1.5.2. Objetivos específicos

- Evaluar la influencia de los parámetros operativos, cinéticos y transporte del sistema: Concentración de alimentación de monóxido de carbono, tiempo de residencia, relación de las capacidades caloríficas del gas y del sólido, coeficiente de transferencia de calor y calor de reacción de la oxidación de monóxido de carbono entre la capacidad calorífica de los sólidos en los diagramas de Van Heerden.
- Calibración de parámetros cinéticos y de transporte basado en la velocidad de reacción en función de la concentración molar de entrada de CO reportada a diferentes temperaturas por *Baratti et al., (1992)*.

2. Formulación del problema.

El problema es realizar un análisis de multiplicidad y su dependencia con variaciones en parámetros importantes de transporte, cinética y operativos de un reactor catalítico exotérmico de laboratorio tipo tanque continuo empacado de lecho fijo con camisa de enfriamiento y reacción de oxidación de CO con cinética tipo Langmuir Hinshelwood. El problema se resuelve mediante la construcción del diagrama de Van Heerden.

2.1. Descripción del sistema.

El modelo que constituye a las ecuaciones de los balances de materia y energía del reactor de laboratorio tipo tanque continuo empacado de lecho fijo con dosificación de reactivos gaseosos (monóxido de carbono y oxígeno) con reacción que produce dióxido de carbono con reacción exotérmica, realizado por *Baratti et al., (1992)*, representado por ecuaciones diferenciales ordinarias. A continuación, se muestra una descripción detallada del sistema y de las ecuaciones en variables originales, dinámicas y adimensionales. Es bien sabido que incluso una sola reacción exotérmica que ocurre en un solo reactor de tanque agitado de flujo continuo (CSTR) puede dar lugar a múltiples estados estacionarios.

El modelo con el que se trabaja en este sistema es de *Baratti et al., (1992)*. No se modifica ni se cambia absolutamente nada. El propósito de usar este modelo es para contribuir con un análisis de multiplicidad para conocer la cantidad de estados estacionarios en el reactor. Algunas diferencias y/o similitudes con el modelo de *Baratti et al., 1992* con el que se trabaja son: (i) Baratti usa el modelo en variables originales como base para convertirlo a un modelo

dinámico de procesos para la construcción de un estimador Extended Kalman Filter (EKF) y un estimador es un modelo dinámico espacio estado de la dinámica de procesos, (ii) las aproximaciones lineales de entrada-salida simples a la dinámica del modelo de proceso pueden ser suficientes para un diseño de control exitoso y (iii) en catalizadores heterogéneos, es bien sabido que los modelos cinéticos convencionales basados solo en datos experimentales de estado estacionario, generalmente no describen el comportamiento dinámico del proceso.

Hemos seleccionado deliberadamente un modelo, *Baratti et al, (1992)*, muy simple con atención a la dinámica de fluidos y temperatura, así como a la descripción de la cinética, y un número limitado de corridas experimentales para determinar los parámetros del modelo fuera de línea, como es típico en aplicaciones industriales. Sin embargo, cabe destacar que el modelo desarrollado, aunque sencillo es poco preciso, se basa en la descripción de los fenómenos fisicoquímicos implicados y, por tanto, representa correctamente la dependencia funcional entre las distintas variables físicas implicadas. Este es el rasgo característico de los modelos “estructurados”, desarrollados a partir de balances de masa, calor, teoría cinética, fenómenos de transporte, etc., sobre los modelos puramente regresivos o de “caja negra”. El explorar la posibilidad de utilizar tales modelos estructurados para desarrollar contribuciones mediante la explotación del conocimiento disponible sobre el diseño, modelado y comportamiento dinámico no lineal de los sistemas de procesos es importante para lo académico e industrial. Este enfoque evita la pesada necesidad de desarrollar un modelo preciso del proceso. Por otro lado, esto puede considerarse como un procedimiento para mejorar la respuesta de un modelo de primer ensayo mediante el uso de mediciones indirectas y teorías poco confiables.

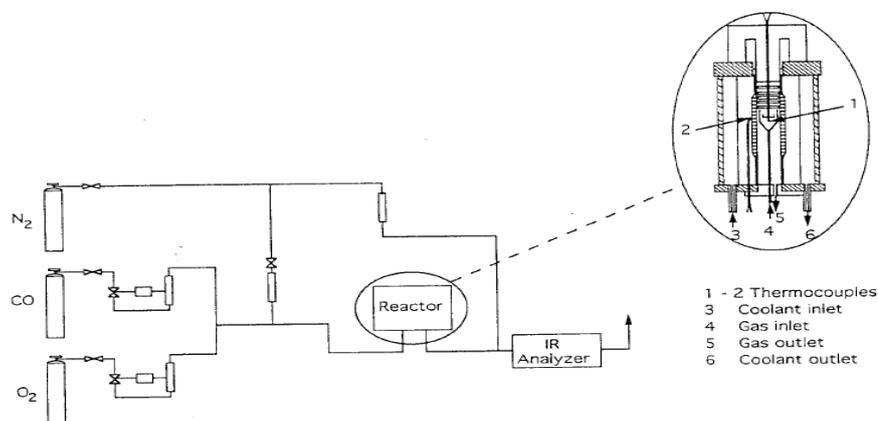


Figura 1. Esquema representativo de un reactor de tanque agitado continuo (CSTR), Baratti, (1992).

El proceso se lleva en un microreactor catalítico con un fluido no ideal dinámico (ni bien mezclado) donde hay una reacción de oxidación de monóxido de carbono (CO) en un catalizador soportado de platino-alúmina. La pílora catalítica está ubicada en una canasta de platino. El reactor es alimentado continuamente por el reactante.

Se sabe que se trabaja con tres diferentes entradas: una de monóxido de carbono (CO), otra de oxígeno (O₂) y la última de nitrógeno (N₂). En este trabajo incluye 3 secciones: (i) control de flujo de entrada, (ii) cámara de reacción y (iii) la corriente de salida del reactor.

Para el control de flujo de entrada.

Se usan dos rotámetros y controladores que son usados para mantener la rapidez de flujo constante del monóxido de carbono (CO) y del oxígeno. Los experimentos realizados en el reactor fueron operados bajo un exceso de oxígeno (velocidad de flujo de $1.33 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$) y para el rango de la velocidad del flujo del monóxido de carbono fue entre 0.017×10^{-6} a $0.133 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$.

Para la sección o cámara de reacción (donde ocurre la reacción).

Tiene una cámara cilíndrica con un volumen de $63 \times 10^{-6} \text{ m}^3$. El reactante (reactivos) fluyen mediante un tubo de entrada ($8 \times 10^{-9} \text{ m}^3$) a la cámara de reacción ($6 \times 10^{-6} \text{ m}^3$) donde también se encuentra los catalizadores que son alrededor de 14 píldoras catalíticas en una pequeña cesta y debajo de esta, un termopar y el otro en la camisa de enfriamiento midiendo su temperatura (T_c). El reactor está equipado con una camisa de enfriamiento la cual sigue a un control más preciso de la temperatura de enfriamiento de la pared del reactor. La píldora catalítica usada es de tipo comercial (0.375% platino, diámetro de la píldora 1.6×10^{-3} y una porosidad de 0.37).

Para la corriente de salida del reactor.

La corriente de salida del reactor esta diluida con nitrógeno (N_2) que su función es para purgar al reactor cuyo flujo fue de $1.33 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3/\text{s}$. Se desarrolló un estimado para inferir o conocer las concentraciones no medidas desde mediciones de temperatura del reactor en línea.

Para acceder al rendimiento del estimador, valores de concentración estimados son comparados con mediciones de concentración en línea actuales. Y estas son obtenidas usando un analizador continuo de dióxido de carbono infrarrojo (IR) no dispersivo con un error del 5% de la máxima escala, equivalente a 1 o 10% en volumen. Recordemos que la corriente de salida es purgada con nitrógeno para poder así realizar otras experimentaciones y que no salgan alteradas por las anteriores. También, se hace para poder comprar predicciones y valores medidos de la concentración.

La lectura del analizador de IR se corrigió para el lapso de 44 segundos entre la salida del reactor y la del analizador. El siguiente modelo que se presenta es de *Álvarez et al, (2016)* utilizado en diferentes tesis por ejemplo *Sotres et al, (2015)*, *Marín et al, (2016)* y también en las notas de *Samartí et al, (2018)*. Es un primer paso el cual sirve como introducción para empezar con el proyecto de tesis de investigación, el cual es un refinamiento del modelo utilizado por *Ingrid et al, (2016)* y *Baratti, et al, (1992)*. El siguiente modelo y su derivación están tomado de su (notación y conceptos) del trabajo de *Íngrid et al, (2016)*.

Cinética de reacción.

$$R(C, T) = \frac{K_o e^{-\frac{E_a}{RT}} C}{(1+K_a C)^2} = \frac{K(T)C}{(1+K_a C)^2}, \quad K(T) = K_o e^{-\frac{E_a}{RgT}}$$

Parámetro	Significado	Unidades
$K(T) = K_o e^{-\frac{E_a}{RgT}}$	K_o : = Frecuencia de las colisiones entre las moléculas de reactivo, constante cinética	(1/t)
	E_a : = Energía de activación	J/mol

	$K(T) := \text{constante cinética}$ (dependiente de la temperatura)	J/mol
K_a	Constante de adsorción de Langmuir-Hinshelwood	$\frac{m^3}{mol}$

Tabla 1. Descripción de la cinética de reacción.

Mediante la oxidación de monóxido de carbono alrededor de un catalizador de platino soportado es una de las reacciones más estudiadas en catálisis heterogéneas. La cinética de reacción para este tipo de reacciones es una cinética de tipo Langmuir-Hinshelwood. Se tiene un desarrollo de un modelo de una estructura fisicoquímica para un reactor de tipo tanque agitado continuo empacado de lecho fijo con camisa de enfriamiento para evitar pérdidas de calor con reacción exotérmica. En este sistema se lleva a cabo una reacción química con cinética de Langmuir Hinshelwood. Siguiendo las suposiciones:

- El sistema reaccionante está considerado como un reactor de tanque bien mezclado.
- Todas las propiedades fisicoquímicas son independientes de la temperatura y composición.
- Las resistencias de transporte de masa y calor son despreciables.
- La acumulación de reactante es despreciable dentro de las pastillas catalíticas y de calor en la mezcla gaseosa.

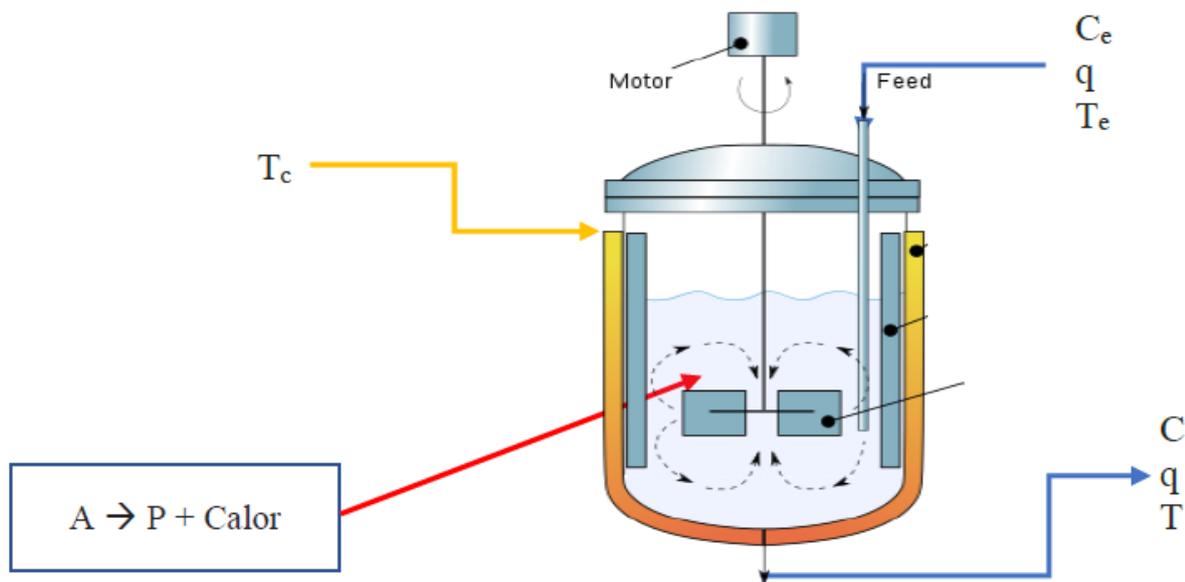


Figura. 2. Reactor de tanque agitado continuo con camisa de enfriamiento.

2.2. Modelo del reactor en ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs) por Baratti et al, (1992).

En esta parte se presenta un modelo en ecuaciones diferenciales ordinarias partiendo en variables originales con cinética de tipo Langmuir Hinshelwood, realizado por Baratti et al., 1992. Con la descripción anterior del sistema podemos empezar con el desarrollo de los balances de masa y energía con ayuda de los principios fundamentales de la conservación de materia y energía, fenómenos de transporte, reactores químicos, termodinámica y así poder generar un modelo matemático con el cual se podrá obtener el comportamiento del reactor.

Balance de Materia

$$\dot{C} = \theta \left[C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) - C \left(\frac{T}{T_r} \right) \right] - R(C, T) := f_C(C, T), \quad C(0) = C_o$$

Balance de Energía

$$\dot{T} = \theta \kappa [T_e - T] - \delta [T - T_W] + \omega R(C, T) := f_T(C, T), \quad T(0) = T_o$$

Velocidad de reacción

$$R(C, T) = \frac{K_o e^{-\frac{E_a}{RT}} C}{(1 + K_a C)^2} = \frac{K(T)C}{(1 + K_a C)^2}; \quad K(T) = K_o e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

En donde: C es la concentración del reactante, T es la temperatura del reactor, $T_r = 463 \text{ K}$ es la temperatura de referencia, $T_e = 293 \text{ K}$ es la temperatura de flujo de entrada, $T_W = 487.3 \text{ K}$ es la temperatura de la camisa de enfriamiento, $\theta = \frac{q}{V} = 3.85 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ es el inverso del tiempo característico de convección másico (flujo entre volumen), $\kappa = \frac{\rho_g C_{pg}}{\rho C_p} = 1.37 \times 10^{-2} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$ es la relación de las capacidades caloríficas del gas y del sólido, $\delta = \frac{US}{\rho C_p V} = 7.47 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ es el tiempo característico de difusión térmico, $\omega = \frac{(-\Delta H)}{\rho C_p} = 4.73 \frac{\text{m}^3}{\text{Kmol}}$ es el calor de reacción de la oxidación de monóxido de carbono entre la capacidad calorífica de los sólidos. Se procede a tomar los dos balances en estado estacionario y sumarlos, con el fin de eliminar el término de reacción. Antes, multiplicando el balance de materia en estado estacionario por ω . En el **apéndice 3** se puede observar el desarrollo matemático del par de ecuaciones diferenciales ordinarias, el balance de materia y el balance de energía ambos en variables originales.

2.2.1. Balance de materia

Acumulación = Entradas - Salidas – Reacción			
	$\frac{dC}{dt} = \theta \left[C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) - C \left(\frac{T}{T_r} \right) \right] - \frac{K_o e^{-\frac{E_a}{RT}} C}{(1 + K_a C)^2}; \quad C(0) = C_o \quad (1)$		(1)
	$\dot{C} = \theta \left[C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) - C \left(\frac{T}{T_r} \right) \right] - R(C, T) := f_C(C, T); \quad C(0) = C_o \quad (1.1)$		(1.1)
Termino	Ecuación	Significado	Unidades
Acumulación	$\frac{dC}{dt}$	Cantidad de acumulación de la masa del sistema.	$\frac{1}{s} * (\text{mol}) = \frac{\text{mol}}{s}$
Entrada	$\theta C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right)$	Flujo de entrada del sistema	$\left(\frac{\text{cm}^3}{s} \right) * \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} * \frac{\text{K}}{\text{K}} = \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 s}$

Salidas	$\theta C \left(\frac{T}{T_r} \right)$	Flujo de salida del sistema	$\left(\frac{cm^3}{s} \right) * \frac{mol}{cm^3} * \frac{K}{K} = \frac{mol}{cm^3 s}$
Reacción	$R(C, T)$	Cantidad de masa generada o consumida en el sistema por reacciones químicas	$\frac{mol(reacción)}{cm^3 * s}$

Tabla 2. Análisis del balance de materia.

2.2.2. Balance de energía

Entrada – Salida + Reacción + Intercambio de calor en las paredes = Acumulación			
$\frac{dT}{dt} = \theta\kappa[T_e - T] - \delta[T - T_W] + \omega \left(\frac{K_o e^{-\frac{E_a}{RT}} C}{(1 + K_a C)^2} \right) ; T(0) = T_o \quad (2)$			
$\dot{T} = \theta\kappa[T_e - T] - \delta[T - T_W] + \omega R(C, T) := f_T(C, T) ; T(0) = T_o \quad (2.1)$			
Termino	Ecuación	Significado	Unidades
Acumulación	$\frac{dT}{dt}$	Cantidad de acumulación de la energía en el sistema.	$\frac{1}{s} * K = \frac{K}{s}$
Entrada	$\theta\kappa[T_e]$	Flujo de energía en la entrada del sistema	$\frac{cm^3}{s} \left(\frac{kJ}{m^3 K} \right) * K = \frac{K}{s}$
Salida	$\theta\kappa[T]$	Flujo de energía de la salida del sistema	$\frac{cm^3}{s} \left(\frac{kJ}{m^3 K} \right) * K = \frac{K}{s}$
Reacción	$\omega R(C, T)$	Flujo de energía creada por la reacción exotérmica	$\frac{m^3}{K mol} * \frac{mol}{m^3 s} = \frac{mol}{sK}$
Intercambio de calor en las paredes	$\delta[T - T_W]$	Flujo de energía que es retirado del sistema por la camisa de enfriamiento.	$\frac{1}{s} (K - K) = s^{-1}$

Tabla 3. Análisis del balance de energía.

3. Datos experimentales para una cinética de Langmuir-Hinshelwood, concentración y temperatura dinámica por Baratti et al., 1992.

A continuación, se muestra los datos experimentales del modelo cinético del reactor, la concentración y la temperatura dinámicas dentro del reactor. La oxidación del monóxido de carbono es una reacción con un catalizador soportado de platino es una de las reacciones más ampliamente estudiadas en catálisis heterogénea, *Razón & Schmitz et al., 1986*, ya que se considera un modelo completo.

Se ha demostrado que un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood utilizado para una explicación de la cinética de oxidación del CO en metales del grupo del platino/Alumina es el mecanismo más simple que proporciona la multiplicidad de estados estacionarios de la superficie catalítica. Este hecho no se suele tener en cuenta en los estudios sobre el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, *Bykov, Yablonskii & Elonkhin et al., 1980*.

Se realizó una serie de experimentos en estado estacionario a tres diferentes temperaturas $T_1 = 453$, $T_2 = 463$ y $T_3 = 473$ y se variaron los valores de la concentración del monóxido de carbono de entrada en un rango de $C_e = 0.2$ a $2.5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ y con esto se consiguieron diferentes valores de concentración a la salida del reactor.

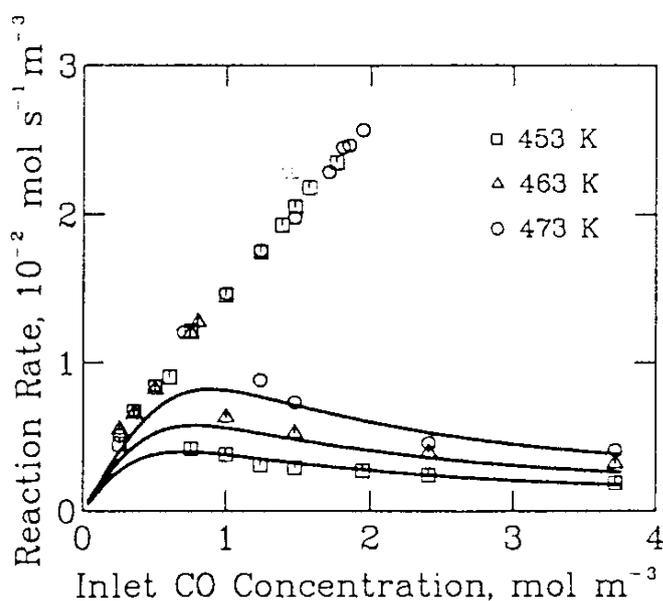


Figura 3. Velocidad de reacción en función de monóxido de carbono de entrada a tres diferentes valores de temperatura, *Baratti et al., 1992*.

En la figura 3, se muestra una comparación entre los valores que se ajustan con el modelo de la cinética de Langmuir-Hinshelwood (curvas o líneas continuas) y los valores o datos experimentales (puntos discontinuos) que se obtuvieron de la velocidad de reacción, en función de la concentración de entrada. Se puede ver que los datos reportados exhiben multiplicidad para un rango de valores de velocidad de reacción más bajos y concentración molar a la entrada de CO.

Los parámetros cinéticos con una cinética de tipo Langmuir - Hinshelwood reportados por *Baratti et al, 1992*, utilizados para la construcción de la gráfica se muestran en la siguiente **tabla 4**.

Parámetros cinéticos	<i>Baratti et al, 1992</i>
Energía de activación $E_a [=] \frac{J}{mol}$	64361.67
Constante de adsorción $K_a [=] \frac{m^3}{mol}$	1969.0789
Factor pre exponencial $k_o [=] s^{-1}$	1.2×10^6

Tabla 4. Parámetros cinéticos de *Baratti et al, 1992*.

Para la construcción de la velocidad de reacción en función de la concentración de entrada molar de monóxido de carbono (CO) a tres diferentes valores de temperatura reportadas por *Baratti et al, 1992*, se procede a realizar los siguientes pasos:

Paso 1. Se resolvió analíticamente el balance de materia en estado estacionario (ec. 1.1) para la concentración de entrada en función de la concentración de salida (con la temperatura isesima fijada).

Paso 2. Mediante mínimos cuadrados se ajustó el par pendiente intercepto de la curva del paso 1.

$$0 = \theta \left[C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) - C \left(\frac{T}{T_r} \right) \right] - R(C, T) := f_c(C, T) \quad \text{a)}$$

$$0 = \theta \left[C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) - C \left(\frac{T}{T_r} \right) \right] - \frac{K_o e^{-\frac{E_a}{RT}} C}{(1 + K_a C)^2} := f_c(C, T), \quad \text{a.1)}$$

$$0 = \left[C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) - C \left(\frac{T}{T_r} \right) \right] - \frac{K_o e^{-\frac{E_a}{RT}} C}{\theta(1 + K_a C)^2} \quad \text{b)}$$

$$0 = C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) - C \left(\frac{T}{T_r} \right) - \frac{K_o e^{-\frac{E_a}{RT}} C}{\theta(1 + K_a C)^2} \quad \text{b.1)}$$

$$C \left(\frac{T}{T_r} \right) + \frac{K_o e^{-\frac{E_a}{RT}} C}{\theta(1 + K_a C)^2} = C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) \quad \text{b.2)}$$

$$C_e = \left(\frac{T}{T_e} \right) + \left(\frac{T_r}{T_e} \right) \frac{K_o e^{-\frac{E_a}{RT}} C}{\theta(1 + K_a C)^2} ; C_e = f(C) \quad \text{c)}$$

Paso 3. Se sustituyó la recta del paso 2 en la velocidad de reacción, obteniendo la dependencia de las velocidades de reacción con la concentración de entrada (para poder comparar con los datos desplegados por Baratti).

$C_e = f(C)$ y ajustar una recta de la forma $C_e = f(C) = m * C + b$.

$$f^{-1}(C_e) = C = 0.619 * C_e - 9.68 \times 10^{-7}$$

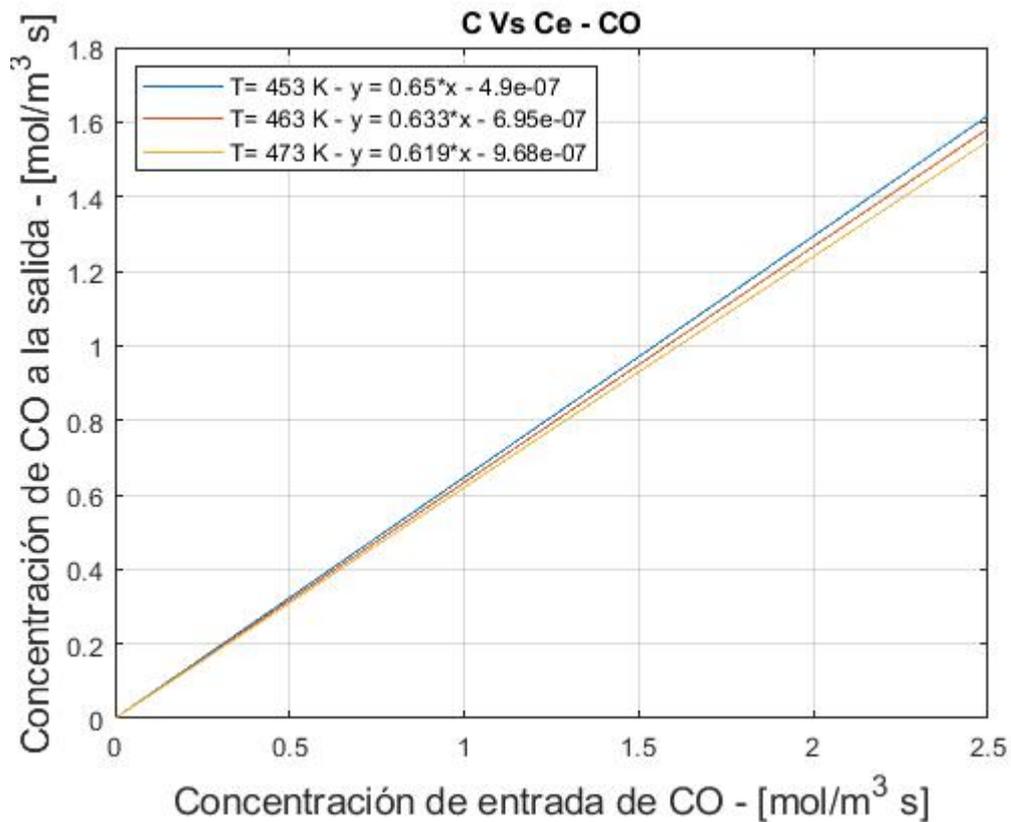
$$R(f^{-1}(C_e), T) = \frac{K_o e^{-\frac{E_a}{RT}} f^{-1}(C_e)}{(1 + K_a f^{-1}(C_e))^2} \quad \text{d)}$$

Paso 4. Se compara la tasa de reacción Vs los datos experimentales y se calibra el valor de la pre exponencial repitiendo del paso 1 al paso 4 hasta lograr descripción razonable con la Ka.

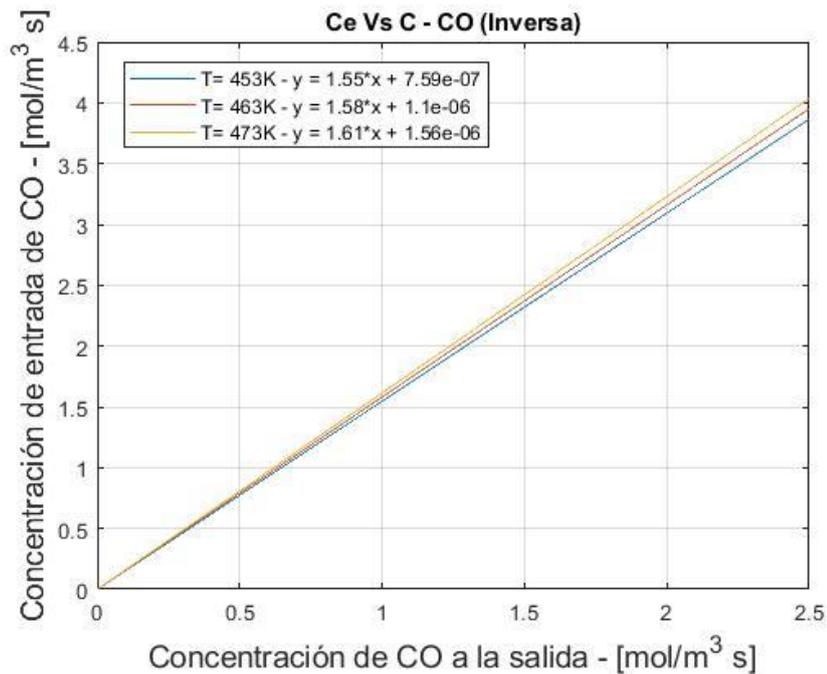
$$k_o = 8.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

Como podrá verse la constante pre exponencial se disminuyó por un factor de 0.675.

En la siguiente figura 4, se muestra la gráfica de la concentración molar de salida del monóxido de carbono en función de la concentración molar de entrada de CO, donde se puede apreciar tres líneas o rectas de distinto color cada una con distinto valor de temperatura con su ecuación de la recta $y = mx + b$. La concentración molar de salida de CO incrementa con el aumento de la concentración de entrada molar de CO. En la gráfica en el eje horizontal, solo llega hasta el valor de 2.5 mol/m³s, ya que es hasta ese valor que reporta *Baratti et al, 1992*, la introducción de la concentración de entrada molar de CO.

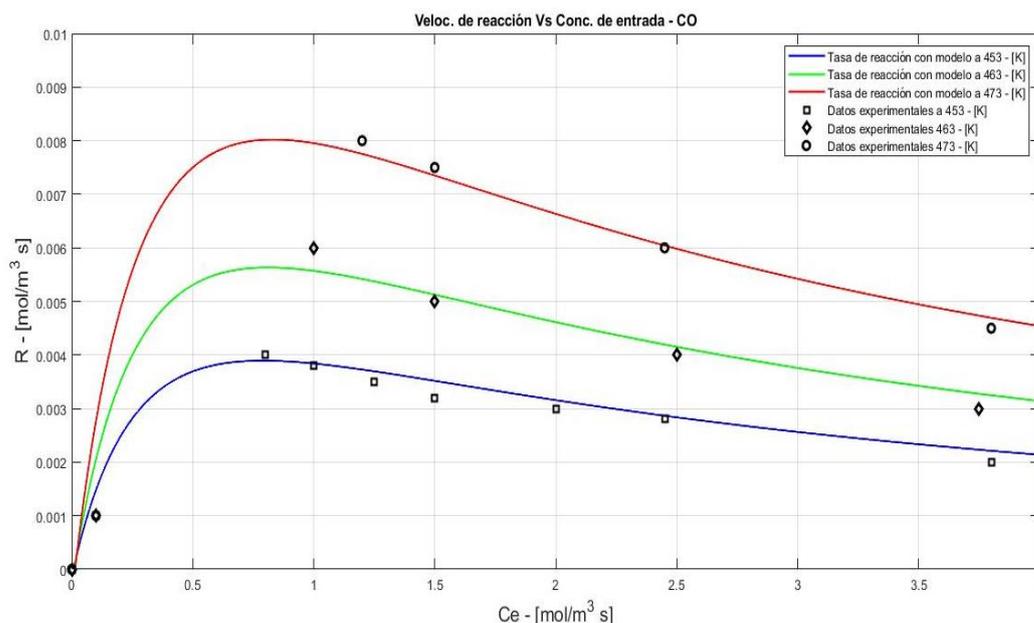


Grafica 1. Concentración molar a la salida del monóxido de carbono en función de la concentración molar de entrada de CO.



Gráfica 2. Concentración molar a la salida del monóxido de carbono en función de la concentración molar de entrada de CO.

En la figura 5 es la inversa de la gráfica 4, la cual representa que para una concentración molar de entrada de CO incrementa con el aumento de la concentración de salida molar de CO. Construir el gráfico de la velocidad de reacción en función de la concentración molar de entrada de CO a tres diferentes temperaturas: 453, 463 y 473 K. En la cual se hizo un ajuste en los parámetros cinéticos con una cinética de tipo Langmuir-Hinshelwood. Después del ajuste, tuvimos estos valores de $K_a = 1.94 \frac{m^3}{mol}$ y $k_o = 8.1 \times 10^5 s^{-1}$, lo cual ocasionaron un buen ajuste entre los datos experimentales de *Baratti et al, 1992* y el modelo.



Gráfica 3. Velocidad de reacción en función de la concentración molar de entrada de CO a tres diferentes temperaturas: 453, 463 y 473 K.

Las curvas negras con figuras representan los datos experimentales reportados por *Baratti et al, 1992* y las curvas de colores representan los resultados obtenidos a partir de modelo en variable originales de *Baratti et al, 1992* a tres diferentes temperaturas con las que trabajo en sus datos experimentales.

Podemos observar de los resultados anteriores en la figura 6, sobre la dependencia de la velocidad de reacción Vs la concentración de alimentación de CO, que dicha dependencia no correspondía por mucho con los datos experimentales de *Baratti et al, 1992*, se procedió analizar las discrepancias para analizar su causa a fin de realizar ajustes pertinentes. Al comparar la predicción del valor o de la velocidad de reacción Vs la experimental, nos percatamos que la velocidad de reacción era significativamente más que la experimental. Concluyendo algún error en los parámetros, pre exponencial, adsorción o energía de activación y no descartando un error de tipografía y de interpretación de unidades. Por otro lado, la predicción de generación de calor no se puede comparar contra experimentos porque *Baratti* no reporta esa curva. Con base en los siguientes hechos y reflexiones, se decidió en un primer paso (abriendo posibilidad de hacer ajustes a parámetros de transporte de calor en el futuro de ser necesario) ajustar dos parámetros:

La constante de adsorción y el factor pre exponencial de la cinética de Langmuir Hinshelwood:

Parámetros de la cinética L-H	Constante de adsorción	Factor pre exponencial
<i>Baratti et al, 1992</i>	$K_a = 1969.0789 \frac{m^3}{mol}$	$k_o = 1.2 \times 10^6 s^{-1}$
Ajustado	$K_a = 1.94 \frac{m^3}{mol}$	$k_o = 8.1 \times 10^5 s^{-1}$

Tabla 5. Parámetros cinéticos ajustados.

En primer lugar y con base en resultados analíticos en el reporte de *Ingrid et al, 2018* y *Baratti et al, 1992*, bajo el concepto de que el máximo de la velocidad de reacción determina el valor de K_a , se procedió a verificar la validez del valor numérico de K_a .

$$K_a = 1969.0789 \frac{m^3}{mol}$$

Encontrando que la velocidad de reacción predicha por esta constante no corresponde al que uno puede estimar o inferir a la curva de *Baratti*. Con base en un estimado del máximo de la velocidad de reacción con base de los datos discretos y escasos de *Baratti et al, 1992*, se obtuvo el siguiente resultado

$$K_a = 1.94 \frac{m^3}{mol}$$

Que nos sugiere un error de unidades o de tipografía, consultando al autor de los datos experimentales el error es tipográfico porque en el artículo dice $1969.0789 \frac{m^3}{mol}$ y debe ser

$$K_a = 1.9691 \frac{m^3}{mol}$$

4. Multiplicidad

El comportamiento de multiplicidad muestra que un sistema dinámico no lineal (por ejemplo, un proceso químico no lineal) puede tener muchos puntos de equilibrio diferentes, que son localmente estables o inestables, en determinadas condiciones de funcionamiento. En términos generales, con un conjunto de condiciones operativas específicas, las trayectorias del sistema dinámico pueden acercarse a diferentes estados estacionarios que dependiendo de las condiciones iniciales del sistema.

El diagrama de Van Heerden es un método gráfico que nos permite conocer la cantidad de los estados estacionarios de un sistema a través de dos curvas. La primera curva habla del calor generado por la reacción y la segunda con el calor removido por el intercambio con la camisa de enfriamiento, por los flujos de las salidas y las entradas, estas curvas son dependientes de la temperatura. Las intersecciones de estas curvas son los estados estacionarios o puntos de equilibrio del reactor. Para la construcción del diagrama de Van Heerden se toman los balances de masa y calor en estado estacionario, las ecuaciones (3) y (4).

Balance de Materia y energía.

$$\dot{C} = \theta \left[C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) - C \left(\frac{T}{T_r} \right) \right] - R(C, T) := f_C(C, T), \quad C(0) = C_o \quad (3)$$

$$\dot{T} = \theta \kappa [T_e - T] - \delta [T - T_W] + \omega R(C, T) := f_T(C, T), \quad T(0) = T_o \quad (4)$$

Velocidad de reacción

$$R(C, T) = \frac{K_o e^{-\frac{E_a}{RT}} C}{(1 + K_a C)^2} = \frac{K(T) C}{(1 + K_a C)^2}; \quad K(T) = K_o e^{-\frac{E_a}{RgT}}$$

Donde: $\theta = \frac{q}{V} = 3.85 \times 10^{-2} s^{-1}$ es el inverso del tiempo característico de convección másico (flujo entre volumen) o tiempo de residencia, $\kappa = \frac{\rho_g C_{Pg}}{\rho C_p} = 1.37 \times 10^{-2}$ es la relación de las capacidades caloríficas del gas y del sólido, $\delta = \frac{US}{\rho C_p V} = 7.47 \times 10^{-3} s^{-1}$ es el coeficiente de transporte de calor, $\omega = \frac{(-\Delta H)}{\rho C_p} = 4.73 \frac{m^3}{Kmol}$ es el calor de reacción de la oxidación de monóxido de carbono entre la capacidad calorífica de los sólidos.

4.1. Diagrama de Van Heerden - Curvas de calor generado y removido.

En un proceso químico autotérmico, la reacción por sí sola generará calor que después utilizará para seguir reaccionando, *Levenspiel., O et al, 2015*. Aprovechar esta energía liberada para mantener la reacción química es necesario para evitar el incremento en costos de operación. Sin embargo, es necesario mantener un sistema de control que evite que sea demasiado el calor liberado y se provoquen daños al proceso productivo. El diagrama de Van Heerden permite obtener con facilidad los estados estacionarios en los que se puede mantener el proceso, lo cual significa las condiciones en las que el calor generado por la reacción es igual

que el calor retirado por el sistema de control, en este caso, una camisa con un fluido de enfriamiento.

A continuación, se presenta el procedimiento para obtener las expresiones analíticas de las curvas del diagrama de Van Heerden partiendo de los balances de masa y energía del reactor en estado estacionario.

Balance de Materia y energía en estado estacionario

Para comenzar, es necesario tener los balances de materia y energía en estado estático, obtener las funciones que describan el calor generado por la reacción (Q_g) y el calor sensible retirado por la camisa de enfriamiento (Q_e).

$$0 = \theta \left[C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) - C \left(\frac{T}{T_r} \right) \right] - R(C, T) := f_C(C, T),$$

$$0 = \theta \left[C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) - C \left(\frac{T}{T_r} \right) \right] - \frac{K_o e^{-\frac{E_a}{RT}} C}{(1 + K_a C)^2} := f_C(C, T), \quad (3.1)$$

$$0 = \theta \kappa [T_e - T] - \delta [T - T_W] + \omega R(C, T) := f_T(C, T) \quad (4.1)$$

De la Ecuación 4 (balance de energía), se pueden obtener estas funciones, manteniendo del lado izquierdo de la ecuación, el término de reacción $\omega R(C, T)$, el cual representa al calor liberado, y del otro lado los términos de entrada, salida de calor por convección y la transferencia de calor a través de la pared $\theta \kappa [T_e - T] - \delta [T - T_W]$.

$$0 = \theta \omega \left[C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) - C \left(\frac{T}{T_r} \right) \right] - \omega \left(\frac{K_o e^{-\frac{E_a}{RT}} C}{(1 + K_a C)^2} \right) \quad (5)$$

$$0 = \left[\omega \theta \left[C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) - C \left(\frac{T}{T_r} \right) \right] - \omega \frac{K_o e^{-\frac{E_a}{RT}} C}{(1 + K_a C)^2} \right] + \left[\theta \kappa [T_e - T] - \delta [T - T_W] + \omega \left(\frac{K_o e^{-\frac{E_a}{RT}} C}{(1 + K_a C)^2} \right) \right] \quad (6)$$

$$0 = \omega \theta \left[C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) - C \left(\frac{T}{T_r} \right) \right] + [\theta \kappa [T_e - T] - \delta [T - T_W]] \quad (7)$$

Posteriormente se despeja la concentración “C” de la ecuación (7), nos queda como:

$$\omega \theta \left[-C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) + C \left(\frac{T}{T_r} \right) \right] = [\theta \kappa [T_e - T] - \delta [T - T_W]] \quad (8)$$

$$-C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) + C \left(\frac{T}{T_r} \right) = \frac{\theta \kappa}{\omega \theta} [T_e - T] - \frac{\delta}{\omega \theta} [T - T_W] \quad (8.1)$$

$$C \left(\frac{T}{T_r} \right) = C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) + \frac{\kappa}{\omega} [T_e - T] - \frac{\delta}{\omega \theta} [T - T_W] \quad (8.2)$$

$$C = C_e \left(\frac{T_r}{T} \right) \left(\frac{T_e}{T_r} \right) + \frac{\kappa}{\omega} \left(\frac{T_r}{T} \right) [T_e - T] - \frac{\delta}{\omega\theta} \left(\frac{T_r}{T} \right) [T - T_w] \quad (8.3)$$

$$C = \left(\frac{T_r}{T} \right) \left[C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) + \frac{\kappa}{\omega} [T_e - T] - \frac{\delta}{\omega\theta} [T - T_w] \right] := \Sigma(T, T_e, T_w, T_r, C_e) \quad (9)$$

Sustituyendo (9) en la ecuación (4), nos queda lo siguiente:

$$0 = \theta\kappa[T_e - T] - \delta[T - T_w] + \omega \left(\frac{K_o e^{-\frac{Ea}{RT}} \left(\left(\frac{T_r}{T} \right) \left[C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) + \frac{\kappa}{\omega} [T_e - T] - \frac{\delta}{\omega\theta} [T - T_w] \right] \right)}{\left(1 + K_a \left(\left(\frac{T_r}{T} \right) \left[C_e \left(\frac{T_e}{T_r} \right) + \frac{\kappa}{\omega} [T_e - T] - \frac{\delta}{\omega\theta} [T - T_w] \right] \right) \right)^2} \right) \quad (10)$$

Después de igualar la función lineal (término de la izquierda) y no lineal (término de la derecha), podremos observar que se obtiene la curva de la generación de calor (color rojo) y la curva de extracción de calor (color azul) contra temperatura. Al igualar ambas curvas se obtiene la siguiente ecuación:

$$Q_e := -\theta\kappa[T_e - T] + \delta[T - T_w] = \omega \left(\frac{K_o e^{-\frac{Ea}{RT}} \Sigma(T, T_e, T_w, T_r, C_e)}{\left(1 + K_a \Sigma(T, T_e, T_w, T_r, C_e) \right)^2} \right) := Q_g \quad (11)$$

Donde la curva de extracción de calor “**Q_e**” es aproximadamente lineal y hace referencia a la energía extraída en la entrada, salida y por el intercambio de energía de la camisa de enfriamiento, es decir,

$$Q_e = h(T, T_e, T_w) := -\theta\kappa[T_e - T] + \delta[T - T_w]$$

y la curva de generación de calor “**Q_g**” es no lineal y hace referencia a la energía generada por la reacción, es decir,

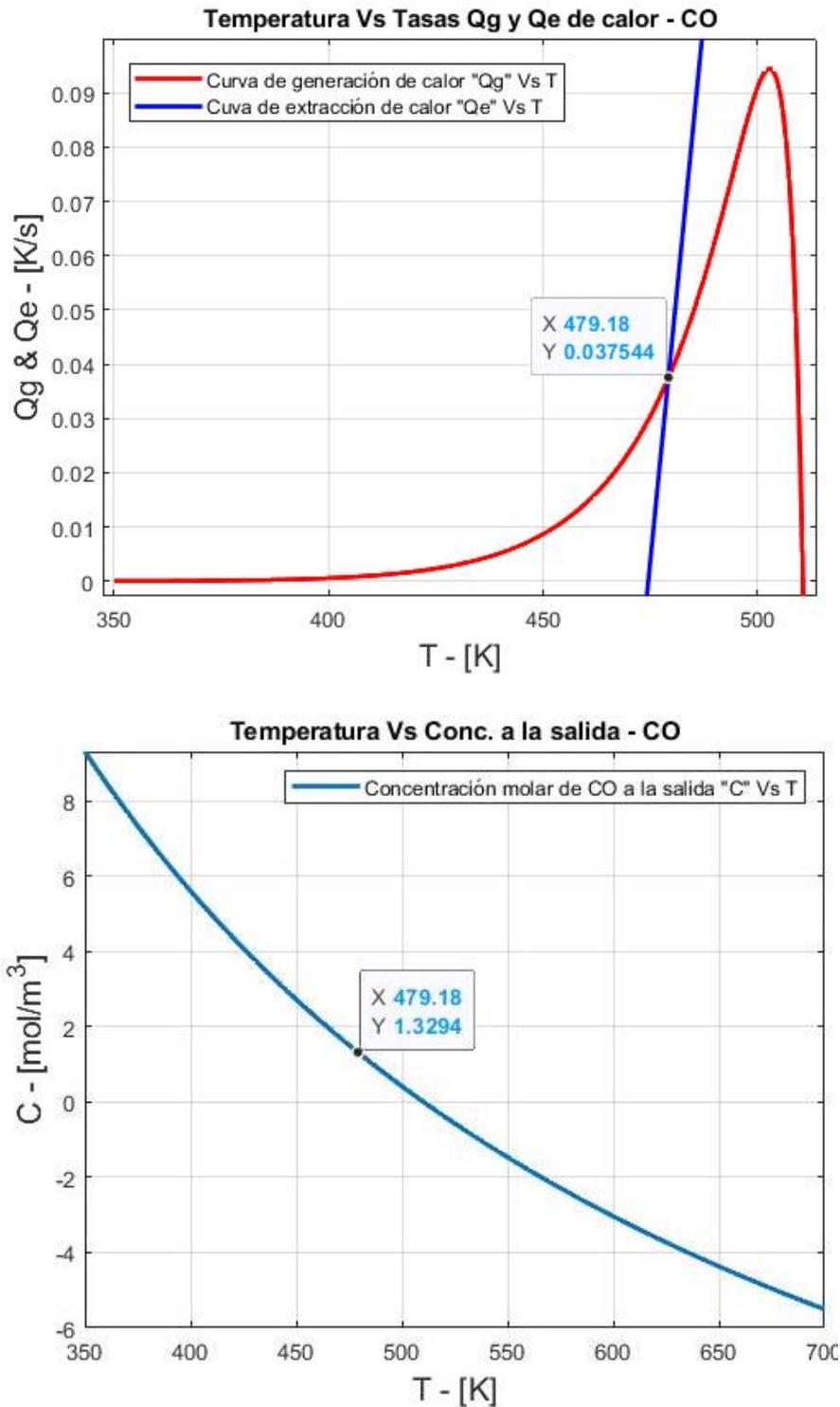
$$Q_g = g(T_r, T_e, T_w, T_r, C_e) := \omega \left(\frac{\alpha(T) \Sigma(T_r, T_e, T_w, T_r, C_e)}{1 + K_a \Sigma(T_r, T_e, T_w, T_r, C_e)^2} \right), \alpha(T) = K_o e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

El diagrama de Van Heerden se construyó a partir de la ecuación 11 y los valores numéricos de la tabla 1 y 4 del anexo 2, se grafican ambas curvas $T - Q_e$ (función lineal) y $T - Q_g$ (curva sigmoide).

A continuación, se presentan los resultados de las simulaciones de los diagramas de Van Heerden para el modelo de *Baratti*, (1992). Con el propósito de determinar si existe multiplicidad o unicidad en el sistema. En todas las gráficas presentadas a continuación podemos observar la curva sigmoide Q_g de color rojo que nos representa el calor generado por reacción y la línea recta Q_e de color azul que nos representa el calor removido en el sistema.

Resultados:

En condiciones nominales se encontró que con el modelo de *Baratti, et al (1992)*, el reactor tiene unicidad de estados estacionarios.



Grafica 4. Diagrama de Van Heerden en condiciones nominales de Baratti et al, (1992) y la curva de concentración de CO a la salida del reactor.

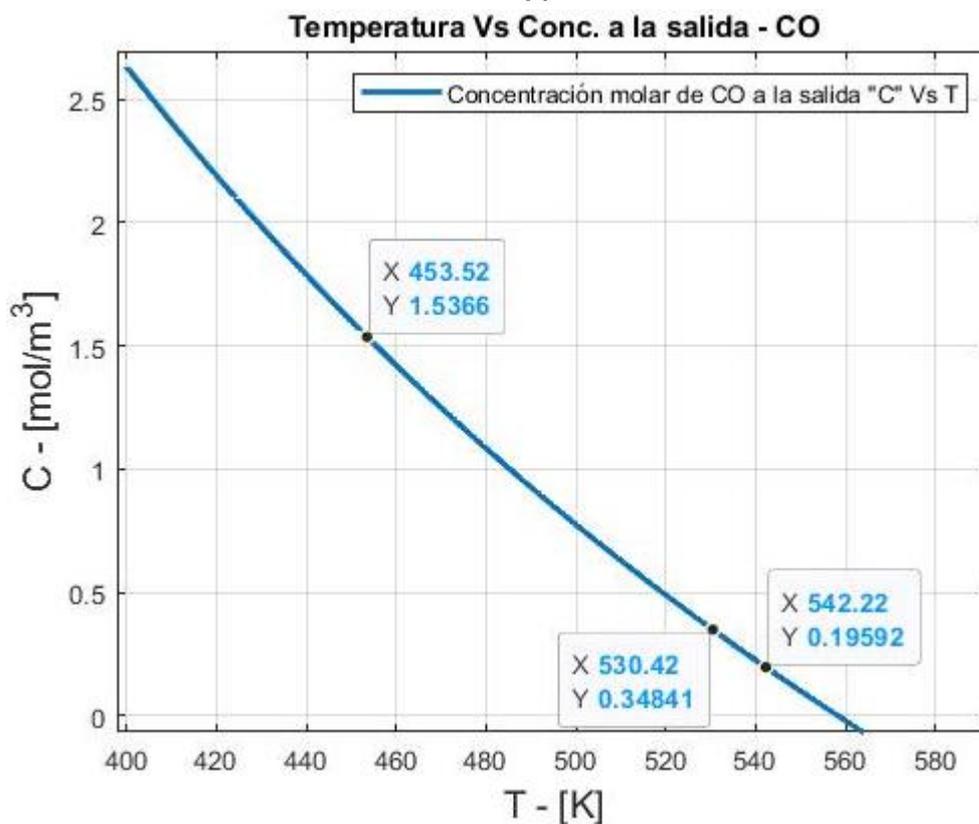
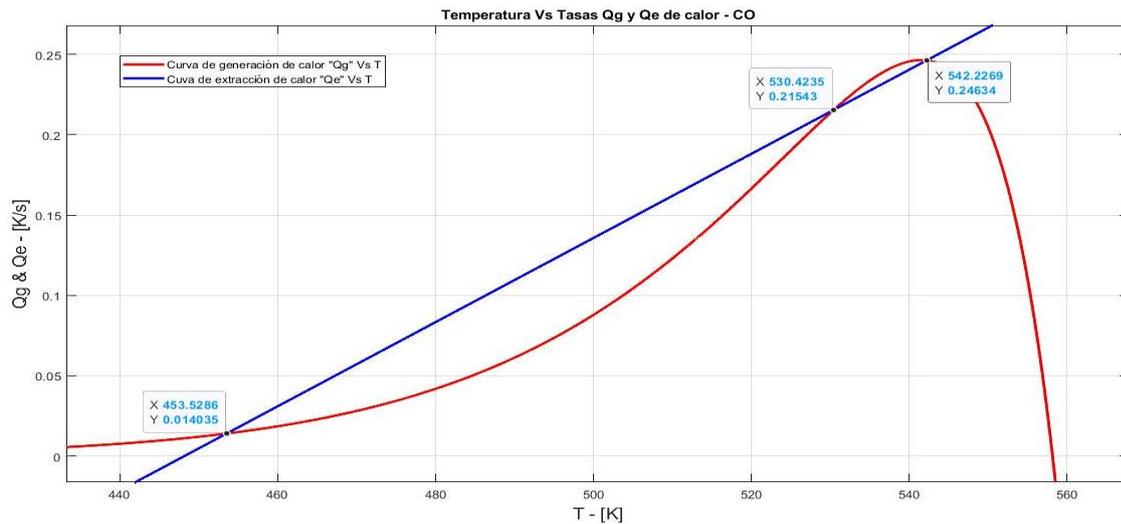
Estados estacionarios	Temperatura T	Concentración a la salida C
1°	479.18 K	$1.3294 \frac{mol}{m^3}$

Tabla 6. Estados estacionarios en condiciones nominales.

Coefficiente de transporte de calor.

Empezamos, variando el **coeficiente de transferencia de calor** en un rango aceptable tomando como valor nominal el valor utilizado por *Baratti et al, 1992*. Es un parámetro que está involucrado en la pendiente de extracción de calor “Qe” y si cambia la posición podría generar más de una intercepción con la curva de generación de calor “Qg” es decir multiplicidad de estados estacionarios.

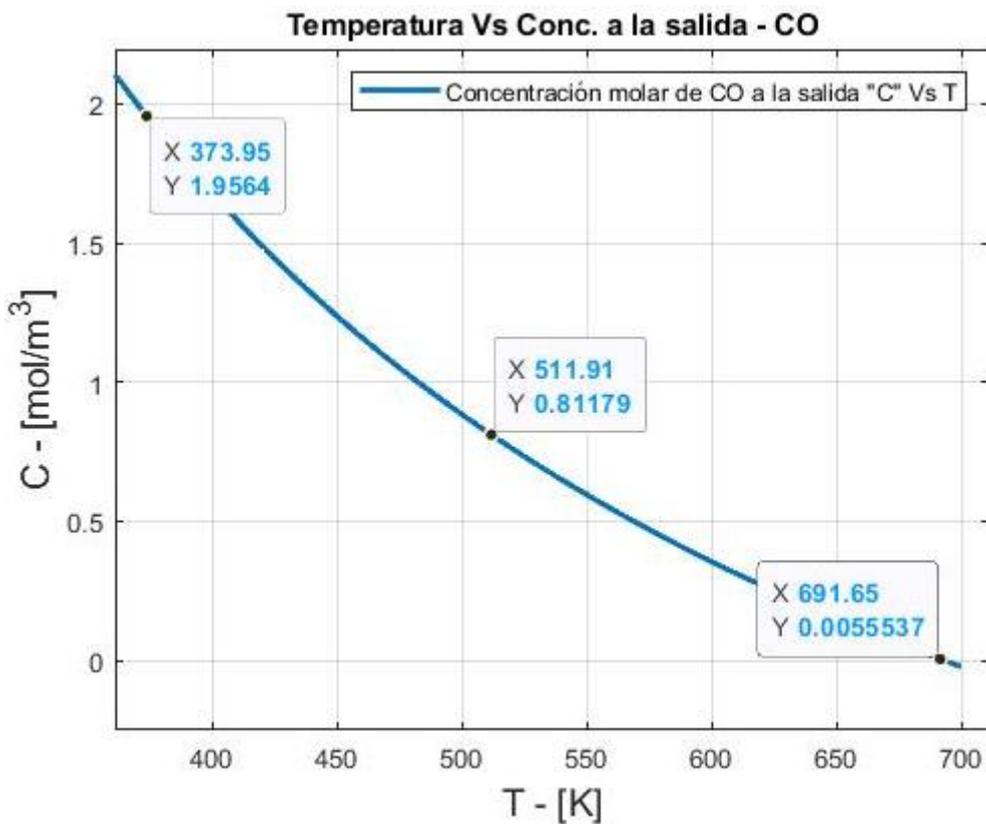
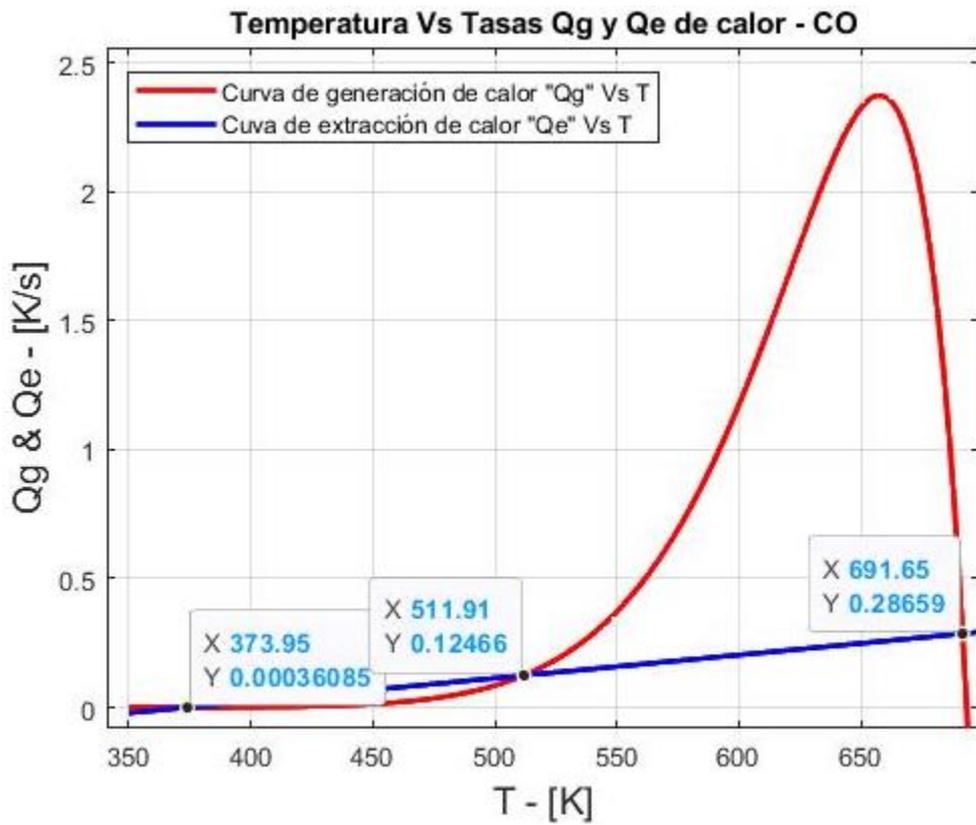
Al variar el coeficiente de transporte de calor en el intervalo $(2.24 \times 10^{-5} - 7.47 \times 10^{-3}) s^{-1}$ donde el valor nominal es $US = 2.38 \times 10^{-5} \frac{kJ}{sK}$, se encontró que el reactor: (i) tiene multiplicidad de tres estados estacionarios en el intervalo $(2.24 \times 10^{-5} - 2.1 \times 10^{-3}) s^{-1}$ y (ii) se tiene unicidad en el intervalo $(2.1 - 7.47) \times 10^{-3} s^{-1}$.



Grafica 5. Diagramas de Van Heerden (arriba) y la curva de concentración de CO a la salida del reactor (abajo) con el coeficiente de transporte de calor nominal multiplicado por un factor de $0.285 \left(0.68 \times 10^{-5} \frac{kJ}{sK}\right)$.

Estados estacionarios	Temperatura T	Concentración a la salida C
1°	453.52 K	$1.5366 \frac{mol}{m^3}$
2°	530.42 K	$0.3484 \frac{mol}{m^3}$
3°	542.22 K	$0.1959 \frac{mol}{m^3}$

Tabla 7. Estados estacionarios utilizando el coeficiente de transporte de calor nominal multiplicado por un factor de $0.285 \left(0.68 \times 10^{-5} \frac{kJ}{sK}\right)$.



Grafica 6. Diagramas de Van Heerden y la curva de concentración de CO a la salida del reactor con el coeficiente de transporte de calor multiplicado por el factor un 0.003

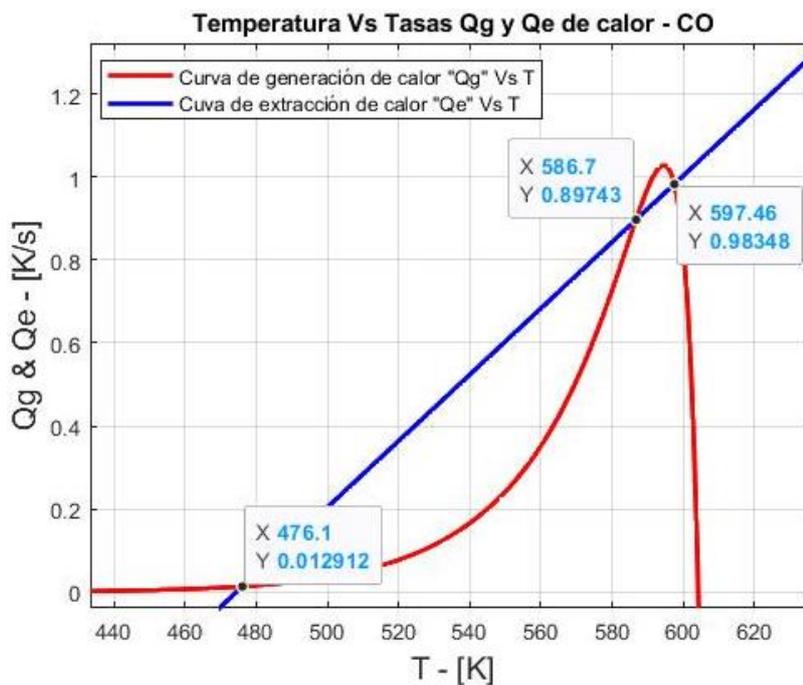
$$\left(1.19 \times 10^{-5} \frac{\text{kJ}}{\text{sK}}\right).$$

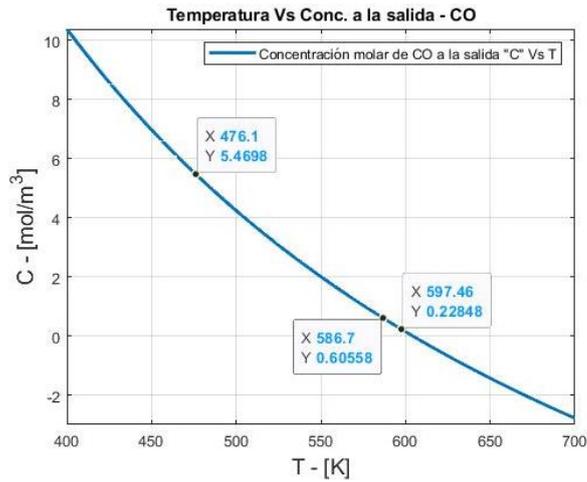
Estados estacionarios	Temperatura T	Concentración a la salida C
1°	373.95 K	$1.9564 \frac{mol}{m^3}$
2°	511.91 K	$0.8117 \frac{mol}{m^3}$
3°	691.95 K	$0.0055 \frac{mol}{m^3}$

Tabla 8 Estados estacionarios utilizando el coeficiente de transporte de calor nominal multiplicado por un factor de $0.05 (1.19 \times 10^{-5} \frac{kJ}{sK})$.

Concentración de alimentación de monóxido de carbono

Se varió la concentración de alimentación de monóxido de carbono del reactor entre un intervalo de $(0.2 - 26) \frac{mol}{m^3}$. Obteniendo como resultados: (i) Se tiene unicidad en el intervalo $(0.2 - 8.5) \frac{mol}{m^3}$, (ii) Se obtuvo multiplicidad de tres estados estacionarios en el intervalo $(8.5 - 26) \frac{mol}{m^3}$. Cabe mencionar que dentro del intervalo de variación está el rango $(0.2 - 2.5) \frac{mol}{m^3}$ que usa *Baratti et al, (1992)* en su modelo.

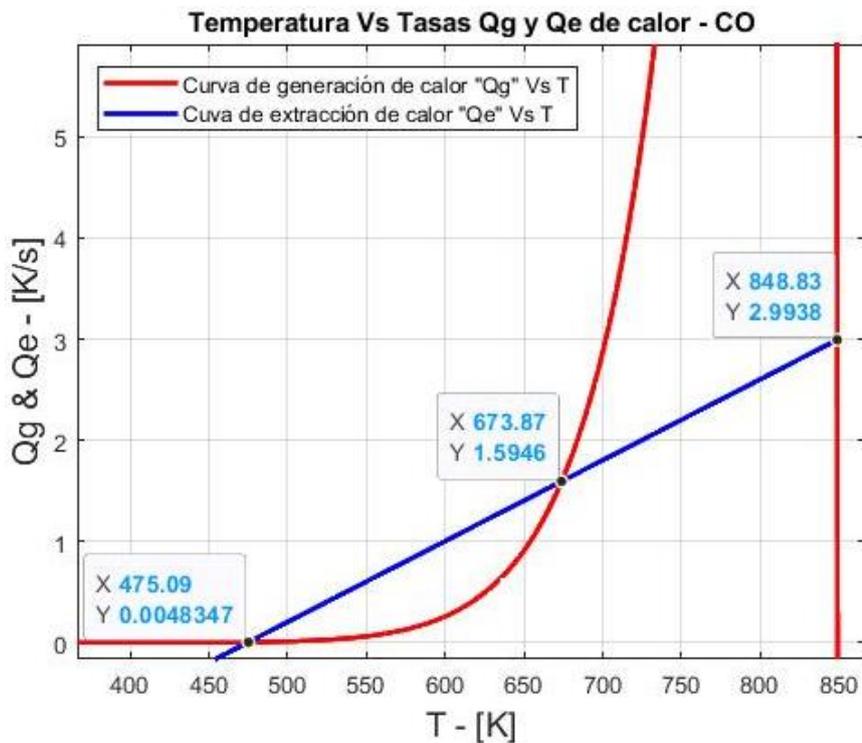


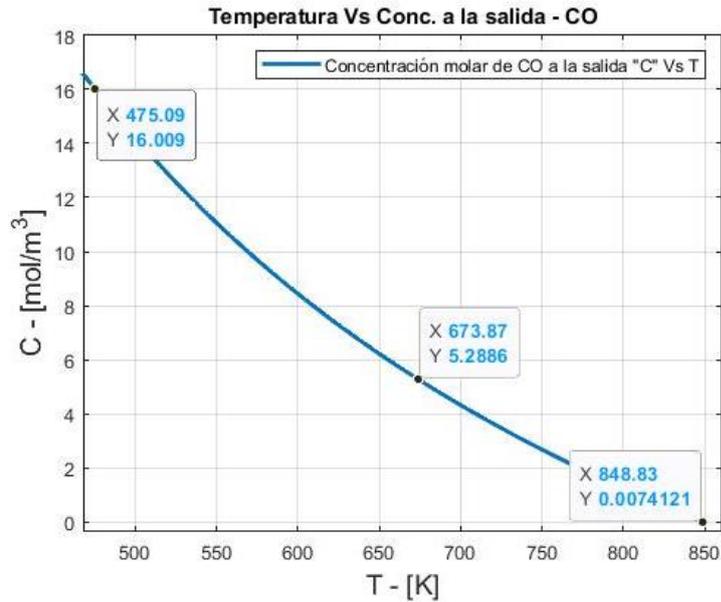


Grafica 7. Diagrama de Van Heerden y la curva de concentración de CO a la salida del reactor con la concentración de alimentación de monóxido de carbono del reactor con un valor de $C_e = 9 \frac{mol}{m^3}$.

Estados estacionarios	Temperatura T	Concentración a la salida C
1°	476.1 K	$5.4698 \frac{mol}{m^3}$
2°	586.7 K	$0.6055 \frac{mol}{m^3}$
3°	597.46 K	$0.2284 \frac{mol}{m^3}$

Tabla 9. Estados estacionarios utilizando la concentración de alimentación con un valor de $C_e = 9 \frac{mol}{m^3}$.





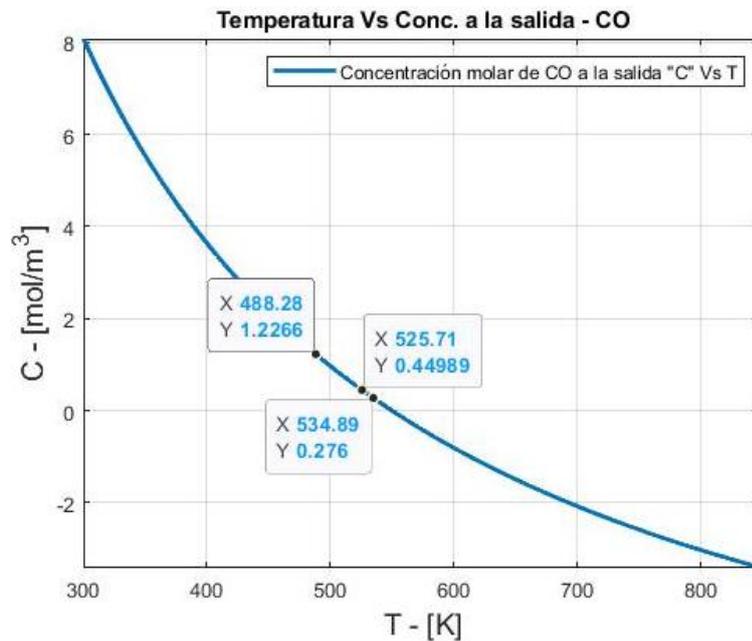
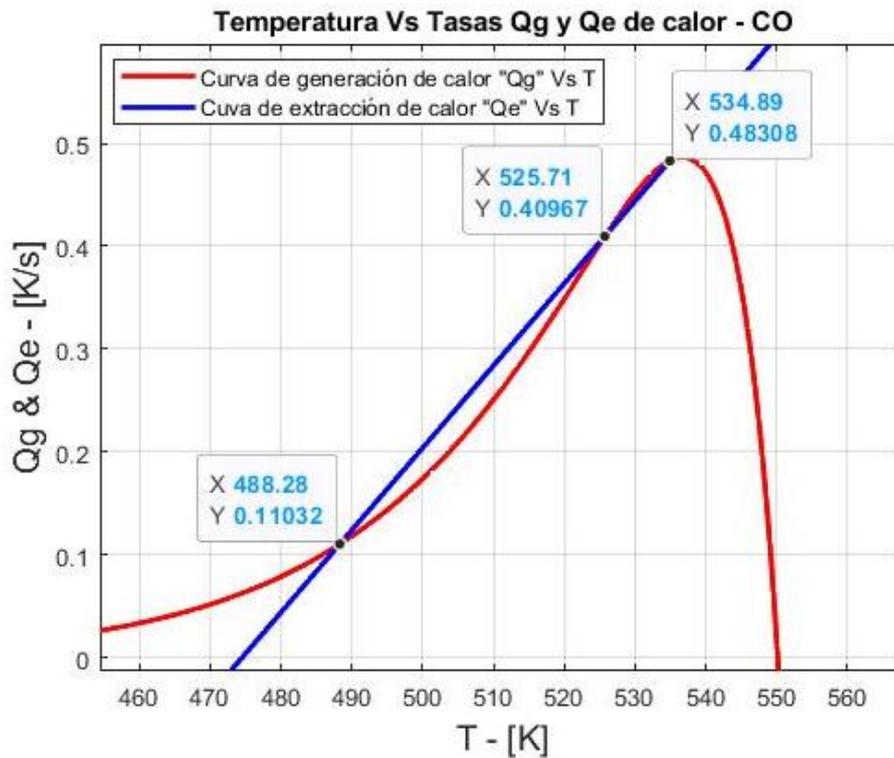
Gráfica 8. Diagrama de Van Heerden y la curva de concentración de CO a la salida del reactor con la concentración de alimentación de monóxido de carbono del reactor con un valor de $C_e = 26 \frac{mol}{m^3}$

Estados estacionarios	Temperatura T	Concentración a la salida C
1°	475.09 K	$16.009 \frac{mol}{m^3}$
2°	673.87 K	$5.2886 \frac{mol}{m^3}$
3°	848.83 K	$0.0074 \frac{mol}{m^3}$

Tabla 10. Estados estacionarios utilizando la concentración de alimentación con un valor de $C_e = 27 \frac{mol}{m^3}$.

Calor de reacción de la oxidación de monóxido de carbono entre la capacidad calorífica de los sólidos.

Es un parámetro que está involucrado en la curva de generación de calor “Qg” y si cambia la posición podría generar más de una intercepción con la recta extracción de calor “Qe”. Al variar el Calor de reacción de la oxidación de monóxido de carbono entre la capacidad calorífica de los sólidos en un rango aceptable en el intervalo $(4.73 - 12.298) \frac{m^3}{Kmol}$ donde el valor nominal de $\omega = 4.73 \frac{m^3}{Kmol}$. Se encontró que el reactor: (i) Tiene unicidad en el intervalo $(4.73 - 9.46) \frac{m^3}{Kmol}$ (con el estado estacionario 1) y $(12.061 - 12.298) \frac{m^3}{Kmol}$ (con el estado estacionario 3), (ii) tiene multiplicidad de tres estados estacionarios en el intervalo $(9.933 - 11.825) \frac{m^3}{Kmol}$.

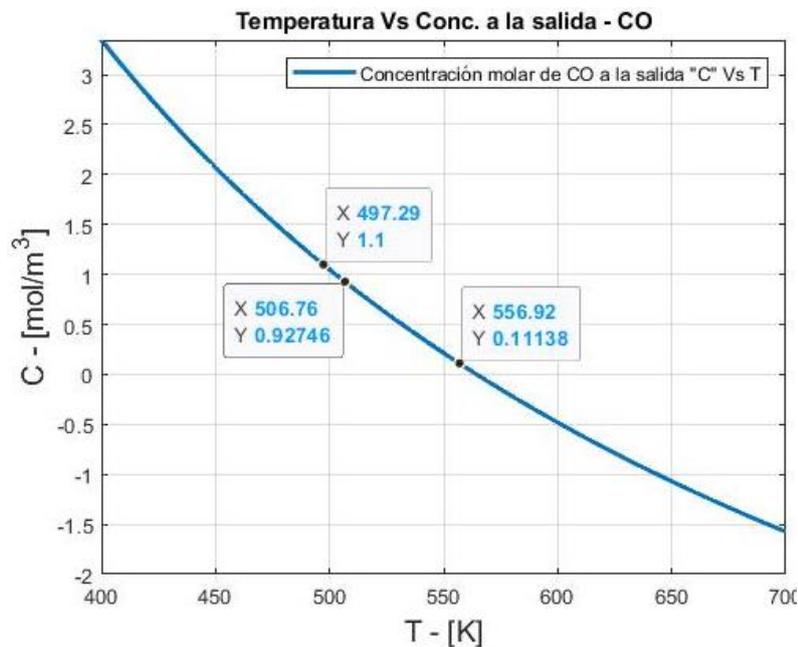
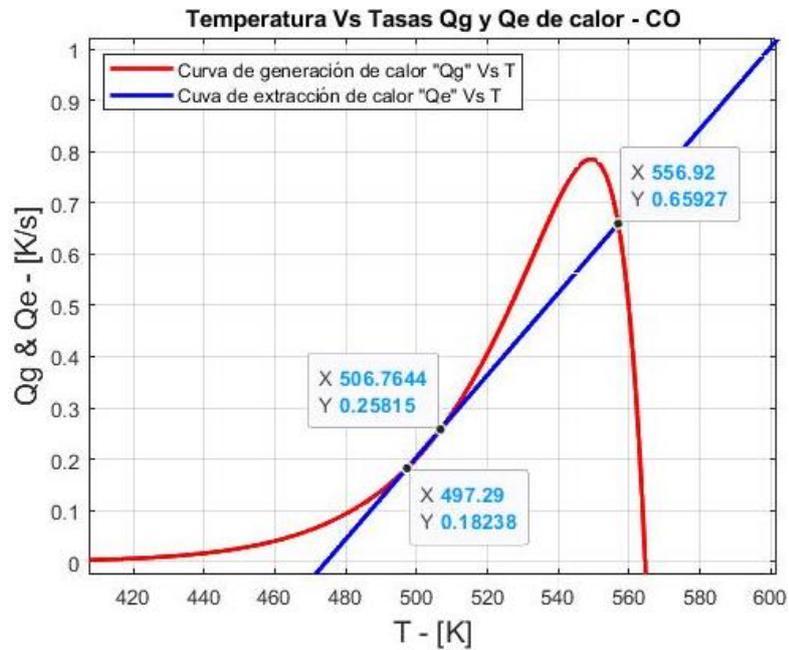


Grafica 10. Diagrama de Van Heerden y la curva de concentración de CO a la salida del reactor con el calor de reacción de la oxidación de monóxido de carbono entre la capacidad calorífica de los sólidos con un valor de $9.933 \frac{m^3}{Kmol}$

Estados estacionarios	Temperatura T	Concentración a la salida C
1°	488.28 K	$1.2266 \frac{mol}{m^3}$
2°	525.71 K	$0.4498 \frac{mol}{m^3}$

3°	534.89 K	$0.276 \frac{mol}{m^3}$
----	----------	-------------------------

Tabla 12. Estados estacionarios utilizando el calor de reacción de la oxidación de monóxido de carbono entre la capacidad calorífica de los sólidos con un valor de $9.933 \frac{m^3}{Kmol}$.



Grafica 9. Diagrama de Van Heerden y la curva de concentración de CO a la salida del reactor con el calor de reacción de la oxidación de monóxido de carbono entre la capacidad calorífica de los sólidos con un valor de $11.825 \frac{m^3}{Kmol}$.

Estados estacionarios	Temperatura T	Concentración a la salida C
1°	497.29 K	$1.1 \frac{mol}{m^3}$

2°	506.76 K	$0.9274 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
3°	556.92 K	$0.1113 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$

Tabla 11. Estados estacionarios utilizando el calor de reacción de la oxidación de monóxido de carbono entre la capacidad calorífica de los sólidos con un valor de $11.825 \frac{\text{m}^3}{\text{Kmol}}$.

5. Discusión de resultados

Se seleccionó este caso de estudio, por interés de encontrar multiplicidad del modelo en variables originales de *Baratti et al., 1992*, ya que no se cuenta con un análisis de multiplicidad de dicho modelo. Primer resultado, se encontró unicidad de estados estacionarios en condiciones nominales del modelo de *Baratti, et al (1992)*. Segundo resultado fue el coeficiente de transporte de calor en el intervalo $(2.24 \times 10^{-5} - 7.47 \times 10^{-3}) \text{ s}^{-1}$ donde el valor nominal es $US = 2.38 \times 10^{-5} \frac{\text{kJ}}{\text{sK}}$, se encontró que el reactor: (i) tiene multiplicidad de tres estados estacionarios en el intervalo $(2.24 \times 10^{-5} - 2.1 \times 10^{-3}) \text{ s}^{-1}$ y (ii) se tiene unicidad en el intervalo $(2.2 - 7.47) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Tercer resultado, se varió la concentración de alimentación de monóxido de carbono del reactor entre un intervalo de $(0.2 - 26) \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$, (i) se tiene unicidad en el intervalo $(0.2 - 8.5) \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ y en este intervalo está el rango $(0.2 - 2.5) \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ que usa *Baratti et al, (1992)* en su modelo, (ii) Se obtuvo multiplicidad de tres estados estacionarios en el intervalo $(9 - 26) \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$. En el último resultado, al variar el calor de reacción de la oxidación de monóxido de carbono entre la capacidad calorífica de los sólidos en el intervalo $(4.73 - 12.298) \frac{\text{m}^3}{\text{Kmol}}$ donde el valor nominal de $\omega = 4.73 \frac{\text{m}^3}{\text{Kmol}}$. Se encontró en el reactor: (i) Tiene multiplicidad de tres estados estacionarios en el intervalo $(9.933 - 11.825) \frac{\text{m}^3}{\text{Kmol}}$, (ii) Se obtuvo unicidad en el intervalo $(12.061 - 12.298) \frac{\text{m}^3}{\text{Kmol}}$ y $(9.46 - 47.3) \frac{\text{m}^3}{\text{Kmol}}$.

6. Conclusiones

En la presente tesis el problema que se estudia es determinar la multiplicidad de un reactor catalítico exotérmico tipo tanque agitado continuo. El problema se resuelve mediante el método de diagramas de Van Heerden, que consiste en determinar la cantidad de estados estacionarios a partir de la intersección de las curvas de generación y remoción de calor por el intercambio con la camisa de enfriamiento, por los flujos de las salidas y las alimentaciones, estas curvas son dependientes de la temperatura.

Integrar una investigación con enfoque de ingeniería química en aspectos fundamentales de cinética química, transporte y dinámica no lineal para reactores de tipo laboratorio que son pequeños, ayuda a obtener un modelo simple y estructurado para entendimiento y descripción del comportamiento experimental del proceso con ayuda de un modelo matemático. Respecto a la cinética química de tipo Langmuir Hinshelwood a partir de la metodología propuesta en el capítulo 3, mediante el ajuste en los parámetros cinéticos, la constante de adsorción y el factor pre exponencial, se mostró un mejor ajuste con las curvas del modelo en variables originales de *Baratti et al, (1992)* en comparación con los datos experimentales reportados por *Baratti et al, (1992)* a tres diferentes temperaturas con las que trabajo en sus datos experimentales.

Mediante un conjunto de balances globales de energía y masa que refleja de manera clara el principio de conservación de la materia con dosificación de reactivos gaseosos (monóxido de carbono y oxígeno) con reacción que produce dióxido de carbono con reacción exotérmica, realizado por *Baratti et al., (1992)*, representado por ecuaciones diferenciales ordinarias. No se modifica ni se cambia absolutamente nada. Tiene un ventaja sobre el modelo que hemos seleccionado es muy simple con atención a la dinámica de fluidos y temperatura, así como a la descripción de la cinética, y un número limitado de corridas experimentales para determinar los parámetros del modelo. Sin embargo, cabe destacar que el modelo desarrollado, aunque sencillo es poco preciso.

Los resultados del presente trabajo son los siguientes: (i) la operación nominal del reactor de *Baratti et al, (1992)* tiene un único estado estacionario, (ii) el reactor tiene tres estados estacionarios cuando se disminuye suficientemente el coeficiente escalado de transporte de calor, cuando se aumenta suficientemente el calor de reacción de la oxidación de monóxido de carbono entre la capacidad calorífica de los sólidos y se aumenta la concentración de alimentación de monóxido de carbono.

Al igual que *Marín et al, 2016* con su modelo en variables adimensionales a partir de modelo en variables originales de *Baratti et al, 1992*, con la misma cinética de reacción tipo Langmuir-Hinshelwood utilizando el método de diagramas de Van Heerden, tuvo unicidad siendo estable el estado estacionario. De los resultados de los autores ya mencionados antes ellos tuvieron multiplicidad al igual que yo pero con el hecho que las circunstancias donde encontré multiplicidad son diferentes debido a la variación de las condiciones de operación, parámetros cinéticos, transporte y uso de una cinética de reacción diferente a la que usan ellos, , *Marín et*

al., 2016 con su modelo en variables adimensionales y *Amundson, N. R., & Raymond, L. R et al, 1965, Harold y Luss et al., 1985, Giunta, P., Amadeo, N., Laborde, M., & Bergamini, M et al., 2011*. Aprovechar esta energía liberada para mantener la reacción química es necesario para evitar el incremento en costos de operación. Sin embargo, es necesario mantener un sistema de control que evite que sea demasiado el calor liberado y se provoquen daños al proceso productivo.

7. Referencia bibliográfica

1. Bykov, V. I., Yablonskii, G. S., & Elokhin, V. I. (1981). *Steady state multiplicity of the kinetic model of CO oxidation reaction. Surface Science Letters*, 107(1), L334–L338. doi:10.1016/0167-2584(81)90536-3.
2. Chi-Tsong Chen, (1998). *Linear system theory and design*, 3ed. Oxford University Press, USA. Pag. 121.
3. Davies, W., “Catalytic Combustion at High Temperatures,” *Phil. Mag.*, 17, 223, (1934).
4. Dochain, D. (2018). *Analysis of the multiplicity of steady-state profiles of two tubular reactor models. Comput. Chem. Eng.* 114, 318–324. doi:10.1016/j.compchemeng.2017.10.028.
5. Frank-Kamenetskii, D. A., “Calculation of Thermal Explosion Limits,” *Acta Phys. Chim., URSS*, 10, 365, (1939).
6. Furusawa, T., H. Nishimura, and T. Miyauchi, *J. Chem. Eng. Japan*, 2,95 (1969).
7. Haddad, W. M. (2007). *Sistemas no lineales dinámicos y control. En W. M. Hadden, Sistemas no lineales dinámicos y control (págs. 35-36). Princeton University Press.*
8. Hamer JW, Akramov TA, Ray WH. *The dynamic behavior of continuous polymerization reactors - II: Nonisothermal solution homopolymerization and copolymerization in a CSTR. Chem Eng Sci.* 1981;36(12):1897–1914. DOI: 10.1016/0009-2509(81)80029-2
9. Harold, M. (1991). *Kinetics and multiple rate states of CO oxidation on Pt I. Model development and multiplicity analysis. Journal of Catalysis*, 127(2), 524–552. doi:10.1016/0021-9517(91)90182-4.
10. Harold, M. P., and D. Luss, “An Experimental Study of Steady-State Multiplicity of Two Parallel Catalytic Reactions,” *Chem. Eng. Sci.*, 40, 39, (1985).
11. Hugo, P., Steinbach, J., & Stoessel, F. (1988) *Calculation of the maximum temperature in stirred tank reactors in case of a breakdown of cooling. Chemical Engineering Science*, 43(8), 2147–2152. Doi:10.1016/0009-2509(88)87096-9.
12. Ingrid Marín. *Reporte de clase de estimación de parámetros. Universidad Autónoma Metropolitana – División de ciencias básicas e ingeniería.* 2016. CDMX. México.
13. Jesús. Álvarez, Roberto Baratti, and Massimo Morbidelli «Design and experimental verification of a nonlinear catalytic reactor estimator,» *Chemical Engineering Science*, pp. 2573-2585, 1992.

14. Langmuir, I. (1922). *The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions $2\text{Co} + \text{O}_2 = 2\text{Co}_2$ and $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$* . *Transactions of the Faraday Society*, 17, 621. doi:10.1039/tf9221700621.
15. Levenspiel, O. (2015). *Ingeniería de las reacciones químicas. Tercera edición*. Limusa Wiley: México. Pp. 94.
16. Liljenroth, F. G., "Starting and Stability Phenomena of Ammonia Oxidation and Similar Reactions," *Chem. Metal. Eng.*, 19, 287, (1918).
17. Nguyen, S. T., Hoang, N. H., & Hussain, M. A. (2017). *Analysis of the Steady-State Multiplicity Behavior for Polystyrene Production in the CSTR*. *Chemical Product and Process Modeling*, 12(4). doi:10.1515/cppm-2017-0027.
18. Nieves, A.H.; Domínguez, F.C. (2014). *Métodos numéricos aplicados a la ingeniería. Cuarta Edición*. Grupo Editorial Patria: México. Pp. 302-310.
19. Razón, L.F. and Schmitz, R.A., 1986, *Intrinsically unstable behavior during the oxidation of carbon monoxide on platinum*. *Catal. Rev. Sci. Engng* 28, 89-16.
20. Russo, L. P., & Bequette, B. W. (1995). *Impact of process design on the multiplicity behavior of a jacketed exothermic CSTR*. *AIChE Journal*, 41(1), 135–147. doi:10.1002/aic.690410113
21. Schmidt AD, Ray WH. *The dynamic behavior of continuous polymerization reactors-I: Isothermal solution polymerization in a CSTR*. *Chem Eng Sci*. 1981;36(8):1401–1410. DOI: 10.1016/0009-2509(81)80174-1.
22. Silva, M.A. (1998). *Análisis de operabilidad y control robusto de un reactor de polimerización*. Tesis de maestría. Universidad Iberoamericana. Pp.14.
23. Smith, T. G., Zahradnik, J., & Carberry, J. J. (1975). *Non-isothermal inter-intraphase effectiveness factors for negative order kinetics—CO oxidation over Pt*. *Chemical Engineering Science*, 30(7), 763–767. doi:10.1016/0009-2509(75)85104-9.
24. Stephanopoulos, G. (1984). *Chemical process control: An introduction to theory and practice*. EUA: Prentice - Hall.
25. Szeifert, F., Chován, T., Nagy, L., Abonyi, J., and Árva, P. (2007). *Runaway of chemical reactors: parametric sensitivity and stability*. *Hungar. J. Ind. Chem.* 35. doi:10.1515/127.
26. Van Heerden, C. (1953). *Autothermic Processes: Properties and Reactor Design*. *Industrial and Engineering Chemical*. 45. Pp. 1242-1247.
27. WEI, J., & BECKER, E. R. (1975). *The Optimum Distribution of Catalytic Material on Support Layers in Automotive Catalysis*. *Catalysts for the Control of Automotive Pollutants*, 116–132. doi:10.1021/ba-1975-0143.ch010.
28. Zaldívar, J. M., Cano, J. Alós, M.A., Sempere, J., Nomen, R., Lister, D., et al. (2003). *A general criterion to define runaway limits in chemical reactors*. *J. Loss Prev. Process. Ind.* 16, 187–200. doi:10.1016/S0950-4230(03) 00003-2.

29. Zeldovich, Ya. B. and V. A. Zysin, "On the Theory of Thermal Performance of an Exothermic Reaction in a Jet," *J. Tech. Phys.*, 11, 502, (1941).
30. Zill, D.G.; Wright, W.S. (2015). *Ecuaciones diferenciales con problemas con valores en la frontera*. Octava edición. Cengage Learning Editores: México. Pp. 391.

Apéndice 1. Código de programación en Matlab del modelo en variables originales, Baratti et al., 1992.

Se anexa el código completo creado en el software de Matlab con el propósito de ejecutar las ecuaciones diferenciales ordinarias de los balances de materia y energía para la construcción de los diagramas de Van Heerden.

```
%% Parámetros del Modelo del RCTA.

Tr = 463; % K - Temperatura de referencia
% Ce = 1.2450; % Concentración de entrada - mol/m^3 - Ce1=1.2450, 0.03
% Ce = 2.1995; % Concentración de entrada - mol/m^3 - Ce2=2.1995, 0.053
Ce= 2.5; % Concentración de entrada - mol/m^3 - Ce3
Te= 293; % K - Temperatura de entrada
Tw= 487.3; % K - Temperatura de camisa
% V= 54; %cm^3 - Volumen del reactor
% V1= 0.000054; %m^3 - Volumen del reactor
V1= 54e-6; %m^3 - Volumen del reactor
q1= 7.9125e-12; %m^3/s - Flujo volumetrico de entrada del reactor;
% q1= 7.9125e-08; %Nm^3/s - - Flujo volumetrico de entrada del reactor
%US= 2.38e-2; %W/K Velocidad de transferencia de calor por unidad de
temperatura
% US= 0.0000238; %kJ s^-1/K Velocidad de transferencia de calor por unidad
de temperatura
US= 2.38e-12;

rhocp1= 59.2; %kJ/m^3*K -(Rho*Cp)Capacidad calorifica de los sólidos.
rhocp2= 0.812; %kJ/m^3*K -(Rho_gas*Cp_gas)capacidad calorifica del gas
evaluado a la tempertura Tr
DeltaHr =280; %kJ/mol - (-DeltaHr) Entalpia de reacción para la oxidación
del CO

% Curva de generación de calor "Qg" Vs T
% Curva de extracción de calor "Qe" Vs T
%% Densidad y calor especifico

% Rg2 = 0.08205746; %atm*L/mol*K
% kp = P./Rg2; %mol*K/L
% rho_r = (kp./Tr)/1000; %mol/cm^3
% rho_r1 = (kp./Tr)*1000; %mol/m^3
% % Cp= Cpp./rho_r1; %kJ/mol*K
% rho_e = (kp./Te)*1000; %mol/m^3 - densidad con temp. entrada

%% Parámetros cinéticos y de transporte del modelo del RCTA.

Ea= 64361.67; % J/mol - Energia de activación
Ka= 1969.0789; %m^3/mol - Constante de adsorción
ko= 1.2e6; % 1/s - Factor de pre-exponencial
Rg= 8.314; %Constante de los gases ideales J/mol K

%% Parámetros de transporte de Baratti, 1992

% Theta= 3.85e-2; % 1/seg
% Omega= 4.73; % m^3/mol
% Delta= 7.47e-3; % 1/seg
% Kappa= 1.37e-2;
```

```

% Theta= 3.85e-2; % 1/seg
% Omega= 4.73; % m^3/Kmol
% Delta= 7.47e-3; % 1/seg
% Kappa= 1.37e-2;

Theta= q1./V1;
Omega= DeltaHr./rhocp1;
Delta= US./(rhocp2.*V1);
Kappa= rhocp2./rhocp1;

%% Determinación de estados estacionarios y su dependencia con entradas.

%% Vector de Temperatura del reactor
Tss = 470:0.001:700; % Temperatura

%% Calor extraído

Qess = -(Theta*Kappa*(Te-Tss))+Delta.*(Tss-Tw);
%% Concentración
C_ss = (Tr./Tss).*((Ce.*(Te./Tr))+((Kappa./Omega).*(Te-Tss))-
((Delta./(Theta.*Omega)).*(Tss-Tw)));

%% Calor generado por reaccion
gamma= exp(-Ea./(Rg.*Tss));
Qgss = (Omega.*(ko.*gamma.*C_ss))./(1+Ka.*(C_ss).^2);

%% Graficas de Van Heerden
figure
plot(Tss,Qgss,'r','LineWidth',2)
hold on
plot(Tss,Qess,'b','LineWidth',2)
xlabel('Temperatura - [K]','FontSize',14)
ylabel(['Tasas Qg y Qe de calor - [K/s]'],'FontSize',14)
xlim([470 700])
ylim([-1e-4 2e-4])
grid

figure
plot(Tss,C_ss,'LineWidth',2)
xlabel('Temperatura - [K]','FontSize',14)
ylabel('Concentración de CO - [mol/m^3]','FontSize',14)
xlim([470 700])
grid

```

Apéndice 1.1 Código de programación en Matlab de los datos experimentales para una cinética de Langmuir-Hinshelwood, concentración y temperatura dinámica por Baratti et al., 1992.

Este código sirve de apoyo para saber que el modelo trabaja de manera correcta para una cinética de reacción de tipo Langmuir Hinshelwood con el fin de poder predecir que se ajusta a los datos experimentales de *Baratti et al., 1992*.

```
%% Parámetros del Modelo del RCTA.

% Ce = 1.2450; % Concentración de entrada - mol/m^3 - Ce1=1.2450, 0.03
% Ce = 2.1995; % Concentración de entrada - mol/m^3 - Ce2=2.1995, 0.053
Tr = 463; % K - Temperatura de referencia
Te= 293; % K - Temperatura de entrada
Tw= 487.3; % K - Temperatura de camisa
% V= 54; %cm^3 - Volumen del reactor
% V1= 0.000054; %m^3 - Volumen del reactor
V1= 54e-6; %m^3 - Volumen del reactor
q1= 7.9125e-12; %m^3/s - Flujo volumetrico de entrada del reactor;
% q1= 7.9125e-08; %Nm^3/s - - Flujo volumetrico de entrada del reactor
%US= 2.38e-2; %W/K Velocidad de transferencia de calor por unidad de
temperatura
% US= 0.0000238; %kJ s^-1/K Velocidad de transferencia de calor por
unidad de temperatura
US= 2.38e-12;
rhocp1= 59.2; %kJ/m^3*K -(Rho*Cp)Capacidad calorifica de los solidos.
rhocp2= 0.812; %kJ/m^3*K -(Rho_gas*Cp_gas)capacidad calorifica del gas
evaluado a la tempertura Tr
DeltaHr =280; %kJ/mol - (-DeltaHr) Entalpia de reaccion para la oxidacion
del CO

% Curva de generación de calor "Qg" Vs T
% Curva de extracción de calor "Qe" Vs T
%% Densidad y calor especifico

%% Parámetros cineticos y de transporte del modelo del RCTA.

Ea= 64361.67; % J/mol - Energia de activación
Ka= 1969.0789; % m^3/mol - Constante de adsorción
ko= 1.2e6; % 1/s - Factor de pre-exponencial
Rg= 8.314; % Constante de los gases ideales J/mol K

% 1° curva 453K
% Ka=Ka.*0.1e-2;
% ko=ko.*0.09.*3.72;

% 2° curva 463K
Ka=Ka.*0.1e-2;
ko=ko.*0.09.*7.5;

% % 3° curva 473K
% Ka=Ka.*0.1e-2;
% ko=ko.*0.09.*7.5;

%% Parámetros de transporte de Baratti, 1992
```

```

Theta= 3.85e-2; % 1/seg
Omega= 4.73; % m^3/mol
Delta= 7.47e-3; % 1/seg
Kappa= 1.37e-2;

% Theta= q1./V1;
% Omega= DeltaHr./rhocp1;
% Delta= US./(rhocp2.*V1);
% Kappa= rhocp2./rhocp1;

%% Vector de Temperatura del reactor

Tss=[453 463 473];
% Tss=[453 463 473 483 490 500];
C_ss= 0:0.001:1000; % Concentración de salida de CO - mol/m^3

%% Datos experimentales de Baratti et al, 1992

% Cuadritos
RssBexp_453=[0 0.1 0.4 0.38 0.35 0.32 0.3 0.28 0.2].*0.01;
CessBexp_453=[0 0.1 0.8 1 1.25 1.5 2 2.45 3.8];

% Triangulos
RssBexp_463=[0 0.1 0.6 0.5 0.4 0.3].*0.01;
CessBexp_463=[0 0.1 1 1.5 2.5 3.75];

% Circulos
RssBexp_473=[0 0.1 0.8 0.75 0.6 0.45].*0.01;
CessBexp_473=[0 0.1 1.2 1.5 2.45 3.8];

%% Datos con modelo con cinetica tipo de Langmuir-Hinshelwood

figure
for i=1:length(Tss)

% Calor generado por reaccion

gamma= exp(-Ea./(Rg.*Tss(i)));
Rss = ((ko.*gamma.*C_ss)./((1+Ka.*(C_ss)).^2));

    %% Concentracion molar de entrada
    Ce_ss = (C_ss.*(Tss(i)./Te))+((Tr./(Te.*Theta)).*Rss) ;

a=polyfit(Ce_ss,C_ss,1);

Cess2= 0:0.001:4;
Css2= a(1).*(Cess2)+a(2);

% Velocidad de Reacción
Rss2 = ((ko.*gamma.*Css2)./((1+Ka.*(Css2)).^2));
plot (Cess2, Rss2,'b','linewidth',1.5)
grid
hold on

% plot (Ce_ss ,C_ss)
% hold on

```

```

end

% Cuadritos
plot (CessBexp_453 , RssBexp_453, '-sk', 'linewidth',1)
hold on

% Triangulos
plot (CessBexp_463 , RssBexp_463, '-dk', 'linewidth',1)
hold on

% Circulos
plot (CessBexp_473 , RssBexp_473, '-ok', 'linewidth',1)
grid
hold on

title('Veloc. de reacción Vs Conc. de entrada - CO')
ylabel('R - [mol/m^3 s]', 'FontSize',14)
xlabel('Ce - [mol/m^3 s]', 'FontSize',14)
legend ('Tasa de reacción con modelo a 453 - [K]', 'Tasa de reacción con
modelo a 463 - [K]', 'Tasa de reacción con modelo a 473 - [K]', 'Datos
experimentales a 453 - [K]', 'Datos experimentales 463 - [K]', 'Datos
experimentales 473 - [K]')
xlim([0 4])
ylim([0 0.0100])
grid

```

Apéndice 2. Parámetros cinéticos y de transporte del microreactor de oxidación de CO.

Símbolo	Unidades y valor	Significado
Variables de estado (variables originales)		
C	$\frac{mol}{cm^3}$	Concentración del reactante
T	°K	Temperatura del reactor
Variables exógenas		
$C_e = \rho(T_e)X_e$	$1.2450 \frac{mol}{cm^3}$	Concentración del reactante a la entrada con una fracción mol de alimentación de $X_e = 0.03$
$C_e = \rho(T_e)X_e$	$2.1995 \frac{mol}{cm^3}$	Concentración del reactante a la entrada con una fracción mol de alimentación de $X_e = 0.053$
T_e	293°K	Temperatura del flujo de entrada
T_w	487.3°K	Temperatura de la camisa de enfriamiento
q_e	$1.33 \times 10^{-6} \frac{Ncm^3}{s} = 1.40315 \times 10^{-6} \frac{m^3}{s}$	Flujo volumétrico de alimentación

Tabla 1. Variables de estado y exógenas.

Símbolo	Unidades y valor	Significado
V	$60 \times 10^{-6} m^3$	Volumen total del reactor
V_g	$54 \times 10^{-6} m^3$	Volumen del gas del reactor
$\rho(T_e)$	$41.5 \frac{mol}{m^3}$	Concentración molar de alimentación
$\rho(T_r)$	$26.32 \frac{mol}{m^3}$	Concentración molar de toda la mezcla
$US=UA$	$2.38 \times 10^{-5} \frac{kJ}{K}$	Coefficiente de transporte de calor
C_p	$\frac{kJ}{m^3 K}$	Calor específico
q_s	$\frac{cm^3}{s}$	Flujo volumétrico de salida
C	$\frac{mol}{cm^3}$	Concentración de salida
$\mathfrak{R}(C, T)$	$\frac{mol(reaccion)}{m^3 * s}$	Función de la velocidad de reacción
A		Área de transversal
$-\Delta H$	$280 \frac{kJ}{mol}$	Entalpía de reacción
C_r	$1.52 \times 10^{-3} \frac{mol}{m^3}$	Concentración de referencia
T_r	463°K	Temperatura de referencia
$\rho_g C_{Pg}$	$0.812 \frac{kJ}{m^3 K}$	Capacidad calorífica de la fase gas evaluada a la T_r

ρC_p	$59.2 \frac{kJ}{m^3 K}$	Capacidad calorífica general de la cesta y de los catalizadores
------------	-------------------------	---

Tabla 2. Parámetros operativos del sistema.

Símbolo	Unidades y valor	Significado
E_a	$64361.67 \frac{J}{mol}$	Energía de activación
K_o	$1.2 \times 10^{-2} \left(\frac{1}{s}\right)$	Frecuencia de las colisiones entre las moléculas de reactivo, constante cinética o factor pre exponencial
R_g	$8.314 \frac{J}{mol K}$	Constante de los gases ideales
K_a	$1969.0789 \frac{m^3}{mol}$	Constante de adsorción de monóxido de carbono

Tabla 3. Parámetros de la reacción de la cinética de Langmuir Hinshelwood.

Símbolo	Unidades y valor	Significado
$\theta = \frac{q}{V}$	$3.85 \times 10^{-2} s^{-1}$	Inverso del tiempo característico de convección másico
$\omega = \frac{(-\Delta H)}{\rho C_p}$	$4.73 \frac{m^3}{K mol}$	El calor de reacción de la oxidación de monóxido de carbono entre la capacidad calorífica de los sólidos
$\delta = \frac{US}{\rho C_p V}$	$7.47 \times 10^{-3} s^{-1}$	Tiempo característico de difusión térmico
$\kappa = \frac{\rho_g C_{Pg}}{\rho C_p}$	$1.37 \times 10^{-2} \frac{m^3}{mol}$	Relación de las capacidades caloríficas del gas y del sólido

Tabla 4. Parámetros de tiempos característicos de transporte del sistema.

Apéndice 3. Derivación de los balances de materia y energía, partiendo de variables originales de Baratti et al, 1992.

Posteriormente, se lleva a cabo el desarrollo matemático del modelo representado por ecuaciones diferenciales ordinarias desde principios fundamentales de los balances de masa y calor. Con las siguientes suposiciones: (i) el sistema reaccionante es considerado como un reactor de tanque bien mezclado (CSTR), (ii) se desprecia la intrafase másica, y las resistencias de transporte de calor es decir el modelo es homogéneo, (iii) es despreciable la acumulación del reactante en las píldoras catalíticas y de calor en la mezcla gaseosa y (iv) todas las propiedades fisicoquímicas son independientes de la temperatura y composición.

Se trabaja con propia nomenclatura, pero al final del desarrollo matemático se muestra que se consigue los mismos balances de materia y energía que reporta Baratti et al, 1992 en su modelo en su investigación que lleva por nombre “Verificación experimental y diseño de un estimador de un reactor catalítico no lineal”

Realizando el balance de masa con respecto al reactante tenemos:

$$\frac{dN}{dt} = F_e - F - RV \quad (1)$$

Donde N es el número de moles del reactante en el sistema en el tiempo t. Sabemos que el flujo molar también puede ser expresado por lo siguiente:

$$F = qC \quad (1.1)$$

Reescribiendo la ecuación 1.

$$\frac{dN}{dt} = q_e C_e - qC - RV \quad (1.2)$$

$$q_e = \frac{q_r T_e}{T_r} \quad q = \frac{q_r T}{T_r} \quad (1.2.1)$$

$$\frac{dN}{dt} = \left(\frac{q_r T_e}{T_r} C_e - \frac{q_r T}{T_r} C \right) - RV \quad (1.3)$$

Ahora, para el balance de energía en el reactor:

El reactor es un sistema el cual se está alimentando masa continuamente por lo que está dado por:

$$\dot{Q} - \dot{W} + F_e E_e - FE = \frac{dE_{sistema}}{dt} \quad (1.4)$$

El trabajo del sistema se define como:

$$\dot{W} = -F_e P V_e + FPV + \dot{W}_s \quad (1.5)$$

Sustituyendo la ecuación 1.5 en la ecuación 1.4 tenemos:

$$\dot{Q} + F_e P V_e - FPV - \dot{W}_s + F_e E_e - FE = \frac{dE_{sistema}}{dt} \quad (1.6)$$

$$\dot{Q} + F_e (E_e + P V_e) - F(E + PV) - \dot{W}_s = \frac{dE_{sistema}}{dt} \quad (1.7)$$

La energía a la entrada y a la salida se compone de la energía interna, cinética, potencial entre otras:

$$E_e = U_e + \frac{1}{2} v_e^2 + g z_e \quad (1.8)$$

Sin embargo, la energía cinética y potencial se desprecian y entonces la ecuación 1.7 se reduce a:

$$E_e = U_e \quad (1.9)$$

Sustituyendo la ecuación 2.6 en la ecuación 2.4 se tiene:

$$\dot{Q} + F_e (U_e + P V_e) - F(U + PV) - \dot{W}_s = \frac{dE_{sistema}}{dt} \quad (2)$$

Recordando que la entalpía y reescribiendo 2, se tiene:

$$H_e = U_e + P V_e \quad (2.1)$$

$$\dot{Q} + F_e H_e - FH - \dot{W}_s = \frac{dE_{sistema}}{dt} \quad (2.2)$$

Si de igual forma se determina que la energía del sistema es igual a la energía interna del sistema.

$$E_{sistema} = U \quad (2.3)$$

Por lo tanto, la ecuación del 2.2 se transforma en:

$$\dot{Q} + F_e H_e - FH - \dot{W}_s = \frac{dU}{dt} \quad (2.4)$$

Partiendo de la definición de entalpía de la ecuación 2.1 se tiene que la energía interna es:

$$U = H - PV \quad (2.5)$$

Sustituyendo la ecuación 2.5 en la ecuación 2.4 se tiene:

$$\dot{Q} + F_e H_e - FH - \dot{W}_s = \frac{dH - PV}{dt} \quad (2.6)$$

Considerando que el volumen y la presión son contantes se tiene como consecuencia:

$$\frac{dH - PV}{dt} = \frac{dH}{dt} - \left(P \frac{dV}{dt} + V \frac{dP}{dt} \right) = \frac{dH}{dt} \quad (2.7)$$

Reescribimos la ecuación 2.6 con la expresión del flujo molar:

$$\dot{Q} + F_e H_e - FH - \dot{W}_s = \frac{dH}{dt} \quad (2.8)$$

$$\dot{Q} + q_e \rho_e H_e - q \rho H - \dot{W}_s = \frac{dH}{dt} \quad (2.9)$$

Si se considera que no hay cambio de fase por lo tanto podemos determinar las entalpías de la siguiente manera:

$$H(T) = \int_{T_r}^T C_p dT \quad (3)$$

Suponiendo que el C_p es constante por lo tanto la ecuación 3 se convierte en:

$$H = C_p(T - T_r) \quad (3.1)$$

Reescribiendo el balance de la ecuación 2.9.

$$\dot{Q} + q_e \rho_e C_p (T_e - T_r) - q \rho C_p (T - T_r) - \dot{W}_s = \frac{dV \rho C_p (T - T_r)}{dt} \quad (3.2)$$

Recordando que la densidad y la capacidad calorífica del gas son constantes:

$$V \rho C_p \frac{dT}{dt} = \frac{dV \rho C_p (T - T_r)}{dt} \quad (3.3)$$

Sustituyendo la ecuación 3.3 en el balance 3.2 tenemos:

$$\dot{Q} + q_e \rho_{eg} C_{pg} (T_e - T_r) - q \rho_g C_{pg} (T - T_r) - \dot{W}_s = V \rho C_p \frac{dT}{dt} \quad (3.2)$$

Como la densidad es constante entonces la ecuación 3.2 se reescribe:

$$\dot{Q} + q \rho_g C_{pg} [(T_e - T_r) - (T - T_r)] - \dot{W}_s = V \rho C_p \frac{dT}{dt} \quad (3.3)$$

$$\dot{Q} + q \rho_g C_{pg} (T_e - T) - \dot{W}_s = V \rho C_p \frac{dT}{dt} \quad (3.4)$$

Se genera calor por la reacción además de que el reactor tiene un sistema de enfriamiento. Por lo que, el termino de flujo de calor se debe considerar como un flujo de calor generado por la reacción y el flujo del intercambio de calor se genera con el sistema de enfriamiento.

El calor generado por la reacción está dado por:

$$Q_R = H_R - H_P - \Delta H_R \quad (3.5)$$

El flujo generado por la reacción está dado por:

$$\dot{Q}_1 = Q_R VR \quad (3.6)$$

El flujo de calor por intercambio entre el reactor y el sistema de enfriamiento más la ecuación 3.6 es el flujo de calor total:

$$\dot{Q}_2 = UA(T_c - T) \quad (3.7)$$

$$\dot{Q} = \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 = Q_R VR + UA(T_c - T) \quad (3.8)$$

Reescribiendo el balance de energía, sustituyendo la ecuación 3.8 en la 3.4 y considerando $\dot{W}_s = 0$, entonces la ecuación 3.4 se reduce a:

$$Q_R VR + UA(T - T_c) + q \rho_g C_{pg} (T_e - T) - \dot{W}_s = V \rho C_p \frac{dT}{dt} \quad (3.9)$$

$$Q_R VR + UA(T - T_c) + q \rho_g C_{pg} (T_e - T) = V \rho C_p \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

Si dividimos entre V la ecuación 1.3, el balance de materia en variables originales nos queda como:

$\frac{dC}{dt} = \frac{q}{V} \left(\frac{T_e}{T_r} C_e - \frac{T}{T_r} C \right) R(C, T) \quad (4.1)$
$\frac{dC}{dt} = \theta \left(\frac{T_e}{T_r} C_e - \frac{T}{T_r} C \right) - R(C, T) \quad (4.1.1)$

Ahora pasamos $V \rho C_p$ a lado derecho del lado izquierdo de la igualdad de la ecuación 4, y haciendo un arreglo, tenemos que:

$$\frac{Q_R V}{\rho C_p V} R(C, T) + \frac{UA}{V \rho C_p} (T - T_c) + \frac{q \rho_g C_{pg}}{V \rho C_p} (T_e - T) = \frac{dT}{dt} \quad (4.2)$$

$$\frac{Q_R}{\rho C_p} R(C, T) + \frac{UA}{V\rho C_p} (T - T_c) + \frac{q\rho_g C_{pg}}{V\rho C_p} (T_e - T) = \frac{dT}{dt} \quad (4.3)$$

Podemos renombrar las siguientes variables de la siguiente manera:

$$\theta = \frac{q}{V} \quad (4.4)$$

El inverso del tiempo característico de convección másico (flujo entre volumen) θ se define como la velocidad espacial y tiene dimensiones de 1/tiempo y es tomar el volumen del reactor del fluido y colocarlo dentro del reactor, es decir, la velocidad de dilución de volumen.

$$\delta = \frac{UA}{\rho C_p V} = \frac{US}{\rho C_p V} \quad (4.5)$$

El tiempo característico de difusión térmico, ecuación 4.4 es parecido al de la expresión 4.3 y tiene las mismas dimensiones 1/tiempo. Análogamente este es una velocidad de dilución de intercambio de calor.

$$\omega = \frac{(-\Delta H)}{\rho C_p} = \frac{Q_R}{\rho C_p} \quad (4.6)$$

La expresión 4.5 tiene que ver con el aumento de temperatura adiabático y tiene unidades de grados. Es el calor de reacción de la oxidación de monóxido de carbono (reactante) entre la capacidad calorífica de los sólidos.

$$\kappa = \frac{\rho_g C_{pg}}{\rho C_p} \quad (4.7)$$

La expresión 4.7 es la relación de las capacidades caloríficas del gas y del sólido.

Ahora sustituyendo los términos anteriores en la ecuación 4.3. El balance de energía en variables originales nos queda como:

$\omega R(C, T) + \delta(T - T_c) + \theta\kappa(T_e - T) = \frac{dT}{dt} \quad (4.8)$
--



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00158

Matrícula: 2192802781

ANÁLISIS DE LA MULTIPLICIDAD
DE UN REACTOR CATALÍTICO
TIPO DE TANQUE CONTINUO.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 3 del mes de mayo del año 2024 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA
DR. PATRICIO JAVIER VALADES PELAYO
DR. CARLOS MARTINEZ VERA



DANTE ALI VILCHEZ SANCHEZ
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DE: DANTE ALI VILCHEZ SANCHEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Roman Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

Carlos Omar Castillo Araiza
DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

VOCAL

Patricio Javier Valades Pelayo
DR. PATRICIO JAVIER VALADES PELAYO

SECRETARIO

Carlos Martinez Vera
DR. CARLOS MARTINEZ VERA